

# Entwicklung einer fouling-kompensierenden

## NIR-Sonde

vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)

der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

-Doktor der Naturwissenschaften-

(Dr. rer. nat.)



vorgelegt von

**Matthias Lüpertz**

aus Mönchengladbach

Wuppertal, Mai 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150831-095321-8

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20150831-095321-8>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2011 bis September 2014 im Arbeitskreis 'Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie' an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling.



Für meine Eltern Lydia und Josef Lüpertz



## Abstract

In industrial process analytics near-infrared spectroscopy is commonly used in continuous and batch processes under application of probes. However the used NIR probes in these proceedings exhibit undesired effects, such as variance in commodities, matrix effects and fouling.

The technical definition of fouling describes depositions on surfaces, which affect the performance and durability of the used equipment. These depositions on NIR probes have a significant influence on established multivariate models.

This thesis aims to develop a concept for a NIR-probe, which compensates the fouling through subtraction, whilst rugged spectra are built for multivariate data analysis.

Preliminary tests were carried out to verify the concept of creating difference spectra. During the recording of NIR-spectra it turned out that the calculation is only valid at certain optical path lengths. Based on these successful pretests the prototype of the fouling-compensating NIR-probe has been developed.

The designed sensor has two measuring channels with different path lengths as close as possible to each other. This fact yields the preliminary condition that both channels build up the same amount of fouling, so that after a subtraction of both measured spectra the resulting difference signal yields a spectrum, which does not contain fouling information. Initially the probe was effectively tested for chemical and temperature resistance.

The prototype has been proved during a lab scaled industrial esterification process, which led to the establishment of the respective reference analytics. This procedure showed up the effects of fouling on the design of multivariate regressions. Consequentially this effect was simulated and could be eliminated by building the difference spectra.

This thesis draws the conclusion that it is possible to verify the application of fouling-compensating NIR-probe as an inline method for the monitoring of esterification processes. Even though the prototype still needs some optimisation the previous mentioned inference could be clearly outlined.



## Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die mir mit ihrer vielfältigen Unterstützung ermöglicht haben, die vorliegende Arbeit anzufertigen.

Allen voran Herr **Prof. Dr. Hans-Willi Kling**. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des interessanten Themas sowie die konstruktiven und sehr lehrreichen Diskussionen, die mich während meiner akademischen Laufbahn sehr geprägt haben.

Herrn **Prof. Dr. Thorsten Benter** für die Übernahme des Korreferates.

Herrn **Dr. Volker Bastian** von der Dr. Bastian GmbH Feinwerktechnik Wuppertal (FWT) danke ich ganz besonders für die Anfertigung des Prototyps der fouling-kompensierenden NIR-Sonde und des Laborreaktorsystems sowie für die zahlreichen interessanten Telefonate und Gespräche.

Herrn **Axel Brakelmann** und seinem **Team** der **Feinmechanikwerkstatt** für die Anfertigung der Einzelteile des Laborreaktorsystems.

Ich danke dem gesamten **Arbeitskreis Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie** für die Aufnahme und das angenehme Arbeitsklima. Vor allem danke ich hier meinen Kolleginnen **Sabrina Laun, Ilka Lehmann, Ann-Kathrin Galle** und **Stephanie Seidel** für die Korrekturen an dieser Arbeit und dem fachlichen Austausch, aber nicht zuletzt auch für die Stunden, die wir außerhalb der Labors in freundschaftlicher Verbundenheit zusammen verbringen konnten.

Frau **Andrea Ekat** für die stetige Diskussionsbereitschaft über die NIR-Spektroskopie und deren Auswertung sowie für den gemeinsamen Austausch während der Tagungen in Linz (A), Berlin und Ludwigshafen.

Herrn **Markus Albat** für die Unterstützung bei den zahlreichen GC-Messungen.

Außerdem bedanke ich mich bei den Herren **Alexander Issaev** und **Stan Gann**, die mich während ihrer wissenschaftlichen Abschlussarbeit bzw. ihres Forschungspraktikums unterstützt haben.

Frau **Anne Salditt** für das fleißige Korrekturlesen auch während ihrer Urlaubszeit.

Frau **Cristina Amaral** für ihren Optimismus in meine Fähigkeiten sowie ihren grenzenlosen Rückhalt und ihre stetige Geduld während unserer gemeinsamen Jahre. Muito Obrigado!

Mein größter und ganz besonderer Dank gilt meiner Familie.

Meinen Großmüttern **Gisela Lüpertz, Änne Höntges**, meinen Paten **Renate und Willi Veyes** sowie **Marie-Luise und Erwin Salditt**. Ohne ihre Unterstützung, egal in welcher Hinsicht, wäre meine akademische Ausbildung nicht möglich gewesen.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern **Lydia und Josef Lüpertz** bedanken. Sie haben mich in allen Lebenslagen auf vielfältige Art und Weise geprägt und unterstützt. Sie begleiten mich auf meinem Weg, stärken mich durch ihre Zuversicht und stehen mir immer mit Rat und Tat zur Seite.





# Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Einführung in die Prozessanalytik</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Einblick in ausgewählte NIR-spektroskopische Anwendungen in der Prozessanalysetechnik</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Physikalisch-chemische Grundlagen der Infrarotspektroskopie</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Nahinfrarotspektroskopie</b>	<b>15</b>
2.4.1 Grundlagen	15
2.4.2 Lambert-Beersches Gesetz	16
2.4.3 Aufbau von NIR-Spektrometern	17
2.4.4 Fourier-Transformationstechnik	18
2.4.5 Aufnahmetechniken	20
<b>2.5 Inline-NIR-Anwendungen</b>	<b>22</b>
<b>2.6 Multivariate Datenauswertung</b>	<b>27</b>
2.6.1 Spektrenvorbehandlung	28
2.6.2 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	30
2.6.3 Partial Least Square-Regression	35
<b>2.7 Arten des Foulings</b>	<b>38</b>
<b>3. Zielsetzung</b>	<b>40</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Konzept der fouling-kompensierenden NIR-Sonde</b>	<b>41</b>
4.1.1 Grundkonzept zur fouling-kompensierenden NIR-Sonde	41
4.1.2 Vorversuche zum Prototyp	47
4.1.2.1 Verifizierung der Subtraktion von Spektren	47
4.1.2.2 Bestimmung der maximalen optischen Pfadlänge	49
4.1.2.3 Vergleich eines PLS-Modells mit Spektren ohne Fouling und einem PLS-Modell mit Differenzspektren	53
4.1.3 Design der fouling-kompensierenden NIR-Sonde	56
<b>4.2 Temperatureinflüsse auf die fouling-kompensierende NIR-Sonde</b>	<b>59</b>
<b>4.3 Konditionierungsversuch</b>	<b>64</b>

<b>4.4 Erprobung der fouling-kompensierenden NIR-Sonde im Technikumsmaßstab</b>	<b>66</b>
4.4.1 PLS-Modell mit den Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl	69
4.4.2 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl	74
4.4.3 Vergleich der PLS-Modelle zwischen $S_1$ und $\Delta S$	78
4.4.4 Visuelle Beurteilung der fouling-kompensierenden NIR-Sonde nach den Reaktorversuchen	81
<b>4.5. Simulation des Foulings bei den spektralen Daten aus den Laborreaktorversuchen</b>	<b>82</b>
4.5.1 PLS-Modell mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl	83
4.5.2 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten spektralen Daten und der Säurezahl	88
4.5.3 Vergleich der PLS-Modelle zwischen den manipulierten $S_1$ -Spektren und den $\Delta S$ -Spektren (Säurezahl)	92
4.5.4 PLS2-Modell mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der Ester	96
4.5.5 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten spektralen Daten und den Konzentrationen der Ester	101
4.5.6 Vergleich der PLS-Modelle zwischen den manipulierten $S_1$ -Spektren und den $\Delta S$ -Spektren (Esterkonzentration)	106
<b>4.6 Vorhersagen der Säurezahl anhand von unbekanntem Spektren</b>	<b>110</b>
4.6.1 Vorhersage unbekannter Spektren mit Foulinginformation	113
4.6.2 Vorhersage von Differenzspektren	116
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>120</b>
<b>6. Ausblick</b>	<b>122</b>
<b>7. Material und Methoden</b>	<b>123</b>
7.1 FT-NIR-Parameter der Vorversuche	123
7.2 Industrielle Veresterungsreaktion im Labormaßstab	124
7.2.1 Aufbau des Laborreaktorsystems	126
7.2.2 Eigenschaften der Edukte und Produkte	128
7.2.3 Eigenschaften des Katalysators	129
7.3 FT-NIR-Parameter für die Messungen mit der fouling-kompensierenden NIR-Sonde	131
7.4 Bestimmung der Säurezahl	132
7.5 Gaschromatographische Bestimmung der Reaktionskomponenten	133
7.5.1 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen für die Quantifizierung der Fettsäureester	135
7.5.2 Verwendetes GC-FID-System	135
7.6 Darstellung der Fettsäureester für die GC-FID-Kalibrierung	136
7.7 Eingesetzte Chemikalien	138

<b>8. Literatur</b>	<b>139</b>
<b>Verzeichnisse</b>	<b>155</b>
Abkürzungsverzeichnis	155
Abbildungsverzeichnis	158
Tabellenverzeichnis	162
Formelverzeichnis	164
<b>Anhang</b>	<b>I</b>
Messergebnisse der Reaktorversuche	I
PLS-Modell in Kapitel 4.6.1	III
PLS-Modell in Kapitel 4.6.2	V
Erklärung	VII



## 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist die Motivation zur Optimierung der Wertschöpfung in chemischen Prozessen beträchtlich gestiegen. Gründe hierfür sind zum einen steigende Rohstoffpreise sowie Energiekosten und der damit verbundene möglichst effiziente Einsatz dieser Ressourcen. Zum anderen erwarten Kunden ökologisch produzierte, qualitativ hochwertige und gleichzeitig preisgünstige Endprodukte.

Ein wesentlicher Aspekt zur Effizienzsteigerung bei chemischen Prozessen ist der Einsatz von Analyseverfahren zur Überwachung und Steuerung [1]. Diese werden auch unter dem Sammelbegriff der Prozessanalytik oder auch Prozessanalysetechnik, kurz PAT, zusammengefasst [2]. Bereits 1913 veröffentlichte Paul Gmelin, ein Mitarbeiter der badischen Anilin und Soda Fabrik, das erste Patent auf ein Messgerät zur Gasanalyse eines Prozesses [3]. Im Rahmen der PAT können verschiedene Messmethoden eingesetzt werden, welche sich jedoch in den letzten Jahrzehnten signifikant verändert haben. Anfangs wurden lediglich einfache Messungen von Temperatur, Druck und Füllstand durchgeführt [1]. Mit der fortschreitenden Technisierung auf diesem Gebiet können heute auch komplexe biologische, chemische und physikalische Parameter gemessen werden [4]. Aktuell existieren rund 80 Verfahren zur Erfassung unterschiedlicher Parameter [1].

Dabei sind die Unternehmen auf schnelle analytische Methoden angewiesen, welche die Standzeiten verringern, die Auslastung der Reaktoren erhöhen und partiell sogar die Laboranalytik ersetzen. Hierfür bieten sich die o.g. automatisierten Analyseverfahren an, die direkt im oder am Prozess einen oder mehrere Parameter messen und innerhalb von Sekunden bis Minuten Ergebnisse liefern. Mithilfe eines Prozessleitsystems wird die Steuerung eines Herstellungsverfahrens möglich und Störungen werden im Prozess gegebenenfalls schneller ermittelt. Der dadurch resultierende beträchtliche Zeitvorteil, geht mit einer Kostensenkung einher. [2]

Die in der PAT eingesetzten Analyseverfahren lassen sich in destruktive und nicht-destruktive Methoden unterteilen.

Bei der destruktiven Methode wird Probengut entnommen, modifiziert und im Anschluss analysiert. Aufgrund dieser Modifizierung kann das Probengut nicht mehr in den Prozess zurückgeführt werden. Üblicherweise handelt es sich bei solchen destruktiven Methoden um chromatographische Trenntechniken [5,6] oder Titrations [7].

Dem gegenüber stehen die nicht-destruktiven Methoden, die eine Rückführung des Probenguts in den Prozess erlauben. Dadurch ergibt sich ein Zeitvorteil, da häufig spektroskopische Methoden eingesetzt werden, deren Analysezeiten weitaus kürzer sind als z.B. bei chromatographischen Techniken. Hierzu zählen u.a. die Nah-Infrarot-, Infrarot-, UV/VIS-, Raman und NMR-Spektroskopie. [4,8,9]

Diese unterschiedlichen Methoden können auf verschiedene Wege in einen Prozess implementiert werden, um Messergebnisse zu erzielen. Vielfach werden sog. Immersionssonden eingesetzt, welche direkt in das Reaktionsmedium getaucht werden.

Eine der meist verbreiteten und etablierten spektroskopischen Verfahren für die Prozessanalytik ist die Nahinfrarotspektroskopie, kurz NIR. Diese Analysentechnik hat ein breites Anwendungsfeld und wird meist in chemischen Prozessen sowie in der Arzneimittel- und Lebensmittelherstellung eingesetzt. Je nach Prozess kann es zu Ablagerungen auf den Tauchsonden kommen, die die Messungen beeinträchtigen. Diese Verunreinigungen können über ein Reinigungssystem entfernt werden [10], was jedoch die Verfügbarkeit der Messeinrichtung verringert. Außerdem beeinflussen die Ablagerungen die aufgenommenen NIR-Spektren, so dass es zu Fehlinterpretationen in der Auswertung kommen kann.

Auf den folgenden Seiten dieser Arbeit wird dem Leser eine Alternative dargestellt, um die Ablagerungsproblematik auf einem spektroskopischen und mathematischen Weg zu umgehen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Einführung in die Prozessanalytik

Der Arbeitskreis der Prozessanalytik der Gesellschaft Deutscher Chemiker definiert den Begriff der Prozessanalysetechnik wie folgt:

*„Gegenstand der Prozessanalytik sind die chemischen, physikalischen, biologischen und mathematischen Techniken und Methoden zur zeitnahen Erfassung kritischer Parameter von chemischen, physikalischen, biologischen und Umweltprozessen [11].“*

*„Ziel der Prozessanalytik ist die Bereitstellung von relevanten Informationen und Daten für die Prozessoptimierung, –automatisierung, -steuerung und –regelung zur Gewährleistung einer konstanten Produktqualität in sicheren, umweltverträglichen und kostengünstigen Prozessen [11].“*

Anhand dieser beiden Definitionen wird deutlich, dass die Prozessanalysetechnik komplexe Informationen eines Prozesses zeitnah erfasst und mittels moderner Auswertungsmethoden, z.B. multivariater Statistikmodelle und Chemometrik (siehe Kapitel 2.5), aus- sowie bewertet [2]. Dadurch können nicht nur Prozesse kontrolliert und gesteuert, sondern auch die Effizienz in Bezug auf Energieverbrauch, Zeit und Rohstoffeinsatz gesteigert werden [12]. Mithilfe von optimierter Prozessanalytik wird dem Anwender ermöglicht, Prozess und Produkt zu verbessern, so dass Produkte zielgerichtet und mit verminderten Kosten hergestellt werden können [2].

Im Jahre 2004 veröffentlichte dazu die amerikanische Lebensmittelüberwachungs- und Arzneimittelzulassungsbehörde U.S. FDA (United States Food and Drug Administration) einen Leitfaden (PAT Guidance) zum Verständnis und zur Anwendung von Prozessanalysetechnik in pharmazeutischen Prozessen. Dieser beschreibt nicht explizit, welche Methoden oder Verfahren zur Analytik von Medikamenten eingesetzt werden sollen, sondern ermutigt die Pharmahersteller, die besten wissenschaftlichen Methoden zu verwenden. Somit wird ihnen ein größerer Handlungsspielraum gewährt, in dem auch andere analytische Verfahren als die bisher vorgeschriebenen klassischen Methoden genutzt werden können. Dieser Leitfaden dient außerdem der Hilfestellung für Produzenten, um Prozessanalysetechnik innerhalb der gesetzlichen Vorgaben zu implementieren. Im Vordergrund stehen dabei immer die Qualität des Produktes sowie der Schutz des Verbrauchers. [8,13]

Die PAT hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Der bestehende Wettbewerbsdruck führt dazu, dass Produkte immer schneller, effizienter und kostengünstiger

hergestellt werden müssen. Dabei existieren verschiedene Möglichkeiten, um an prozessrelevante Daten (z.B. die Produktkonzentration) zu gelangen.

Eine veraltete und gleichzeitig ineffiziente Methode ist die klassische Offline-Analytik. Dabei entnehmen Mitarbeiter des Unternehmens eine Probe aus dem Prozess und senden diese zur Überprüfung der Produktspezifikation in ein Zentrallabor. Dieses Vorgehen ist sehr zeitaufwendig und führt zwangsläufig zu längeren Wartezeiten, bevor das Produkt die Freigabe zur Abfüllung erhält. Falls keine Freigabe erteilt wird, muss an dieser Stelle der Prozess fortgeführt werden. Durch die Vorhaltung eines voll ausgestatteten Analytiklabors und durch die damit verbundenen Personalkosten sowie den langen Produktionszeiten unter Berücksichtigung der variablen Produktionskosten (Rohstoffe, Energie, etc.) kommt es automatisch zu höheren Kosten. [12,14]

Bei einem anderen Verfahren, welches der Offline-Analytik ähnlich ist, wird eine Probe manuell aus einem Reaktionskessel entnommen und an einem Analysengerät, das sich in unmittelbarer Nähe zum Produktionsstandort befindet, vermessen [8,12]. Dieses Verfahren wird auch als Atline-Messung bezeichnet und ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

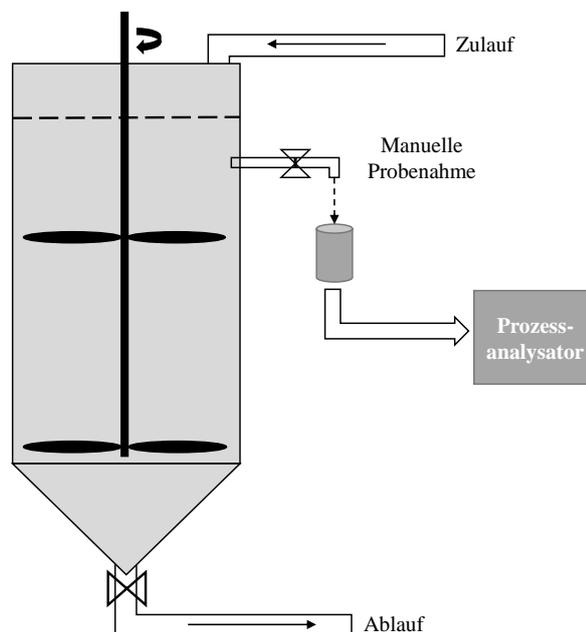


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Atline-Messung an einem Batch-Reaktor.

Modifiziert nach Esbensen et al. [15]

Bei dieser Applikationsart gibt es eine Vielzahl von analytischen Methoden zur Bestimmung diverser Messgrößen. Neben Titrations und photometrischen Untersuchungen kommen häufig auch NIR- oder IR-Spektrometer zur Anwendung.

Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass für jede Aufgabenstellung spezifizierte Geräte als Schnellmethode einsetzbar sind. Die Proben können nach Notwendigkeit entnommen werden. Von Nachteil sind die geringe Geräteauslastung sowie die höheren Anforderungen an die Geräte in Bezug auf deren Robustheit. [2]

Der Faktor Zeit spielt eine wichtige Rolle bei der Produktion von Gütern. Die beiden bisher erwähnten Verfahren erlauben in der Regel keine schnelle Erfassung von Analyseergebnissen und sind deshalb für eine Echtzeitkontrolle eines Prozesses weniger geeignet.

Um schnelle Ergebnisse zu erhalten, werden häufig Online-Messungen durchgeführt. Dabei wird das Produkt durch einen Bypass wieder zurück in den Reaktor geleitet. An diesem Bypass befindet sich meist eine Stichleitung, die zur Probenentnahme dient. Die Messung erfolgt mittels eines Probenanalysators, der an die Stichleitung angeschlossen ist. Einige Applikationen erfordern eine Kopplung mit einem Probenaufbereitungssystem, da teilweise eine Modifikation der Probe zur Analyse notwendig ist [16].

Abbildung 2 zeigt die schematische Anbindung eines Online-Messsystems an einen Batch-Reaktor.

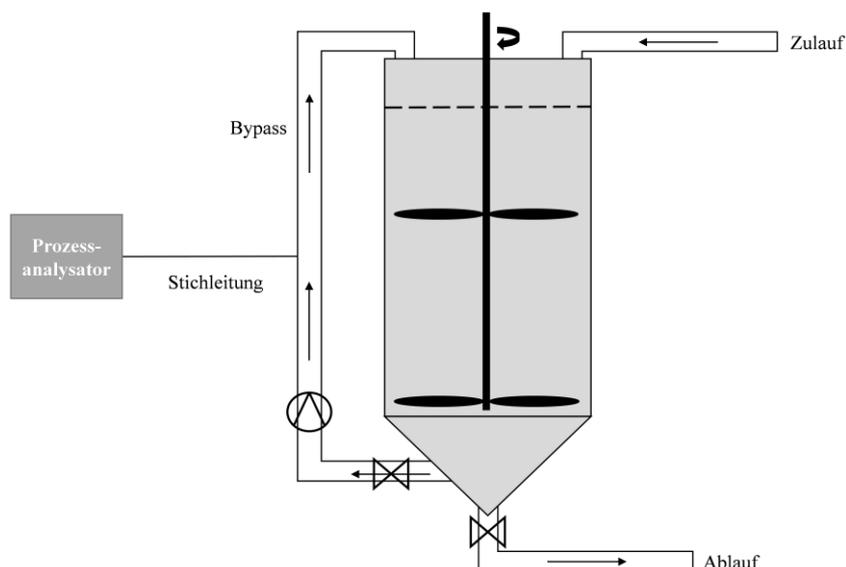


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Online-Messmethode an einem Batch-Reaktor.

Modifiziert nach Esbensen et al. [15]

Bei dieser Applikationsart können verschiedene analytische Techniken verwendet werden, um direkt prozessspezifische Kenngrößen zu ermitteln. Neben Online-Titrationssystemen können auch gas- (GC) oder flüssigchromatographische (HPLC) Trennmethode eingesetzt werden [5-7,17].

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass die Zykluszeit für die Messung kürzer ist als der Zeitraum, in dem sich die Prozess- bzw. Produkteigenschaften ändern. Durch die Online-Analytik ergeben sich für den Anwender einige Vorteile. Die Probenahme erfolgt schnell und ohne Personalaufwand, wodurch sich die Arbeitssicherheit erhöht. [2,18,19]

Des Weiteren wirkt sich diese Analysenmethode auch positiv im Bereich des Umweltschutzes aus. Durch den aktuellen Einblick über den Zustand eines Prozesses kann die Einhaltung gesetzlich vorgegebener Grenzwerte jederzeit gewährleistet werden. [18]

Außerdem ist eine zeitnahe Feed-Back- und Feed-Forward-Kontrolle mit einem Leitsystem möglich, um den Prozess steuern zu können. Die Prozessanalytoren sind somit hochspezifisch für die jeweiligen Prozesse. [2]

Dadurch ergeben sich allerdings auch Nachteile, wie die kostenintensive Anschaffung der Geräte sowie deren Kalibrierung. Zudem muss für das Troubleshooting Personal vorgehalten werden, was wiederum Kosten verursacht. [2]

Eine weitere Applikationsmöglichkeit wird als Inline-Messtechnik bezeichnet. Hierbei werden die Messungen über eine Tauchsonde durchgeführt, welche im Kontakt mit dem Probenmaterial steht. Diese Messsonden sind entweder direkt über einen Flansch in den Reaktor integriert oder befinden sich an einem Bypass und messen im Prozessstrom die gewünschten Parameter [15,20]. Neben Immersionssonden für pH-Wertmessungen oder auch faseroptischen Sonden können ebenfalls Durchflusszellen eingesetzt werden [15,20-22]. Vor allem spektroskopische Techniken, wie z.B. NIR- und UV-Spektroskopie, können über diese Applikationen in einen Prozess implementiert werden. Abbildung 3 zeigt die Kopplungsmöglichkeit der Immersionssonden.

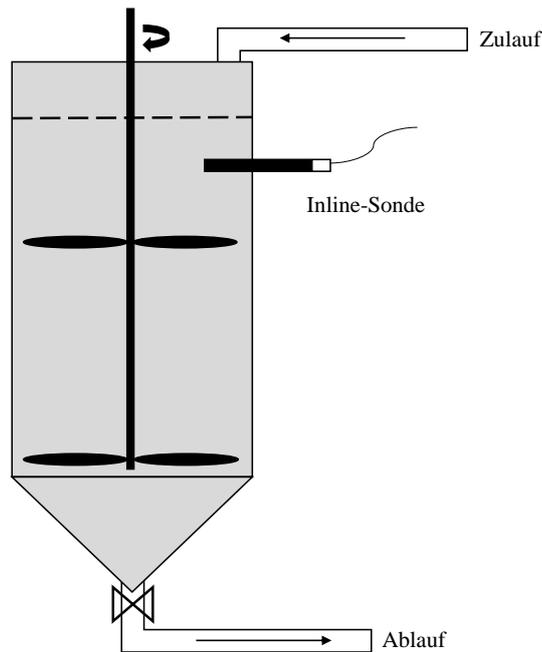


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Inline-Messung an einem Batch-Reaktor.

Abbildung modifiziert nach Esbensen et al. [15]

Bei Inline-Messungen entfallen die Einrichtungen für die Probennahme und der Probenvorbereitung, wodurch Kosten eingespart werden. Zudem entfallen die damit verbundenen Instandhaltungskosten. Aufgrund der kurzen Messzeiten können Probleme in der Prozessführung direkt erkannt und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden, damit das gewünschte Produkt entsteht. Probleme ergeben sich je nach Prozess bei der Reinigung der Inline-Messtechnik, da die Sonde meist nur über eine Demontage aus dem Prozess entfernt werden kann [16]. Abhilfe schaffen hier Wechselarmaturen, die die Messsonde aus einem Prozess entfernen und reinigen [10]. Für diese Messmethode gelten, neben den bisher genannten, die gleichen Vor- und Nachteile wie für die Online-Messungen [2].

Beim Großteil der Inline-Messungen kommen häufig spektroskopische Verfahren, wie z.B. MIR-, NIR-, UV/VIS- und Raman-Spektroskopie, zum Einsatz. Die verschiedenen Inline-Implementierungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie werden in Kapitel 2.5 ausführlich beschrieben. MIR-Messungen können bei Flüssigkeiten mithilfe von ATR-Sonden (abgeschwächte Totalreflexion) oder mit Durchflusszellen durchgeführt werden [16,23]. Prozessanalysetechnik im Bereich der UV/VIS-Spektroskopie kann über Tauchsonden (Transmission oder Transflexion), einer ATR-Sonde oder eine Durchflusstransmissionszelle realisiert werden [16,24]. Bei Raman-Inline-Applikationen werden zur Prozesskontrolle Tauchsonden oder Messköpfe, welche sich vor einem Fenster an einem Prozess befinden, eingesetzt [16,25].

## 2.2 Einblick in ausgewählte NIR-spektroskopische Anwendungen in der Prozessanalysetechnik

Bei der Prozessanalysetechnik spielt die NIR-Spektroskopie eine große Rolle. Sie ist eine universelle Methode, die häufig in unterschiedlichen Industriebereichen eingesetzt wird, um Prozesse zu steuern und zu kontrollieren. Diese schnelle, nicht destruktive Messmethode bietet dem Anwender die Möglichkeit, effizienter zu produzieren. Durch dieses Realtime-Verfahren entstehen geringe Kosten, höhere Durchsatzraten, optimierte Umsätze, geringere Abfälle und höhere Ausbeuten bei niedrigerem Rohstoffeinsatz. [10,12,16]

Außerdem kann die spektroskopische Messung durch ungeschultes Personal erfolgen. Es ist lediglich ein kleiner Personenkreis mit einem fundierten Verständnis für die NIR-Spektroskopie sowie deren Auswertung in einem Unternehmen erforderlich, um die Implementation von Spektrometern und die multivariaten Datenmodelle zu überwachen. [26] Im Folgenden werden nun einige ausgewählte Beispiele aus verschiedenen Anwendungsbereichen dargestellt.

Aufgrund von engen Zeitvorgaben durch Mindesthaltbarkeitsfristen und Just-in-Time-Logistik benötigen Produzenten von Lebens- und Futtermitteln eine schnelle Bestimmungsmethode, um eine Lieferfreigabe zu erteilen [27]. In diesem Fall wird häufig auf NIR-spektroskopische Untersuchungen zurückgegriffen, wodurch Zeit und Ressourcen gespart werden. In der Lebensmittel- und Futtermittelindustrie existiert eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Diese dienen hauptsächlich der Untersuchung der Hauptkomponenten Wasser, Fett, Proteine und Kohlenhydrate [13,28-32].

Schon seit den frühen achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts setzt die kanadische Getreidekommission die NIR-Spektroskopie ein, um den Proteingehalt in Getreide zu bestimmen. Dieser zählt zu den wertgebenden Bestandteilen und bestimmt den Preis. Bis zur Umstellung auf NIR-Messungen wurden jährlich über 600.000 Kjeldahl-Bestimmungen durchgeführt. Nach Einführung der NIR-Spektroskopie konnten die aufwendigen Proteinbestimmungen nach Kjeldahl um bis zu 80 - 90 % verringert und eingespart werden. Diese Maßnahme ging mit einer Kostenreduzierung für die operative Analytik von ca. 500.000 \$ einher. [33]

Neben dem Einsatz in der Getreideanalytik findet die NIR-Spektroskopie auch Anwendung in der Milchwirtschaft zur Bestimmung der Proteine oder des Wasser- und Fettgehaltes. 1999 entwickelten *Laporte* und *Paquin* eine NIR-Transmissions-Methode, die es ermöglicht, die Konzentration an unterschiedlichen Proteinfractionen (u.a. Casein) zu bestimmen [34].

*Šustová et al.* veröffentlichten acht Jahre später ein Verfahren, wodurch Gesamtprotein- und Caseingehalt in Kuh-, Schafs-, Ziegenmilch und im Schafskolostrum mittels Reflexion quantifiziert werden konnten [35].

Auch zur Authentifizierung kommt die NIR-Spektroskopie zum Einsatz. Hierfür nutzen *Santos et al.* tragbare MIR- und NIR-Spektrometer, mit deren Hilfe sie Verfälschungen und Verunreinigungen von Milch nachweisen können [36].

Die Untersuchung von Fleisch bzw. Wurstwaren, auf deren Gehalt an Wasser, Eiweiß und Fett, kann mithilfe dieser Analysetechnik und einer handgehaltenen faseroptischen Messsonde durchgeführt werden. [37]

Eine Online-Methode zur Erfassung der o.g. wichtigen Fleischinhaltsstoffe entwickelten *Tøgersen et al.* Am Ausgang eines Industriefleischwolfes wird ein NIR-Sensorkopf platziert, mit dessen Hilfe die Qualität des Produktes permanent überwacht werden kann [38].

Eine weitere interessante Einsatzmöglichkeit wird von *Aurich* und *Lühr* beschrieben, die in diesem Fall die wertgebenden Bestandteile in Gewürzen (z.B. Piperin in Pfeffer) Atline mittels NIR-Spektroskopie bestimmen [27].

Neben der Lebens- und Futtermittelindustrie wird die NIR-Spektroskopie auch in der Pharmaindustrie eingesetzt [39-42].

Bereits 1968 fassten *Sinsheimer* und *Poswalk* die pharmazeutischen Applikationen der NIR-spektroskopischen Wasserbestimmung in einem Artikel zusammen [43]. Neben dem Wassergehalt sind auch andere Arzneiqualitätsparameter von Bedeutung.

*Plugge et al.* beschreiben eine NIR-Methode zur Erfassung von acht Qualitätsparametern in Ampicillin (u.a. Gesamt-Ampicillin- und Restlösemittelgehalt). Die aufwendige Laboranalytik kann in diesem Fall durch NIR-spektroskopische Untersuchungen ersetzt werden. [44]

Der Gehalt an Ascorbinsäure kann mithilfe der NIR-Reflexionstechnik sowie der schrittweisen multiplen linearen Regression (SMLR) und PLS in Vitamin C-Präparaten bestimmt werden. Die beiden multivariaten Regressionsmethoden erzeugen dabei vergleichbare Ergebnisse, wobei sich die PLS-Methode eher für komplexere Probenmatrizes eignet. [45]

*Laasonen et al.* beschreiben eine Methode zur Bestimmung von Coffein bei intakten Tabletten. Diese werden in einer speziell für die Anwendung konzipierten Haltevorrichtung mittels Reflexion vermessen [46].

Die NIR-Spektroskopie wird ebenfalls bei der Charakterisierung von pharmazeutischen Pulvermischungen genutzt [47-49].

Die Steuerung und Beurteilung solcher automatisierten Mischungsprozesse ist u.a. durch *Hailey et al.* und *Sekulic et al.* näher beschrieben [50,51].

Auch zur Bestimmung von Werkstoffparametern, wie z.B. der Härte von Tabletten und die Schichtdicken bei Überzügen von Filmtabletten, eignet sich die beschriebene spektroskopische Methode [52-54].

Darüber hinaus wird das sog. Hyperspectral Imaging zur Qualitäts- und Prozesskontrolle von pharmazeutischen Erzeugnissen eingesetzt [55,56]. Dabei handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, bei dem für jeden Punkt (Pixel) auf einem Bild ein komplettes NIR-Spektrum aufgenommen wird. Dadurch erhöht sich die Informationsdichte und bietet eine Alternative zu den bisher genannten robusten Ein-Punkt-NIR-Messungen [39,57-59].

Neben der Lebensmittel- und Pharmaindustrie wird die NIR-Spektroskopie auch in chemischen und biologischen Prozessen zur Prozesskontrolle und Qualitätssicherung eingesetzt.

*Wiedemann et al.* veröffentlichten eine Methode zur robusten Probenahme und Messung von Estern an einem Atline-Spektrometer [60].

*Blanco et al.* beschreiben in mehreren Veröffentlichungen Inline-NIR-Anwendungen zur Prozesskontrolle bei enzymkatalysierten und säurekatalysierten Veresterungsreaktionen [61-64].

Auch in Epoxidierungsreaktionen und *p*-Xylol-Herstellungsprozessen sowie in petrochemischen Verfahren wird diese Analysetechnik eingesetzt [65-70].

In Polymerisationsprozessen [71-73], z.B. zur Polyurethan- oder Polyethylen-Herstellung, dient die NIR-Spektroskopie der Echtzeitüberwachung [74,75].

Ebenfalls wird diese Messtechnik in Extrudern und Sprühtrocknern bei der Herstellung von Polymeren genutzt [76,77].

Darüber hinaus existiert auch eine Vielzahl von Anwendungen in Fermentations- und Bioprozessen [78-85]. In ihrem Artikel „*Near Infrared Spectroscopy for Bioprocess Monitoring and Control: Current Status and Future Trends*“ geben *Scarff et al.* einen Überblick zum Status quo und zukünftigen möglichen Anwendungen der NIR-Spektroskopie zur Bioprozesskontrolle [86].

Die ausgewählten Beispiele verdeutlichen, dass eine Vielzahl von Applikationsmöglichkeiten für die NIR-Spektroskopie existieren und diese auf verschiedene Problemstellungen in diversen Industriesparten angewendet werden können.

### 2.3. Physikalisch-chemische Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Beim Infrarotlicht handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, welche nicht vom menschlichen Auge wahrgenommen werden kann, sondern auf der Haut als Wärme empfunden wird [87,88].

Durch Zufall entdeckte Sir William Herschel im Jahre 1800 diese Art der Strahlung, indem er das einfallende Sonnenlicht mithilfe eines Prismas in seine Spektralfarben zerlegte. Dabei stellte sich heraus, dass nicht der Teil mit der größten Helligkeit die größte Wärme aufwies, sondern ein unsichtbarer Bereich, der an den roten Teil des Lichtes anschloss. Er bezeichnete ihn als Infrarotbereich. Dieser lässt sich nach heutigem Kenntnisstand in verschiedene Bereiche (vgl. Tabelle 1) einteilen. [89,90]

*Tabelle 1: Einteilung des Infrarot-Bereiches nach Skoog et al. [88]*

<b>Kategorie</b>	<b>Wellenlänge <math>\lambda</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Wellenzahl <math>\tilde{\nu}</math>, [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
Nah-Infrarot (NIR)	0,78 bis 2,5	12.800 bis 4.000
Mittel-Infrarot (MIR)	2,5 bis 50	4.000 bis 200
Fern-Infrarot (FIR)	50 bis 1.000	200 bis 10

Üblicherweise werden die Angaben in Einheiten der reziproken Wellenlänge angegeben, der so genannten Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Dies hat den Vorteil, dass die Wellenzahl direkt proportional zu der Frequenz der Strahlung und damit auch zur Strahlungsenergie ist. [87,88] In früheren Zeiten wurde diese Einheit nach dem Bonner Physiker Heinrich G.J. Kayser benannt [91].

Durch IR-Strahlung werden Moleküle zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Die Molekülschwingungen sind auf die nicht starr fixierten Atomabstände zurückzuführen, da diese Gleichgewichtslagen einnehmen können. Die Intensität dieser Schwingungen ist abhängig von den jeweiligen Atommassen und den dazugehörigen Bindungsstärken. [87]

Ein Molekül wird erst dann in Schwingung versetzt, wenn die Energie des eingestrahnten Infrarotlichtes mit den im Molekül vorhandenen Bindungsenergien in Resonanz treten. Hier ist die tatsächliche Anzahl der Grundschiebungen kleiner, da durch das Infrarotlicht bestimmte Schwingungen nicht angeregt werden können. Molekülschwingungen verursachen nur Infrarotabsorption, sofern diese die Dipolmomente im Molekül zeitlich verändern. Nur schwingende Dipole können mit dem elektrischen Feld elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten. Moleküle mit Symmetriezentren absorbieren keine IR-Strahlung, da alle zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen keine Absorption hervorrufen und dadurch IR-inaktiv sind. [87,88]

Um die Vorgänge in einem Molekül während einer Anregung mittels IR-Strahlung zu verdeutlichen, werden Atome in einem zweiatomigen Molekül meist als Punktmassen betrachtet und lassen sich näherungsweise über ein mechanisches Modell beschreiben. Dabei sind die beiden Punktmassen über eine elastische Feder miteinander verbunden. Wirkt nun eine Kraft entlang dieser Federachse, die die Gleichgewichtslage des Systems verändert, entstehen harmonische Grundschrwingungen. Dieses mechanische Modell beschreibt jedoch nur unvollständig die Schwingungsvorgänge auf molekularer Ebene, da u.a. die molekularen Energien nicht mit berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird dieses Modell um die Quantenmechanik erweitert. Dies erklärt, dass allein diskrete Energieniveaus und somit ausschließlich diskrete Schwingungszustände möglich sind. Die Grundschrwingung entsteht beim Übergang vom Grundzustand ( $n = 0$ ) in den ersten Schwingungszustand ( $n = 1$ ). Übergänge in höhere Schwingungszustände sind ebenfalls möglich, jedoch mit abnehmender Übergangswahrscheinlichkeit (vgl. Abb. 4). Diese Obertöne oder Oberschrwingungen liegen etwa ein ganzzahliges Vielfaches oberhalb der Grundschrwingung und sind bei der Nahinfrarotspektroskopie von Bedeutung. [90]

Bei dieser erweiterten Modellvorstellung, dem harmonischen Oszillator, wird vorausgesetzt, dass die zwischen den Atomen vorhandenen Anziehungskräfte zu ihrer Auslenkung aus der Ruhelage proportional sind. Somit müsste die potentielle Energie der Anziehungskräfte mit Erhöhung des Atomabstandes unbegrenzt zunehmen. In der Realität jedoch erreicht die Anziehungskraft bei genügend großen Abständen den Wert Null und die potentielle Energie einen Grenzwert, der als Dissoziationsenergie bezeichnet wird. Wirkt dieser Energiebetrag auf eine Bindung, würde diese aufbrechen. Darüber hinaus müssen auch die abstoßenden Kräfte zwischen zwei Atomen berücksichtigt werden, die über die Ruhelage des Grundzustandes hinaus Einfluss haben und so zu einem überproportionalen Anstieg der potentiellen Energie führen würden. Aufgrund dieser Einflüsse wird das Modell des harmonischen Oszillators nicht mehr angewendet und durch das Modell des anharmonischen Oszillators ersetzt. Bei diesem Ansatz erfolgt die Oszillation ebenfalls periodisch, aber nicht sinusförmig. [90]

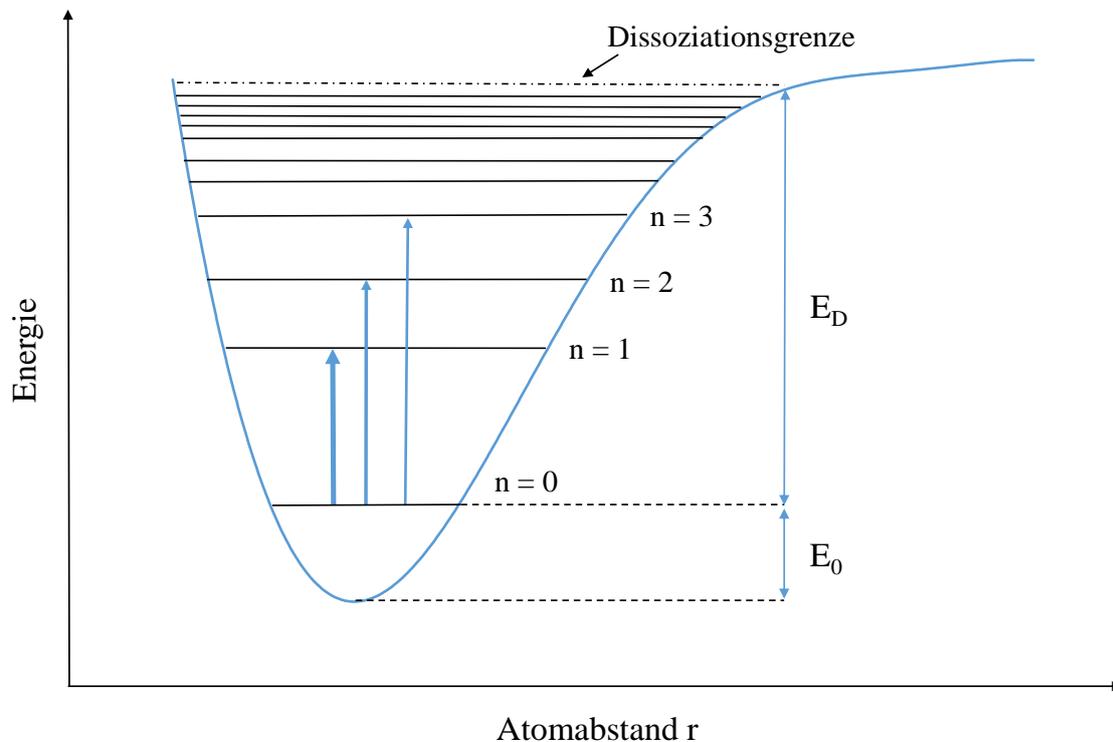


Abbildung 4: Anharmonischer Oszillator nach Hesse et al. [87]

Die Anzahl an Schwingungen in einem mehratomigen Molekül kann wie folgt berechnet werden: Durch die drei unabhängigen Raumkoordinationen besitzt ein Molekül mit  $n$  Atomen  $3n$  Freiheitsgrade. Drei dieser Freiheitsgrade werden durch die Translation in die drei Raumrichtungen ( $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Achsen) beschrieben, drei weitere Freiheitsgrade entfallen auf die Rotation entlang der Hauptträgheitsachsen. Die daraus resultierenden restlichen  $3n - 6$  Freiheitsgrade sind bei nicht linearen Molekülen auf die mögliche Anzahl an Schwingungen im Molekül zurückzuführen. Bei linearen Molekülen hingegen sind es lediglich  $3n - 5$  Freiheitsgrade, da das Trägheitsmoment der Molekülachse Null beträgt. Die so berechneten Schwingungen werden als Normal- oder Grundschnwingungen bezeichnet. [87,88]

In erster Näherung lassen sich die Schwingungen als lokalisierte Schwingungen von Einzelbindungen beschreiben und gliedern sich in Valenz- und Deformationsschwingungen (siehe Abbildung 5). Die Erstgenannten ändern bei Anregung durch Infrarotstrahlung die Bindungslängen und werden in symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen unterteilt. Deformationsschwingungen hingegen zeigen eine Änderung der Bindungswinkel. Diese lassen sich in Spreiz-, Pendel-, Torsions- und Kippschwingungen unterscheiden. Die Spreiz- und Pendelschwingungen bewegen sich in der „Papierebene“ (in plane), die Kipp- und Torsionsschwingungen hingegen verändern ihre Bindungswinkel aus der „Papierebene“ heraus (out of plane). [87,88,92]

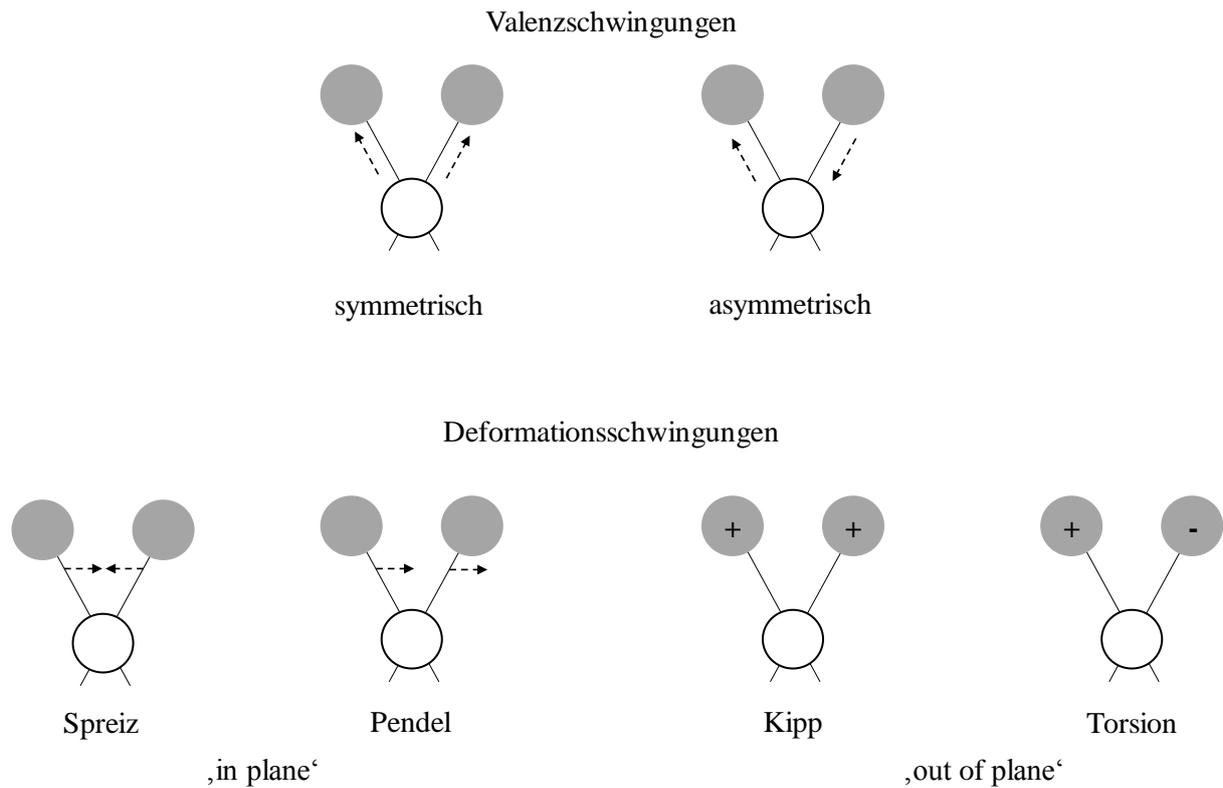


Abbildung 5: Darstellung der Valenz- und Deformationsschwingung. Gestrichelte Pfeile zeigen die Schwingungsrichtung der Bindung. + symbolisiert die Bewegung aus der Ebene. - stellt die Bewegung in die Ebene dar.

Abbildung nach Skoog et al. [88]

## 2.4 Nahinfrarotspektroskopie

### 2.4.1 Grundlagen

Wie in Tabelle 1 Abschnitt 2.3 dargestellt, erstreckt sich der Bereich der Nah-Infrarot Strahlung von 12.800 bis 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . Die hierbei auftretenden Banden in einem Spektrum sind auf Obertöne und Kombinationsschwingungen der Grundschnwingungen aus dem mittleren Infrarotbereich zurückzuführen. [88,93]

Die Obertöne der Grundschnwingungen entstehen durch die Absorption von Lichtquanten im NIR-Bereich, wodurch das Molekül in einen höheren Schwingungszustand versetzt wird. Die Frequenzen solcher Obertöne liegen etwa ein ganzzahliges Vielfaches oberhalb der Grundschnwingung. [90,93]

Kombinationsschnwingungen entstehen durch die Anregung von zwei oder mehreren Grundschnwingungen. Sie können näherungsweise durch die Addition der beteiligten Grundschnwingungen bestimmt werden. [90]

Durch diese beiden Schnwingungstypen entstehen im NIR-Bereich breite unspezifische Banden, die für ein solches Spektrum charakteristisch sind. Sie enthalten vorwiegend Informationen über CH-, NH- sowie OH-Bindungen, weil diese aufgrund des leichten Wasserstoffatoms stärker in Schnwingung versetzt werden können. Dies ist auf die große Änderung des Dipolmomentes und auf die starke Abweichung vom harmonischen Oszillator zurückzuführen. [93-96]

Die Signalintensitäten der Schnwingungen sind im NIR-Bereich aufgrund der verminderten Übergangswahrscheinlichkeiten um den Faktor zehn bis hundert geringer als im MIR-Bereich. Dadurch sind die Absorptionen der Spektren im NIR kleiner als die im MIR und weisen somit eine geringere Empfindlichkeit auf. [93,97,98]

Dies ist auf die niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) zurückzuführen, welche durch die Obertöne und Kombinationsschnwingungen der funktionellen Gruppen mit Bindungen zu Wasserstoffatomen hervorgerufen werden. Folglich kann die NIR-Strahlung in Abhängigkeit von der Ordnung der Obertöne hohe Eindringtiefen bis in den Zentimeterbereich erzielen (siehe Tabelle 2). [93,95,96]

Tabelle 2: Experimentell ermittelte Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  sowie die mittleren Eindringtiefen  $l$  für die IR-Strahlung. Messungen wurden in den Absorptionsmaxima der Grund- bzw. Obertonschwingungen der CH-Valenzschwingung durchgeführt (nach Camman) [95].

	Grundschiwingung	Obertonschiwingung	
		Erste	Zweite
$\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ]	55 – 35	0,6 – 0,3	0,15 – 0,04
$l$ [mm]	0,018 – 0,029	1,7 – 3,3	6,7 – 25

### 2.4.2 Lambert-Beersches Gesetz

Wie auch bei anderen spektroskopischen Methoden (z.B. UV/VIS) basiert die quantitative Analyse in der NIR-Spektroskopie auf dem Lambert-Beerschen Gesetz. Dieses beschreibt die lineare Abhängigkeit zwischen der Extinktion ( $E$ ) und der molaren Konzentration ( $c$ ).  $I_0$  ist die Intensität des Lichtes, welche vom Spektrometer ausgesendet wird. Bei  $I$  handelt es sich um die Intensität, die nach der Wechselwirkung mit der Probe vom Detektor erfasst wird. [99]

Die Extinktion ist dabei abhängig von der Konzentration ( $c$ ), dem molaren Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon$ ) und der Schichtdicke ( $d$ ).  $\varepsilon$  ist eine stoffspezifische Größe bei einer bestimmten Wellenlänge. In der Praxis kann die Konzentration einer unbekannt Probe durch Messen der Extinktion bei einer definierten Schichtdicke und dem molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Dazu muss Formel 1 nach  $c$  umgeformt werden. [99]

$$E = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon * c * d$$

Formel 1: Lambert-Beersches Gesetz

Mit:

$E$  = Extinktion

$I$  = Intensität des Lichtes nach Probendurchgang

$I_0$  = Eingestrahlte Intensität vor dem Probendurchgang

$\varepsilon$  = Molarer Extinktionskoeffizient [L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]

$c$  = Konzentration [mol L<sup>-1</sup>]

$d$  = Schichtdicke der Küvette [cm]

Es ist zu beachten, dass diese lineare Beziehung streng genommen nur für verdünnte Lösungen gilt. Bei zu hohen Konzentrationen und Schichtdicken kann es zu Abweichungen des linearen Verhaltens kommen. Dies gilt auch bei stark verdünnten Probelösungen. [88]

Bei mehratomigen Molekülen kann es im NIR-Spektrum zur Überlagerung einzelner Schwingungstypen kommen, wodurch eine eindeutige Bandenzuordnung, wie im MIR, nicht möglich ist. Außerdem kann die NIR-Strahlung mit der physikalischen Struktur des Probenmaterials (z.B. Partikelgröße) wechselwirken, was wiederum Auswirkungen auf die Spektren hat. [99]

Aufgrund dieser beiden Tatsachen ist das Lambert-Beersche Gesetz kaum mehr anwendbar [94,99,100]. Wegen der Überlagerung von Informationen und Wechselwirkungen erfolgt für die quantitative Bestimmung mittels NIR-Spektroskopie daher meist eine multivariate Datenauswertung (siehe Kapitel 2.6) [95,99].

#### 2.4.3 Aufbau von NIR-Spektrometern

Zur Erzeugung von NIR-Spektren existieren vier Arten von Spektrometertypen:

- Dispersive Geräte
- Spektrometer mit Interferenzfiltern
- Acousto-optical tunable filter (AOTF)-Spektrometer
- Fourier-Transformations-(FT)-Spektrometer

Alle vier Gerätetypen besitzen als Strahlungsquelle meist eine Wolframlampe. Als Detektoren werden häufig Photohalbleiter aus Bleisulfid (PbS)-, Indiumarsenid (InAs)- oder Indiumantimonid (InSb) verwendet. Es können aber auch Arraydetektoren verbaut sein. [88]

Die ersten kommerziell erhältlichen NIR-Spektrometer waren dispersive Geräte, bei denen die jeweilige Wellenlänge mithilfe eines Prismas oder Gitters eingestellt wird. Durch diese Technik ist es möglich, den gesamten NIR-Bereich mit hoher Auflösung zu erfassen. Aufgrund des Einsatzes von Blenden im Spektrometer wird die Durchflussmenge des Lichtes an der Lichtquelle sowie an der Probe massiv beeinträchtigt, wodurch es zu langen Messzeiten kommt (30 s bis 10 Min.). [101]

Anschließend folgte die Entwicklung von Spektrometern mit Interferenzfiltern, welche die zu messende Wellenlänge über Filterräder auswählen. Aufgrund der kompakten Größe und der geringen Kosten wird diese Art von Spektrometern für unveränderliches und gut charakterisiertes Probenmaterial verwendet. [88,101]

Neben den Interferenzfiltern können auch akusto-optisch abstimmbare Filter, kurz AOTF (acousto-optical tunable filter) in NIR-Spektrometern verbaut sein. Dabei wird einem Kristall ein Schallsignal mit einer bestimmten Frequenz angelegt, über welches das Licht einer bestimmten Wellenlänge gebeugt wird. Die unterschiedlichen Wellenlängen können über die Frequenz des Schallsignals eingestellt werden. Dadurch ergeben sich zwar schnelle Messzeiten, aber ebenso geringe Empfindlichkeiten. [88,101]

Die heutzutage am häufigsten eingesetzte Technik zur Erzeugung von NIR-Spektren ist die Fourier-Transformation (FT). Aufgrund des verbesserten Signal-Rausch-Verhältnisses, der hohen Reproduzierbarkeit der Wellenlängen und der Aufnahme von Spektren in kurzer Zeit verdrängten die FT-Geräte die Dispersiven mit Gittertechnologie zunehmend vom Markt. [88,101]

Die in der vorliegenden Arbeit erfolgten Messungen wurden mithilfe eines FT-NIR-Spektrometers (Vector 22/N) der Firma Bruker durchgeführt. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel die FT-Technologie ausführlich beschrieben.

### 2.4.4 Fourier-Transformationstechnik

Bei klassischen Techniken, wie z.B. bei dispersiven Spektrometern, wird die Frequenz gleichmäßig über den gesamten Bereich detektiert. Dabei erfasst der Detektor jede Wellenlänge einzeln, so dass im Anschluss daraus ein Spektrum entsteht. Da hierbei das Detektorsignal als Funktion der Frequenz aufgetragen wird, bezeichnet die Literatur dies als frequenzabhängige Spektroskopie. [88,102]

Bei FT-Spektrometern hingegen wird die Änderung der Strahlungsleistung mit der Zeit erfasst und als zeitabhängige Spektroskopie definiert. Somit gelangen alle von der Lichtquelle ausgesendeten Frequenzen gleichzeitig zum Detektor. [88,102]

Um die Strahlung in einem solchen Spektrometer in ein Interferogramm zu modulieren, werden in den meisten Geräten Michelson-Interferometer verwendet (siehe dazu Abbildung 6).

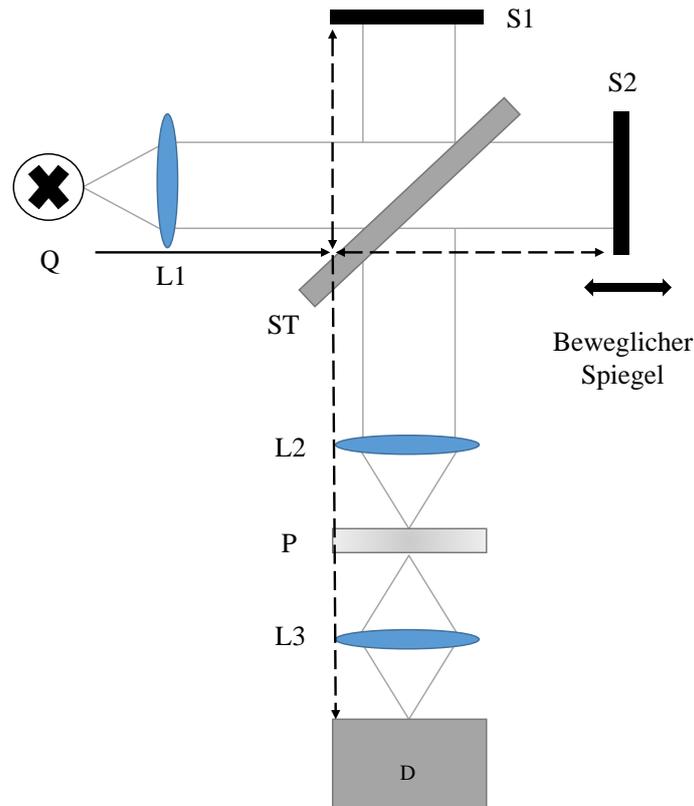


Abbildung 6: FT-Spektrometer mit einem Michelson Interferogramm nach Kawata [101].  $Q$  = Lichtquelle;  $L1$  = Linse 1;  $L2$  = Linse 2;  $L3$  = Linse 3;  $ST$  = Strahlenteiler;  $S1$  = feststehender Spiegel;  $S2$  = beweglicher Spiegel;  $P$  = Probenraum;  $D$  = Detektor

Das Licht aus der Strahlungsquelle ( $Q$ ) wird durch eine Linse ( $L1$ ) parallelisiert und trifft auf einen Strahlenteiler ( $ST$ ), meist bestehend aus einem halbdurchlässigen Material, z.B. Kaliumbromid. Der Lichtstrahl wird in zwei Strahlen aufgeteilt, wobei die eine Hälfte den Strahlenteiler passiert und die andere Hälfte reflektiert wird. Die daraus resultierenden Zwillingstrahlen treffen im Anschluss daran auf einen feststehenden ( $S1$ ) bzw. beweglichen Spiegel ( $S2$ ). An den jeweiligen Spiegeln werden die beiden Strahlen wieder zurück zum Strahlenteiler reflektiert und treffen dort zusammen. Am Strahlenteiler erfolgt die Halbierung der Lichtenergie, wobei die eine Hälfte zurück zur Quelle und die andere Hälfte (Interferogramm) durch eine weitere Linse ( $L2$ ) fokussiert und durch die Probe ( $P$ ) geleitet wird. Es erfolgt eine weitere Fokussierung der Strahlen durch eine Linse ( $L3$ ) und das Licht gelangt von dort aus zum Detektor ( $D$ ). Durch die Bewegung des Spiegels  $S2$  kann die Änderung der Strahlungsleistung (Modulation) berechnet und vom Detektor erfasst werden. Dabei verschiebt sich der Lichtstrahl, welcher vom Spiegel  $S2$  ausgeht. Der Lichtstrahl des Spiegels  $S1$  bleibt hingegen konstant, wodurch es bei Phasengleichheit der Strahlen zur Überlagerung und Verstärkung der Amplitude kommt (konstruktive Interferenz). Bei unterschiedlichem Verlauf der Lichtstrahlen löschen sich diese aus (destruktive Interferenz).

Heutzutage kann durch Einsatz eines Computers die Fourier-Transformation sehr zügig durchgeführt werden, um das durch die Probe erzeugte Signal in ein IR-Spektrum zu überführen. [88,101]

Durch Einsatz eines FT-Spektrometers ergeben sich drei entscheidende Vorteile:

- *Durchsatz- oder Jaquinot-Vorteil:* In den Geräten sind wenige optische Elemente und keine Blenden verbaut, welche die Strahlungsleistung minimieren würden. Dadurch ergibt sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als bei dispersiven Geräten. [88,102]
- *Connes-Vorteil:* Zur präzisen Bestimmung der Wellenzahl werden bei FT-Geräten Referenzlaser (meist He-Ne-Laser) eingesetzt. Die genaue Frequenz des Lasers ist bekannt, wodurch die exakte Position des beweglichen Spiegels und somit auch die genaue Wellenzahl bestimmt werden können. Daraus ergibt sich eine Verbesserung der Wellenzahlgenauigkeit. [88,102]
- *Fellgett- oder Multiplex-Vorteil:* Die Aufnahme des gesamten Spektrums erfolgt in kurzer Zeit (1s oder weniger). Dadurch können mehrere Spektren innerhalb kürzester Zeit erfasst werden, woraus ein Mittelwertspektrum gebildet wird. Dies führt zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. [88,102]

### 2.4.5 Aufnahmetechniken

Um NIR-Spektren zu erzeugen, können verschiedenste Techniken (vgl. Abbildung 7) eingesetzt werden. Zur Messung von Flüssigkeiten wird vorwiegend die Transmissionstechnik angewendet. Hierbei wird die Strahlung durch eine Küvette geleitet und das abgeschwächte (transmittierte) Licht mithilfe eines Detektors erfasst. Für die Messung von Feststoffen eignet sich vor allem die Reflexionsmethode, bei der die NIR-Strahlung in die Probe eindringt, zum Teil absorbiert und wieder regulär bzw. diffus reflektiert und von einem Detektor gemessen wird. [103]

Eine Technik, die beide o.g. Methoden kombiniert, ist die Transflexion. Das Licht durchstrahlt eine lichtdurchlässige Probenschicht, wobei sich am Ende eine verspiegelte Fläche befindet, an welcher Reflexion stattfindet. Als reflektierende Schicht dienen meistens Keramik oder eine mit Gold beschichtete Oberfläche. [103]

Eine weitere Methode ist die Interaktionstechnik bzw. Diffuse Reflexion. Hier kommt ein Lichtleiterbündel zum Einsatz, das aus einem äußeren konzentrischen Ring besteht, durch den die NIR-Strahlung geleitet wird. Dieser kann auch aus mehreren ringförmig angeordneten Beleuchtungsfasern zusammengesetzt sein. Innerhalb dieses Rings befindet sich eine

Detektionsfaser, welche die NIR-Strahlung zurück zum Spektrometer führt, an dem das diffus reflektierte Licht gemessen wird. [103]

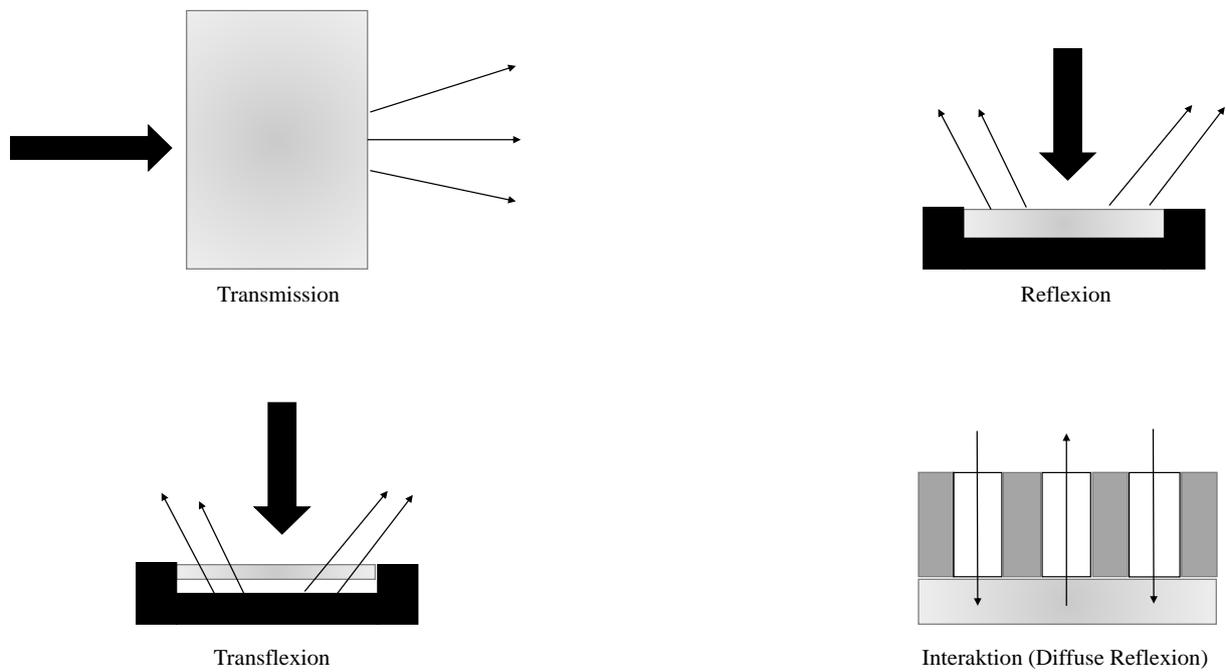


Abbildung 7: Methoden zur Aufnahme von NIR-Spektren nach Kawano [103].

## 2.5 Inline-NIR-Anwendungen

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung einer Transmissionssonde, die über Lichtwellenleiter-Technik mit einem FT-NIR-Spektrometer verbunden ist. Lichtleiter werden häufig in der Nachrichtentechnik eingesetzt, um eine schnelle optische Signalübertragung zu gewährleisten [104]. Diese Übertragungsart ermöglicht dem Anwender von NIR-Spektrometern eine Weiterleitung der NIR-Strahlung über lange Strecken (einige hundert Meter) [105]. Dadurch können die Spektrometer auch außerhalb gefährdeter Produktionsbereiche platziert werden [10,96,106]. Die Anschaffungskosten solcher Lichtwellenleiter für die NIR-spektroskopischen Anwendungen sind im Vergleich zu anderen analytischen Methoden, z.B. MIR-Spektroskopie, relativ gering [107]. Der Aufbau eines Lichtwellenleiters ist in Abbildung 8 dargestellt.

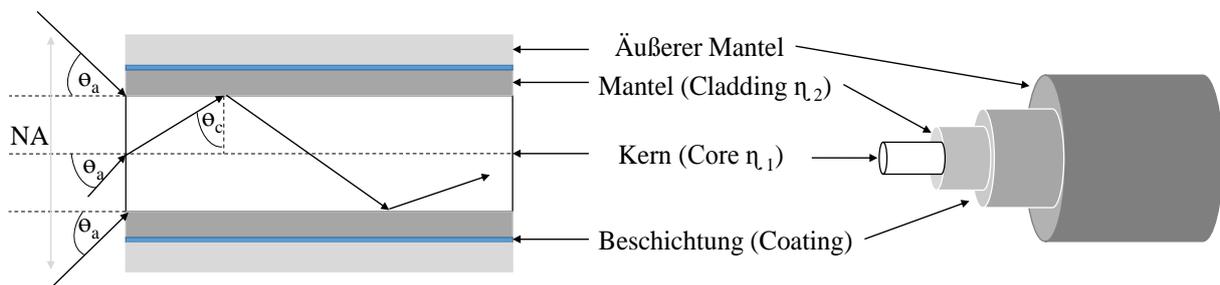


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Glasfaserkabels.  
 Links: Längsschnitt nach Strobel, Brown, Simpson [104,107,108]  
 Rechts: Querschnitt nach Bludau [109]

Der lichtführende Teil der Fasern besteht aus zwei Komponenten, dem Kern (Core), und dem Mantel (Cladding), welcher den Kern umschließt. Zum Schutz vor äußeren Umwelteinflüssen wird der Kern-Mantel-Teil durch eine Beschichtung (Coating) und einem äußeren Mantel geschützt. Die Lichtübertragung erfolgt nach dem Prinzip der Totalreflexion. Dabei muss die Brechzahl des verwendeten Kernmaterials ( $n_1$ ) größer sein als die des verwendeten Mantelmaterials ( $n_2$ ). [104,108-111]

Die Signalübertragung folgt einem Sonderfall des Snelliusschen Brechungsgesetzes. Es beschreibt, dass das Licht, das aus einem optisch dichteren Medium ( $n_1$ ) in ein optisch dünneres Medium ( $n_2$ ) tritt, vom Einfallslot weggebrochen wird [110]. Der Winkel ( $\theta_c$ ) für die Totalreflexion innerhalb der Faser ist gegeben durch [108]:

$$\theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right)$$

Formel 2: Berechnung der Totalreflexion innerhalb einer Glasfaser.

Der Einfallswinkel zur Stirnfläche des Lichtwellenleiters ist der Akzeptanzwinkel ( $\theta_a$ ), welcher nicht überschritten werden darf, da sonst die Lichtstrahlen im Lichtleiter nicht über eine Totalreflexion geführt werden können [110]. Dieser maximale Öffnungswinkel ist abhängig vom Durchmesser des Lichtleiters und ist definiert über [107,108]:

$$\theta_a = \sin^{-1}(\eta_1^2 - \eta_2^2)^{\frac{1}{2}}$$

*Formel 3: Berechnung des Akzeptanzwinkels.*

Der Sinuswert des Akzeptanzwinkels wird auch als numerische Apertur bezeichnet. Diese gibt ein Hersteller von Lichtleitern als Produktmerkmal an [107].

$$NA = \sin \theta_a = (\eta_1^2 - \eta_2^2)^{\frac{1}{2}}$$

*Formel 4: Definition der numerischen Apertur.*

Die Lichtwellenleiter können nach ihrem Brechzahlprofil in zwei Typen eingeteilt werden. Bei den sog. Stufenindexfasern (Multimode) bleibt die Brechzahl im gesamten Kernbereich konstant. Dadurch entsteht an der Grenze zwischen Kern und Mantel eine Stufe im Brechzahlprofil. Im Gegensatz dazu variiert bei der Gradientenfaser die Brechzahl innerhalb des Kerns, bis die Brechzahl von Kern und Mantel identisch ist. [109]

Die Lichtleiter haben einen Durchmesser von einigen Mikrometern ( $\sim 4\mu\text{m}$ ) bis zu einigen Millimetern ( $\sim 2\text{mm}$ ). Das Material für den Kern (meist transparent) und dem Mantel ist abhängig von der spektroskopischen Fragestellung [107]. So kann z.B. Material, das für die MIR-Spektroskopie geeignet ist, nicht für NIR-Messungen eingesetzt werden [107]. Je größer der Durchmesser einer Faser, desto anfälliger ist diese gegenüber Faserbruch und desto höher sind die Anschaffungskosten [108]. Üblicherweise werden für NIR-Messungen mit Transmissions- oder Transflexions-Sonden Einzelfaser-Quarzglas-Lichtleiter mit einem geringen Anteil OH-Gruppen und in der Regel einem Durchmesser von ca. 250 - 300  $\mu\text{m}$  verwendet [107,108].

Je nach Typ des Lichtwellenleiters kann es zu Strahlungsverlusten kommen. Diese Strahlungsverluste, auch Lichtdämpfung genannt, sind abhängig vom verwendeten Fasermaterial sowie der Wellenzahl der Strahlung [112]. Im Prinzip ist die Dämpfung des Lichtes auf Absorption und Streuung des Lichtes zurückzuführen [113]. Im UV-Bereich ( $50.000 - 25.000 \text{ cm}^{-1}$ ) absorbieren vorwiegend die vorhandenen Kristalle innerhalb der Quarzglasfaser die Strahlung und mit zunehmender Wellenzahl steigt ebenso die Undurchlässigkeit [112]. Bei Verschiebung der Wellenzahlen in kleinere Bereiche

(VIS und NIR) wird der Einfluss dieses Vorganges geringer, da die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie kleiner werden [112]. Hierbei fördert jedoch ein anderer Effekt ab ungefähr  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  eine Dämpfung des Lichtes [112]. Es handelt sich dabei um die Rayleigh-Strahlung, einem leistungsunabhängigen Streueffekt, welcher durch mikroskopisch kleine Dichteschwankungen in der Glasfaser hervorgerufen wird [112]. Es treten örtlich Änderungen der Brechzahl innerhalb der Faser auf, wodurch die Lichtwelle in alle Richtungen kugelförmig gestreut wird [112,113]. Durch diesen Energieverlust wird das Licht gedämpft. Dieser Effekt nimmt jedoch mit sinkender Wellenzahl ab und erreicht eine Minimaldämpfung innerhalb eines Quarzglaslichtwellenleiters zwischen  $20.000 - 6.250 \text{ cm}^{-1}$  [112]. Die Rayleigh-Strahlung kann auch durch optimierte Herstellungsprozesse nicht komplett ausgeschlossen werden [112]. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die NIR-Strahlung durch unendlich lange Glasfaserkabel zu leiten. Die heutigen modernen Quarzglaslichtwellenleiter lassen die NIR-Strahlung einige hundert Meter weit nahezu gänzlich ungedämpft passieren [105,114].

Ein weiterer wichtiger Vorteil neben dem Einsatz von Lichtleitern ist der bei Prozessspektrometern verbaute Multiplexer. Dieses Bauteil ermöglicht es dem Anwender, je nach Gerät, auch mehrere Messsonden aus verschiedenen Reaktoren an einem Spektrometer über Lichtleiter zu koppeln [105]. In Kombination mit einem Prozessleitsystem können mithilfe eines Spektrometers mehrere Prozesse analysiert und gesteuert werden. Dadurch ergibt sich auch ein finanzieller Vorteil, weil für mehrere Reaktoren lediglich ein Spektrometer angeschafft werden muss.

MIR-Applikationen stehen im Gegensatz dazu, denn die MIR-Strahlung kann nur über kurze Strecken mithilfe von Lichtleitern geführt werden [72]. Die Begründung dafür liegt in dem verwendeten Material für die Lichtleiter. Diese bestehen entweder aus Chalkogeniden, Silberhalogeniden oder Zirconiumfluorid und sind daher sehr anfällig gegenüber Faserbruch [93,107,115]. Darüber hinaus besitzen sie eine hohe Dämpfungseigenschaft gegenüber MIR-Strahlung [93,107,115]. Deshalb ist eine Platzierung des MIR-Spektrometers an einem zentralen Ort nicht möglich. Stattdessen muss es direkt am Produktionsort verbaut werden. Dadurch ergeben sich spezielle Vorgaben in Hinblick auf den Explosionsschutz, welche lediglich durch eine Kapselung der Geräte erreicht werden können [72].

Um Inline-NIR-Messungen in einem Prozess zu realisieren, gibt es verschiedene Applikationsmöglichkeiten, welche alle über Lichtleiter in Verbindung mit einem Spektrometer stehen. Diese müssen aufgrund des rauen Prozessumfeldes robust konzipiert sein [20]. Sie bestehen je nach Anwendungsgebiet meist aus Edelstahl, Hastelloy oder Tantal [116]. Die optischen Messfenster sind vorwiegend aus optischem Saphir [116]. Der optische Saphir ist ein

synthetisches, monokristallines Aluminiumoxid, welches für NIR-Strahlung gut durchlässig ist und eine hohe Druckfestigkeit aufweist [22].

Inline-NIR-Messungen können über Tauchsonden oder Durchflusszellen in Prozessen durchgeführt werden. Beide Arten beruhen auf den gleichen Messprinzipien, welche exemplarisch anhand der Tauchsonden dargestellt werden.

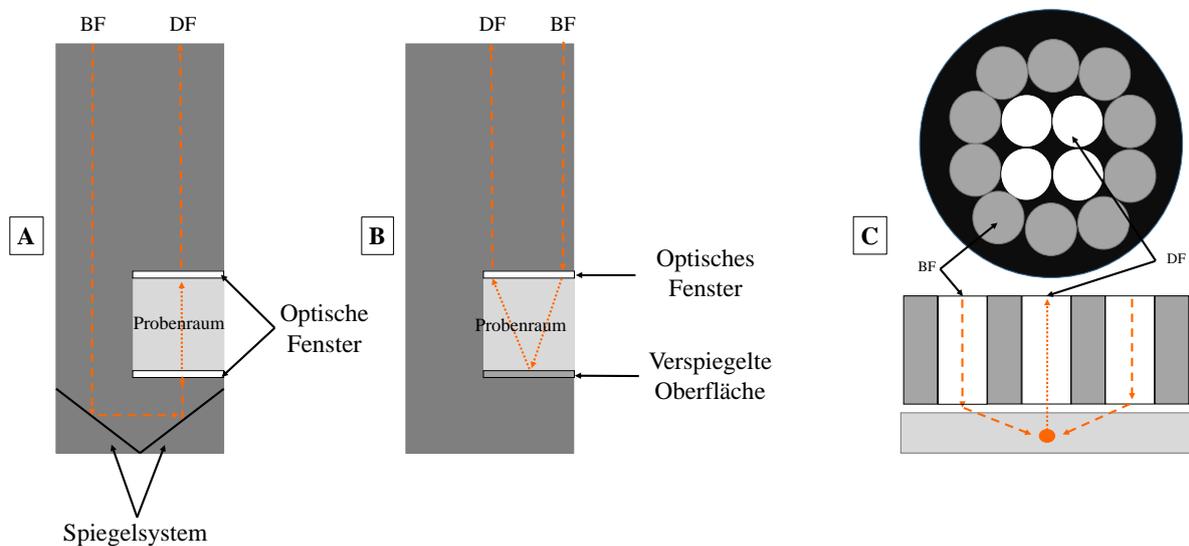


Abbildung 9: Schematische Darstellung der am häufigsten verwendeten Sondentypen. A zeigt einen Längsschnitt einer Transmissionssonde. B: Längsschnitt einer Transflexionssonde [10,105]. C zeigt eine Reflexionssonde. Oberer Teil: Querschnitt; Unterer Teil: Längsschnitt [103,107,117]. BF = Beleuchtungsfaser, DF = Detektionsfaser

Grundsätzlich werden die Tauchsonden über ein Flanschstück in einen Reaktionskessel implementiert. Bei der Transmissionssonde (Abbildung 9A) wird das Licht aus der Beleuchtungsfaser (BF) über ein Spiegelsystem durch die Probe in die Detektionsfaser (DF) zurück zum Spektrometer geleitet. Dabei wird die Abschwächung der elektromagnetischen Strahlung (Transmission) gemessen. Der Transmissionssonde ähnlich ist die Transflexionssonde (Abbildung 9B), bei der das Licht durch eine Probe geleitet wird und auf eine verspiegelte Oberfläche trifft. Das reflektierte Licht wird zurück zum Detektor geleitet. Im Prinzip durchläuft die NIR-Strahlung die Probe zweimal, wobei sich die Applikation auch für opake Lösungen eignet. Die beiden in Abbildung 9A und B vorgestellten Sondentypen werden bei flüssigen Probenmedien eingesetzt. [10,22,105,117]

Zur Untersuchung von festem Probenmaterial erfolgt die Messung mittels diffuser Reflexionssonden (Abbildung 9C). Dieses Messverfahren beruht auf dem Prinzip der Interaktions-Aufnahmetechnik. Dabei bestehen die Sonden meist aus Lichtleiterbündeln. Ein Teil dieser Fasern werden häufig in einem äußeren konzentrischen Ring (siehe Abb. 9C in grau dargestellt) angeordnet, wodurch das Licht zur Probe geleitet wird. Sie erzeugen auf dem

Probenmaterial einen Lichtpunkt. Innerhalb dieses Rings befindet sich der andere Teil der Lichtleiterbündel, welcher je nach Lichtdurchsatz aus einer oder mehreren Detektionsfasern besteht (siehe Abb. 9C in weiß dargestellt). Diese leiten das Licht des diffus reflektierten Lichtpunktes zurück zum Detektor. Bei dieser Technik ist darauf zu achten, dass gleiche Messbedingungen (z.B. Abstand zur Probe) bestehen. [103,107,117]

Die Durchflusszellen befinden sich meist an einem Bypass oder an Prozesshauptleitungen eines Reaktors und sind vorwiegend in Flanschstücken verbaut, damit sie einfacher in einen Prozess zu implementieren bzw. zu entfernen sind [16]. In Abbildung 10 werden die verschiedenen Durchflusszelltypen dargestellt.

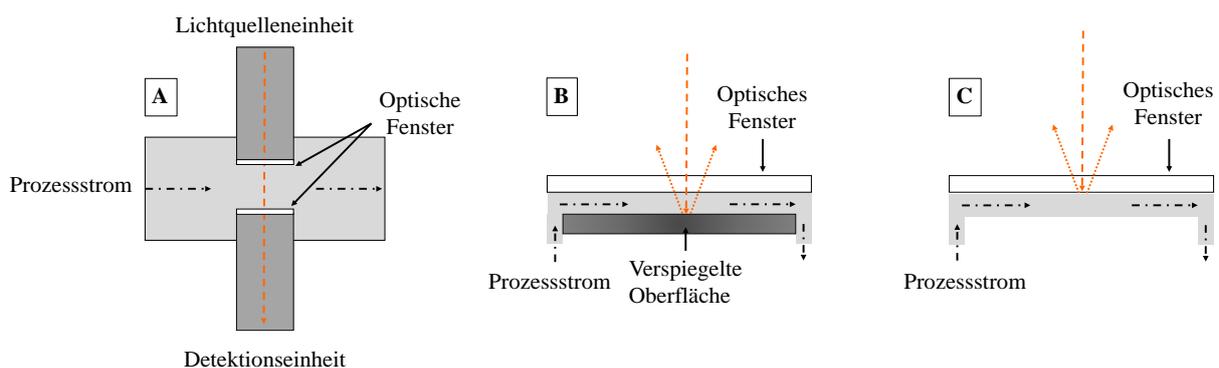


Abbildung 10: Schematische Darstellung von diversen Durchflusszellen. A: NIR-Transmissionsdurchflusszelle nach Coombs et al. [20]. B eignet sich für trübe Flüssigkeiten (Reflexion) [21]. C: Transflexionsaufbau einer Durchflusszelle [21].

Abbildung 10A zeigt eine Durchflusstransmissionsmesszelle, welche die Durchlässigkeit der NIR-Strahlung (Transmission) misst. Dieser Messaufbau eignet sich vorwiegend für klare Flüssigkeiten [20,21]. Für Probenmaterial mit einem geringen bzw. variierenden Anteil an Streuzentren bietet sich die in Abbildung 10B dargestellte Transflexionsdurchflusszelle an [21]. Für opake Flüssigkeiten wird die Reflexionstechnik (siehe Abbildung 10C) angewendet. Aufgrund der hohen Konzentration der Streuzentren wird gewährleistet, dass genügend Licht für eine quantitative Analyse reflektiert wird [21].

Bei Sonden oder Durchflusszellen ist der Standort, an dem die gewählte Messtechnik verbaut ist, von großer Bedeutung. Sie sollte an einem Ort implementiert werden, bei dem eine repräsentative Zusammensetzung eines homogenen Einphasen-Systems vorliegt. Außerdem ist darauf zu achten, dass keine übermäßigen Turbulenzen auftreten. Die Flussrate muss optimal gewählt sein, damit keine Gasblasen entstehen, welche durch Kavitation die Messapparaturen schädigen können. [118]

## 2.6 Multivariate Datenauswertung

Die Chemometrik, zu der die multivariate Datenauswertung (MVA) zählt, umfasst verschiedene mathematische und statistische Vorgehensweisen, die dazu dienen, chemische Verfahren sowie Experimente zu planen, durchzuführen und auszuwerten. Ziel ist es, den Großteil an chemisch relevanten, problembezogenen Informationen aus den ermittelten Messdaten zu generieren. [119]

Wie in Kapitel 2.4.2 dargestellt, ist eine genaue Bandenzuordnung im NIR-Spektrum nicht möglich, da es hier zu Überlappungen von Informationen kommen kann. Außerdem besteht ein NIR-Spektrum aus vielen Datenpunkten, da meist der gesamte NIR-Bereich gemessen wird. So können je nach Spektrometertyp und dessen Auflösung auch durchaus über 8.000 Extinktionen mit den zugehörigen Wellenzahlen gemessen werden. Aufgrund dieser Komplexität und der Informationsüberlagerungen können keine einzelnen Wellenlängen ausgewählt und beispielsweise in einer linearen Regression mit einem Referenzwert korreliert werden. [26,98] Demzufolge ist eine quantitative Analyse mittels NIR-Spektrometern erst im Zeitalter des Computers in den Vordergrund gerückt, mit dessen Hilfe komplexe, mehrdimensionale statistische Modelle erstellt und ausgewertet werden können. Die MVA erleichtert hierbei den Umgang mit großen Datenmengen und wird häufig im Zusammenhang mit spektroskopischen Daten oder zur Korrelation von analytischen und sensorischen Daten verwendet. [120,121] Hierbei werden relevante Informationen aus den Gesamtdaten extrahiert und dem Anwender anhand von Visualisierungen verdeutlicht [94,120,122].

Grundsätzlich werden die multivariaten Auswertemethoden in zwei wesentliche Anwendungsgebiete unterteilt. Ein Anwendungsgebiet ist das Einordnen bzw. Klassifizieren von Daten, wobei Strukturen und Muster erfasst werden können, die z.B. zu Gruppenbildungen führen. Mithilfe eines solchen Verfahrens lassen sich Einflussgrößen ermitteln, die die Hintergründe einer Gruppenbildung aufdecken. Zu diesen Methoden zählt u.a. die Principal Component Analysis (PCA), welche im Kapitel 2.6.2 vorgestellt wird. [94,120]

Das zweite Hauptanwendungsgebiet der MVA sind die multivariaten Regressionsverfahren. Dabei werden Eigenschaften (z.B. Konzentration) mit den dazugehörigen Objekten (z.B. NIR-Spektren) unter Verwendung linearer Algorithmen in einen funktionalen Zusammenhang gebracht und miteinander korreliert. Dabei entsteht ein Modell, welches dem Anwender ermöglicht, bei unbekanntem Objekten eine Vorhersage der zugehörigen Eigenschaft zu treffen. Ein Beispiel für ein häufig verwendetes multivariates Regressionsverfahren ist die Partial Least Square Regression (PLS-R), welche in Kapitel 2.6.3 näher beschrieben wird. [94,120]

### 2.6.1 Spektrenvorbehandlung

Bevor die erzeugten NIR-Spektren in einer multivariaten Datenauswertung genutzt werden können, ist häufig eine Spektrenvorbehandlung notwendig. Mithilfe dieser mathematischen Operationen lassen sich störende Einflüsse auf die Spektren weitestgehend eliminieren. Die multivariaten Datenmodelle werden somit stabiler gegenüber Störeffekten. Zu diesen Effekten zählen u.a. Lichtstreuung, unterschiedliche optische Weglängen, verrauschte Signale und unterschiedliche Probenpräsentationen- oder vorbereitungen. [123]

Um diese o.g. Störeffekte zu reduzieren, gibt es eine Vielzahl mathematischer Vorbehandlungsmethoden. In diesem Kapitel werden einige Methoden kurz vorgestellt. Für detaillierte mathematische Darstellungen der einzelnen Vorverarbeitungen wird an dieser Stelle auf Kessler „*Multivariate Datenauswertung*“ [120] verwiesen.

Eine häufig eingesetzte Spektrenvorbehandlung bei Reflexionsmessungen ist die Umwandlung von Reflexionsspektren in Absorptionsspektren, da hierdurch die berechneten Extinktionswerte proportional zur Konzentration sind und somit das Lambert-Beersche Gesetz gilt [120].

Eine weitere Vorbehandlungsmethode sind Glättungsfunktionen, welche verrauschte Informationen aus Spektren entfernen. Dieses Rauschen kann u.a. vom eingesetzten Spektrometer erzeugt werden und vor allem bei Spektren mit geringer Signalintensität einen großen Einfluss haben. Glättungsfunktionen, die dafür eingesetzt werden, sind z.B. die Glättung mit gleitendem Mittelwert oder eine Polynomglättung nach Savitzky-Golay. [120]

Eine Methode, welche aufgrund ihres Potenzials zur Entfernung von Basislinieneffekten oder zur Verstärkung der spektralen Auflösung häufig eingesetzt wird, ist die Ableitung eines Spektrums. Dadurch werden überlagernde Banden sichtbar. Auf diese Weise können vor allem schwache Banden, die im Originalspektrum nicht bzw. kaum erkennbar sind, aber durchaus wichtige spektrale Informationen enthalten können, hervorgehoben werden. Die spektrale Form geht jedoch durch diese mathematischen Methoden verloren. Bei NIR-Spektren wird häufig die Savitzky-Golay-Ableitung oder die Ableitung nach der Differenzquotienten-Methode eingesetzt [120,123].

Bei diffusen Reflexionsmessungen treten häufig spektrale Unterschiede in den NIR-Spektren auf. Diese entstehen durch eine inhomogene Verteilung von Streuzentren, welche auf die Beschaffenheit des Probenmaterials (z.B. Oberflächengröße und Packungsdichte) zurückzuführen ist. Durch die unterschiedlichen Reflexionseigenschaften treten Streueffekte auf, welche die spektralen Informationen überlagern und abhängig von der Wellenlänge sind. Mithilfe von zwei Vorverarbeitungsmethoden können Streueffekte kompensiert werden. Dazu zählt die Multiplicative Signal Correction (MSC), bei der durch die Bildung eines idealen

Spektrums, in der Regel das Mittelwertspektrum, eine gewichtete lineare Regressionsanalyse an jedem gemessenen Spektrum durchgeführt wird. Die daraus resultierenden Werte für die Steigung und dem Ordinatenabschnitt werden für eine Korrektur der gemessenen Spektren, bezogen auf das ideale Spektrum, eingesetzt. Die entstandenen korrigierten Spektren weisen somit nur geringe Unterschiede zum idealen Spektrum auf. Bei dieser Vorbehandlungsmethode wird das wellenlängenabhängige Verhalten der Streuung jedoch nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wurde die MSC durch wellenlängenabhängige Terme erweitert. Die daraus entstandene Korrekturmethode wird als Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC) bezeichnet. [120,123]

Zur Berechnung von multivariaten Datenmodellen verwenden die am häufigsten genutzten Programme mittenzentrierte Daten. Diese Art der Vorbehandlungsmethode wird meist bei multivariaten Datenauswertungen automatisch durchgeführt und erleichtert die Interpretation der Daten. Dabei wird von jeder Variablen in einer Spalte der Mittelwert gebildet und von den Originalwerten subtrahiert. Bei NIR-Spektren würde somit ein Mittelwertspektrum gebildet, welches im Anschluss für die Subtraktion verwendet wird. [120]

Die in dieser Arbeit verwendete Vorbehandlungsmethode ist die Basislinienkorrektur, wobei systematische Abweichungen von der Grundlinie eliminiert werden. Spektrale Bereiche, welche keine relevanten chemischen Informationen besitzen, werden ausgewählt und als Stützpunkte verwendet. Diese werden auf Null gesetzt und der übrige Teil des Spektrums wird um den gleichen Betrag korrigiert. Diese Vorbehandlungsmethode kompensiert Streuverluste oder systematische Fehler in der Messanordnung. [120]

Abbildung 11 zeigt eine Basislinienkorrektur an dem in blau dargestellten NIR-Spektrum. Die Stützpunkte wurden u.a. im spektralen Bereich zwischen  $10.000$  bis  $8.900\text{ cm}^{-1}$  ausgewählt, da hier keine relevanten chemischen Informationen vorhanden waren. Das daraus resultierende Spektrum ist in Orange dargestellt.

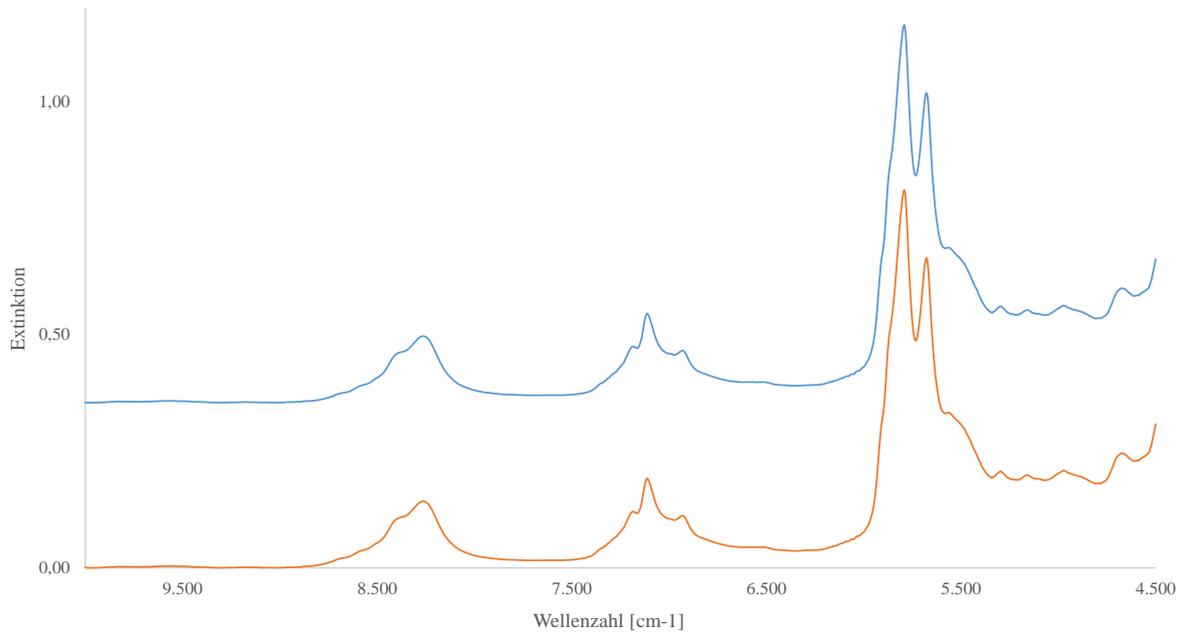


Abbildung 11: Anwendung der Basislinienkorrektur auf ein NIR-Spektrum. Blau: Ohne Basislinienkorrektur. Orange: Nach einer Basislinienkorrektur.

### 2.6.2 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse *Principal Component Analysis* (kurz: PCA) wird häufig angewendet, um Zusammenhänge zwischen Daten zu erfassen [120]. Die Aufgabe dieser Projektionsmethode ist es, große Datenmengen auf relevante Informationen zu reduzieren [123].

Bezogen auf NIR-Spektren, werden diese in einer PCA als Objekte angesehen und durch Merkmale bzw. Variablen beschrieben. Die Variablen sind die gemessenen Extinktionen bei den zugehörigen Wellenlängen. Diese Informationen werden zunächst in eine Datenmatrix geschrieben. In den Zeilen befinden sich die Objekte und in den Spalten die Variablen. Aufgabe der PCA ist es nun, die relevanten Informationen innerhalb der Variablen sowie zwischen den Objekten hervorzuheben und irrelevante Informationen zu entfernen. Dies ist möglich, indem Variablen mit gleichem Informationsgehalt in sog. Hauptkomponenten oder Faktoren zusammengefasst und beschrieben werden. Es findet also eine Übertragung von chemisch relevanten Informationen aus einem höherdimensionalen Raum (Spektren) in einen niederdimensionalen Raum (Hauptkomponenten) statt. Durch die Reduktion der Daten ist es nun viel einfacher, Zusammenhänge zwischen den Objekten zu erkennen. Mithilfe einer solchen Methode lässt sich eine Vielzahl von NIR-Spektren mit z.B. 8.000 Variablen anhand weniger Hauptkomponenten beschreiben und interpretieren. [120]

Üblicherweise werden die Zusammenhänge auf den ersten drei bis fünf Hauptkomponenten dargestellt [120,124].

Im folgenden Beispiel wird nun graphisch erläutert wie die einzelnen Hauptkomponenten in einer PCA ermittelt werden. In diesem Fall besteht die Datenmatrix aus acht Objekten (A - H) mit jeweils zwei Merkmalen (Variable 1 + 2), wie in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Datenmatrix mit acht Objekten, die durch die jeweiligen Merkmale beschrieben werden.

Objekt	Variable 1	Variable 2
A	1	1
B	11	10
C	12	15
D	2	4
E	14	16
F	4	6
G	15	15
H	5	3

Die Merkmale beschreiben die Objekte anhand von zwei Zahlenwerten. Diese werden in einem zweidimensionalen Koordinatensystem aufgetragen. Merkmal 1 beschreibt den Wert auf der x-Achse und Merkmal 2 den Wert auf der y-Achse. Es ergibt sich folgendes Diagramm.

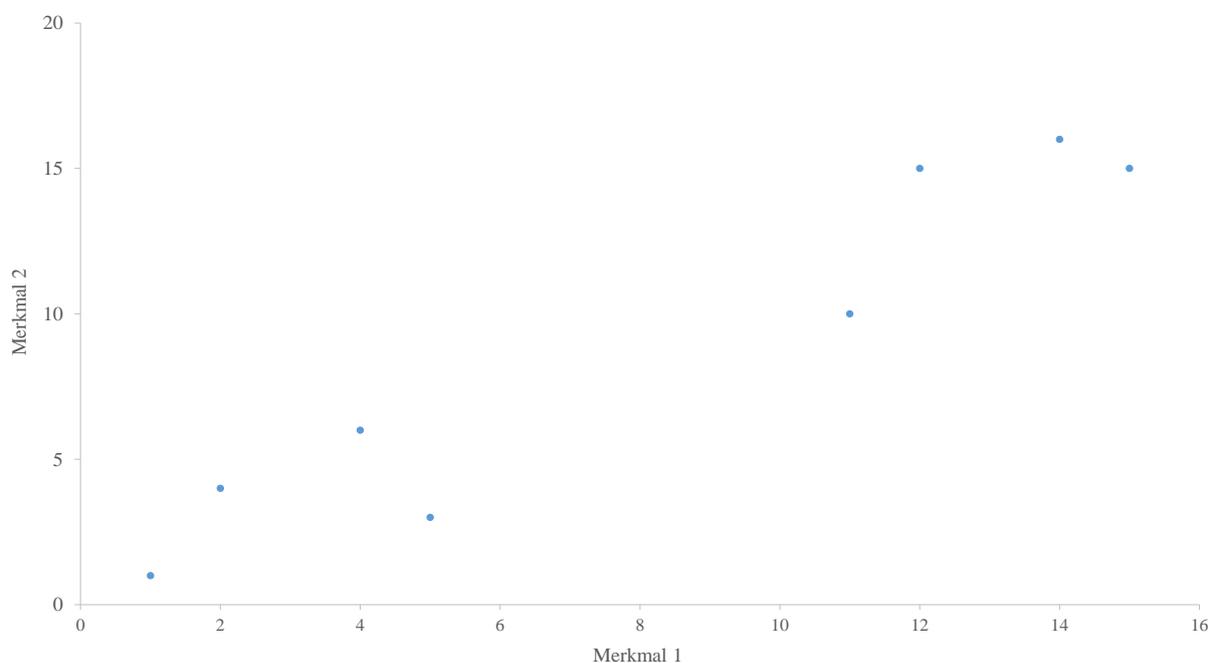


Abbildung 12: Graphische Darstellung der Objekte in einem Koordinatensystem.

Die Anordnung der einzelnen Objekte im höherdimensionierten Koordinatenraum wird als Gesamtvarianz bezeichnet. Zur Berechnung einer PCA wird nun im Koordinatensystem die Richtung gewählt, in der die maximale Varianz am größten ist. Also die Richtung, in der die größten Veränderungen innerhalb der Daten zu erkennen sind. Die PCA erstellt nun eine Gerade in den Koordinatenraum (siehe Abbildung 13, schwarzer Pfeil) und bezeichnet diese als erste Hauptkomponente oder PC1 (Prinicipal Component 1). [120]

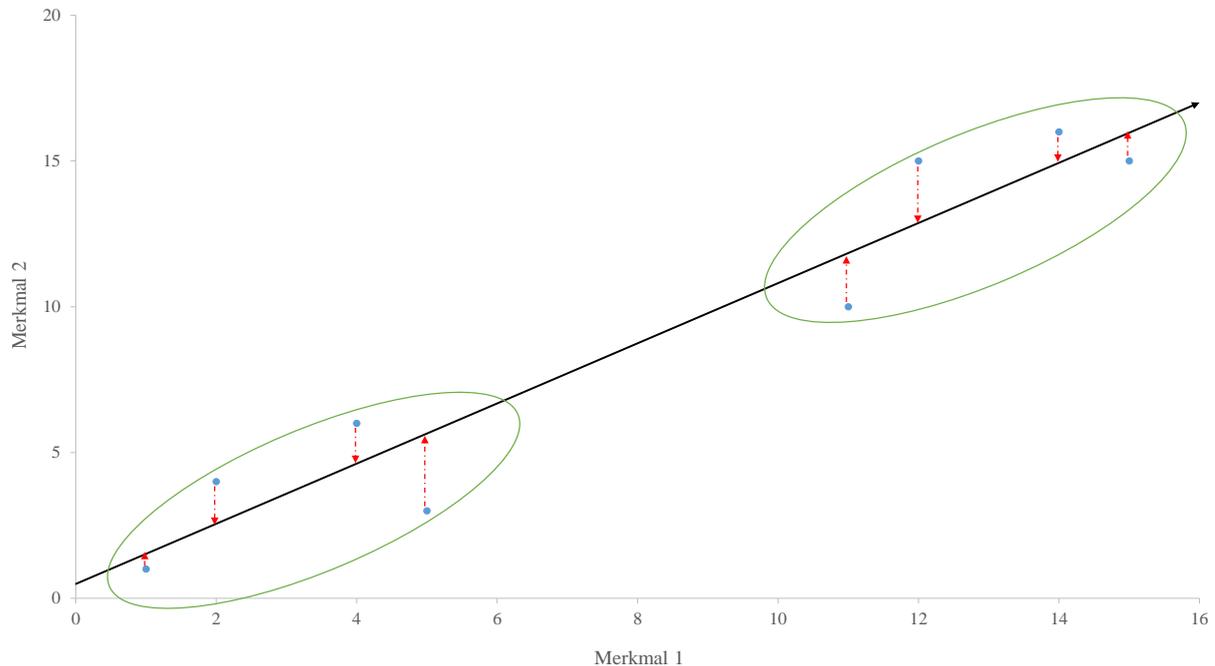


Abbildung 13: Erstellung der ersten Hauptkomponente im Koordinatensystem. Der schwarze Pfeil stellt die PC 1 dar. Die grünen Ellipsen zeigen die jeweiligen Gruppenbildungen auf der ersten Hauptkomponente.

Die Datenpunkte werden daraufhin auf die Gerade der PC1 projiziert (siehe rote Pfeile, Abbildung 13). Bei Betrachtung der ersten Hauptkomponente zeigt sich, dass zwei Gruppen innerhalb der Daten existieren (Abbildung 13, grüne Ellipsen). In PC1 steckt also die Hauptinformation der Gruppenbildung. Es wird demnach der größte Teil der Gesamtvarianz innerhalb des höherdimensionierten Koordinatensystems mit einer Hauptkomponente beschrieben. [120]

An dieser Stelle wäre die PCA für dieses Beispiel abgeschlossen, da die Hauptinformation (Gruppenbildung) durch die PC1 ermittelt wurde. Außerdem kann mithilfe dieser Projektionsmethode eine Reduktion der vorliegenden Daten vollzogen werden, da aus einem zweidimensionalen Raum die Hauptinformation mithilfe einer Dimension (PC1) beschrieben werden kann. [120]

Dieses vereinfachte Beispiel soll weiterhin dazu dienen, die Ermittlung der zweiten Hauptkomponente darzustellen. Um PC2 zu bestimmen, wird die nächst kleinere maximale

Varianz in den Daten ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass die zweite Hauptkomponente orthogonal zur vorherigen Hauptkomponente ausgerichtet sein muss (Abbildung 14). [120]

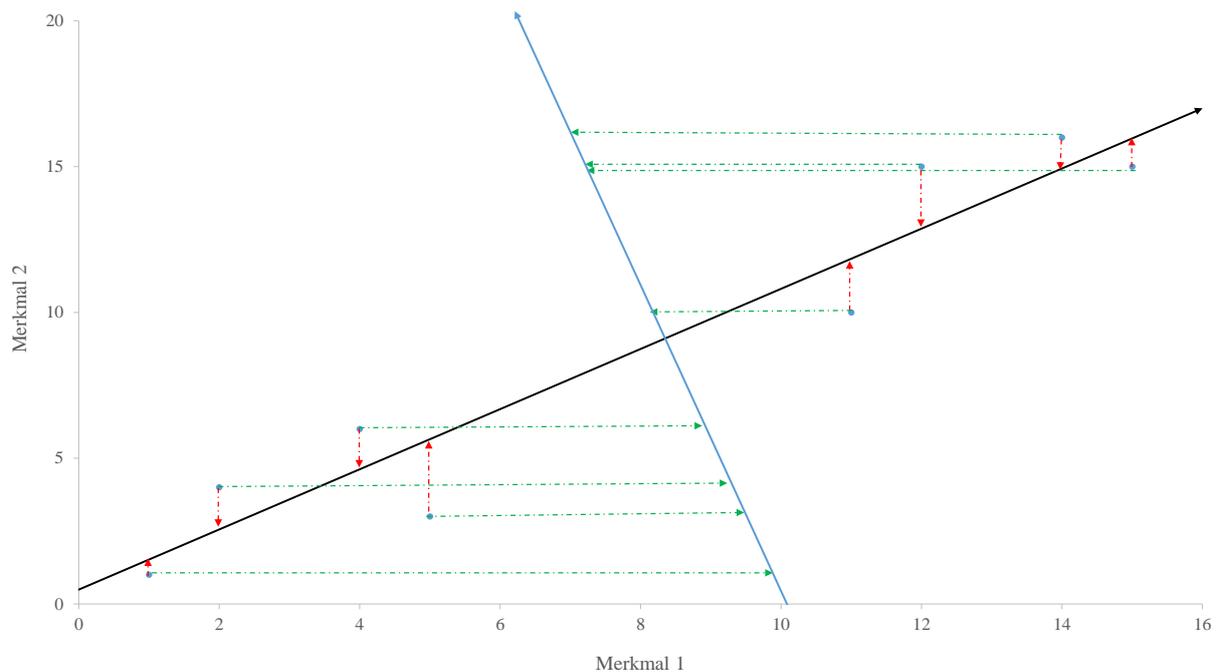


Abbildung 14: Bestimmung der zweiten Hauptkomponente. Der Schwarze Pfeil stellt PC 1 dar und der Blaue PC 2. Die grünen Pfeile zeigen die Projektion auf PC2.

Durch die Bildung der zweiten Hauptkomponente ist in Kombination mit PC1 ein neues Koordinatensystem entstanden. Die darin befindlichen Objekte werden aus diesem Koordinatensystem in den sog. Faktorenraum übertragen und bei Computerprogrammen zur MVA im sog. Scoreplot dargestellt. Die Koordinaten der Objekte im Faktorenraum werden auch als Scorewerte oder Scores bezeichnet. Anhand des Scoreplots lassen sich Gemeinsamkeiten, Unterschiede oder Verläufe (z.B. Konzentrationsänderungen) innerhalb der Objekte feststellen. [120]

Bei höherdimensionalen Fragestellungen, wie z.B. NIR-Spektren, werden die weiteren Hauptkomponenten nach dem gleichen Prinzip bestimmt. Das bedeutet, dass alle PC's orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Höhere Hauptkomponenten ( $PC > 5$ ) finden in aller Regel keine Berücksichtigung mehr, da sie lediglich irrelevante Informationen (Rauschen) beinhalten und nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtvarianz besitzen. [120,124]

Die meisten Computerprogramme zur MVA bestimmen die Richtungen der maximalen Varianzen über einen iterativen Weg, dem sog. NIPALS-Algorithmus (*Nonlinear Iterative Partial Least Square*) [120].

Neben den o.g. Scores spielen bei einer PCA die Faktorenwerte, auch Loadings genannt, eine wichtige Rolle. Sie zeigen wie die einzelnen Variablen die jeweiligen Hauptkomponenten

beeinflussen und wie diese miteinander korrelieren. Dabei gilt, je höher der Wert für eine Faktorenladung, desto größer ist der Einfluss auf die jeweilige Hauptkomponente. [120,124] Dadurch lassen sich u.a. chemisch-physikalische Einflüsse (z.B. Konzentrationsänderungen) auf die Spektren ermitteln, wodurch eine Interpretation der Daten unterstützt wird. [120,124] Im Folgenden werden nun die einzelnen Komponenten zur Berechnung einer PCA mithilfe von Datenmatrizen beschrieben. Abbildung 15 stellt die Matrizenschreibweise sowie die Berechnung einer Hauptkomponentenanalyse vereinfacht dar.

$$\begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{\text{X}} \\ \text{N} \end{array} = \begin{array}{c} \text{A} \\ \boxed{\text{T}} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{\text{P}^{\text{T}}} \\ \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{\text{E}} \\ \text{N} \end{array}$$

Abbildung 15: Schematische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse nach Kessler [120].

Die Datenmatrix  $X$  kann durch die Multiplikation der Scorematrix  $T$  mit der Loadingsmatrix  $P^T$  und anschließender Addition mit der Residuenmatrix  $E$  berechnet werden [120].

In den Zeilen der mittenzentrierten Datenmatrix  $X$  sind die Objekte  $N$  und in den Spalten die Variablen  $M$  (Messwerte) aufgeführt. Diese Matrix lässt sich in die Datenmatrix  $T$ ,  $P^T$  und  $E$  zerlegen. In der Scorematrix  $T$  befinden sich für jedes Objekt  $N$  die individuellen Faktorenwerte. Die Anzahl der Zeilen innerhalb dieser Matrix werden durch die Objekte  $N$  definiert und die der Spalten durch die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten  $A$ . Die Loadingsmatrix  $P^T$  beschreibt in der Zeile die Anzahl der berücksichtigten Hauptkomponenten  $A$  und in der Spalte die Anzahl der Variablen  $M$ , welche gleich der Spaltenzahl  $M$  der Datenmatrix  $X$  ist. Somit können maximal  $M$  Faktoren berechnet werden, wodurch die Residuenmatrix  $E$  nicht mehr vorhanden wäre. Da bei einer multivariaten Datenanalyse jedoch eine Datenreduktion erwünscht ist, werden weniger Hauptkomponenten berechnet und somit befinden sich in der Residuenmatrix  $E$  im Idealfall irrelevante Informationen (Rauschen), die für eine PCA nicht von Bedeutung sind und in der Praxis nicht berücksichtigt werden. Diese Matrix errechnet sich aus der Differenz der Datenmatrix  $X$  und dem Produkt  $TP^T$ . Sie besitzt die gleiche Anzahl an Zeilen  $N$  und Spalten  $M$  wie die Datenmatrix  $X$ . [120]

Anhand der Multiplikation der Scorematrix  $T$  mit der Loadingsmatrix  $P^T$  lässt sich die Datenmatrix  $X$  reproduzieren, wodurch die irrelevanten Informationen verringert werden [120].

### 2.6.3 Partial Least Square-Regression

Das meistverwendete und bekannteste multivariate Regressionsverfahren ist die *Partial Least Square-Regression*, kurz PLS-R genannt. In den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde dieses Verfahren für die Auswertung von ökonomischen Daten entwickelt [125]. Mittlerweile ist die PLS-R eine etablierte Methode zur Kalibrierung von chemischen oder physikalischen Größen mit NIR-Spektren [120]. Mithilfe dieses Verfahrens ist es möglich, einen linearen Zusammenhang zwischen mehreren Objekten und einer Eigenschaft, auch als Zielgröße bezeichnet, zu ermitteln [120]. Dabei wird ein Kalibriermodell erstellt, wodurch die Zielgröße unbekannter Objekte berechnet werden kann [120].

Bei der NIR-Spektroskopie ist dies der Zusammenhang zwischen gemessenen Spektren unterschiedlicher Proben (Objekte) mit der dazugehörigen Eigenschaft (Zielgröße), z.B. die Konzentration eines Analyten. So können unter anderem Konzentrationsänderungen zwischen den Proben mit Veränderungen in den spektralen Daten miteinander verknüpft werden. Daraus lassen sich Kalibriermodelle erzeugen, mit dessen Hilfe die Zielgröße unbekannter Proben anhand ihrer Spektren bestimmt werden kann. Der Fall in dem lediglich eine Zielgröße in einer PLS-R korreliert wird, ist in der gängigen Literatur als PLS1 beschrieben. Werden nun mehrere Zielgrößen, z.B. die Konzentrationen unterschiedlicher Analyten, zur Erstellung eines PLS-R-Modells herangezogen, so handelt es sich dabei um die sog. PLS2. [120]

Im folgenden Beispiel wird die Berechnung einer PLS2 anhand von Abbildung 16 schematisch dargestellt. An dieser Stelle wird auf eine mathematische Herleitung verzichtet und auf *Kessler* [120] verwiesen.

Um ein PLS2-Modell zu generieren, werden zunächst zwei Datenmatrizen (X und Y) gebildet. In der Datenmatrix X befinden sich, wie bei der PCA, die Objekte (N) mit ihren gemessenen Variablen (M). Datenmatrix Y beinhaltet in den Zeilen die Objekte (N) mit den jeweiligen Zielgrößen (K). Bei einer PLS1 hingegen wird die Datenmatrix X lediglich durch den Zielgrößenvektor  $y$  beschrieben, da bei diesem Sonderfall nur eine Zielgröße pro Objekt vorhanden ist. [120]

Prinzipiell wird bei einer PLS2 eine PCA der X-Daten und eine PCA der Y-Daten berechnet. Zwischen diesen Daten findet ein Informationsaustausch statt, bei dem die X-Daten oder die Y-Daten die jeweils andere Datenmatrix beeinflussen. Ausgehend von der Datenmatrix X erfolgt die Berechnung der ersten Hauptkomponente, indem mit dem Vektor der Y-Daten, der die größte Varianz besitzt, die W-Matrix gebildet wird. Anhand der W-Matrix wird im Anschluss die Scorematrix T berechnet. Mithilfe dieser von Y beeinflussten Matrix ergibt sich in Kombination mit den X-Daten die Loadings P. Wie in Abbildung 16 gezeigt, werden dann

die Informationen der T-Werte auf die U-Scorematrix übertragen und als Ausgangswerte für die Berechnung einer PCA bei den Y-Daten verwendet. Somit leitet der PLS-Algorithmus die errechneten Scorewerte von der X auf die Y-Seite. Dadurch entstehen die Hauptkomponenten für die X-Daten, welche durch die Y-Daten beeinflusst sind. Somit können die Zielgrößen, z.B. die Konzentration verschiedener Analyten, bei unbekanntem Probenspektrum mithilfe des berechneten PLS2-Modells bestimmt werden. [120,126]

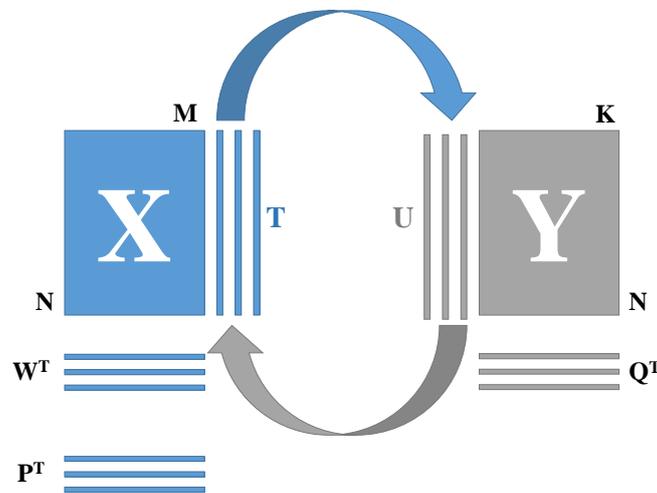


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Berechnung einer Partial Least Square Regression (PLS-R) nach Kessler [120].

Um die Güte solcher multivariater Statistikmodelle beurteilen zu können, werden Maßzahlen zur Überprüfung der Kalibrierungs- und Validierungsmodelle in Computerprogrammen, wie z.B. The Unscrambler X®, dargestellt. Folgende Parameter sollten bei der Beurteilung eines multivariaten Statistikmodells berücksichtigt werden.

- Slope: Es wird die Steigung für die gemessenen und vorhergesagten Werte bestimmt. Dieser Wert sollte nahe bei dem Wert Eins liegen [120].
- Offset: Dieser beschreibt in der entstandenen Geradengleichung der PLS den y-Achsenabschnitt. Die Messwerte werden mit der Steigung multipliziert und von den aus dem Modell vorhergesagten Werten subtrahiert. Die daraus resultierenden Einzeldifferenzen werden als Summe zusammengefasst und durch die Anzahl der Proben dividiert. [120]
- Correlation: Hierbei handelt es sich um den Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen und vorhergesagten Werten. Eine hohe Korrelation sollte gegeben sein und nahe dem Wert Eins liegen. [120]

- $R^2$ : Es handelt es sich um das Bestimmtheitsmaß und ist das Verhältnis aus erklärter Streuung zur Gesamtstreuung. Es beschreibt den Anteil der durch die unabhängige Variable  $x$  erklärten Varianz an der Gesamtvarianz der abhängigen Variable  $y$ . [120]
- **RMSEC: Root Mean Square Error of Calibration** ist der experimentell ermittelte Fehler, welcher durch die Wurzel aus der Summe aller Restvarianzen dividiert durch die Anzahl der Messwerte beschrieben wird. Dieser Wert stellt die mittlere Abweichung der Messwerte von der Regressionsgeraden dar. [120]
- **Residuum**: Die Abweichung eines Messwertes von der Regressionsgeraden. Diese wird über die Bildung der Differenz berechnet. [120]
- **Bias**: Erwartungstreue. Entspricht dem Mittelwert der Residuen und beschreibt eventuell vorhandene systematische Fehler. Bei einem guten Fitting der erhaltenen Funktion sollte dieser Wert nahe Null sein. [120]
- **SEC: Der Standard Error of Calibration** ist ähnlich dem RMSEC. Hierbei handelt es sich um die Standardabweichung der Residuen. Jedoch wird von jedem Residuum der Bias subtrahiert und durch  $n-1$  geteilt. [120]

## 2.7 Arten des Foulings

Fouling ist eine technische Bezeichnung für die Bildung von Ablagerungen auf technisch genutzten Oberflächen, vorwiegend in flüssigen Medien. Es verringert die Leistung, den Gebrauchswert sowie die Lebensdauer von Maschinen, Anlagen, Leitungen oder Analysengeräten. [127] Diese Depositionen können zu erheblichen wirtschaftlichen Problemen führen [128]. Laut Müller-Steinhagen entsteht den Unternehmen in industriell fortschrittlichen Ländern durch Fouling ein wirtschaftlicher Schaden von etwa 0,25 % des Bruttoinlandsprodukts (BIP) [129]. Bezogen auf das BIP der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 2014 entspräche dies einem Schaden von rund 7,3 Milliarden Euro [130]. In vielen Industriebereichen treten Foulingprobleme hauptsächlich an Wärmetauschern oder Membranen auf [129,131-136]. Aber auch in der chemischen Industrie ist Fouling u.a. in Kristallisations-, Polymerisations- und Veresterungsreaktionen zu finden [136-139].

In der Literatur wird zwischen sechs Arten des Foulings unterschieden. Diese verschiedenen Ablagerungsarten können einzeln, jedoch auch zeitgleich auftreten [133].

- *Mineralisches Fouling*: Hierbei fallen gelöste Substanzen (meist Metallionen) durch lokal hohe Konzentrationen an Oberflächen aus, indem die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Diese Art wird auch als Scaling bezeichnet. [133]
- *Partikuläres Fouling*: Fein verteilte Partikel setzen sich auf Oberflächen ab. Diese Art ist u.a. bei Sedimentationsprozessen zu beobachten. [133]
- *Reaktionsfouling*: Die Ablagerungen werden durch chemische Reaktionen während eines Prozesses gebildet. Diese Foulingart tritt häufig bei Kristallisations- oder Polymerisationsreaktionen auf. [133,137,140]
- *Korrosionsfouling*: Die Oberfläche reagiert mit dem flüssigen Medium, wobei Korrosionsprodukte entstehen. [133]
- *Biologisches Fouling oder Biofouling*: Es findet eine Ablagerung und ein Wachstum von Mikroorganismen auf Oberflächen statt. Das Biofouling tritt vorwiegend in der Wassertechnologie bei Filtrationstechniken mit Membranen oder im Schiffsbetrieb durch Ablagerung von Meereskleintieren auf. [134,141-144]
- *Gefrierfouling*: Entsteht bei gekühlten Oberflächen, wodurch die flüssige Phase oder die darin gelösten Bestandteile ausfrieren. [133]

In der chemischen Industrie treten häufig das Reaktions- oder das partikuläre Fouling auf, welches eine eingesetzte NIR-Sonde verschmutzen würde [118]. Dies führt zu einer ungenauen Prozesskontrolle einer chemischen Reaktion. Die Aufnahme von reproduzierbaren Spektren ist beeinträchtigt und hat zur Folge, dass bestehende multivariate Statistikmodelle falsche Ergebnisse liefern. Bei einer Integration des Modells in einem Prozessleitsystem resultiert daraus eine inkorrekte Prozessführung. Es entstehen möglicherweise verkürzte oder verlängerte Produktionszeiten. Eine verkürzte Produktionszeit führt dazu, dass die gewünschte Produktspezifität noch nicht erreicht ist. Die variablen Produktionskosten steigen, da die Reaktion fortgesetzt werden muss. Durch eine Ausdehnung der Produktionszeit können sich unerwünschte Nebenprodukte bilden, die erst durch eine Aufreinigung des Produktes entfernt werden können. Es ergibt sich ein erhöhter Zeitaufwand, wodurch die Verfügbarkeit des Reaktors sinkt und infolgedessen die Produktionskosten steigen.

Um Ablagerungen auf NIR-Sonden zu entfernen, werden häufig Wechselarmaturen eingesetzt, in denen die Sonde aus dem Prozess automatisch entfernt und gereinigt wird [10]. Diese Prozedur ist je nach chemischer Reaktion sehr kosten- und zeitintensiv. Die Reinigungsdauer sowie die Reinigungsintervalle sind abhängig vom Grad und der Häufigkeit der Verschmutzung. Der Nachteil solcher Reinigungssysteme ist die eingeschränkte Verfügbarkeit der NIR-Sonde. Dadurch, dass ein Reinigungsintervall während des Prozesses durchgeführt wird, ist z.B. eine eindeutige Bestimmung des Reaktionsendes nicht möglich. Aus diesen nicht planbaren Schritten resultiert ein zusätzlicher Aufwand. Im Umkehrschluss ergeben sich längere Produktionszeiten, in der sich z.B. auch das gewünschte Produkt zersetzen oder sich unerwünschte Nebenkomponenten bilden können. Die Konsequenz daraus sind auch in diesem Fall erhöhte Produktionskosten, da die Verfügbarkeit des Reaktors beeinträchtigt ist und trotzdem weiterhin Energie zugeführt wird. Außerdem müssen die eventuell entstandenen Nebenkomponenten entfernt werden.

### 3. Zielsetzung

In der NIR-Spektroskopie wird aufgrund der hohen Dichte an Daten sowie der Überlagerung von Informationen eine quantitative Auswertung meist über multivariate Regressionsverfahren realisiert. Für diese Art der Auswertung sind konstante Spektren ohne Störeinflüsse von großer Bedeutung. Fouling könnte bei spektralen Informationen Varianzen in den Daten verursachen, so dass evtl. durch die Anwendung multivariater Statistikmodelle eine scheinbare Korrelation mit der Konzentration eines Analyten ermittelt wird. Dies führt im Umkehrschluss dazu, dass eine Fehlinterpretation der erzeugten Spektren stattfindet und das multivariate Kalibriermodell falsche Ergebnisse liefert.

Außerdem kann das Fouling die Verfügbarkeit von NIR-Sonden massiv beeinträchtigen. Der heutige Stand der Technik sieht zurzeit die Reinigung solcher Messsysteme mithilfe von Wechselarmaturen vor [10]. Durch die Reinigungsprozedur kann der Endpunkt einer Reaktion nicht genau indiziert werden, so dass sich Produktionszeiten verlängern können.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Konzept für eine NIR-Sonde zu entwickeln, das dem Anwender ermöglicht, die Reinigungsintervalle während eines Prozesses hinauszuzögern sowie das Fouling in den NIR-Spektren über eine mathematische Operation zu kompensieren und damit für multivariate Datenmodelle robuster zu gestalten. Die Grundlagen für die Berechnungen sollen zunächst in Vorversuchen verifiziert werden.

Auf Basis dieses Vorwissens soll die Entwicklung und Realisierung einer NIR-Sonde in Kooperation mit der Dr. Bastian GmbH Feinwerktechnik Wuppertal (FWT) erfolgen, mit dem Ziel, die Aufnahme von Spektren für die Rechenoperationen zur Foulingkompensation zu ermöglichen.

Die konzeptionierte Sonde soll zunächst auf deren Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit überprüft werden.

Im Anschluss daran erfolgt die Erprobung der NIR-Sonde in einem Industrieprozess im Technikumsmaßstab. Dabei soll im Rahmen dieser Arbeit die Verkleinerung eines Industrieprozesses auf Laborbedingungen sowie die nötige Referenzanalytik realisiert werden. Während der Versuche im Laborreaktor soll der Einfluss des Foulings auf NIR-Spektren und deren Einfluss auf multivariate Regressionsmodelle untersucht werden. Zudem soll auch das Konzept zur Kompensation des Foulings angewendet und die daraus erhaltenen Ergebnisse in multivariaten Regressionsmodellen getestet werden. Es folgt ein Vergleich der Kalibrierungsperformance zwischen den Modellen, der mit Fouling belasteten Spektren und den Modellen mit Spektren, bei denen die Ablagerungen kompensiert werden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Konzept der fouling-kompensierenden NIR-Sonde

#### 4.1.1 Grundkonzept zur fouling-kompensierenden NIR-Sonde

Wie bereits in der Zielsetzung dieser Arbeit erwähnt, sind für multivariate Regressionsverfahren konstante NIR-Spektren ohne Störeinflüsse enorm wichtig. Fouling auf NIR-Sonden beeinträchtigt die Aufnahme von reproduzierbaren Spektren und kann bei Vorhersagen unbekannter Probenspektren Fehlinterpretationen verursachen. Damit diese Problematik umgangen werden kann, ergeben sich zwei denkbare Ansätze, um die multivariaten Datenmodelle gegenüber Fouling robuster zu gestalten. Die erste Möglichkeit wäre eine Kalibrierung des Foulings in das bestehende multivariate Datenmodell. Dabei müssen reproduzierbare Spektren in allen Stadien der Verschmutzung erfasst werden. Dies führt allerdings zu einem immensen Arbeitsaufwand. Nur bei Berücksichtigung aller Stadien des Foulings können Fehlinterpretationen durch das Datenmodell vermieden werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Kompensation des Foulings über eine mathematische Operation, wobei der spektrale Anteil des Foulings aus den Spektren herausgerechnet wird. Durch diesen Vorgang ergeben sich konstante Spektren, welche keine Störeffekte aufweisen und für multivariate Datenmodelle robuster sind. Mithilfe dieser mathematischen Operation kann auch ein Statussignal über das Fouling generiert werden. Falls dieses Statussignal einen gewissen Wert überschreitet, würde eine automatische Prozedur eingeleitet, die die stark beeinflussten Spektren durch das Fouling nicht weiter im Datenmodell berücksichtigt. Außerdem könnte über dieses Statussignal ein Reinigungsintervall gestartet werden, um die NIR-Sonde zu reinigen. Es kann hierbei jedoch auch zu den unter Kapitel 2.7 aufgeführten Problemen durch eine automatische Reinigung kommen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung einer NIR-Sonde zur mathematischen Kompensation des Foulings, um während des laufenden Prozesses Reinigungsintervalle umgehen bzw. hinauszögern zu können.

Das Grundkonzept der entwickelten Sonde basiert auf einer Transmissionssonde. Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung einer foulingfreien Transmissionssonde mit einer optischen Pfadlänge ( $d$ ) durch die Probe.

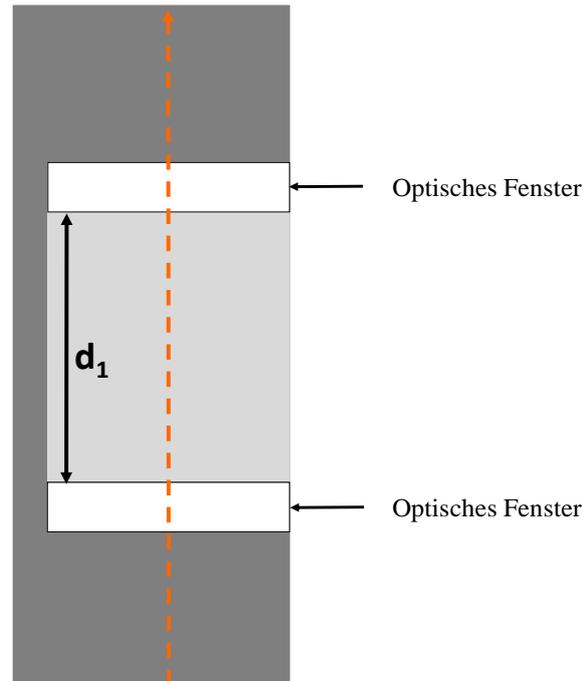


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer NIR-Transmissionssonde ohne Ablagerungen. Orangefarbener Pfeil zeigt den Weg des Lichtes.  $d_1$  = Weglänge der Strahlung bei ablagerungsfreier Sonde

Ein mithilfe einer Sonde aufgenommenes NIR-Spektrum besteht im Normalfall, wie in Formel 5 dargestellt, aus den gemessenen Extinktionen bei definierten Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ). Die Extinktionen sind, wie in Kapitel 2.4.2 bereits erwähnt, abhängig von der Konzentration ( $c$ ), dem molaren Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) sowie der Schichtdicke ( $d$ ).

$$\begin{aligned}
 E_{\tilde{\nu}_1} &= \epsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d \\
 E_{\tilde{\nu}_2} &= \epsilon_{\tilde{\nu}_2} * c * d \\
 E_{\tilde{\nu}_3} &= \epsilon_{\tilde{\nu}_3} * c * d \\
 &\vdots \\
 E_{\tilde{\nu}_n} &= \epsilon_{\tilde{\nu}_n} * c * d
 \end{aligned}$$

Formel 5: Berechnung der Extinktionen anhand des Lambert-Beersches Gesetzes bei verschiedenen Wellenzahlen.

Kommt es nun bei Inline-Messungen zu Ablagerungen auf der NIR-Sonde, so sind diese u.a. auch auf den beiden vorhandenen Saphirfenstern lokalisiert (siehe Abbildung 18).

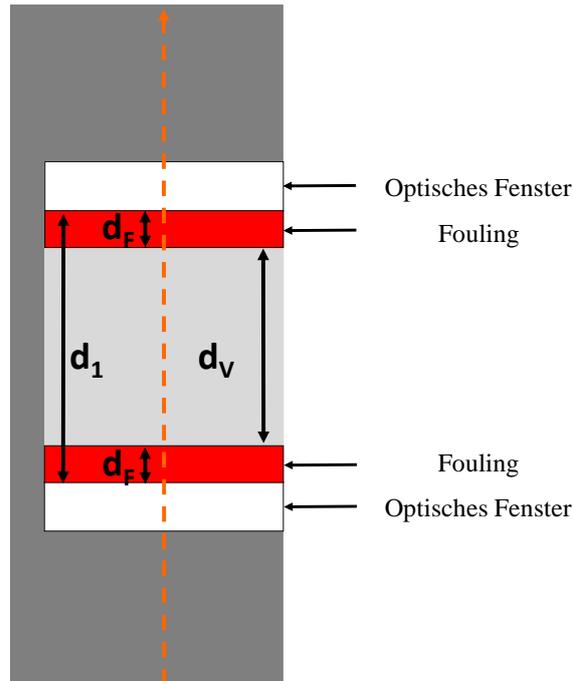


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer verschmutzten NIR-Transmissionssonde. Orangefarbener Pfeil zeigt den Weg des Lichtes. Die roten Balken zeigen das Fouling auf beiden optischen Fenstern.  $d_1$  = Optische Weglänge bei fouling-freier Sonde;  $d_V$  = Optische Weglänge bei verschmutzter Sonde;  $d_F$  = Schichtdicke des Foulings

Die Ablagerungen besitzen bei einer gemessenen Wellenzahl eine eigene Extinktion, die wiederum die Extinktion der Probe und das daraus resultierende NIR-Spektrum beeinflusst. Aufgrund der Ablagerungen auf beiden optischen Fenstern muss der additive Fouling-Term bei Transmissionssonden zweimal berücksichtigt werden (vgl. Formel 6)

$$E_{\tilde{\nu}_n} = \varepsilon_{\tilde{\nu}_n} * c * d + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_n} * c * d_F)$$

Formel 6: Lambert-Beersches Gesetz unter Berücksichtigung des Fouling-Faktors.

Um das Fouling zu kompensieren, wird die entwickelte NIR-Sonde einen Messkanal mit einer definierten Weglänge ( $S_1$ ), aber auch einen weiteren Messkanal mit der doppelten Weglänge ( $S_2$ ), enthalten. Im Prinzip werden zwei Sonden mit unterschiedlichen Weglängen ( $d$ ) in einem Prototyp integriert. Beide Messkanäle liegen dabei räumlich nebeneinander, um gleiche Strömungsverhältnisse und damit eine gleiche Belagbildung zu garantieren. Bei der Messung werden dann jeweils zwei Spektren mit unterschiedlichen Extinktionen bei differierenden optischen Pfadlängen aufgenommen. Im Anschluss findet durch eine Subtraktion der Spektren eine Elimination der Foulinginformation statt.

Mindel beschreibt in seinem Artikel „Process stream interfacing of in-line NIR analyzers“, dass es Vorschläge gibt, zwei Sonden mit unterschiedlichen Weglängen an dem selben Ort in einem

Prozess zu implementieren und über das Differenzsignal das Fouling zu kompensieren. Diese Idee wurde aufgrund von ungleichen Belagbildungen auf den jeweiligen Sonden verworfen. [118]

Das ungleiche Ablagerungsverhalten ist dadurch zu erklären, dass die Sonden zwar am selben Ort integriert waren, dadurch aber nicht gewährleistet werden kann, dass die gleichen Strömungsverhältnisse vorherrschen. Dieser Effekt kann durch die unterschiedlichen Geometrien der eingesetzten Sonden noch einmal verstärkt werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Sonde kombiniert zwei Sonden in einem Prototyp und sorgt durch die räumliche Nähe der beiden Messkanäle für gleiche Strömungsverhältnisse und Ablagerungen.

Bei der Aufnahme der NIR-Spektren muss beachtet werden, dass diese sich im linearen Bereich des Detektors befinden, weil die multivariaten Regressionsmodelle mit linearen Algorithmen arbeiten. Sonst kann dies zu etwaigen Fehlinterpretationen und unsicheren Ergebnissen führen. Die optische Pfadlänge der neu entwickelten Sonde muss deshalb so gewählt werden, dass auch über einen großen Konzentrationsbereich Spektren mit einem linearen Zusammenhang aufgenommen werden können.

Im Folgenden wird die Herleitung der mathematischen Operation beschrieben, um das Fouling in der Sonde zu kompensieren.

Der Prototyp der fouling-kompensierenden NIR-Sonde soll mit zwei Messkanälen unterschiedlicher Weglängen ausgestattet sein, um durch eine Subtraktion der beiden entstandenen Spektren der einzelnen Kanäle das Fouling aufzuheben.

Für den Messkanal (S1) mit einer definierten Weglänge ( $d_{S1}$ ) des Lichtes bei einer bestimmten Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_1$ ) ergibt sich folgende Gleichung.

$$E_{\tilde{\nu}_1 S1} = \varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S1} + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_1 F} * c * d_{F1})$$

*Formel 7: Lambert-Beersches Gesetz für Messkanal 1 bei einer definierten Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_1$ ) unter Berücksichtigung des Foulings.*

Für Messkanal (S2) mit der doppelten Weglänge von S1 ( $d_{S2}$ ) bei derselben Wellenzahl ergibt sich damit folgende Gleichung:

$$E_{\tilde{\nu}_1 S2} = \varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S2} + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_1 F} * c * d_{F2})$$

*Formel 8: Lambert-Beersches Gesetz für Messkanal 2 bei einer definierten Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_1$ ) unter Berücksichtigung des Foulings.*

Aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Messkanäle und den daraus resultierenden gleichen Strömungsverhältnissen ergibt sich für die Schichtdicken des Foulings ein gemeinsamer Faktor:

$$d_{F1} = d_{F2} = d_F$$

*Formel 9: Faktor für die Schichtdicken des Foulings.*

Durch die Subtraktion der fouling-belasteten Extinktionen ( $E_{\tilde{\nu}_{S2}} - E_{\tilde{\nu}_{S1}}$ ) werden die Informationen der Ablagerungen kompensiert. Es ergibt sich somit eine Extinktion ohne Fouling, da sich die beiden Fouling-Terme gegenseitig aufheben (siehe Formel 10).

$$\Delta E = E_{\tilde{\nu}_{S2}} - E_{\tilde{\nu}_{S1}}$$

$$\Delta E = [\varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S2} + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_{1F}} * c * d_F)] - [\varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S1} + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_{1F}} * c * d_F)]$$

$$\Delta E = (\varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S2}) - (\varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * c * d_{S1}) + 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_{1F}} * c * d_F) - 2 * (\varepsilon_{\tilde{\nu}_{1F}} * c * d_F)$$

*Formel 10: Subtraktion der Extinktionen, um die Information des Foulings aus dem Spektrum zu entfernen.*

Aufgrund der kurzen Messzeiten mit einem NIR-Spektrometer gibt es keine bzw. nur eine marginale Konzentrationsänderung, die jedoch vernachlässigt werden kann. Dadurch können die in Formel 10 aufgeführten Konzentrationen ( $c$ ) sowie der konstante molare Extinktionskoeffizient ( $\varepsilon$ ) zusammengefasst und ausgeklammert werden. Dementsprechend ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta E = c * \varepsilon_{\tilde{\nu}_1} * (d_{S2} - d_{S1})$$

*Formel 11: Zusammengefasste Formel zur Berechnung von  $\Delta E$ .*

Ein Spektrum ( $S$ ) besteht bei definierten Wellenzahlen aus Einzelextinktionen. Das Fouling ( $F$ ) kann dann kompensiert werden, wenn die Spektren der beiden Messkanäle ( $S_1$  und  $S_2$ ) voneinander subtrahiert werden. Somit gilt:

$$\Delta S = (S_2 + 2 * F) - (S_1 + 2 * F)$$

*Formel 12: Berechnung des Differenzspektrums.*

Daraus folgt:

$$S_2 \triangleq 2 * S_1$$

$$\Delta S \triangleq S_1$$

*Formel 13: Spektrenvergleich*

Aus Formel 12 und 13 ist zu folgern, dass das Differenzspektrum dem Spektrum des Messkanals 1 entspricht, wenn das Verhältnis der optischen Pfadlänge zwischen  $S_1$  und  $S_2$  1:2 ist. Dies hat den Vorteil, dass sich dadurch auch das Spektrum des Foulings über die Subtraktion von  $S_1$  und  $\Delta S$  berechnen lässt, welches wiederum als Statussignal für den Verschmutzungsgrad einer NIR-Sonde eingesetzt werden kann.

Die mathematische Rechenoperation gilt jedoch nur für:

$$d_{S1V} \gg d_F$$

und

$$d_{S2V} = d_{S2} - 2 * d_F$$

Für  $d_F \ll d_{S2V}$  gilt:

$$d_{S2V} \triangleq d_{S2}$$

*Formel 14: Definition der Schichtdicken.*

Durch die Bedingungen der Formeln 13 und 14 gilt Formel 12 nur bis zu einem gewissen Verschmutzungsgrad. Dabei sollte die optische Pfadlänge des Messkanals 1 der verschmutzten Sonde ( $d_{S1V}$ ) viel größer sein als die Schichtdicke des Foulings ( $d_F$ ). Außerdem sollte die optische Weglänge des Messkanals 2 im gereinigten ( $d_{S2}$ ) und belegten Zustand annähernd gleich groß sein. Durch diese Annahmen sollte noch ein Verhältnis der optischen Pfadlängen von 1:2 zwischen  $S_1$  und  $S_2$  bestehen. Bei Überschreitung dieses Verhältnisses gelten die Annahmen nicht mehr, da durch eine Subtraktion die Intensitäten von  $\Delta S$  kleiner werden als  $S_1$ . Konzept und Design der fouling-kompensierenden NIR-Sonde sollen sogar die geringsten Einflüsse der Ablagerungen kompensieren, denn bereits marginale Störungen beeinflussen bestehende multivariate Regressionsmodelle, wodurch Fehlinterpretationen und falsche Ergebnisse entstehen können. Ziel ist es, eben diese durch die Entwicklung der fouling-kompensierenden NIR-Sonde vorzubeugen.

#### 4.1.2 Vorversuche zum Prototyp

Im nun Folgenden wird das in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Konzept anhand von Vorversuchen im Labor überprüft.

Die entwickelte Sonde soll aus zwei Messkanälen mit unterschiedlichen optischen Pfadlängen bestehen. Ein Messkanal besitzt die doppelte Weglänge des anderen Messkanals. Im Anschluss an die Aufnahme der Spektren aus beiden Kanälen, soll eine Subtraktion durchgeführt werden, um das Fouling zu kompensieren.

Die hier dargestellten Vorversuche sollen die Anwendbarkeit von Formel 12 unter Berücksichtigung von  $S_2 \cong 2 * S_1$  und  $\Delta S \cong S_1$  überprüfen. Dabei wurden unterschiedliche Spektren bei verschiedenen Schichtdicken vermessen und miteinander subtrahiert. Es folgte eine Untersuchung bei unterschiedlichen Schichtdicken und konstanter Konzentration einer Lösung, um den linearen Bereich des Detektors zu überprüfen. Dies diente zur Ermittlung der optimalen Pfadlänge des Prototyps mit dem Ziel, diese beim Design zu berücksichtigen. Zum Schluss wurden PLS-Modelle der Spektren ohne Fouling und der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) entwickelt und deren Leistungsparameter (vgl. Kapitel 2.6.3) gegenübergestellt. Die Geräteparameter sind dem Kapitel 7.1 Material und Methoden zu entnehmen.

##### 4.1.2.1 Verifizierung der Subtraktion von Spektren

Um die in 4.1.1 dargestellte Berechnung zur Kompensation des Foulings zu überprüfen, wurde zunächst eine Isopropylmyristatlösung (IPM) in Quarzglaszuvetten mit Schichtdicken von 10 und 20 mm vermessen. Es ergaben sich folgende Spektren.

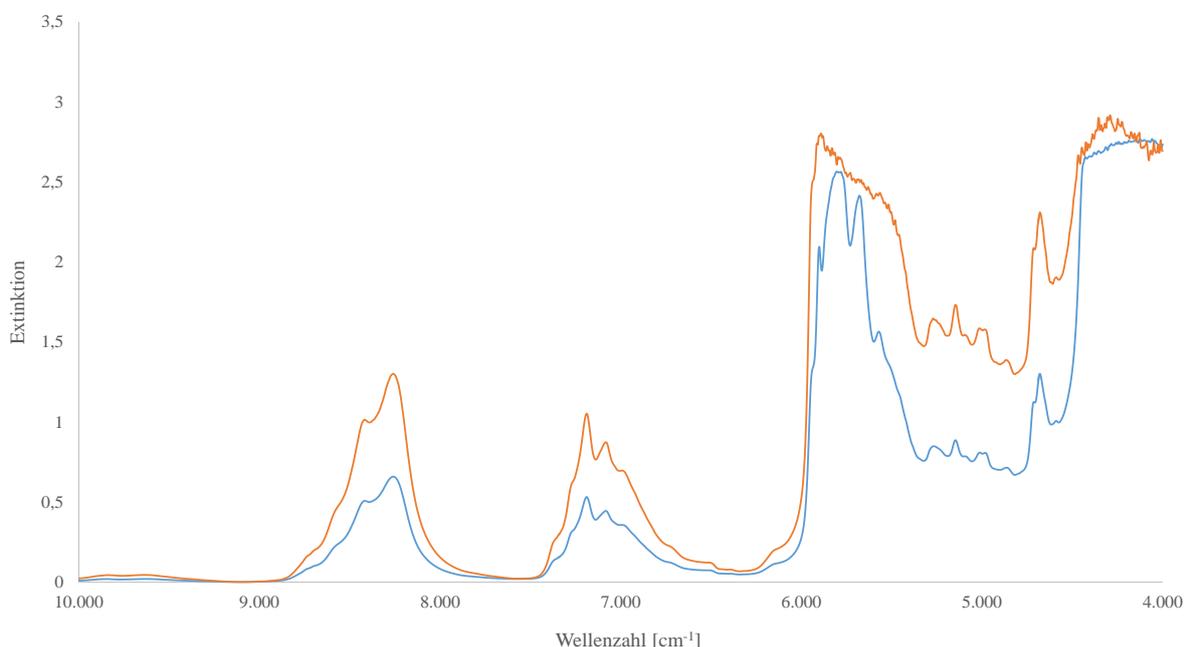


Abbildung 19: IPM-Spektren bei unterschiedlichen Schichtdicken. Blau:  $d = 10$  mm; Orange:  $d = 20$  mm

Diese Spektren wurden im Anschluss mithilfe der Formel 12 voneinander subtrahiert (vgl. Abbildung 20).

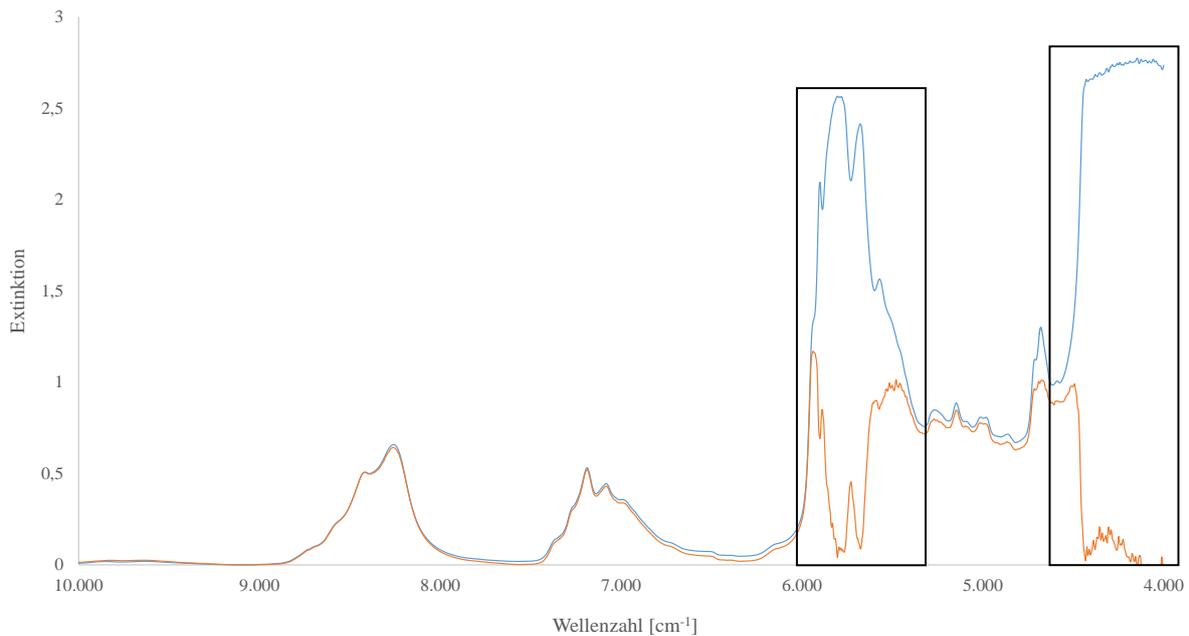


Abbildung 20: Vergleich eines IPM-Spektrums bei 10mm Schichtdicke (blau) mit einem Differenzspektrum (orange).

Es ist zu erkennen, dass die Berechnung des Differenzspektrums nach Formel 12 offensichtlich nur für einen bestimmten Schichtdickenbereich gültig ist, da die Spektren teilweise keinen kongruenten Verlauf zeigen (siehe Abbildung 20, schwarzmarkierte Bereiche). Dies sollte nach Formel 13 ( $\Delta S = S_1$ ) jedoch zutreffend sein. Somit liegt in diesem Fall keine lineare Beziehung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz vor. Das lineare Verhalten der Spektren ist, wie bereits erwähnt, wichtig für die multivariate Datenauswertung, da hierbei, wie in Kapitel 2.6. beschrieben, lineare Algorithmen verwendet werden. Nicht-lineares Verhalten könnte zu Fehlinterpretationen führen. Aufgrund der konstanten Konzentration wurden unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes die optischen Pfadlängen verringert (1 und 2 mm). Die Bildung eines Differenzspektrums, ergab folgendes Resultat, welches in Abbildung 21 dargestellt ist.

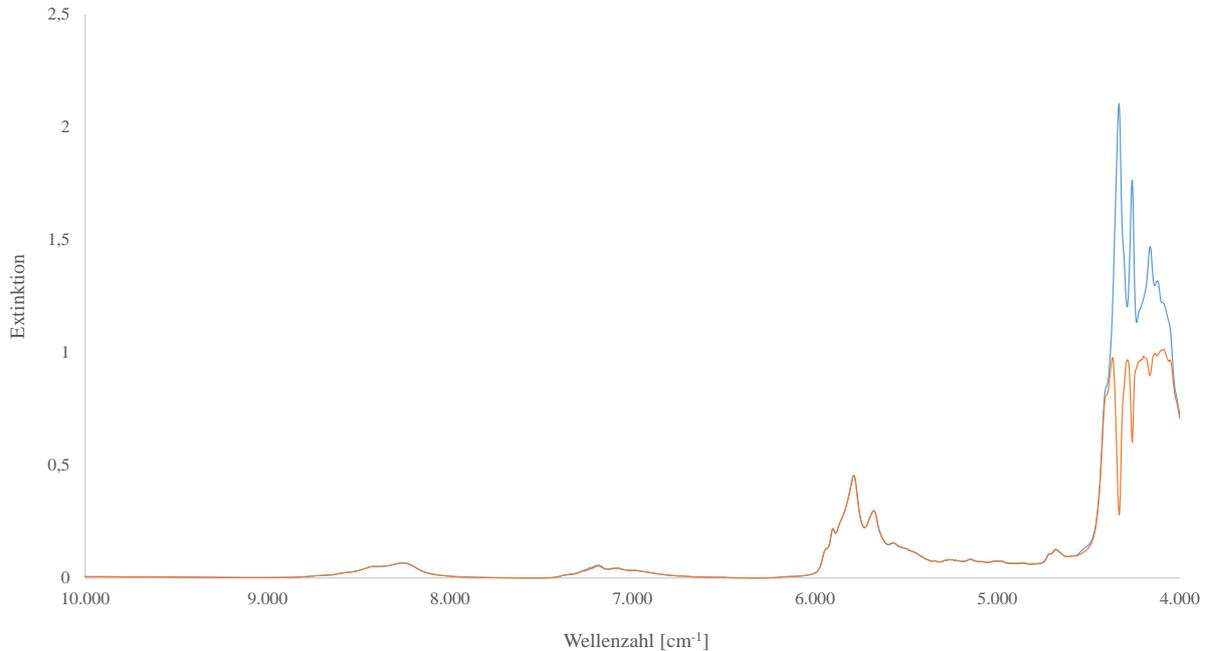


Abbildung 21: Vergleich eines IPM-Spektrums bei 1mm Schichtdicke (blau) mit einem Differenzspektrum (orange).

Die erzeugten Spektren weisen nach, dass ein kongruenter Verlauf vorliegt. Dieser ist jedoch nicht für den Spektralbereich zwischen 4.500 und 4.000 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, weil schon bei geringen Schichtdicken der Großteil der NIR-Strahlung absorbiert wird. In diesem Teil des Spektrums ist die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nicht mehr gegeben und wird aus diesem Grund für die weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Anhand dieser Feststellungen gilt es nun zu prüfen, wie hoch die maximale optische Pfadlänge der Sonde sein darf, damit der lineare Bereich des Detektors nicht überschritten wird und somit die Spektrensubtraktion möglich ist.

#### 4.1.2.2 Bestimmung der maximalen optischen Pfadlänge

Zur Bestimmung der maximalen optischen Pfadlänge der fouling-kompensierenden NIR-Sonde wurden Küvetten aus Quarzglas mit unterschiedlichen Schichtdicken ( $d$ ) verwendet. Dazu wurden diese mit einer Lösung aus 50 % vol Isopropylmyristat (IPM) und 50 % vol Isopropanol (IPA) befüllt. Beide Chemikalien eignen sich zur Bestimmung, da es sich hierbei um ein gängiges Produkt (IPM) und Edukt (IPA) aus großtechnischen Verfahren handelt und in dieser Arbeit auch andere industriell genutzte Prozesse untersucht wurden.

Folgende Schichtdicken wurden verwendet:

Tabelle 4: Ausgewählte Schichtdicken zur Bestimmung der optischen Pfadlänge.

### Schichtdicke der Quarzglasküvetten [mm]

1

2

5

10

20

40

50

Die aus den Messungen resultierenden Spektren sind in Abbildung 22 dargestellt.

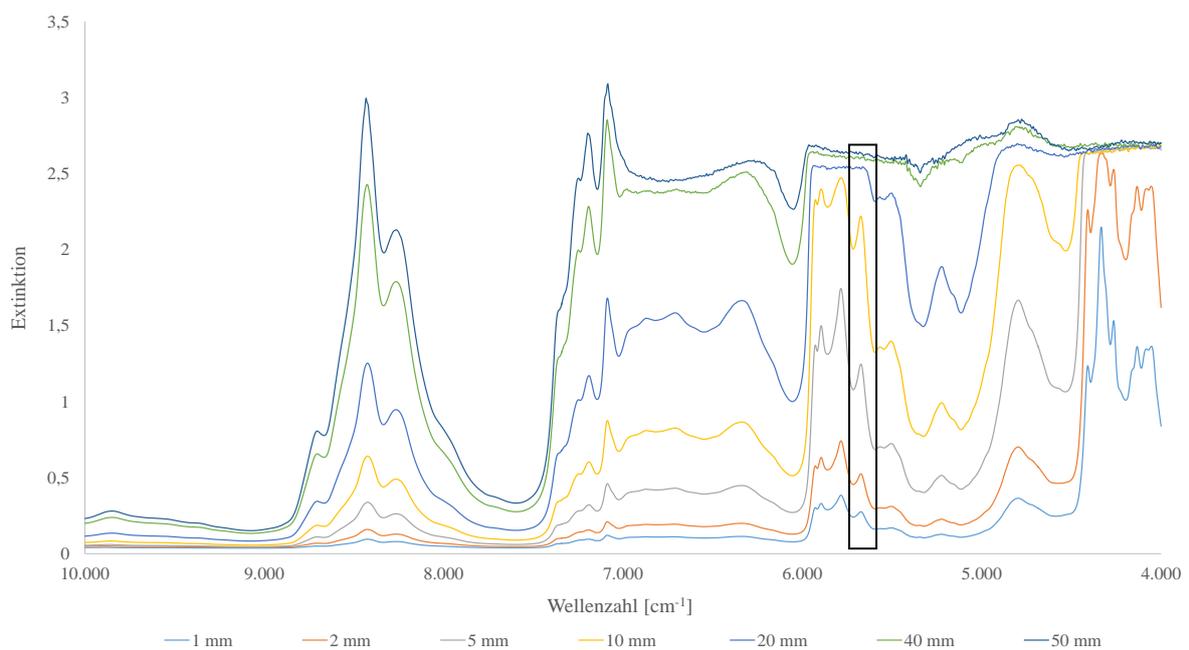


Abbildung 22: Aufgenommene NIR-Spektren einer Lösung von 50 % vol IPM und 50 % vol IPA bei verschiedenen Schichtdicken.

Die Spektren zeigen, dass der Detektor des Spektrometers den Bereich zwischen  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  bis ungefähr  $7.000 \text{ cm}^{-1}$  auch bei hohen Schichtdicken noch auflösen kann. Bei dem darunterliegenden Wellenzahlbereich ( $< 7.000 \text{ cm}^{-1}$ ) hingegen hat das Detektorsignal bei höheren Schichtdicken ( $\geq 20 \text{ mm}$ ) bereits teilweise das Maximum erreicht und das Spektrum

kann im Vergleich zu kleineren Weglängen (z.B. 1 mm) nicht mehr vollständig dargestellt werden. Dieses Verhalten ist auf den hohen Extinktionskoeffizienten in diesem Spektralbereich zurückzuführen.

Um daraus nun die maximale optische Pfadlänge für die fouling-kompensierende NIR-Sonde zu bestimmen, wurde eine Wellenzahl ausgewählt, die bei hohen Schichtdicken der Küvetten ebenso ein maximales Detektorsignal hervorgerufen hat. Dabei fiel die Wahl auf die Wellenzahl bei  $5784\text{ cm}^{-1}$  (Durch schwarzes Rechteck in Abbildung 22 markiert). Im Anschluss fand eine Auftragung der Schichtdicke gegen die gemessene Extinktion bei der definierten Wellenzahl von  $5784\text{ cm}^{-1}$  statt. Die kleinen optischen Pfadlängen ( $\leq 5\text{ mm}$ ) und die größeren Schichtdicken ( $\geq 10\text{ mm}$ ) bildeten jeweils eine Regressionsgerade.

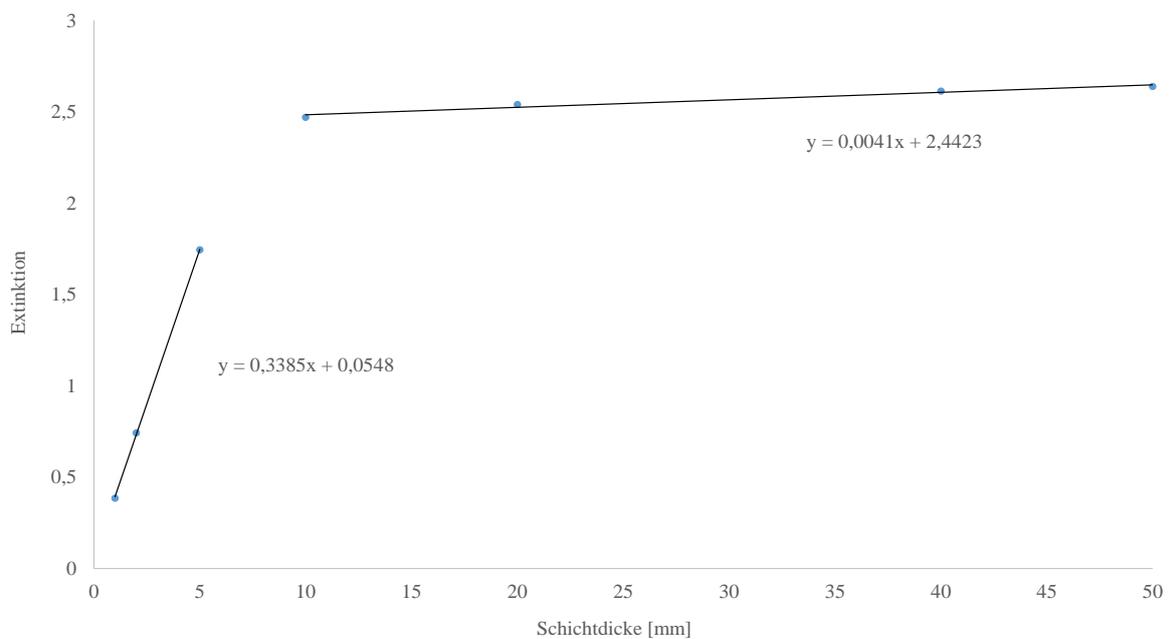


Abbildung 23: Auftragung der Küvetten-Schichtdicke gegen die Extinktion bei  $5784\text{ cm}^{-1}$ .

Die aus der Auftragung resultierenden Regressionsgleichungen wurden gleichgesetzt und nach  $x$  aufgelöst, um daraus die maximale optische Pfadlänge zu errechnen (vgl. Formel 15).

$$0,3385x + 0,0548 = 0,0041x + 2,4423$$

$$0,3344x + 0,0548 = 2,4423$$

$$0,3344x = 2,3875$$

$$x = 7,1\text{ [mm]}$$

Formel 15: Beispielrechnung der maximalen optischen Pfadlänge für die fouling-kompensierende NIR-Sonde.

Aus diesem Vorversuch geht hervor, dass die optische Pfadlänge der fouling-kompensierenden NIR-Sonde maximal sieben Millimeter betragen darf. Dies muss beim Design der Sonde beachtet werden. Unter Berücksichtigung der errechneten optischen Pfadlänge sowie Abbildung 22, kann der Wellenzahlbereich zwischen  $4.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ , wie bereits in Kapitel 4.1.2.1 erwähnt, für weitere Untersuchungen unberücksichtigt bleiben. Bereits geringe Schichtdicken zwischen zwei und fünf Millimetern verursachen ein maximales Detektorsignal. Dieser Spektralbereich kann bei der ermittelten optischen Pfadlänge von sieben Millimetern nicht ausreichend dargestellt werden, da auch in diesem Fall die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nicht mehr gegeben ist.

Die Überprüfung der Linearität wurde auch in einem Kontrollversuch mit einer Lösung von 50 % vol IPM und 50 % vol Aceton überprüft. Dies ergab ebenfalls die gleiche maximale optische Pfadlänge von sieben Millimetern.

#### 4.1.2.3 Vergleich eines PLS-Modells mit Spektren ohne Fouling und einem PLS-Modell mit Differenzspektren

In den folgenden Versuchen wurden PLS-Modelle entwickelt und einander gegenübergestellt. Auf diese Weise konnte bestimmt werden, ob die Information des Foulings eliminiert werden kann oder ob weiterhin ein Einfluss besteht. Dabei wurden Küvetten mit optischen Pfadlängen von 1 und 2 mm eingesetzt. Des Weiteren wurden Kalibrierlösungen von IPM und IPA in unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Über die Masse und die Dichte der Substanzen wurden die jeweiligen % vol ermittelt. Folgende Lösungen wurden verwendet:

*Tabelle 5: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen. Angegeben ist der Anteil von IPM als % vol.*

Name	IPM [% vol]
L1	4,9
L2	9,9
L3	14,8
L4	19,8
L5	24,8
L6	29,6
L7	39,5
L8	49,7
L9	60,6
L10	70,1
L11	75,1
L12	80,0
L13	85,1
L14	90,0
L15	95,0
IPA	0,0
IPM	100,0

Im ersten Versuchsteil wurden die Küvetten (1 und 2 mm) mit den jeweils unterschiedlich konzentrierten Lösungen am Spektrometer vermessen. Die daraus erhaltenen Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen und in einer PLS ( $S_1$ ) mit den Konzentrationswerten in % vol korreliert.

Im zweiten Versuchsteil wurde ein Fouling simuliert, indem die Küvetten erneut befüllt und mit einer selbstklebenden Kunststoffolie (~ 0,1 mm Dicke) versehen wurden. Dabei befand sich die Folie auf den Außenseiten der beiden im Strahlengang befindlichen Küvettenfenster und diente bei diesem Vorversuch als Fouling. Auch hierbei wurden die Basislinien der Spektren korrigiert. Es folgte die Differenzbildung nach Formel 12 sowie eine Korrelation dieser spektralen Daten mit den Konzentrationen in einer PLS ( $\Delta S$ ). Beide PLS-Modelle wurden gegenübergestellt und miteinander verglichen, um zu ermitteln, ob die Information des Foulings eliminiert werden kann oder ob diese weiterhin einen Einfluss auf das Modell hat. Die erklärten Varianzen der PLS- $S_1$  und PLS- $\Delta S$  werden im folgenden Balkendiagramm graphisch dargestellt. Die Leistungsparameter der Diagramme Vorhersagewerte vs. Referenzwerte der zweiten Hauptkomponente sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

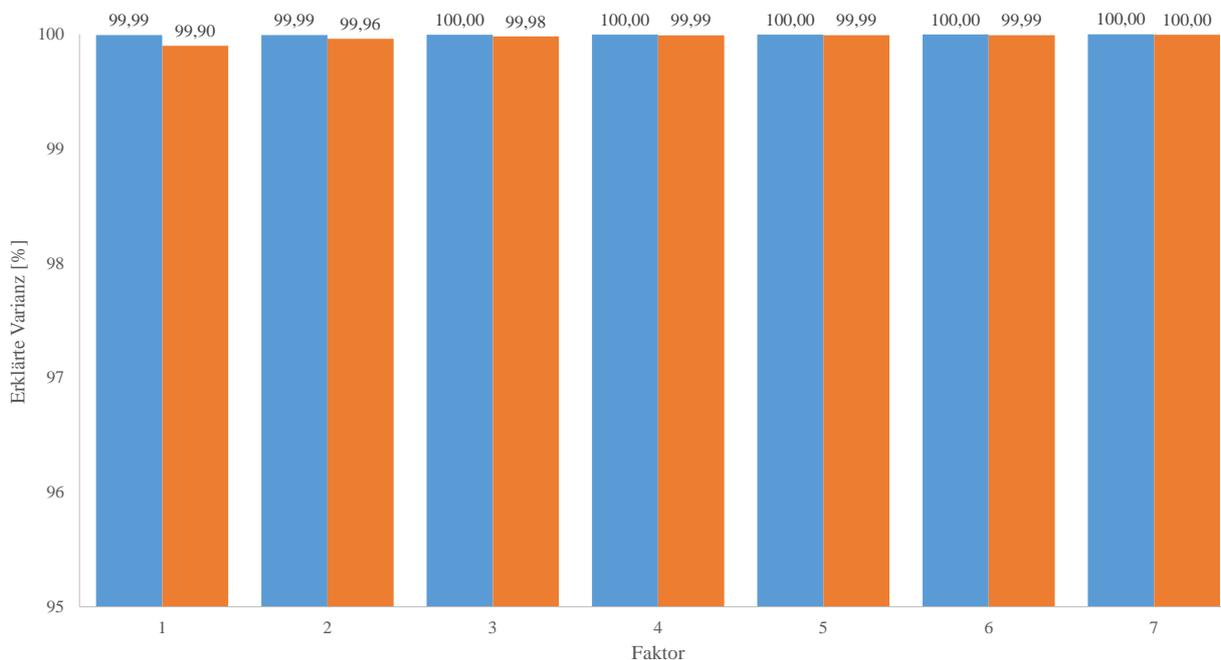


Abbildung 24: Gegenüberstellung der erklärten Varianzen der PLS- $S_1$  (blau) und PLS- $\Delta S$  (orange).

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Leistungsparameter der PLS- $S_1$  und PLS- $\Delta S$  des zweiten Faktors.

Leistungsparameter der Kalibrierung	$S_1$	$\Delta S$
Elemente	17	17
Steigung	0,999	0,999
Offset	0,003	0,020
Korrelation	0,999	0,999
$R^2$ (Pearson)	0,999	0,999
$R^2$	0,999	0,999
RMSEC	0,268	0,661
SEC	0,277	0,682
Bias	$-1,683 \cdot 10^{-6}$	$-3,366 \cdot 10^{-7}$

In Abbildung 24 wird verdeutlicht, dass die Gesamtvarianzen der Hauptkomponenten der beiden Modelle annähernd dieselben Werte erzeugen. Es bestehen lediglich geringfügige Unterschiede auf den ersten drei Hauptkomponenten zwischen den beiden Modellen, die jedoch vernachlässigbar klein sind.

Zur Bewertung einer PLS werden die unter Kapitel 2.6.3 angegebenen Maßzahlen herangezogen, um die Qualität der Modelle zu beurteilen. Beim Vergleich der beiden berechneten Regressionsmodelle ( $S_1$  und  $\Delta S$ ) zeigen diese geringe Unterschiede in den Werten des Offsets und des Bias. Der RMSEC und SEC sind beim  $\Delta S$ -Modell ungefähr zweieinhalbfach größer als beim  $S_1$ -Modell. Diese Abweichung liegt jedoch in einem akzeptablen Rahmen und muss nicht berücksichtigt werden.

Der in diesem Kapitel beschriebene Versuch zeigt schließlich, dass durch die Bildung der Differenzspektren nahezu identische Leistungsparameter sowie Bewertungskriterien für eine PLS erzielt werden wie bei Spektren, die keine Foulinginformationen besitzen.

Anhand der bisher gesammelten Ergebnisse kann nun das Design der fouling-kompensierenden NIR-Sonde entwickelt und in einem Prototyp realisiert werden. Weitere Ausführungen dazu befinden sich im nachfolgenden Kapitel.

### 4.1.3 Design der fouling-kompensierenden NIR-Sonde

Der Prototyp der fouling-kompensierenden NIR-Sonde wurde in Kooperation mit der Dr. Bastian GmbH Feinwerktechnik Wuppertal (FWT) entwickelt. Die anschließende Fertigung wurde von FWT realisiert. In Abbildung 25 ist die entwickelte NIR-Sonde dargestellt.



*Abbildung 25: Entwickelter Sonden-Prototyp.*

Der Prototyp besteht aus zwei Messkanälen mit unterschiedlichen optischen Pfadlängen. Diese liegen nebeneinander, um gleiche Strömungsverhältnisse zu gewährleisten, die wiederum eine gleiche Belagbildung garantieren sollen. Bei der Entwicklung der Sonde wurden diverse Überlegungen zum Umschalten des NIR-Strahlengangs zwischen den beiden Messkanälen berücksichtigt. Die Entscheidung fiel dann zugunsten einer Lösung, bei der die Umschaltung zwischen den beiden Messkanälen mittels eines am NIR-Spektrometer installierten Multiplexers durchgeführt wird. Somit ist jeder Messkanal mit einem eigenen Paar Glasfaser-Kabeln an den Multiplexer angeschlossen. Die Umschaltung zwischen den beiden Messkanälen wird durch die Einstellungen der Spektrometer-Software vorgenommen. Durch diese Messanordnung wurde bewusst auf mechanisch bewegte Teile in der Sonde verzichtet, um diese für raue Prozessbedingungen robuster zu gestalten. In Abbildung 26 ist eine schematische Darstellung des Prototyps im Längs- und Querschnitt gezeigt.

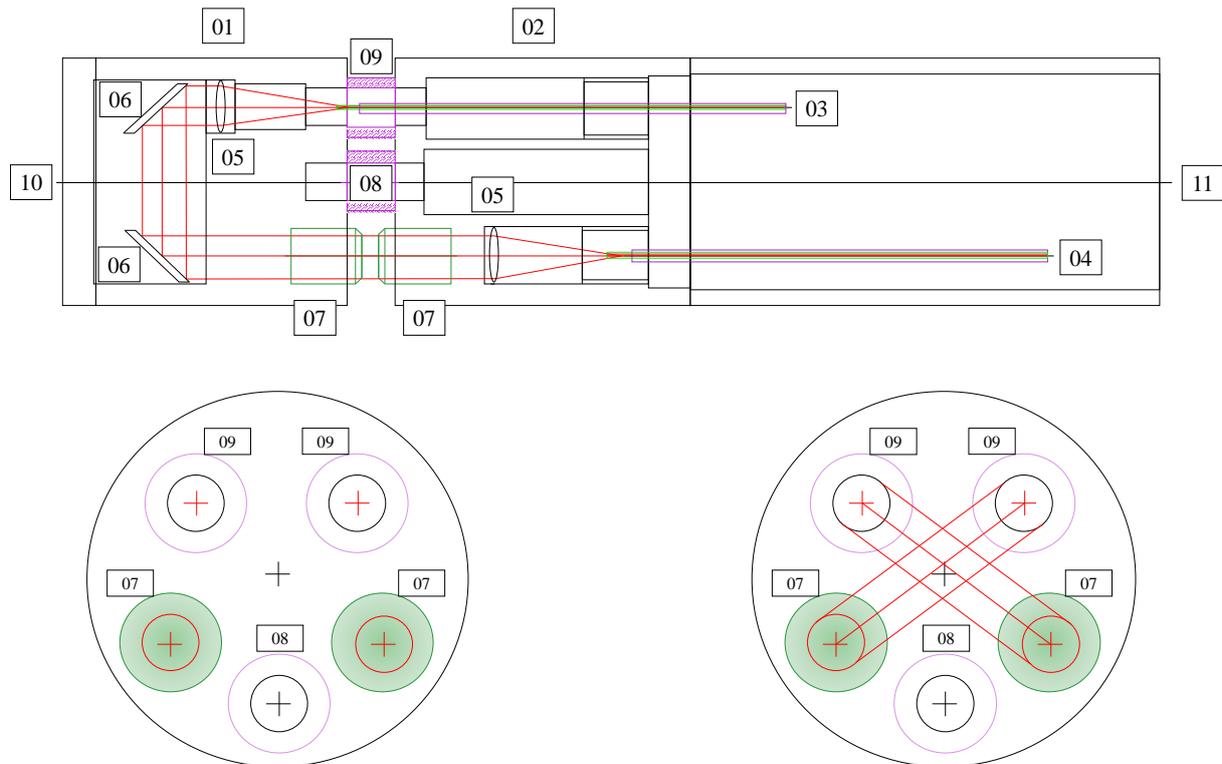


Abbildung 26: Schematische Zeichnung des entwickelten Prototyps der fouling-kompensierenden NIR-Sonde. Oben: Längsschnitt. Unten links: Querschnitt. Unten rechts: In Rot eingezeichneter Gang der NIR-Strahlen.

Die Sonde besteht aus einem Ober-(02) sowie Unterteil (01). Die zwei Bauteile des Prototyps werden über zwei Durchführungen (09) für die Glasfaserkabel (03) der beiden Messkanäle und einem Distanzzylinder (08) miteinander verbunden. Durch diesen Aufbau ist beim entwickelten Prototyp eine Anströmung des flüssigen Probenmediums aus allen Richtungen möglich. Es treten somit nur geringfügige Verwirbelungen an den Punkten 08 und 09 auf. Bei herkömmlichen NIR-Sonden [117] ist wegen der Hin- bzw. Rückführung des NIR Lichtes meist die Hälfte oder auch mehr der Umfangsfläche beansprucht, wodurch die flüssige Probe nicht aus allen Richtungen in den Messspalt gelangen kann. Somit ist aufgrund des Messaufbaus ein anderes Anströmprofil gegeben.

Die ausgekoppelte NIR-Strahlung aus den Lichtleitern (03) wird mit der zugehörigen Optik (05) parallelisiert und mithilfe eines Umlenkspiegels (06) auf einen weiteren diagonal dazu montierten Umlenkspiegel (06) zum Saphirzylinder (07) des Unterteils (01) geleitet (siehe Abbildung 26, unten rechts). Nach dem Probendurchgang trifft die transmittierte NIR-Strahlung auf den anderen Saphirzylinder (07) des jeweiligen Messkanals des Oberteils. Die zugehörigen parallelen NIR-Strahlengänge werden mittels Quarz-Linsen (05) entsprechend der numerischen Apertur in die Glasfaserkabel (04) fokussiert und zum Detektor des Spektrometers geführt. Aufgrund der Vorversuche wurden für Messkanal 1 eine optische Pfadlänge von 2 mm und für Messkanal 2 eine von 4 mm gewählt.

Das Unterteil (01) der Sonde ist mittels eines O-Ring gedichteten Deckels (10) vor Flüssigkeitseintritt geschützt. Das Oberteil (2) ist mit einem Distanzrohr (11) verschraubt, welche ebenfalls über einen O-Ring abgedichtet ist. Der Abstand zwischen Unter- und Oberteil beträgt 8 mm. Das Distanzrohr wird benötigt, um eine an die apparativen Gegebenheiten des Aufbaus (siehe Kapitel 7.2.1) angepasste Geometrie zu bewerkstelligen.

Bei dem für diese Experimente verwendeten Prototyp der Sonde sind alle Bauteile, die mit dem Probenmedium in Kontakt kommen, aus Edelstahl 1.4301 gefertigt. Die Saphirfenster wurden mit flüssigkeits- und temperaturstabilen Epoxidkleber abgedichtet.

Der Außendurchmesser des Prototyps beträgt 44,4 mm (passend für DIN-Flansch DN 50 mit 50 mm Nennweite) und wurde zum einen aus Platzgründen gewählt, da zwei Messkanäle in einer Sonde verbaut wurden und zum anderen, weil die entwickelte Sonde ausschließlich für industrielle Anwendungen gedacht ist. Dadurch ist der Prototyp robuster gegenüber äußeren Einflüssen, wie z.B. mechanische Kräfte durch Rührwerke und Druck. Im Vergleich dazu sind die Außendurchmesser konventioneller NIR-Sonden kleiner und liegen zwischen 6 und 25 mm [117].

## 4.2 Temperatureinflüsse auf die fouling-kompensierende NIR-Sonde

In diesem Kapitel wird geprüft, ob die Bauteile innerhalb der Sonde durch Temperatureinwirkung beeinflusst werden. So könnten sich Metallteile, die mit optischen Elementen der Sonde verbunden sind, aufgrund einer Temperaturerhöhung ausdehnen. Dies würde dazu führen, dass z.B. die Spiegel innerhalb der Sonde nicht im exakten Winkel zueinander stehen, wodurch die Strahlung nicht mehr optimal durch die Probe zum Detektor geleitet wird oder gar verloren geht. Als Resultat daraus könnten verfälschte Signale bzw. keine Signale aufgenommen werden.

Der Prototyp wurde zunächst in einem beheizbaren Aluminiumblock eingespannt. Dieser wurde daraufhin mithilfe eines Thermostaten auf die jeweils gewünschten Temperaturen eingestellt. Nach 15-minütiger Äquilibration des Systems wurde jeweils ein Spektrum auf beiden Messkanälen gegen Luft mittels FT-NIR-Spektrometer (Bruker Vector22/N) aufgenommen. Die Geräteparameter sind Kapitel 7.3 zu entnehmen. Sollten Temperatureinflüsse existieren, sind diese in den Basislinienspektren erkennbar.



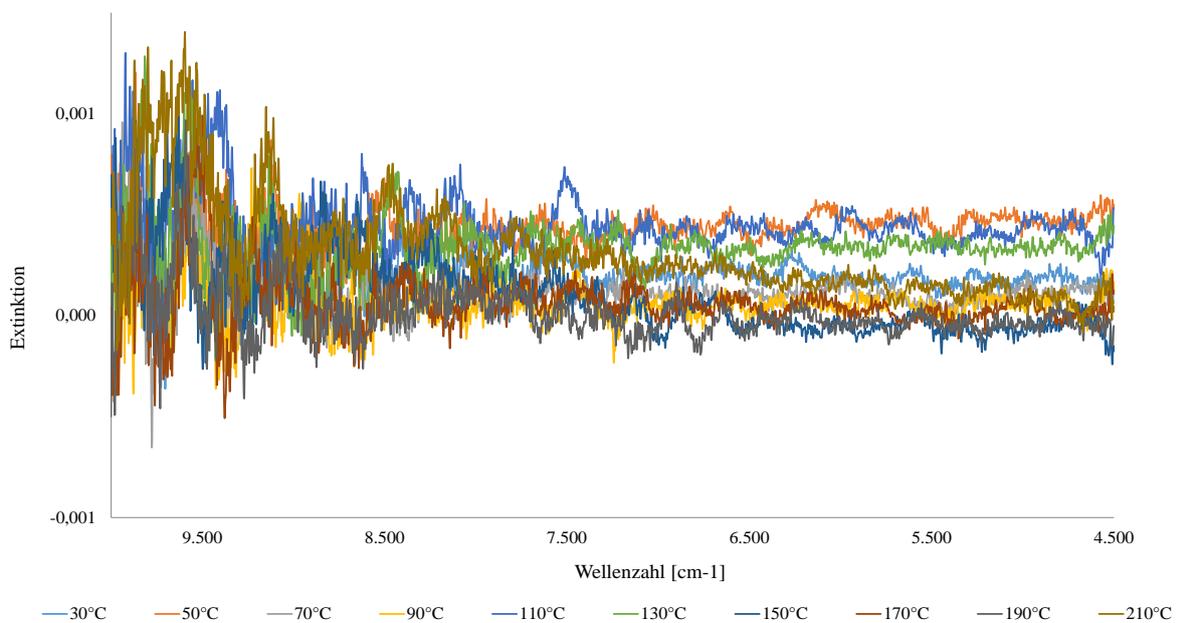
Abbildung 27: Apparatur zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der fouling-kompensierenden NIR-Sonde auf die Basislinie.

Die folgenden Temperaturen wurden überprüft.

*Tabelle 7: Ausgewählte Temperaturen zur Überprüfung der Stabilität.*

Temperatur [°C]
30
50
70
90
110
130
150
170
190
210

Für die ausgewählten Temperaturen ergaben sich folgende Spektren.



*Abbildung 28: NIR-Spektren des Messkanals 1 gemessen gegen Luft.*

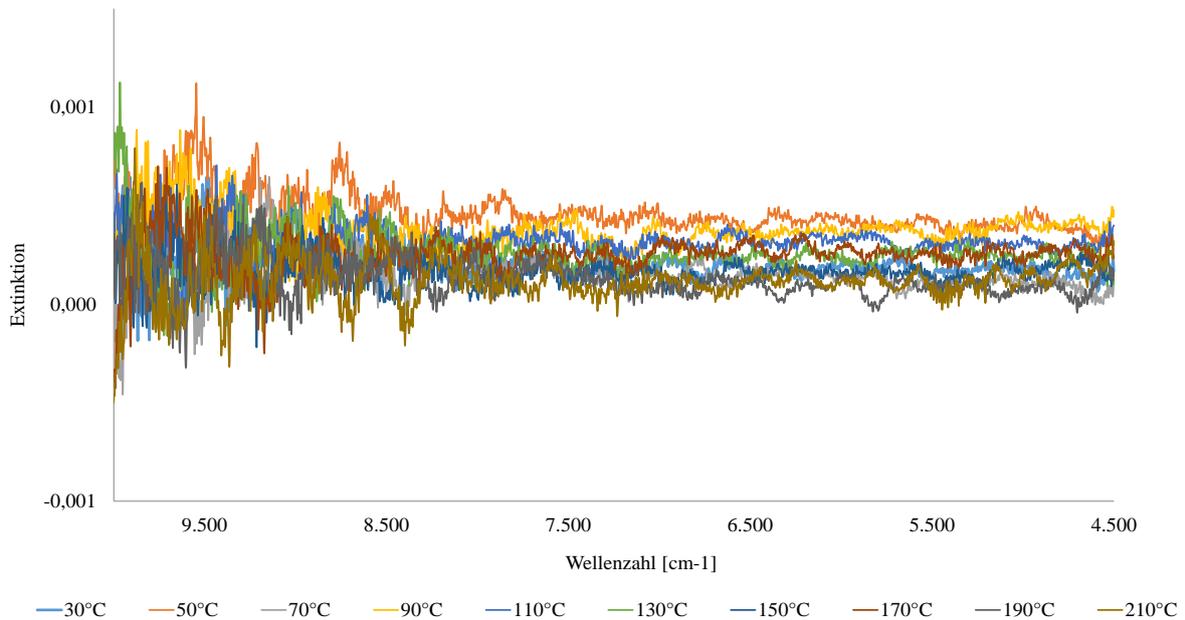


Abbildung 29: NIR-Spektren des Messkanals 2 gegen Luft.

Aus den aufgezeichneten Spektren geht hervor, dass die Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Basislinie hat. Es ist lediglich das Basislinien-Rauschen zu erkennen.

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der Temperatur auf die Sonde in einem flüssigen Medium überprüft. Der Prototyp befand sich dabei in einem drei Liter Laborreaktor, welcher mit temperaturstabilem Silikonöl ( $\leq 300\text{ °C}$ ) beschickt war. Die verschiedenen Temperaturen wurden über das Heizelement des Laborreaktors gesteuert und nach einer Äquilibration von 15 Minuten wurde jeweils ein Spektrum der beiden Messkanäle aufgezeichnet. Daraus ergaben sich folgende Spektren.

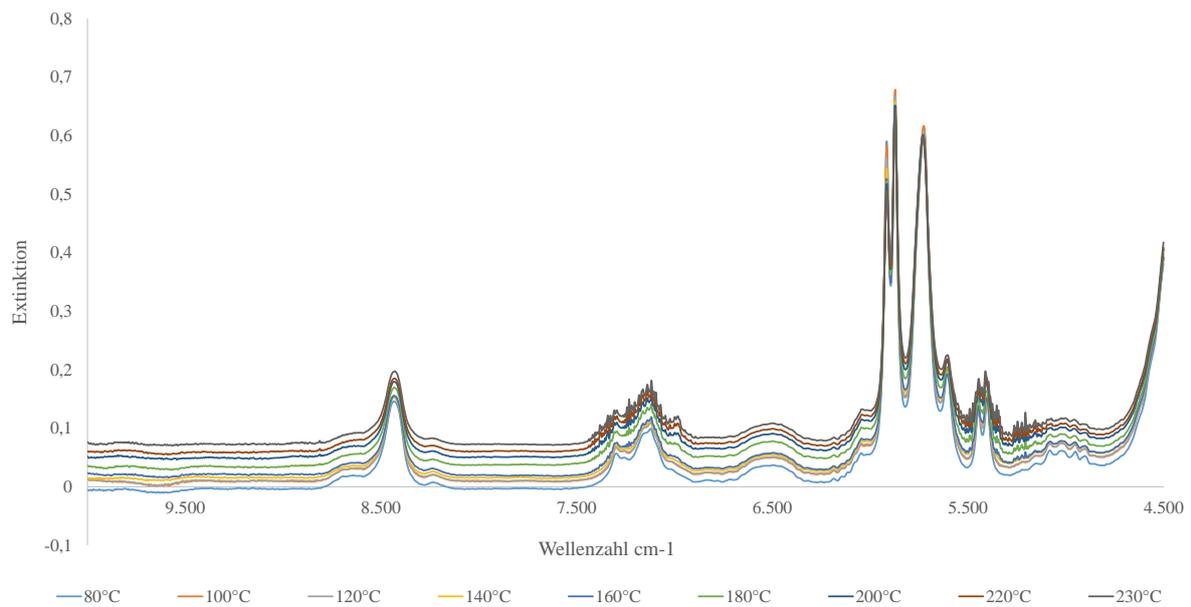


Abbildung 30: NIR-Spektren des Silikonöls bei verschiedenen Temperaturen (Messkanal 1).

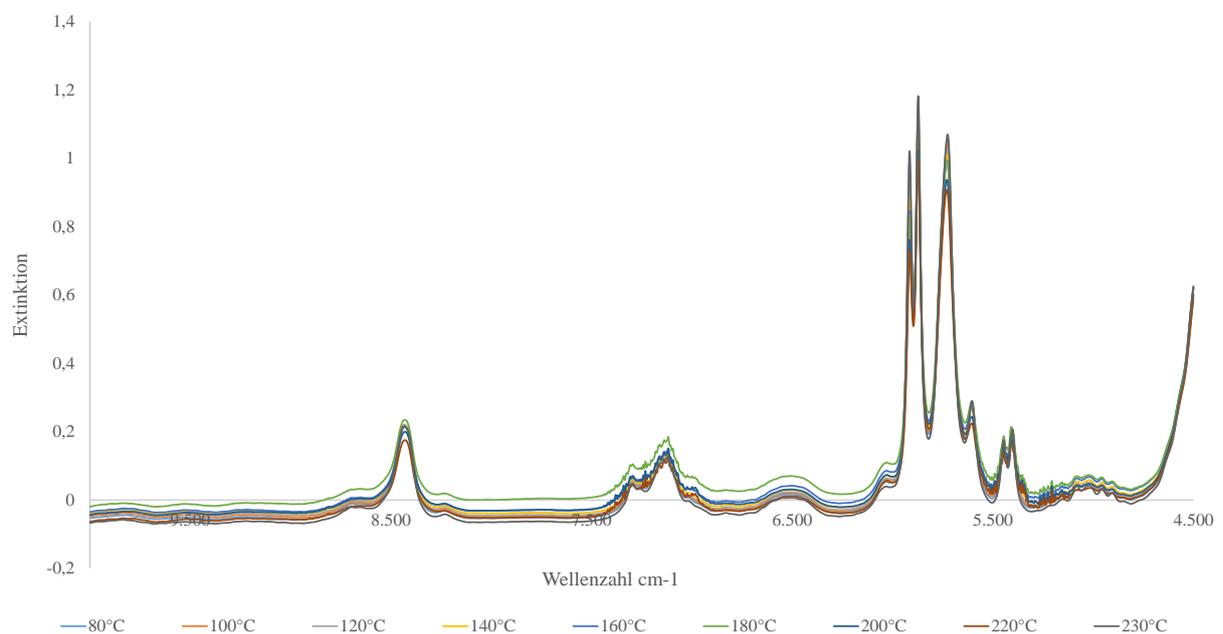


Abbildung 31: NIR-Spektren des Silikonöls bei verschiedenen Temperaturen (Messkanal 2).

Anhand der oben dargestellten Spektren lässt sich festhalten, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Bauteile der Sonde besitzt, denn für unterschiedliche Temperaturen zwischen 80 °C und 230 °C konnte jeweils ein Silikonölspektrum aufgenommen werden. Es ist innerhalb der Spektren ein Offset der Basislinien zu erkennen, welches in diesem Fall nicht mithilfe einer Basislinienkorrektur entfernt wurde. Außerdem können Intensitätsunterschiede einzelner Banden zwischen den Temperaturen beobachtet werden. Diese sind auf die Änderung der

Dichte und des molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  zurückzuführen, da beide Größen temperaturabhängig sind [145].

Ziel dieses Versuchsteils war aber die Prüfung, ob hohe Temperaturen einen Einfluss auf die Bauteile der Sonde besitzen und somit die Aufnahme von Signalen beeinträchtigen. Dies konnte nach Versuchsende ausgeschlossen werden.

### 4.3 Konditionierungsversuch

In diesem Kapitel soll überprüft werden, welchen Einfluss das Fouling auf die entwickelte Sonde und deren Spektren hat. Um ein absichtliches Fouling zu generieren, wurde der unter 7.2.1 beschriebene Laborreaktor mit ca. 1,5 L des Fettsäureestergemisches (C16- und C18-Ester) befüllt und auf 80 °C temperiert. Hinzu kamen 600 g der Palmölfettsäuren sowie weitere 6 g des SnO-Katalysators. Danach wurde das Reaktionsmedium für drei Stunden bei ca. 200°C im Kreis gepumpt, um vorsätzlich Ablagerungen auf den Saphirfenstern zu erzeugen.

Nach dem Ausbau der Sonde aus dem Reaktor waren aufgrund des Überschusses an Palmölfettsäure und Katalysator eindeutige partikuläre Ablagerungen zwischen den Messkanälen zu erkennen.

Nach Aufnahme der Spektren der beiden Messkanäle gegen Luft (Basislinien-Spektren) konnte bei Raumtemperatur ein Offset sowie ein „Kippen“ der Basislinie beobachtet werden (vgl. Abbildung 32, blauer Graph). Im Vergleich dazu zeigte das Spektrum der gereinigten Sonde einen üblichen Basislinienverlauf (oranger Graph).

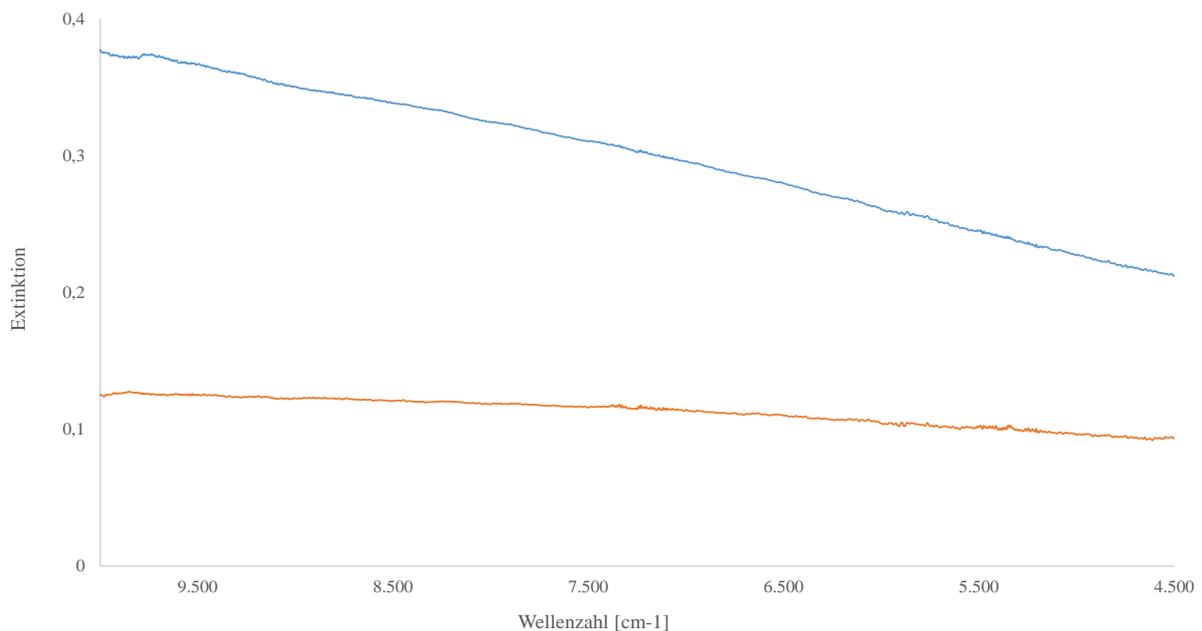


Abbildung 32: Auswirkungen des Foulings auf das Basislinienspektrum. Blau: Basislinienspektrum der verschmutzten Sonde des Messkanals 1. Orange: Basislinienspektrum der gereinigten Sonde.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass durch partikuläres Fouling bei der Sonde ein Offset der Basislinie sowie das „Kippen“ in den Spektren verursacht werden. Diese Beeinflussungen können mithilfe einer Basislinienkorrektur oder einer Normierung entfernt

werden [137]. Deshalb werden die spektralen Daten in den nachfolgenden Kapiteln einer Basislinienkorrektur unterzogen.

Diese Vorbehandlung ist jedoch nur bis zu einem gewissen Grad der Verschmutzung möglich, da starke Ablagerungen auf den Saphirfenstern den Großteil der NIR-Strahlung absorbieren, wodurch die Extinktion der Basislinie und des Probensignals erheblich ansteigt. Ein Beispiel für eine starke Verschmutzung zeigt Abbildung 33.



Abbildung 33: Partikuläre Ablagerungen auf der NIR-Sonde.

Der Anstieg der Basislinie und des Signals durch das partikuläre Fouling ist in der nachfolgenden Darstellung eindeutig zu sehen. Dabei stellt das blaue Spektrum die Messung bei verschmutzter Sonde dar. Das orangefarbene Spektrum ist im gereinigten Zustand aufgenommen worden.

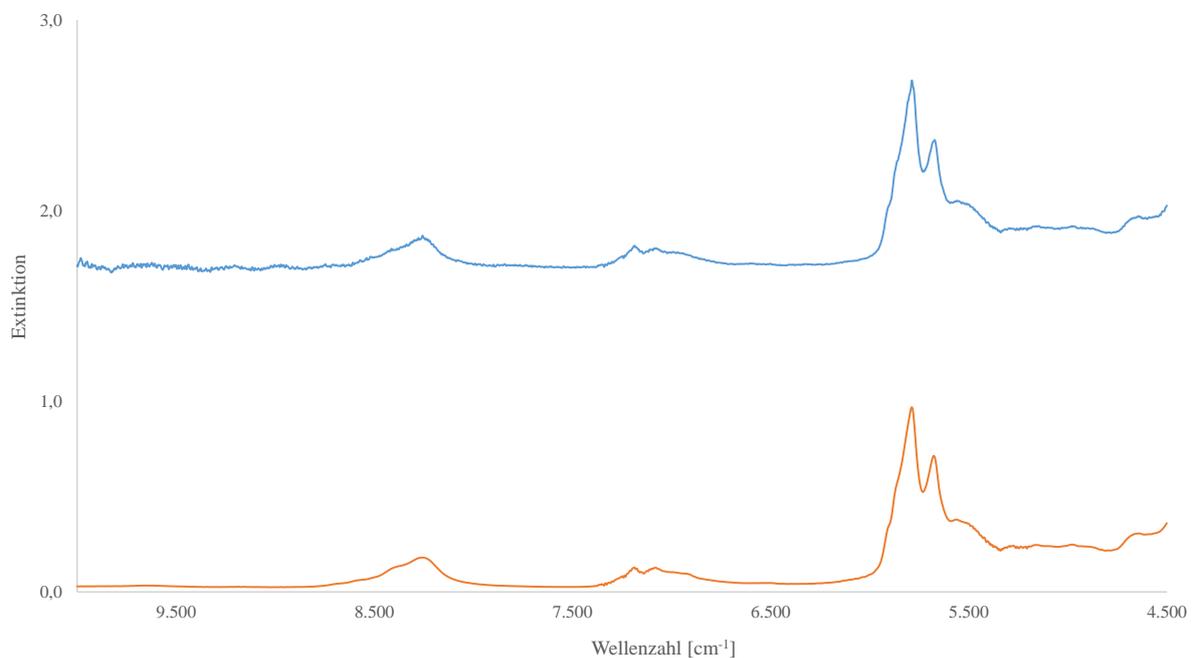


Abbildung 34: Vergleich eines Spektrums bei verschmutzter (blau) und bei gereinigter (orange) Sonde.

### 4.4 Erprobung der fouling-kompensierenden NIR-Sonde im Technikumsmaßstab

In den folgenden Kapiteln werden die Einflüsse des Foulings auf die Präzision bzw. Richtigkeit der Ergebnisse untersucht. Dazu wurden die Daten aus sieben Reaktorversuchen (vgl. Kapitel 7.2) in PLS-Modellen miteinander korreliert. Ziel dieser Versuchsreihe ist es, neben partikulären Ablagerungen auch einen Foulingfilm auf den Saphirfenstern zu generieren, um dadurch die Einflüsse auf multivariate Regressionsmodelle zu überprüfen.

Grundsätzlich wurde bei allen vorhandenen Spektren der Messkanäle 1 und 2 eine Basislinienkorrektur vollzogen, um eventuell vorhandene Basislinien-Offsets durch Partikelablagerungen zu eliminieren. Im Anschluss daran wurden die Differenzspektren nach Formel 12 gebildet. Es folgte die Korrelation der spektralen Daten mit den jeweiligen Zielgrößen in einer PLS1 bzw. PLS2. Zu den spektralen Daten zählten ein Datenset mit den Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ , 2 mm) sowie ein weiteres mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ). Zu den Zielgrößen gehörten die Säurezahl sowie die Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoats und des 2-Ethylhexyloctadecanoats. Die Werte für die jeweiligen Zielgrößen und deren Standardabweichungen befinden sich im Anhang.

Die Interpretation der PLS-Modelle erfolgt immer nach dem gleichen Muster, um die Vergleichbarkeit zwischen  $S_1$  und  $\Delta S$  zu gewährleisten. Zunächst wird der Plot der erklärten Varianz des Modells dargestellt und erläutert. Ein Vergleich zwischen den Modellen findet immer bei dem Faktor statt, der als erstes eine Gesamtvarianz der Kalibrierung von 99 % anzeigt. Normalerweise wird in der Regel versucht, mit möglichst wenigen Faktoren eine Gesamtvarianz von annähernd 100 % zu erreichen. Dies ist jedoch nicht das primäre Ziel, denn von größerer Bedeutung ist der Vergleich zwischen den gemessenen Spektren und den Differenzspektren. Hier gilt es herauszufinden, ob die Differenzspektren ( $\Delta S$ ) zu gleichen oder unterschiedlichen Ergebnissen bei einem PLS-Modell führen wie die Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ).

Anschließend folgt die Beschreibung und Interpretation der X-Loadings-Plots, welche den spektralen Einfluss auf die Modelle darstellt. Zwecks Charakterisierung der Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Proben erfolgt daraufhin die Erläuterung zu den Scoreplots. Zum Schluss werden die Plots der Vorhersagewerte vs. Referenzwerte und deren Leistungsparameter interpretiert. Nach den Beschreibungen und Interpretationen der jeweiligen Modelle ( $S_1$  und  $\Delta S$ ) werden die daraus resultierenden Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

Als Programm zur multivariaten Datenauswertung wurde ‚*The Unscrambler X 10.3*‘ genutzt. Es gelten für alle PLS-Modelle folgende Parameter:

Tabelle 8: Verwendete PLS-Parameter.

X-Daten	Extinktionen bei 10.001 - 4.501 cm <sup>-1</sup>
Y-Daten	Gewünschte Zielgröße (SZ, Konzentration der Ester)
Mittenzentrierte Daten	Ja
X-Wichtung	1,00
Y-Wichtung	1,00
Validierung	Zufällige Kreuzvalidierung (20 Segmente à drei bzw. vier Proben)
Algorithmus	NIPALS

Die PLS-Modelle werden mit einer Kreuzvalidierung intern überprüft. Dazu wird der gesamte Datensatz mithilfe des Zufallsgenerators der ‚*The Unscrambler X 10.3*‘-Software in 20 Segmente mit je drei bzw. vier Proben unterteilt. 19 dieser Segmente dienen zunächst zur internen Entwicklung eines Kalibriermodells, welches dazu genutzt wird, das ausgelassene 20. Segment vorherzusagen. Dieser Vorgang wird insgesamt zwanzigmal wiederholt, so dass jedes Segment einmal ausgelassen wird. Aus dem Validierungsmodell ergeben sich zur Beurteilung die gleichen Plots und Leistungsparameter wie bei den Kalibrierungsmodellen. Die entstandenen Daten der Validierungen werden in den Gegenüberstellungen der einzelnen PLS-Modelle nicht dargestellt, da zunächst die Beurteilung der Qualität der Kalibrierungsmodelle im Vordergrund steht. Erst bei den Vorhersagen von unbekanntem Spektren, wird die Validierung miteinbezogen, um die Güte der vorhergesagten Werte zu beurteilen.

Bei der Auswertung der gesamten Daten fällt in den Scoreplots eine Gruppenbildung auf. Diese ist in Abbildung 35 (orangefarbene Punkte) exemplarisch für alle folgenden PLS-Modelle dargestellt.

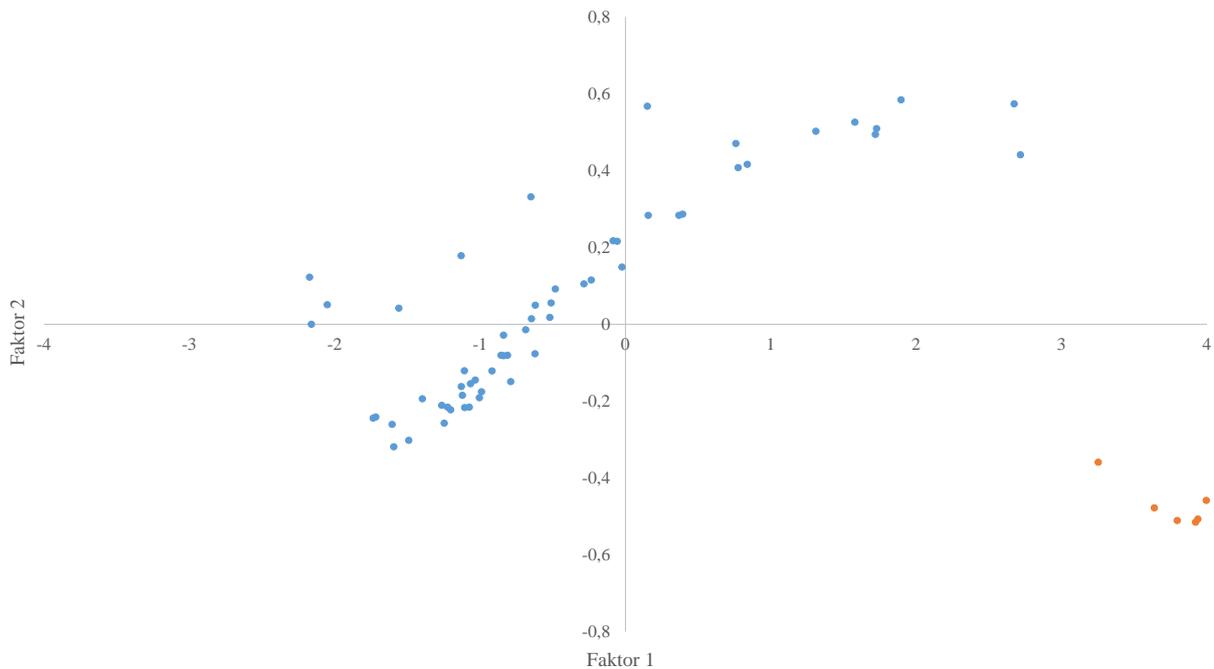


Abbildung 35: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors des PLS-Modells der Säurezahl mit den spektralen Daten  $S_1$ . Die Gruppenbildung ist orange gekennzeichnet.

Die oben gezeigte Gruppenbildung ist auf Proben zum Zeitpunkt  $t_0$  zurückzuführen. Hierbei wurde eine Reaktionstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  als Startpunkt  $t_0$  definiert, die sich zu den anderen jeweiligen Zeitpunkten von Probenahme bzw. Spektrenaufnahme maßgeblich unterscheidet ( $\Delta T = 60 - 100^\circ\text{C}$ ). Aus diesem Grund werden die Spektren sowie die analytischen Daten bei  $t_0$  für die weitere multivariate Datenauswertung nicht weiter berücksichtigt. Folglich stehen für die Entwicklung der PLS-Modelle 57 Spektren zur Verfügung.

#### 4.4.1 PLS-Modell mit den Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl

Für dieses PLS-Modell werden die Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) aus den sieben Reaktorversuchen (ohne  $t_0$ ) mit den jeweiligen ermittelten Säurezahlen (SZ) korreliert. Abbildung 36 stellt den Plot der erklärten Gesamtvarianz des entwickelten Modells dar.

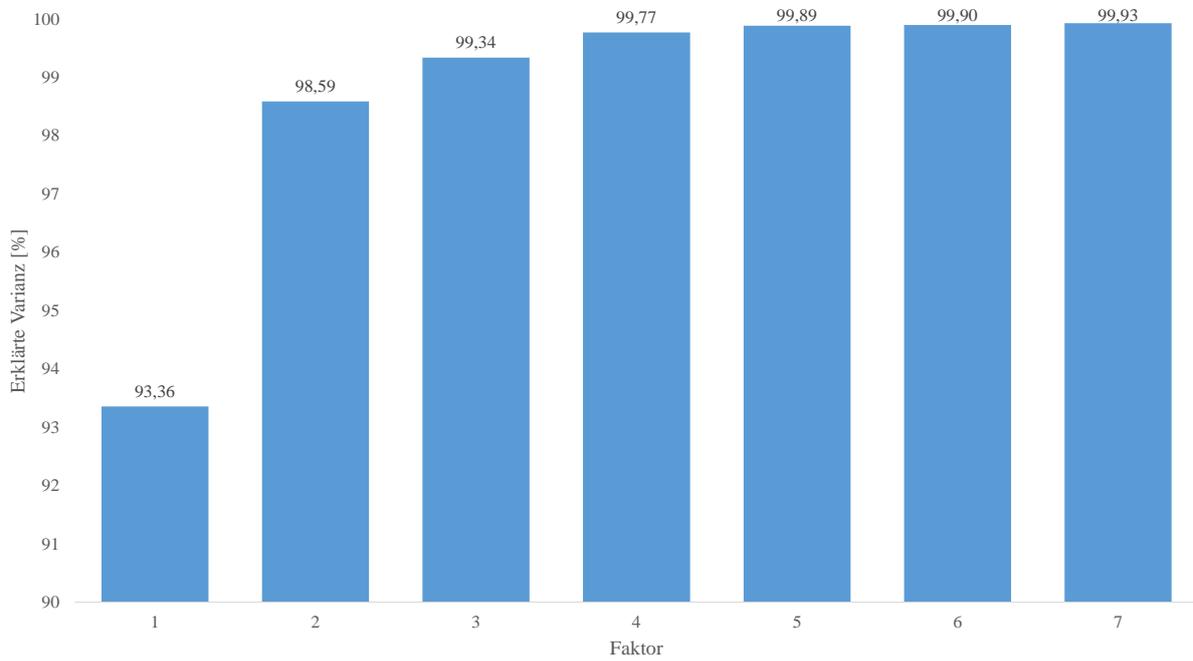


Abbildung 36: Plot der erklärten Varianz des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.

Es zeigt sich, dass drei Faktoren benötigt werden, um 99,3 % der Gesamtvarianz des PLS-Modells zu beschreiben. Zur Überprüfung, welche spektralen Informationen die einzelnen Faktoren beeinflussen, werden die X-Loadingplots der ersten vier Faktoren in Abbildung 37 dargestellt.

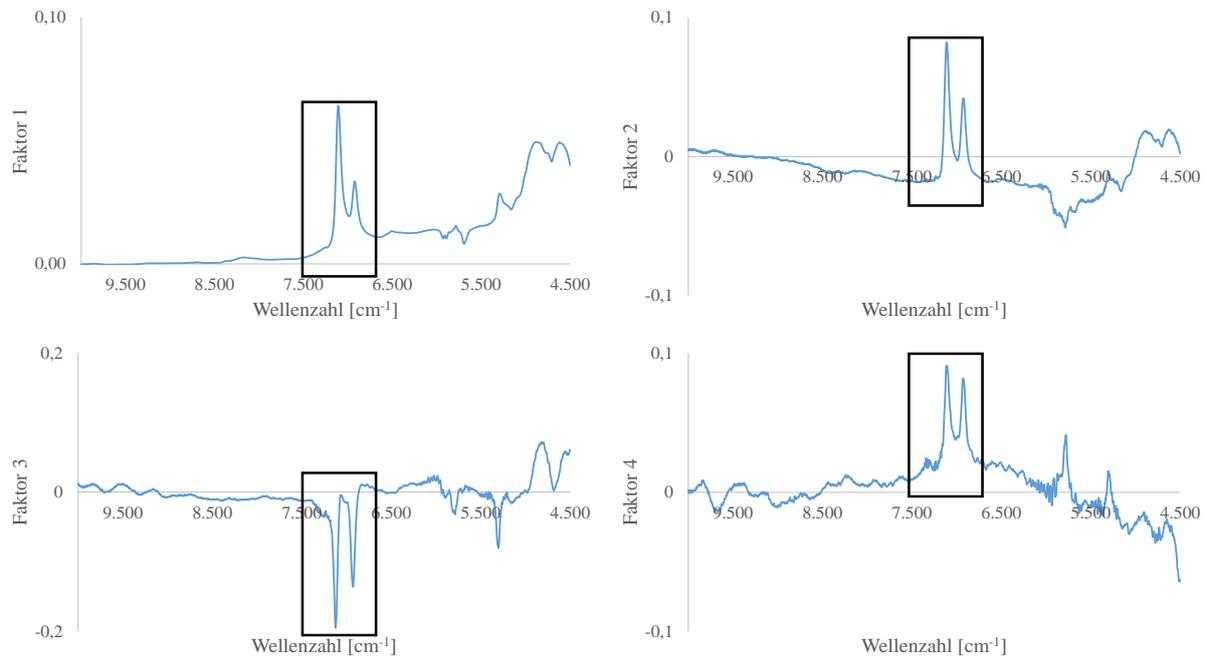


Abbildung 37: X-Loadings der ersten 4 Faktoren des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.

Auf dem X-Loadingsplot des ersten Faktors ist zu erkennen, dass die Doppelbande zwischen  $6.740 - 7.500 \text{ cm}^{-1}$  (schwarzes Rechteck) den größten Einfluss auf das Modell besitzt. Hierbei handelt es sich um die Obertonschwingung der Carbonsäurefunktion [146] der frei vorliegenden Fettsäuren. Folglich wird diese Information am stärksten korreliert und mit positiven Loadingwerten beschrieben, da dieser spektrale Bereich im direkten Zusammenhang mit der Änderung der Säurezahl steht. Denn je höher die Säurezahl, desto mehr freie Fettsäuren liegen vor und desto höher ist die Extinktion der Schwingung. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bei kleiner Säurezahl die Extinktion dieser Doppelbande geringer wird. Zwischen  $5.000 - 4.500 \text{ cm}^{-1}$ , welche auf die Obertöne der CH-Valenzschwingungen zurückzuführen sind, ist der Einfluss auf das Modell mittelstark. Der zweite Faktor nutzt vor allem die Information aus den Obertonschwingungen der Carbonsäure. Auf dem dritten Faktor sind die Loadingwerte für den Spektralbereich zwischen  $6.740 - 7.500 \text{ cm}^{-1}$  negativ, woraus zu schließen ist, dass auf diesem Faktor die Extinktion in diesem Spektralbereich sich umgekehrt proportional verhält. Außerdem beginnt bei ca.  $5.500 \text{ cm}^{-1}$  schon ein leichtes Rauschen in den Daten. Faktor vier wird noch geringfügig durch die Obertonschwingungen der Carbonsäure beeinflusst, jedoch ist das Rauschen in den Informationen intensiver. Infolgedessen würde dieser Faktor für eine Vorhersage unbekannter Spektren normalerweise nicht verwendet werden. Abbildung 38 zeigt die Scoreplots der jeweiligen Faktoren.

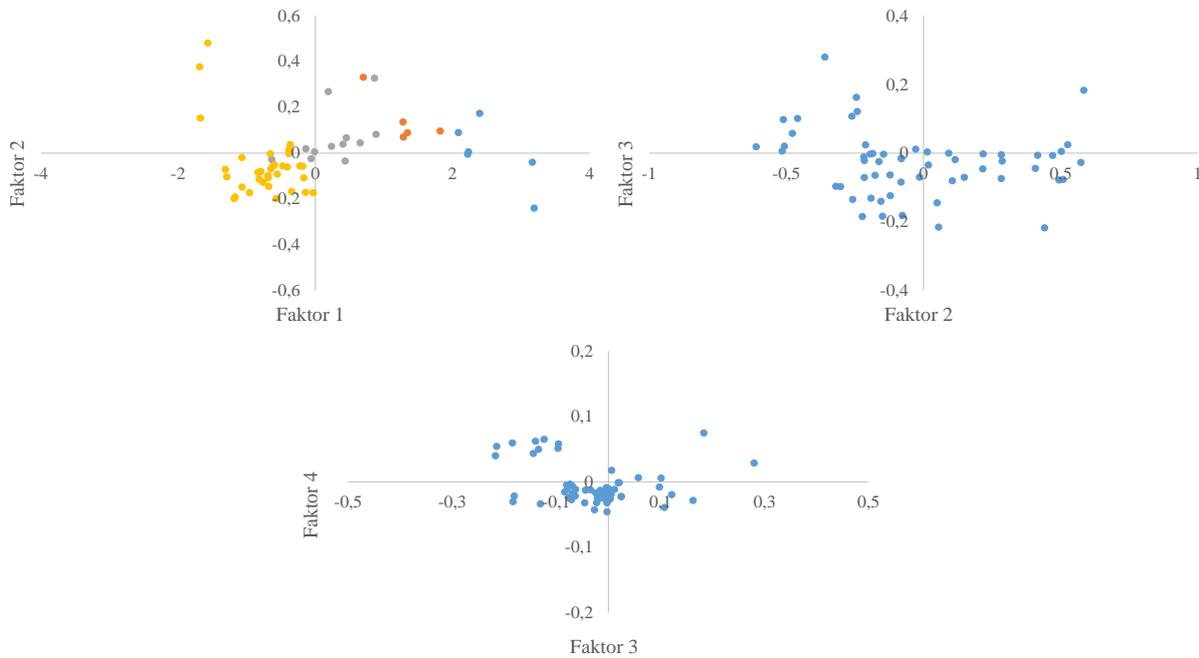


Abbildung 38: Scoreplots der Faktoren Eins bis Vier des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.  
 Oben links: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors. Blau = Proben mit der Säurezahl 120 - 90 mg KOH/g Probe;  
 Orange = Proben mit der Säurezahl 90 - 60 mg KOH/g Probe; Grau = Proben mit der Säurezahl 60 - 30 mg KOH/g Probe;  
 Gelb = Proben mit der Säurezahl 30 - 0 mg KOH/g Probe

Anhand des ersten Scoreplots der Faktoren Eins und Zwei kann eine Änderung der Konzentration auf dem ersten Faktor ermittelt werden. Zur Verdeutlichung wurde das sog. Sample Grouping eingesetzt, um Gruppen bzw. Verläufe innerhalb der Scoreplots zu visualisieren. Hierbei wurden vier Gruppen festgelegt, in denen eine Einteilung nach Konzentrationsbereichen (siehe Bildunterschrift oder Tabelle 9) stattfand.

Anhand dieser vier Gruppen ist eine Änderung der Konzentration entlang der Abszisse deutlich zu erkennen. Die Gruppe mit einer hohen Säurezahl (blaue Punkte) befindet sich im oben gezeigten Scoreplot auf der rechten Seite bei den positiven Scorewerten des ersten Faktors. Bei geringer werdender Säurezahl ist eine Verschiebung zu kleineren Scorewerten auf der x-Achse zu beobachten. Diese Verschiebung wird in der Abbildung 38 anhand der farblich markierten Punkte dargestellt. Folgende farbliche Zuordnungen wurden getroffen:

Tabelle 9: Farbliche Zuordnung der gewählten Gruppen.

Säurezahl [mg KOH/gProbe]	Farbe der Punkte
120 – 91	Blau
90 – 61	Orange
60 – 31	Grau
30 – 0	Gelb

Einige Proben innerhalb der in Abbildung 38 gezeigten Scoreplots könnten als Ausreißer identifiziert und für die Findung eines optimalen Modells entfernt werden. Das primäre Ziel war es aber nicht, ein optimales Modell zu ermitteln, sondern einen Vergleich der Modell-Performance zwischen den Spektren des Messkanals 1 und den Differenzspektren darzustellen. Es folgt nun die Darstellung der Vorhersagewerte gegen die Referenzwerte des dritten Faktors, da in diesem Fall eine Gesamtvarianz von über 99 % vorlag.

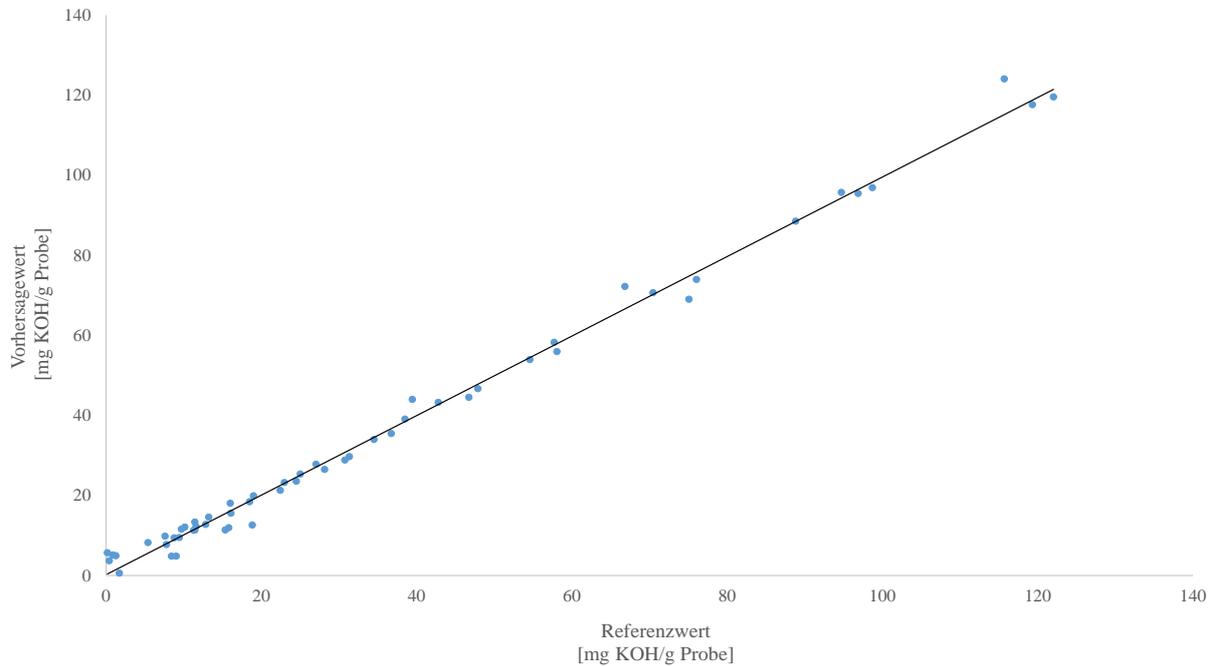


Abbildung 39: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte des dritten Faktors des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.

In Tabelle 10 werden die Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten 4 Faktoren zusammengefasst.

Tabelle 10: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plots der ersten vier Faktoren.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,934	0,986	0,993	0,998
Offset	2,291	0,487	0,228	0,079
Korrelation	0,966	0,993	0,997	0,999
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,934	0,986	0,993	0,998
R <sup>2</sup>	0,934	0,986	0,993	0,998
RMSEC	8,527	3,93	2,689	1,581
SEC	8,602	3,965	2,713	1,595
Bias	-1,249*10 <sup>-6</sup>	1,440*10 <sup>-6</sup>	1,769*10 <sup>-6</sup>	2,079*10 <sup>-6</sup>

In diesem Fall wird eine Gesamtvarianz von über 99 % auf dem dritten Faktor erreicht. Die Werte für die Steigung und die Korrelation liegen nahe dem Wert Eins. Der RMSEC und der SEC sind beide bei ca. 2,7 mg KOH/g Probe. Der vierte Faktor wird hierbei nicht mehr berücksichtigt, da in den Loadings schon ein eindeutiges Rauschen in den Daten zu erkennen war.

Zusammenfassend sind drei Faktoren nötig, um 99 % der Gesamtvarianz mit einer Steigung von 0,99 und einem RMSEC mit der SZ 2,7 zu beschreiben. Außerdem ist auf dem ersten Faktor vor allem die Information der Änderung der Säurezahl zu sehen. Dies ist aus dem Scoreplot des ersten und zweiten Faktors zu entnehmen. Des Weiteren nutzt das Modell auf dem ersten Faktor vorwiegend die Informationen aus der Extinktion der Obertonschwingung der Carbonsäure, welche bei Änderung der Säurezahl kleiner wird.

Bei dem entwickelten PLS-Modell besteht weiterhin Optimierungsbedarf, welcher aber nicht das primäre Ziel dieses Kapitels war. Die bisher generierten PLS-Daten reichen aus, um Vergleiche zwischen den Modellen mit den Messkanal 1-Spektren ( $S_1$ ) und Differenzspektren ( $\Delta S$ ) zu ziehen.

### 4.4.2 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl

Es wird ein PLS-Modell mit den 57 Differenzspektren erstellt. Dabei gelten die unter 4.4 beschriebenen Voraussetzungen. Die spektralen Daten werden mit den ermittelten Säurezahlen korreliert.

Abbildung 40 zeigt das Balkendiagramm der erklärten Varianz des entwickelten PLS-Modells.

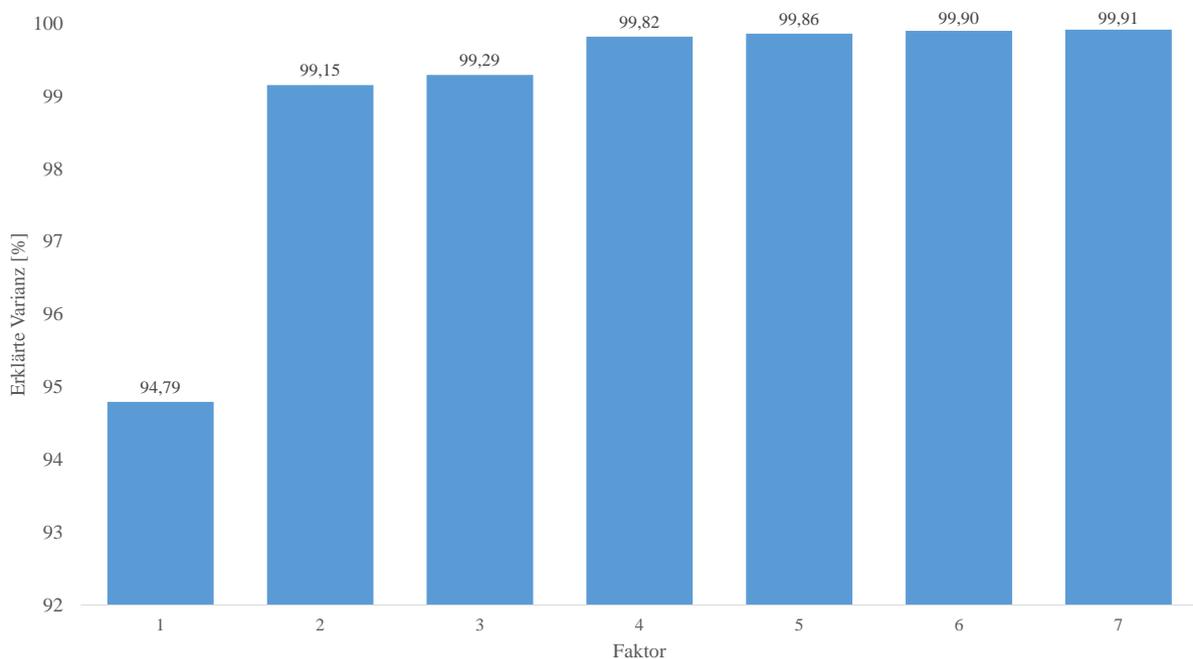


Abbildung 40: Erklärte Gesamtvarianz der Kalibrierung des entwickelten PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.

Bei diesem entwickelten Modell wird bereits nach dem zweiten Faktor eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht.

Die spektralen Einflüsse auf das Modell werden mithilfe der X-Loadingsplots in Abbildung 41 dargestellt.

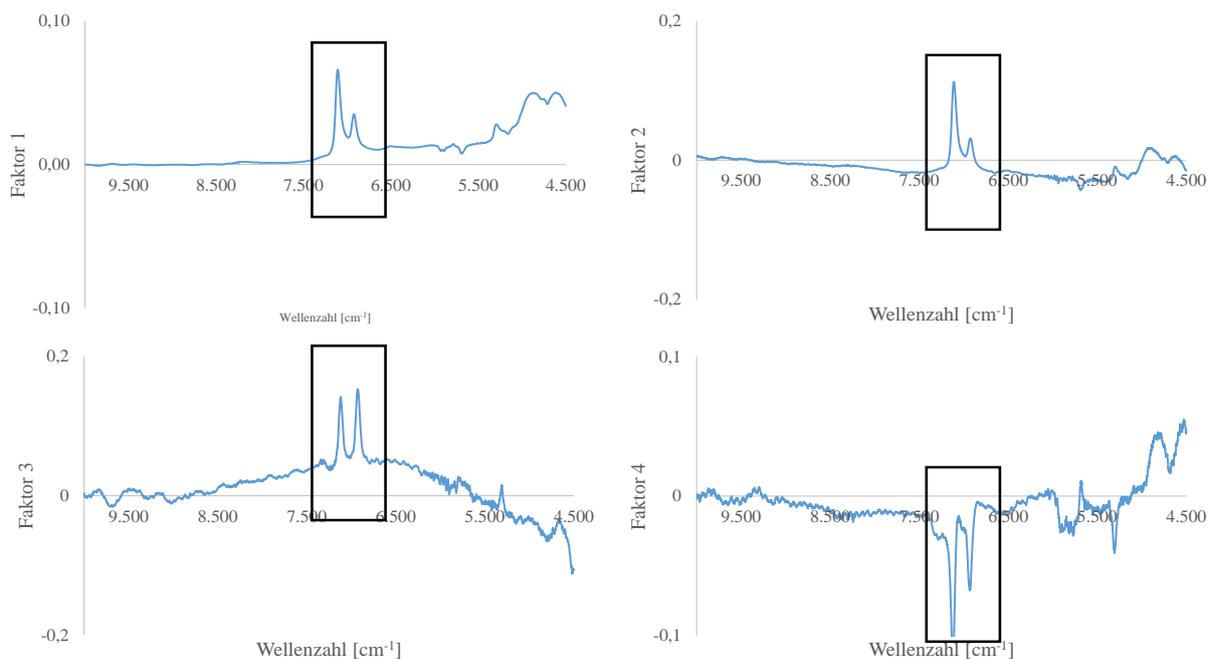


Abbildung 41: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells aus den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.

Die erzeugten X-Loadingsplots der ersten vier Hauptkomponenten sind denen aus Kapitel 4.4.1 sehr ähnlich. Der erste Faktor zeigt, dass die Absorptionsbande  $6.740$  bis  $7.500\text{ cm}^{-1}$  (Oberton der Carbonsäure) den größten Einfluss auf das Modell hat. Die Loadingswerte für diesen Spektralbereich korrelieren auch in diesem Fall wieder positiv mit dem Modell. Die Obertöne der CH-Valenzschwingungen haben auf den ersten Faktor einen geringeren Einfluss. Der zweite Faktor des PLS-Modells nutzt für die Korrelation vor allem die Information aus den Obertonschwingungen der Carbonsäure. Der X-Loadingsplot der dritten Hauptkomponente beschreibt weiterhin einen positiven Loadingswert für den Spektralbereich zwischen  $6.740$  -  $7.500\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich dazu verhält sich das Modell des Messkanals 1 auf dem dritten Faktor umgekehrt proportional. Auch auf diesem Faktor beginnt schon das Rauschen innerhalb der Informationen, so wie in dem PLS-Modell, welches in Kapitel 4.4.1 dargestellt wurde. Auf dem vierten Faktor zeigen sich negative Faktorenwerte für die Obertonschwingung der Carbonsäure und das Rauschen wird deutlich intensiver.

In Abbildung 42 werden die Scoreplots der ersten vier Hauptkomponenten des PLS-Modells dargestellt.

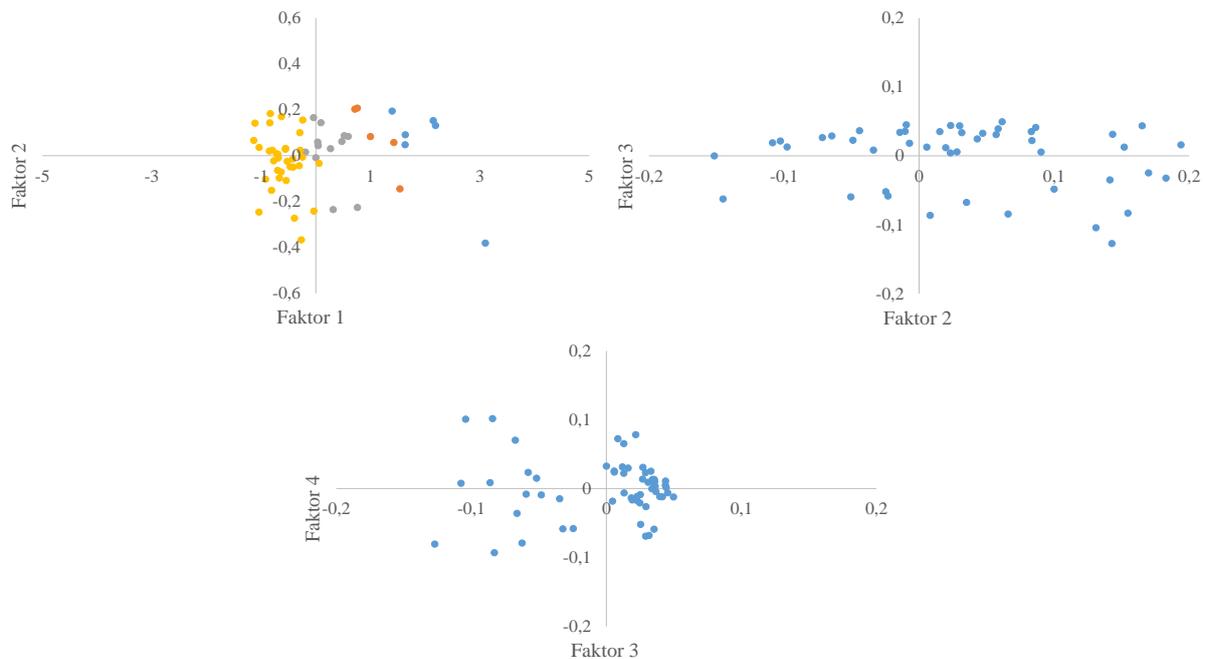


Abbildung 42: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.  
Oben links. Scoreplot des ersten und zweiten Faktors. Blau = Proben mit der Säurezahl 120 - 90 mg KOH/g Probe;  
Orange = Proben mit der Säurezahl 90 - 60 mg KOH/g Probe; Grau = Proben mit der Säurezahl 60 - 30 mg KOH/g Probe;  
Gelb = Proben mit der Säurezahl 30 - 0 mg KOH/g Probe

Auch hierbei zeigt sich ein ähnliches Bild wie in Kapitel 4.4.1. Auf dem Scoreplot des ersten und zweiten Faktors ist eine Änderung der Säurezahl entlang des ersten Faktors (x-Achse) zu beobachten. Die Spezifizierung der einzelnen Gruppen sowie der zugehörigen Farben sind der Bildunterschrift von Abbildung 42 zu entnehmen.

Im Folgenden wird der Plot der Vorhersagewerte vs. Referenzwerte des zweiten Faktors dargestellt, da in diesem Fall bereits über 99 % der Gesamtvarianz erreicht wurden.

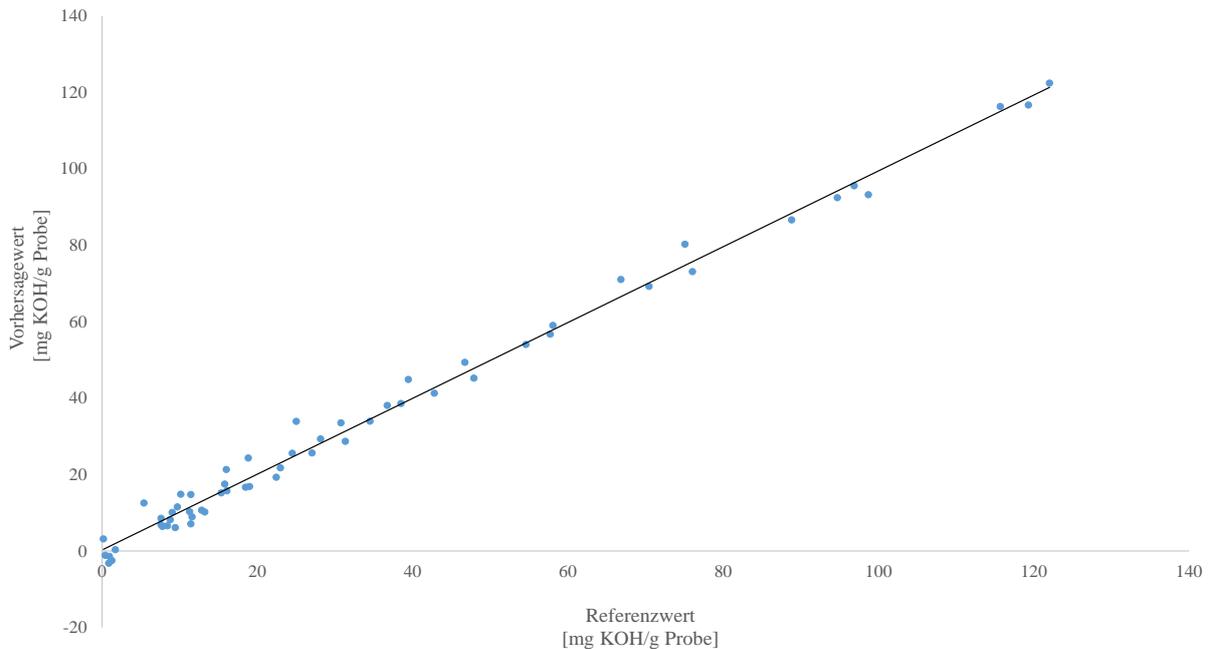


Abbildung 43: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des vierten Faktors des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.

Tabelle 11 zeigt die ermittelten Leistungsparameter der Regressionsgeraden.

Tabelle 11: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten vier Faktoren des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,948	0,992	0,993	0,998
Offset	1,796	0,293	0,245	0,063
Korrelation	0,974	0,996	0,996	0,999
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,948	0,992	0,993	0,998
R <sup>2</sup>	0,948	0,992	0,993	0,998
RMSEC	7,549	3,049	2,788	1,419
SEC	7,616	3,076	2,812	1,432
Bias	1,146*10 <sup>-6</sup>	1,470*10 <sup>-6</sup>	1,408*10 <sup>-6</sup>	1,174*10 <sup>-6</sup>

Bei diesem Modell ist eine Gesamtvarianz von über 99 % bereits nach dem zweiten Faktor erreicht. Für die Steigung und Korrelation des zweiten Faktors ergeben sich Werte nahe Eins. Der RMSEC und der SEC liegen hier bei ca. 3 mg KOH/g Probe. Im folgenden Kapitel werden die beiden Modelle ( $S_1$  &  $\Delta S$ ) miteinander verglichen.

### 4.4.3 Vergleich der PLS-Modelle zwischen $S_1$ und $\Delta S$

Die unter 4.4.1 und 4.4.2 ermittelten PLS-Modelle werden nun gegenübergestellt und miteinander verglichen. Die Intention hierbei ist die Überprüfung, ob ein Unterschied zwischen den Modellen besteht bzw. ob Informationen durch die Differenzbildung verloren gehen. Dazu wurden zunächst die erklärten Varianzen der sieben Hauptkomponenten beider PLS-Modelle dargestellt.

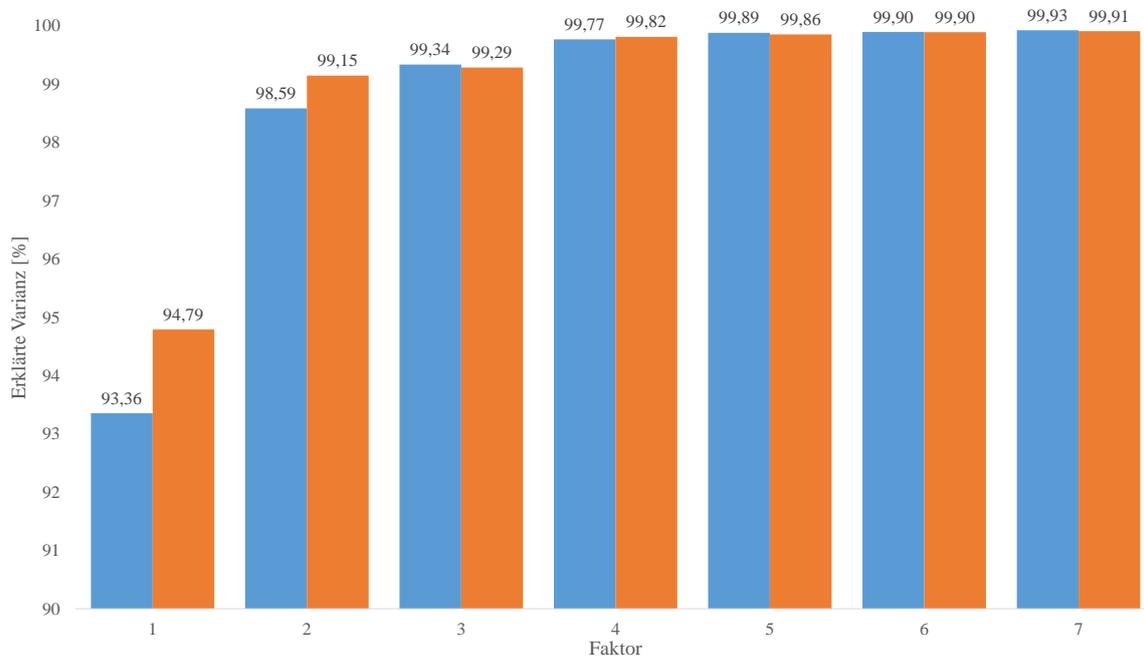


Abbildung 44: Gegenüberstellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle. Blau =  $S_1$ ; Orange =  $\Delta S$

Anhand des Balkendiagramms wird deutlich, dass das PLS-Modell  $S_1$  auf den ersten zwei Faktoren etwas geringere Werte für die Gesamtvarianzen erzeugt als das Modell  $\Delta S$ . Auf dem dritten Faktor gleichen sich jedoch die Gesamtvarianzen beider Modelle nahezu an. Auch die nachfolgenden Faktoren beider PLS-Modelle zeigen identische Werte, sie unterscheiden sich lediglich auf der zweiten Nachkommastelle. Da ab dem vierten Faktor bei beiden Modellen bereits ein intensives Rauschen in den Daten der Loadingsplots zu erkennen ist, werden im Folgenden die Leistungsparameter der multivariaten Regression der ersten drei Faktoren gegenübergestellt und miteinander verglichen.

Tabelle 12: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten drei Faktoren des  $S_1$ -PLS-Modells.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor
Elemente	57	57	57
Steigung	0,934	0,986	0,993
Offset	2,291	0,487	0,228
Korrelation	0,966	0,993	0,997
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,934	0,986	0,993
R <sup>2</sup>	0,934	0,986	0,993
RMSEC	8,527	3,93	2,689
SEC	8,602	3,965	2,713
Bias	-1,249*10 <sup>-6</sup>	1,440*10 <sup>-6</sup>	1,769*10 <sup>-6</sup>

Tabelle 13: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten drei Faktoren des  $\Delta S$ -PLS-Modells.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor
Elemente	57	57	57
Steigung	0,948	0,992	0,993
Offset	1,796	0,293	0,245
Korrelation	0,974	0,996	0,996
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,948	0,992	0,993
R <sup>2</sup>	0,948	0,992	0,993
RMSEC	7,549	3,049	2,788
SEC	7,616	3,076	2,812
Bias	1,146*10 <sup>-6</sup>	1,470*10 <sup>-6</sup>	1,408*10 <sup>-6</sup>

Aus den Tabellen 12 und 13 geht hervor, dass die Leistungsparameter der Kalibrierung des ersten und zweiten Faktors des  $S_1$ -Modells geringer sind als die des  $\Delta S$ -Modells. Auf dem dritten Faktor gleichen sich die Werte an und es besteht nur noch ein marginaler Unterschied in den Leistungsparametern zwischen  $S_1$  und  $\Delta S$ .

Dies lässt den Schluss zu, dass durch die Differenzbildung keine Informationen verloren gehen, da die Qualitätsindikatoren beider Modelle fast identisch sind. Gleichzeitig kann dadurch aber auch festgestellt werden, dass sich kein Ablagerungsfilm auf den Saphirfenstern gebildet hat. Wenn dies der Fall gewesen wäre, müssten die Leistungsparameter des  $S_1$ -PLS-Modells weitaus schlechtere Werte aufzeigen. Nachdem die fouling-kompensierende NIR-Sonde nach sieben Versuchen aus dem Laborreaktorsystem ausgebaut wurde, waren keine eindeutigen Ablagerungen sichtbar (vgl. Abbildung 45). Im Vergleich dazu ist bei dieser Reaktion im industriellen Maßstab bereits nach ein bis zwei Durchläufen eine Verschmutzung der Sonde zu beobachten [147].

Ein Grund könnte sein, dass im Labor die industriellen Bedingungen nicht exakt nachgestellt werden konnten, um ein Fouling zu generieren. Außerdem lag wahrscheinlich durch den Aufbau der entwickelten Sonde ein anderes Anströmprofil als bei herkömmlichen Tauchsonden vor. Dadurch wird es dem flüssigen Probenmedium ermöglicht, aus allen Richtungen in den Messspalt zu gelangen. Bei konventionellen NIR-Sonden hingegen ist meist die Hälfte der Umfangsfläche oder sogar mehr mit der Hin- bzw. Rückführung des NIR-Lichtes belegt. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich durch die Geometrie und dem damit verbundenen anderen Anströmprofil keine Ablagerungen auf der fouling-kompensierenden NIR-Sonde bilden können.

Da es im Rahmen des Labormaßstabs nicht möglich war, ein adäquates Fouling zu erzeugen, wurde auf eine weitere Betrachtung der PLS2-Modelle, in denen die beiden Esterkonzentrationen (C16- und C18-Ester) mit den  $S_1$ - bzw.  $\Delta S$ -Spektren korreliert wurden, verzichtet. Es führt zu gleichen Resultaten wie bei den bisherigen Beobachtungen.

Der Ablagerungsfilm ist bei solchen Reaktionen meist organisch [148] und wird daher in den nachfolgenden Kapiteln mithilfe einer Kunststoffolie simuliert und mit den bisher erfassten Spektren manipuliert. Anhand dieses Vorgehens sollen die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Annahmen verifiziert werden.

#### 4.4.4 Visuelle Beurteilung der fouling-kompensierenden NIR-Sonde nach den Reaktorversuchen

Nach sieben Laborreaktorversuchen wurde die Sonde zur visuellen Inspektion ausgebaut und auf mögliche Schadstellen kontrolliert. Dabei wurde festgestellt, dass eine Farbveränderung des Edelstahls stattgefunden hat, welche aber keinen Einfluss auf die Messanordnung besaß, da die Sonde weiterhin einwandfreie Spektren aufnahm. Auffällig war jedoch die Auflösung des Epoxidklebers, der zur Abdichtung der Saphirzylinder eingesetzt wurde. Entsprechende Abhilfen werden im Nachgang diskutiert.

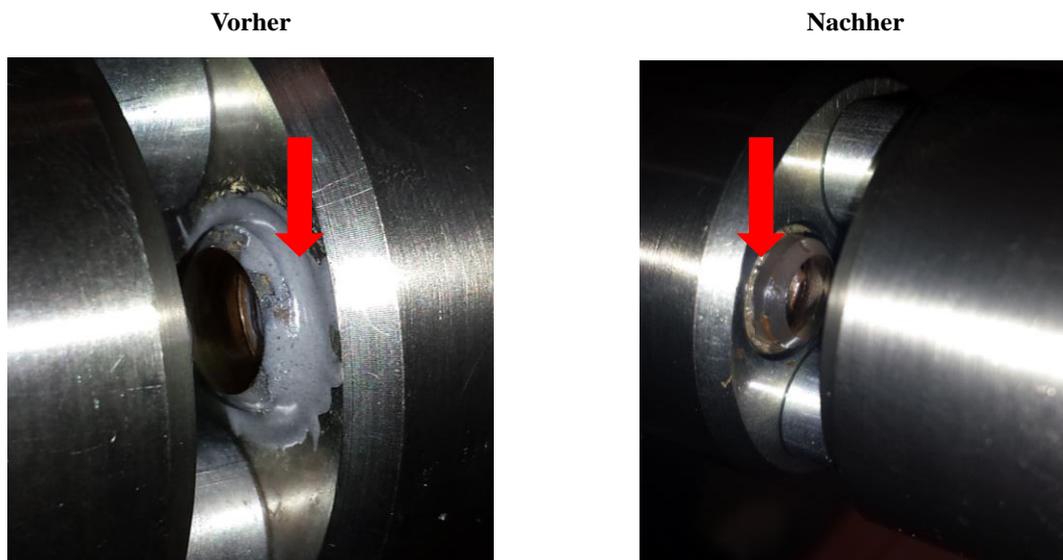


Abbildung 45: Epoxidkleber zur Abdichtung der Saphirzylinder zum Schutz vor Flüssigkeitseintritt. Links = Vor dem Einsatz im Laborreaktor. Rechts = Nach der Versuchsreihe. Die roten Pfeile zeigen auf das Abdichtmaterial.

Anhand Abbildung 45 geht eindeutig hervor, dass die für die Laborreaktorversuche eingesetzten Edukte und Produkte in Kombination mit Wärme den Epoxidkleber auflösen. Während vor der Versuchsreihe noch genügend Abdichtmaterial zur Verfügung stand, war dieses danach fast vollständig zersetzt. Erst nach Erneuerung des Klebermaterials der Sonde konnten weitere Tests mit dieser durchgeführt werden. Wäre das Dichtungsmaterial nicht erneuert worden, wäre höchstwahrscheinlich Probenmedium eingedrungen und hätte dadurch eine längere Instandsetzungsphase verursacht.

Um die Einsatzzeiten der Sonde auszudehnen, würden sich geeignete chemikalien- und temperaturbeständige O-Ringe anbieten, welche den Kleber ersetzen. Aus Kostengründen konnten diese nicht im Prototyp eingesetzt werden. Bei einer Serienproduktion dieser Sonde sollten die speziellen O-Ringe jedoch verbaut werden, um dem Kunden eine erhöhte Lebensdauer ohne Instandsetzung zu gewährleisten.

#### 4.5. Simulation des Foulings bei den spektralen Daten aus den Laborreaktorversuchen

Um das Fouling zu simulieren, wurde eine ca. 0,2 mm dicke selbstklebende Kunststoffolie vor die beiden Saphirfenster der Messkanäle 1 und 2 geklebt und mit dem NIR-Spektrometer vermessen. Es ergaben sich folgende Spektren:

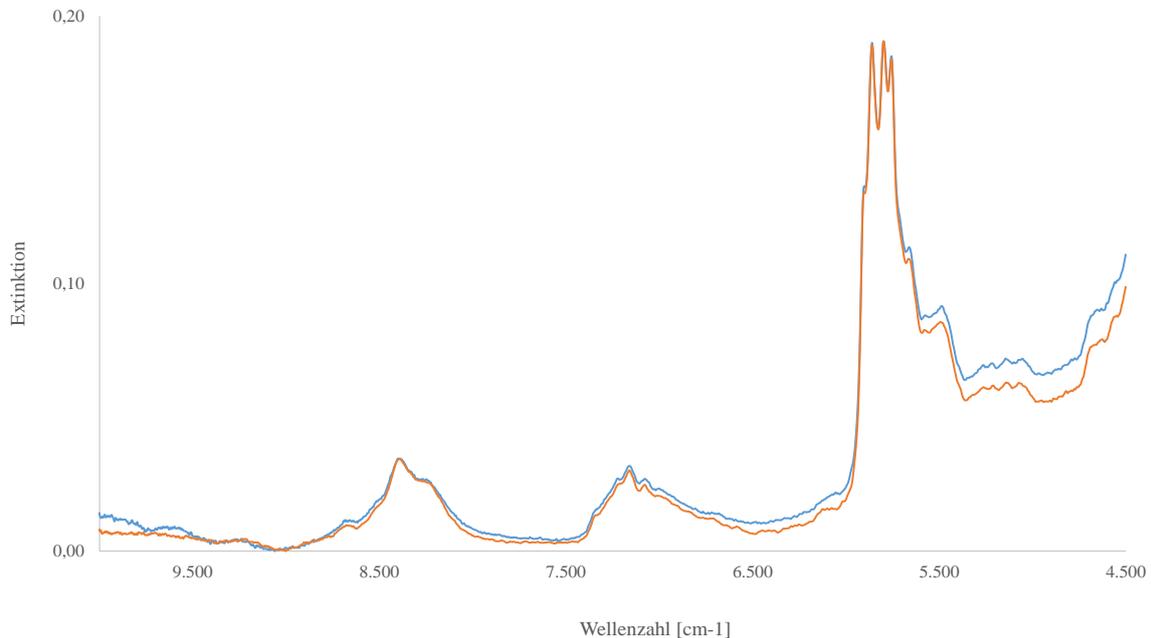


Abbildung 46: Darstellung der Folien-Spektren zur Simulation des Foulings. Blau = Spektrum des Messkanals 1 (2mm); Orange = Spektrum des Messkanals 2 (4mm)

Abbildung 46 zeigt in Blau das Spektrum der vermessenen Folie im Messkanal 1 und in Orange das des Messkanals 2. 17 spektrale Daten aus zwei Laborreaktorversuchen, durchgeführt jeweils am 05.02.2014 und 14.02.2014, der Messkanäle 1 und 2 wurden mit den oben gezeigten Spektren manipuliert, indem diese hinzuaddiert wurden. Die manipulierten Daten wurden daraufhin wieder in die Gesamtdaten der sieben Laborreaktorversuche zurückgeführt. Im Anschluss daran fand die Bildung der Differenzspektren nach Formel 12 statt. Daraus ergaben sich wiederum zwei Datensets, eines mit den teilweise manipulierten Daten des Messkanals 1 ( $S_1 = 2\text{mm}$ ) sowie ein weiteres mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ). Es erfolgte erneut eine Korrelation der beiden Datensets mit den jeweiligen Zielgrößen (SZ, Esterkonzentrationen) in einer PLS1 bzw. PLS2. Die Auswertung und Interpretation der multivariaten Statistikmodelle wird nach dem gleichen Muster, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, durchgeführt. Im Anschluss daran findet erneut eine Gegenüberstellung der entwickelten PLS-Modelle statt.

#### 4.5.1 PLS-Modell mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl

Für dieses PLS-Modell werden die bisher verwendeten 57 Spektren des Messkanals 1 mit den experimentell ermittelten Säurezahlen korreliert. Zu 17 dieser Spektren wurde vor der Modellerstellung das in Abbildung 46 gezeigte Spektrum (blau) hinzuaddiert.

Durch die Korrelation der spektralen Daten und der Säurezahlen ergibt sich folgender Plot für die erklärte Varianz:

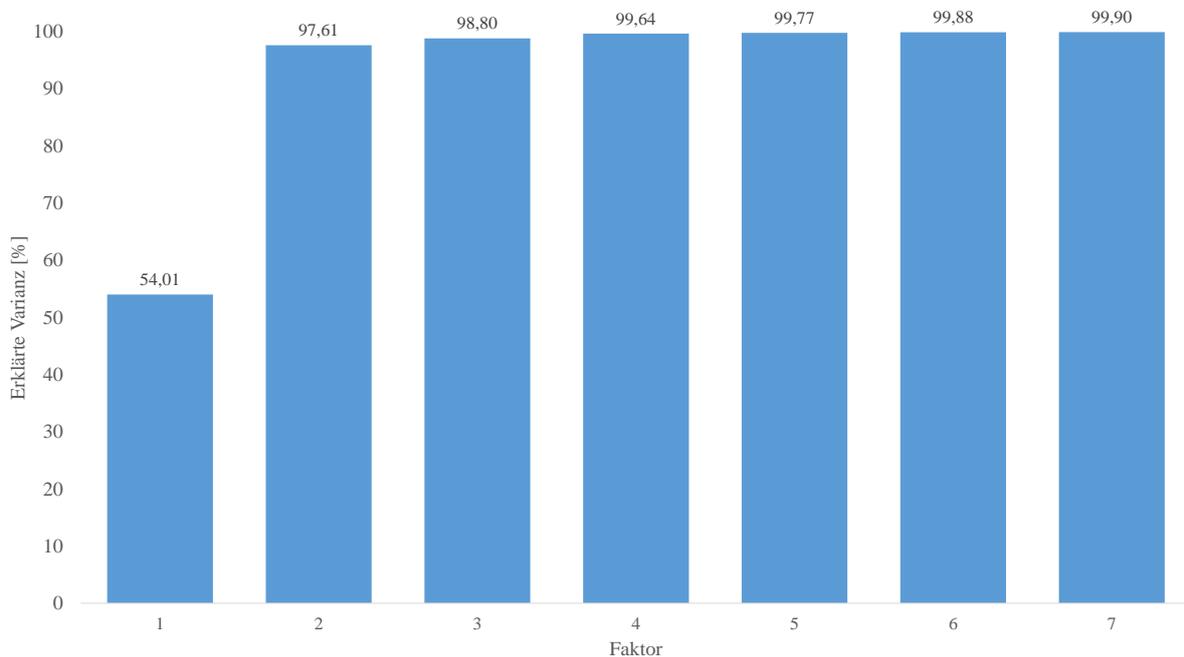


Abbildung 47: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.

Das Balkendiagramm in Abbildung 47 stellt die erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS-Modells dar. Nach vier Faktoren wird eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht. Am auffälligsten ist, dass der erste Faktor lediglich 54 % der Gesamtvarianz beschreibt. Im Vergleich zum PLS-Modell in Kapitel 4.4.1 werden somit 39 % weniger Gesamtvarianz erklärt. Vermutlich ist dies auf die manipulierten Spektren zurückzuführen, weshalb zur Aufklärung die Loadingsplots hinzugezogen werden.

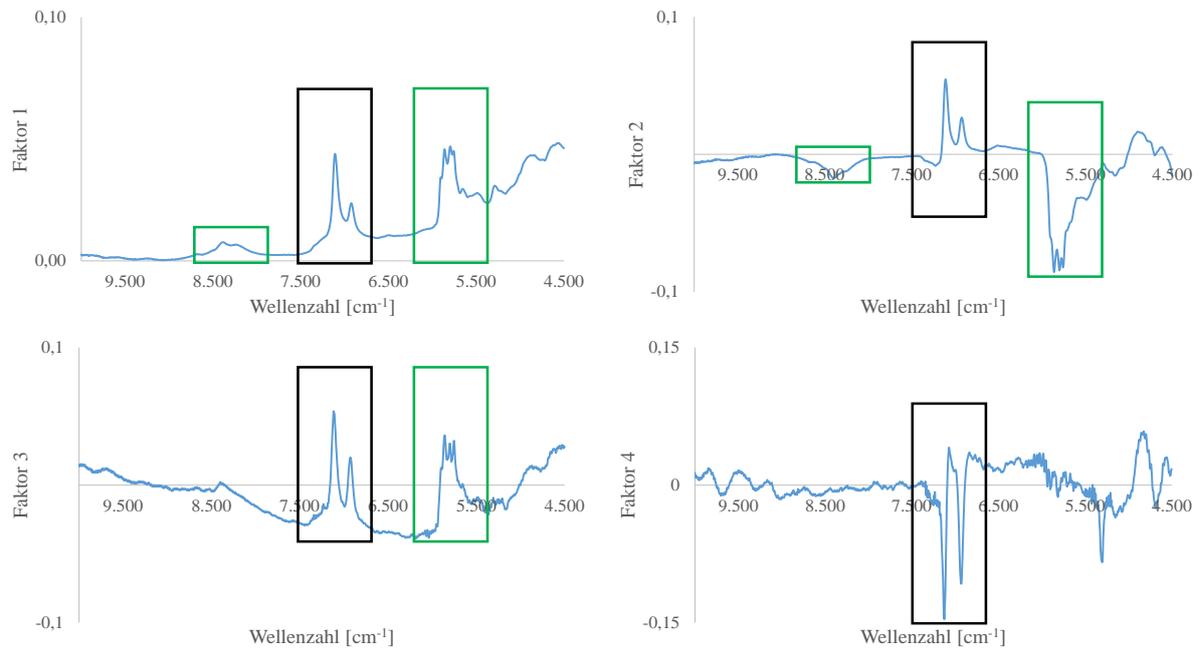


Abbildung 48: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Säurezahl. Die schwarzen Rechtecke heben die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure hervor. Die grünen Rechtecke zeigen den Einfluss des simulierten Foulings.

In den Loadings ist zunächst deutlich zu erkennen, dass das entwickelte PLS-Modell auf den ersten drei Faktoren u.a. die Information der Obertonschwingung der freien Carbonsäure (schwarzes Rechteck) zur Korrelation benutzt. Auf dem vierten Faktor wird diese umgekehrt proportional zur Säurezahl korreliert und dort beginnt das Rauschen in den Informationen. Somit würde dieser Faktor für eine Vorhersage von Daten ausgeschlossen werden.

Neben der Obertonschwingung nutzt das Modell auf den ersten drei Faktoren jedoch auch weitere spektrale Informationen (grüne Rechtecke), welche sich auch im Folienspektrum aus Abbildung 46 wiederfinden. Auf dem ersten Faktor ergeben die simulierten Foulinginformationen positive Loadingswerte. Im Bereich zwischen 6.000 und 5.500  $\text{cm}^{-1}$  ist deren Einfluss am stärksten. Diese Informationen werden auf dem zweiten Faktor negativ korreliert und haben im Vergleich zur positiv korrelierten Obertonschwingung der Carbonsäure einen größeren Einfluss auf diesen Faktor. Auf dem dritten Faktor sind die Loadingswerte der Oberton-Carbonsäureschwingung und der Foulinginformation nahezu identisch.

Somit ist an dieser Stelle festzuhalten, dass das simulierte Fouling einen signifikanten Einfluss auf die ersten drei Faktoren des gebildeten PLS-Modells besitzt.

Zur genaueren Verifizierung der Beobachtungen werden die Scoreplots hinzugezogen.

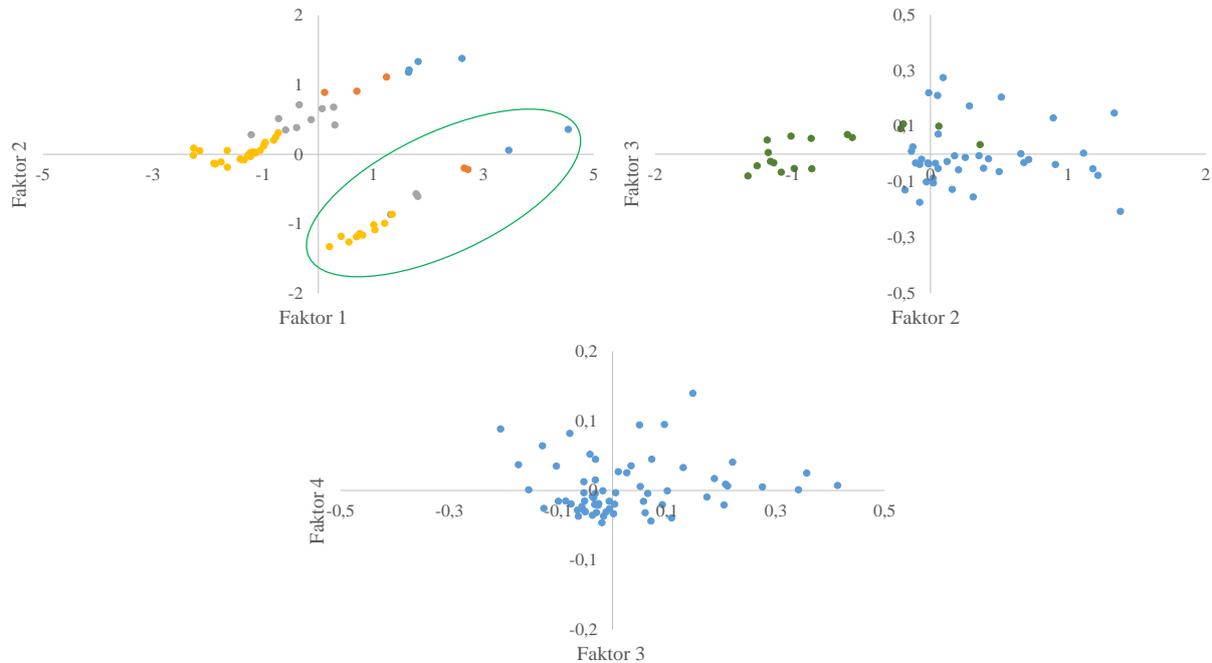


Abbildung 49: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl. Oben links: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors.

Blau = Proben mit der Säurezahl 120 - 90 mg KOH/g Probe; Orange = Proben mit der Säurezahl 90 - 60 mg KOH/g Probe; Grau = Proben mit der Säurezahl 60 - 30 mg KOH/g Probe; Gelb = Proben mit der Säurezahl 30 - 0 mg KOH/g Probe.

Oben rechts: Scoreplot des zweiten und dritten Faktors. Grün = Daten beinhalten die Foulinginformationen

Beim Scoreplot des ersten und zweiten Faktors ist eine Abnahme der Säurezahl entlang der x-Achse von positiven zu negativen Scorewerten zu erkennen, also beschreibt der erste Faktor u.a. die Änderung der Säurezahl. Dies wird, wie schon in vorherigen Kapiteln, durch das Sample Grouping hervorgehoben (farbliche Einteilung siehe Bildunterschrift Abbildung 49). Die Änderung der Säurezahl ist auch anhand des Loadingsplots des ersten Faktors zu erkennen, hierbei wird u.a. der Oberton der Carbonsäureschwingung korreliert. Daneben findet aber auch eine Korrelation mit einem Teil der spektralen Daten des simulierten Foulings statt (vgl. Abbildung 48). Dies zeigt sich auch im Scoreplot der ersten beiden Faktoren, denn die Daten der 17 manipulierten Spektren bilden eine separate Gruppe (siehe grüne Ellipse) zu den nicht-manipulierten Daten. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass diese Gruppe sowohl in x- als auch in y-Richtung verschoben ist. Die Verschiebung lässt sich anhand der in Abbildung 48 gezeigten Loadingsplots der ersten beiden Faktoren deuten. Auf dem ersten Faktor besitzen vor allem die spektralen Daten des simulierten Foulings zwischen  $6.000 - 5.500 \text{ cm}^{-1}$  den größten Einfluss und positive Loadingswerte, wodurch eine Verschiebung der Gruppe zu höheren Scorewerten entlang der x-Achse (Faktor 1) stattfindet. Die Separation entlang des zweiten Faktors (y-Achse) zu negativen Scorewerten ist durch die negativen Loadingswerte des zweiten Faktors zu erklären, da hier der spektrale Bereich zwischen  $6.000 - 5.500 \text{ cm}^{-1}$  den größten

Einfluss auf diesen Faktor hat. Dieser Einfluss spiegelt sich auch im Scoreplot des zweiten und dritten Faktors wieder, da eine eindeutige Isolation der manipulierten Daten zu erkennen ist. Verdeutlicht wird dies anhand der grün markierten Scorewerte in Abbildung 49, oben rechts.

Aus den Scoreplots geht hervor, dass auf den ersten beiden Faktoren die Informationen des Fouling einen erheblichen Einfluss besitzen.

Im Folgenden wird der Plot des vierten Faktors der Vorhersagewerte gegen die Referenzwerte dargestellt, da in diesem Fall eine Gesamtvarianz von 99 % erreicht wird.

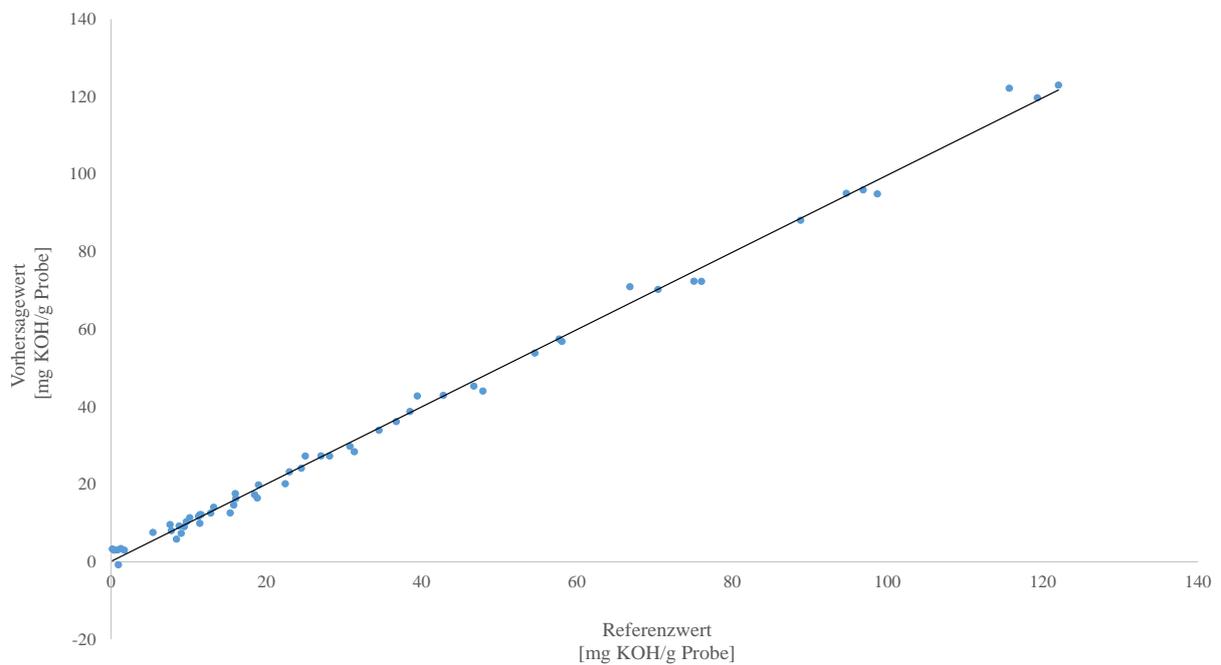


Abbildung 50: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des vierten Faktors des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.

Die Tabelle 14 zeigt die Leistungsparameter der ersten vier Faktoren des entwickelten PLS-Modells.

Tabelle 14: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Säurezahl.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,54	0,976	0,988	0,996
Offset	15,86	0,826	0,415	0,123
Korrelation	0,735	0,988	0,994	0,998
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,54	0,976	0,988	0,996
R <sup>2</sup>	0,54	0,976	0,988	0,996
RMSEC	22,433	5,119	3,631	1,978
SEC	22,633	5,165	3,663	1,996
Bias	1,217*10 <sup>-6</sup>	2,587*10 <sup>-6</sup>	2,277*10 <sup>-6</sup>	1,539*10 <sup>-6</sup>

Bei Betrachtung der Tabelle 14 besteht die Tendenz vier Faktoren für ein Kalibrierungsmodell bzw. eine Vorhersage unbekannter Spektren zu nutzen. Unter Berücksichtigung der Loadingsplots könnte maximal Faktor drei mit einbezogen werden, da auf dem vierten Faktor das Rauschen in den Informationen beginnt und dies zu keiner Verbesserung eines Modells führt. Das daraus resultierende Problem spiegelt sich in den Score- und Loadingsplots wieder, denn die Informationen des simulierten Foulings beeinflussen vorwiegend diese Faktoren. Dies würde in der Praxis dazu führen, dass die entwickelten Modelle falsche Ergebnisse erzeugen. Aus diesem Grund und zur beispielhaften Kompensierung des Foulings wird im nun folgenden Kapitel die Differenzbildung der manipulierten spektralen Daten nach Formel 12 durchgeführt und zunächst mit der Säurezahl zu einem PLS-Modell entwickelt.

### 4.5.2 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten spektralen Daten und der Säurezahl

Für dieses Kapitel werden aus den jeweils 57 Spektren des Messkanals 1 und 2, wovon 17 mit Foulinginformationen manipuliert sind, die Differenzspektren ( $\Delta S$ ) nach Formel 12 gebildet. Anhand dieser  $\Delta S$ -Spektren wird im Anschluss mit den jeweiligen Säurezahlen das PLS-Modell entwickelt. Daraus ergibt sich folgende Darstellung für die erklärte Varianz:

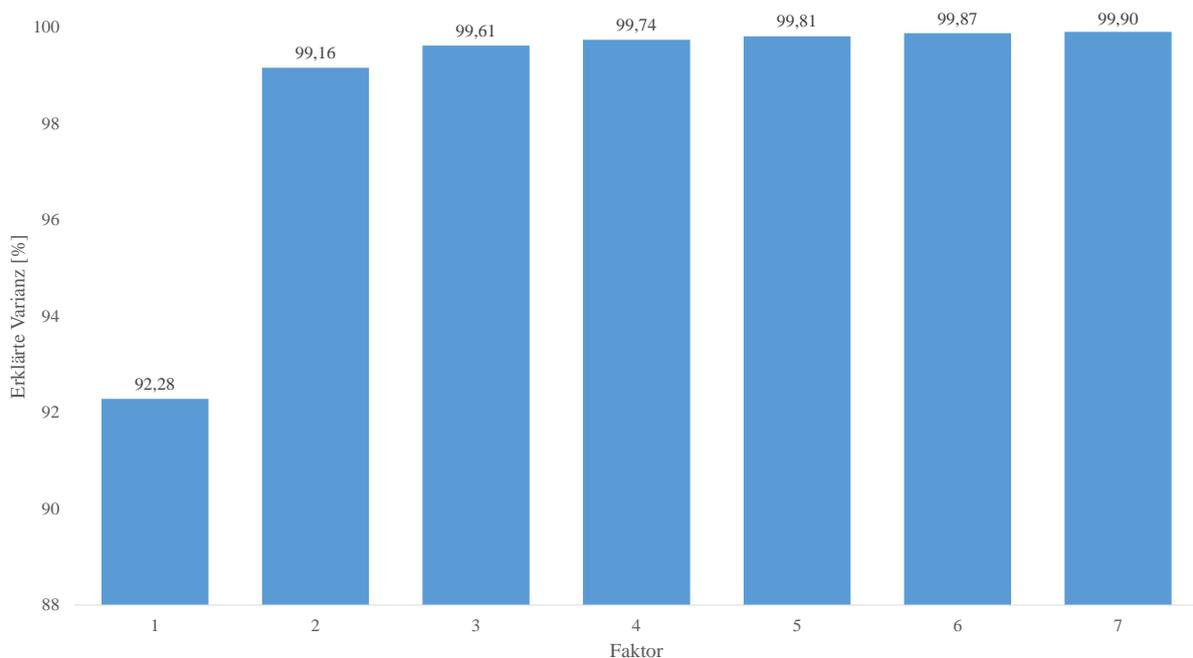


Abbildung 51: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.

Der oben abgebildete Plot zeigt, dass auf dem ersten Faktor 92 % der Gesamtvarianz beschrieben wird und auf dem Zweiten schon über 99 %. Die spektralen Einflüsse auf die einzelnen Faktoren können anhand der zugehörigen Loadingsplots ermittelt werden und sind im Folgenden dargestellt.

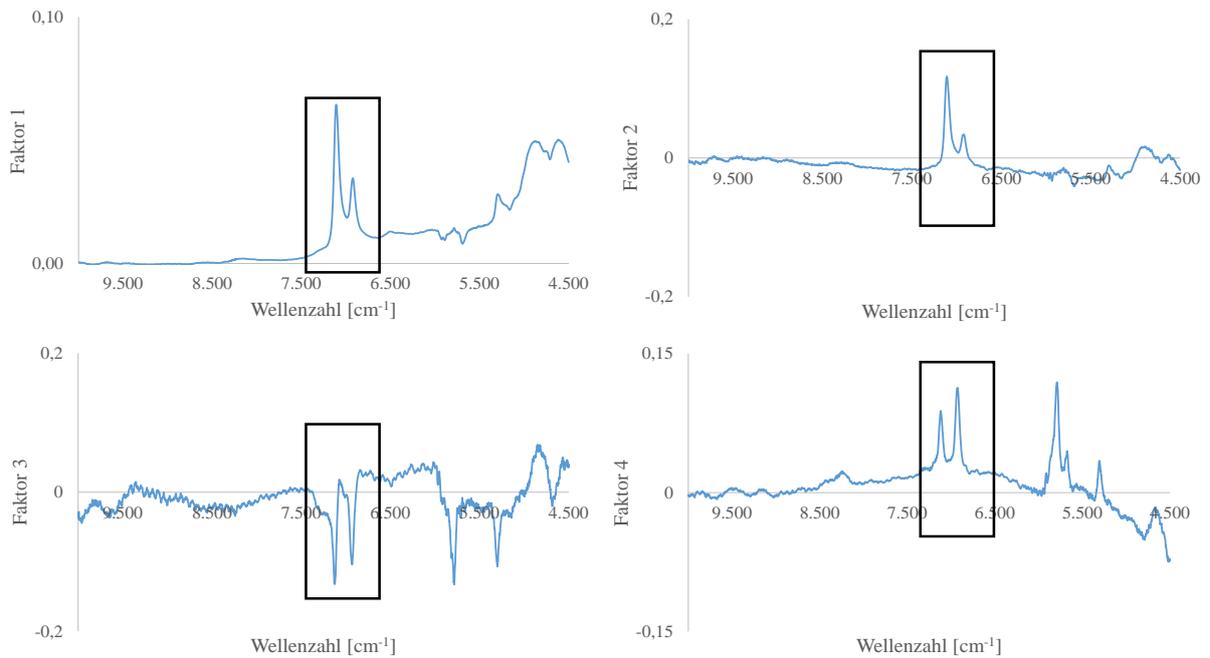


Abbildung 52: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.

Aus den Loadingsplots der ersten beiden Faktoren ist zu schließen, dass vor allem die Obertonschwingung der Carbonsäure positive Loadingswerte verursacht. Auf dem dritten Faktor beginnt das Rauschen in den spektralen Informationen und die Carbonsäureschwingung wird negativ korreliert. Der vierte Faktor zeigt positive Loadingswerte für die Carbonsäureschwingung sowie weiterhin Rauschen. Innerhalb der Loadings der ersten vier Faktoren sind im Vergleich zum PLS-Modell aus Kapitel 4.5.1 keine Foulinginformationen sichtbar. Anhand der Scoreplots können Gruppen und Verläufe in den Daten ermittelt werden und sind in Abbildung 53 dargestellt.

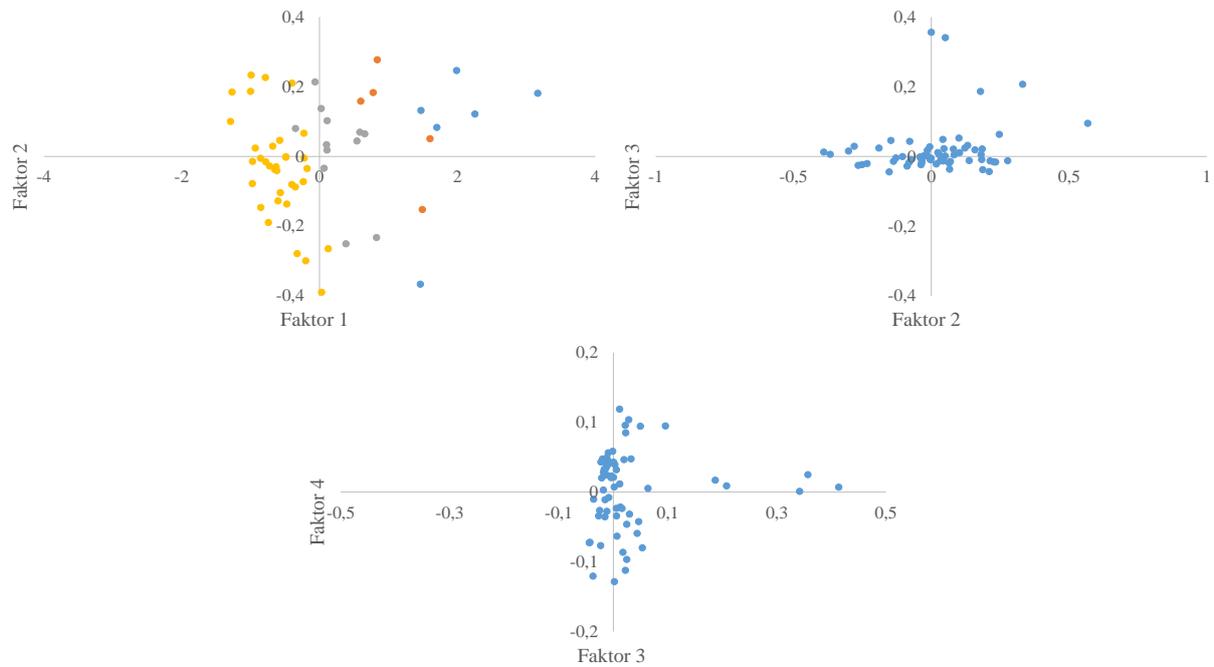


Abbildung 53: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl. Oben links: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors.

Blau = Proben mit der Säurezahl 120 - 90 mg KOH/g Probe; Orange = Proben mit der Säurezahl 90 - 60 mg KOH/g Probe; Grau = Proben mit der Säurezahl 60 - 30 mg KOH/g Probe; Gelb = Proben mit der Säurezahl 30 - 0 mg KOH/g Probe

Im Scoreplot des ersten und zweiten Faktors ist, wie auch bei den vorherigen PLS-Modellen, ein Verlauf der Säurezahl von hohen (= hohe Säurezahl) zu niedrigen Scorewerten (= kleine Säurezahl) entlang der x-Achse erkennbar. Eine eindeutige Gruppenbildung der manipulierten Daten wie in Kapitel 4.5.1 kann hier an dieser Stelle nicht festgestellt werden.

Die nächste Abbildung zeigt das Diagramm des zweiten Faktors der Vorhersagewerte gegen die Referenzwerte, da in diesem Fall eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht wird.

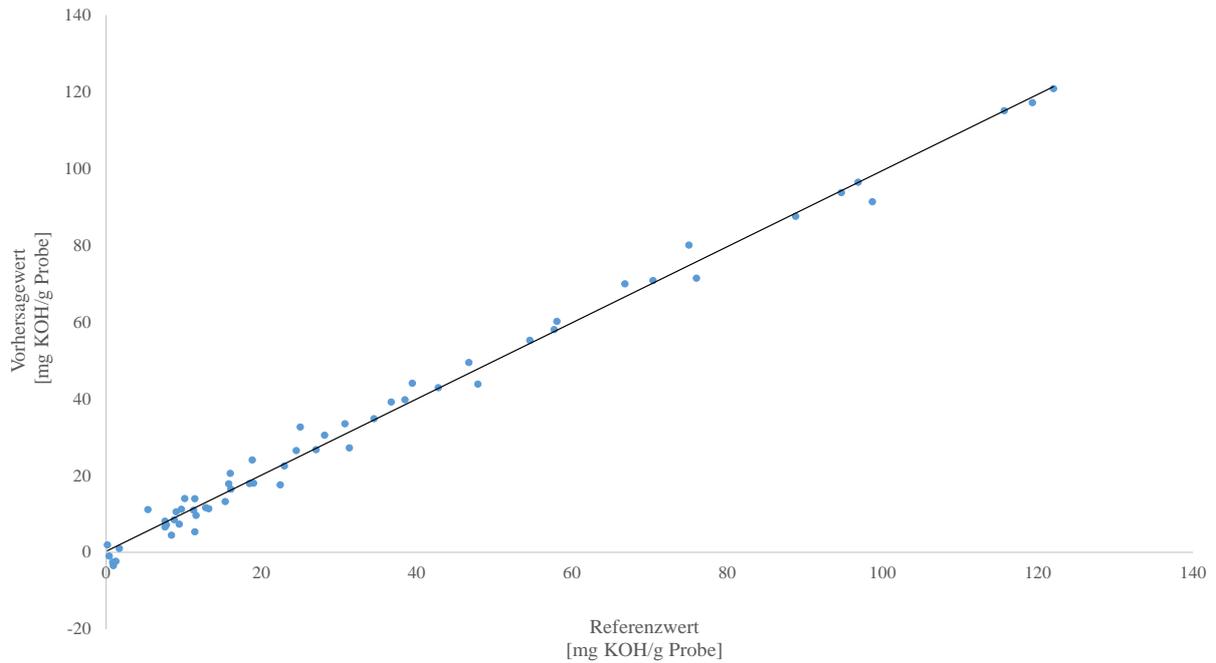


Abbildung 54: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.

Die zugehörigen Leistungsparameter der Kalibrierung sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 15: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.

Leistungsparameter der Kalibrierung	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,923	0,992	0,996	0,997
Offset	2,662	0,291	0,133	0,091
Korrelation	0,961	0,996	0,998	0,999
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,923	0,992	0,996	0,997
R <sup>2</sup>	0,923	0,992	0,996	0,997
RMSEC	9,19	3,041	2,055	1,699
SEC	9,272	3,068	2,073	1,714
Bias	1,099*10 <sup>-6</sup>	1,677*10 <sup>-6</sup>	1,909*10 <sup>-6</sup>	1,811*10 <sup>-6</sup>

Bereits auf dem zweiten Faktor kann eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht werden und die Werte für die Steigung und die Korrelation liegen nahe bei Eins. Im Vergleich zum Differenzspektrenmodell aus Kapitel 4.4.2 werden hier nahezu identische Werte erhalten. Auch der Wert für den RMSEC liegt bei ca. 3 mg KOH/g Probe. Aus den in diesem Kapitel

dargestellten Abbildungen sowie den oben gezeigten Leistungsparametern wären für eine Vorhersage von unbekanntem Spektren zwei Faktoren von Nöten, da ab dem dritten Faktor bereits das Rauschen innerhalb der Loadings zu erkennen ist.

### 4.5.3 Vergleich der PLS-Modelle zwischen den manipulierten $S_1$ -Spektren und den $\Delta S$ -Spektren (Säurezahl)

Im nun Folgenden werden die in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 entwickelten PLS-Modelle miteinander verglichen. Zunächst wird die Gegenüberstellung der Plots der erklärten Varianzen beider Modelle betrachtet.

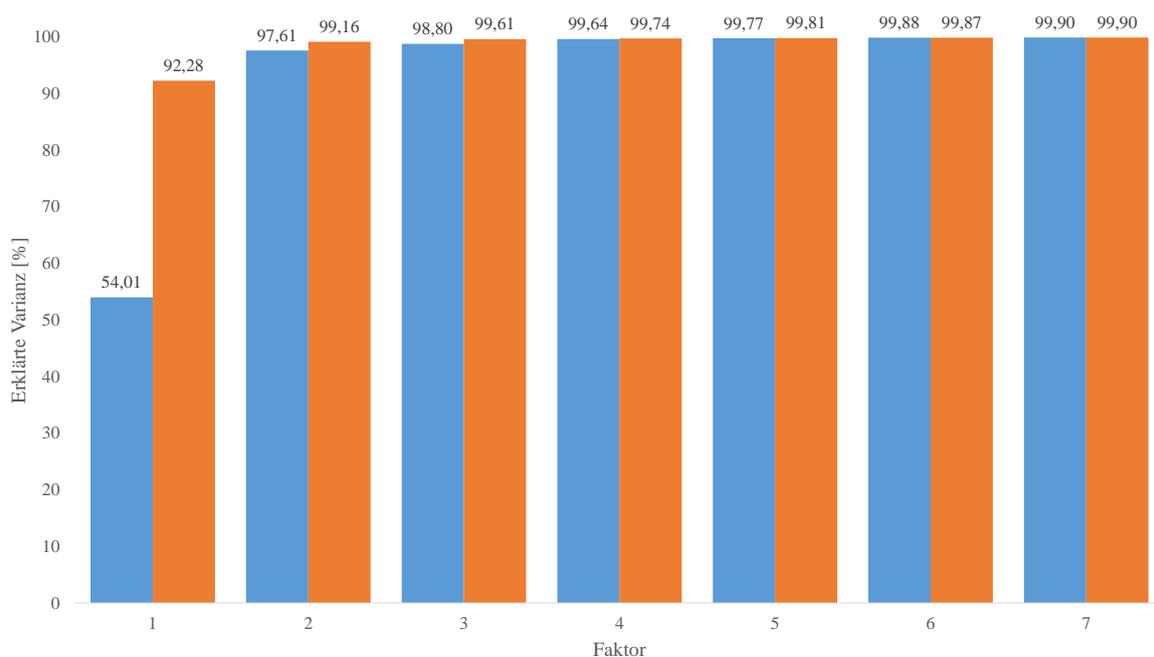


Abbildung 55: Gegenübergestellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.

Blau =  $S_1$ ; Orange =  $\Delta S$

Die gegenübergestellten Gesamtvarianzen zeigen, dass das Modell mit den manipulierten Spektren (blaue Balken) auf den ersten drei Faktoren weniger der Gesamtvarianz beschreibt als das Modell mit den Differenzspektren (orange Balken). Vor allem die erste PLS-Komponente erreicht gerade einmal einen Wert von 54 %. Im Vergleich dazu erzielt das PLS-Modell mit den  $\Delta S$ -Spektren 92 % der Gesamtvarianz. In Kombination mit den erhaltenen Loadingsplots beider Modelle kann ein eindeutiger Einfluss des simulierten Foulings festgestellt werden.

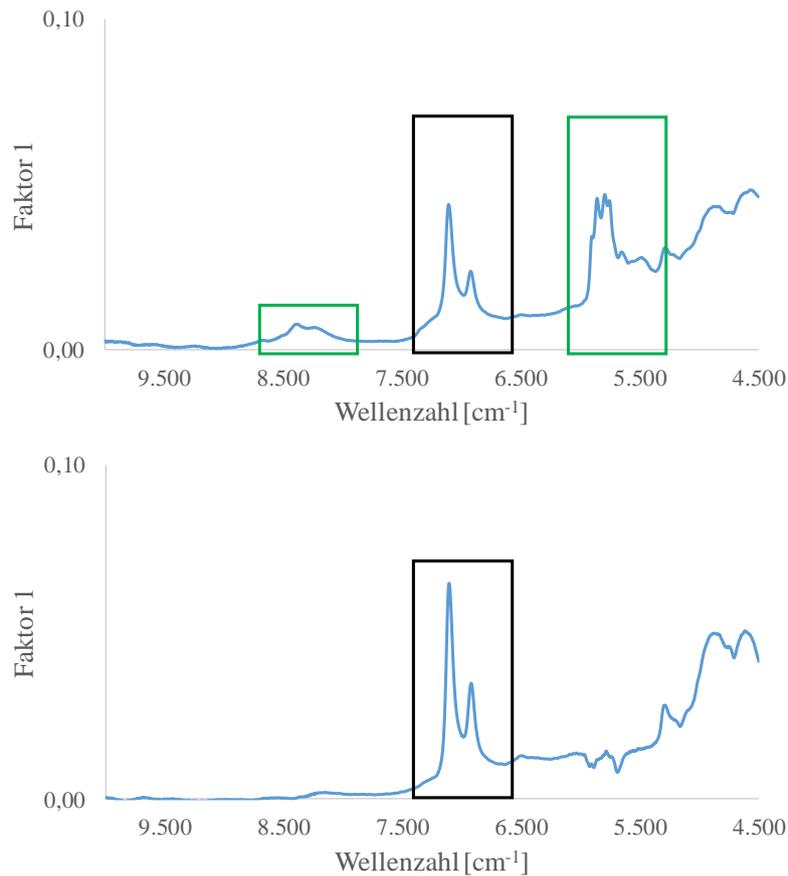


Abbildung 56: Vergleich der Loadingsplots des ersten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2. Oben: Loadingsplot des PLS-Modells mit manipulierten Spektren ( $S_1$ ). Unten: Loadingsplot des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ). Die schwarzen Rechtecke heben die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure hervor. Die grünen Rechtecke zeigen den spektralen Einfluss des simulierten Foulings.

Zur Veranschaulichung werden an dieser Stelle noch einmal exemplarisch die Loadingsplots des ersten Faktors der beiden entwickelten Modelle in Abbildung 56 dargestellt. Sie zeigen, dass die Information des simulierten Foulings in den Daten (siehe grüne Rechtecke) vorhanden sind und somit das entwickelte Modell erheblich beeinflussen. Diese Foulinginformation kann durch die angewendete Differenzbildung nach Formel 12 weitestgehend eliminiert werden, wodurch das  $\Delta S$ -Modell vorwiegend die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure (siehe Abbildung 56 unten, schwarzes Rechteck) für die Korrelation nutzt. Diese Feststellung kann außerdem bei der Gegenüberstellung der beiden Scoreplots des ersten und zweiten Faktors bestätigt werden.

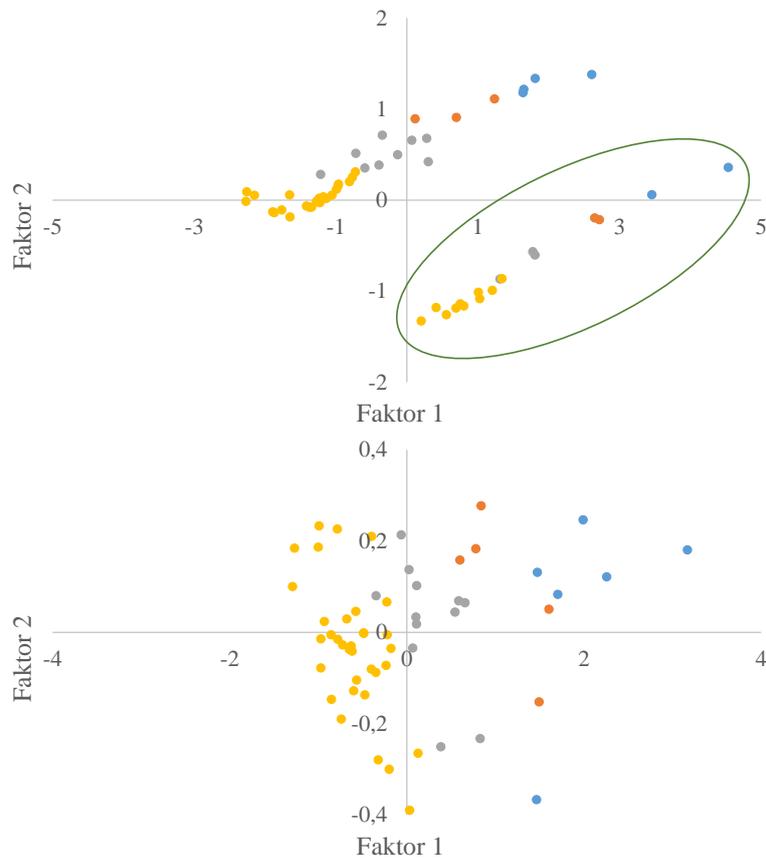


Abbildung 57: Vergleich der Scoreplots des ersten und zweiten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2. Oben: Scoreplot des PLS-Modells mit manipulierten Spektren ( $S_1$ ).

Unten: Scoreplot des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ).

Blau = Proben mit der Säurezahl 120 - 90 mg KOH/g Probe; Orange = Proben mit der Säurezahl 90 - 60 mg KOH/g Probe; Grau = Proben mit der Säurezahl 60 - 30 mg KOH/g Probe; Gelb = Proben mit der Säurezahl 30 - 0 mg KOH/g Probe

Im Scoreplot des PLS-Modells mit den manipulierten Spektren des Messkanals 1 ist eine Gruppe zu erkennen, welche eindeutig isoliert von den übrigen Daten ist. Hierbei handelt es sich um die 17 manipulierten spektralen Daten. Durch die Differenzbildung kann diese Separation erfolgreich entfernt werden.

Zur genaueren Beurteilung der Kalibrierung werden die Leistungsparameter gegenübergestellt.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Leistungsparameter des dritten Faktors des  $S_1$ -PLS-Modells sowie des zweiten Faktors des  $\Delta S$ -PLS-Modells.

Leistungsparameter der Kalibrierung	$S_1$	$\Delta S$
	3. Faktor	2. Faktor
Elemente	57	57
Steigung	0,988	0,992
Offset	0,415	0,291
Korrelation	0,994	0,996
$R^2$ (Pearson)	0,988	0,992
$R^2$	0,988	0,992
RMSEC	3,631	3,041
SEC	3,663	3,068
Bias	$2,277 \cdot 10^{-6}$	$1,677 \cdot 10^{-6}$

Diese Gegenüberstellung der Daten in Tabelle 16 wird deshalb so gewählt, weil hieraus ersichtlich ist, dass das  $S_1$ -Modell einen Faktor mehr benötigt als das Modell mit den  $\Delta S$ -Spektren, um annähernd die gleichen Werte in den Leistungsparametern zu generieren. In Kombination mit den Loadingsplots ist außerdem zu erkennen, dass der Großteil aller wichtigen spektralen Informationen des  $\Delta S$ -Modells auf den Faktoren Eins und Zwei beschrieben werden, wohingegen das  $S_1$ -Modell noch den dritten Faktor benötigt. Dieses Verhalten ist auf den Einfluss des simulierten Foulings auf die ersten beiden Faktoren zurückzuführen.

Nach den gewonnenen Erkenntnissen aus diesem Kapitel kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die Simulation des Foulings das berechnete  $S_1$ -PLS-Modell im großen Maße beeinflusst. Erst durch die Bildung der Differenzspektren können die Informationen des Foulings in den spektralen Daten eliminiert werden, wodurch kein Einfluss mehr auf das gebildete PLS-Modell besteht.

### 4.5.4 PLS2-Modell mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der Ester

In diesem Kapitel wird der unter 4.5 beschriebene manipulierte spektrale Datensatz mit den Konzentrationen des 2-Ethylhexylhexadecanoats (C16-Ester) sowie des 2-Ethylhexyloctadecanoats (C18-Ester) in einer PLS2 korreliert. Es ergibt sich folgender Plot für die erklärte Varianz.

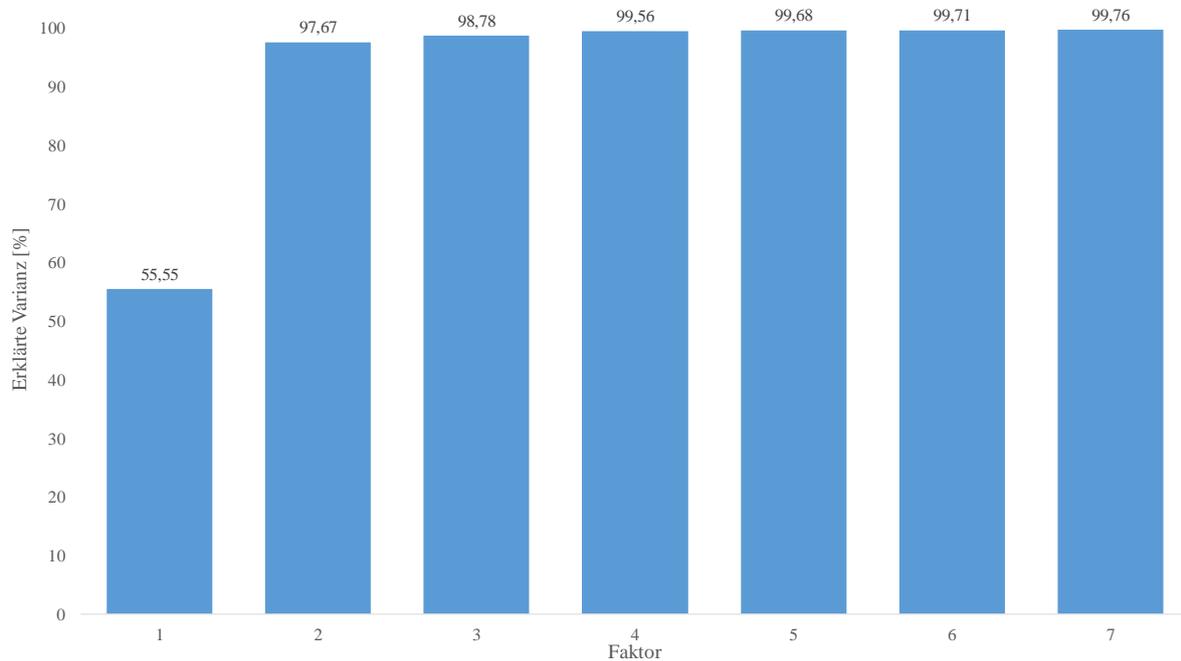


Abbildung 58: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.

In diesem Fall erreicht das Modell nach vier Faktoren eine Gesamtvarianz von über 99 %. Ferner beschreibt der erste Faktor des PLS2-Modells lediglich 55 % der Gesamtvarianz. Dieses Verhalten konnte auch beim PLS1-Modell mit dem manipulierten Datensatz und der Säurezahl beobachtet werden und ist auf das simulierte Fouling zurückzuführen. Dies wird u.a. durch die nachfolgenden Loadingsplots der ersten vier Faktoren weiter untermauert.

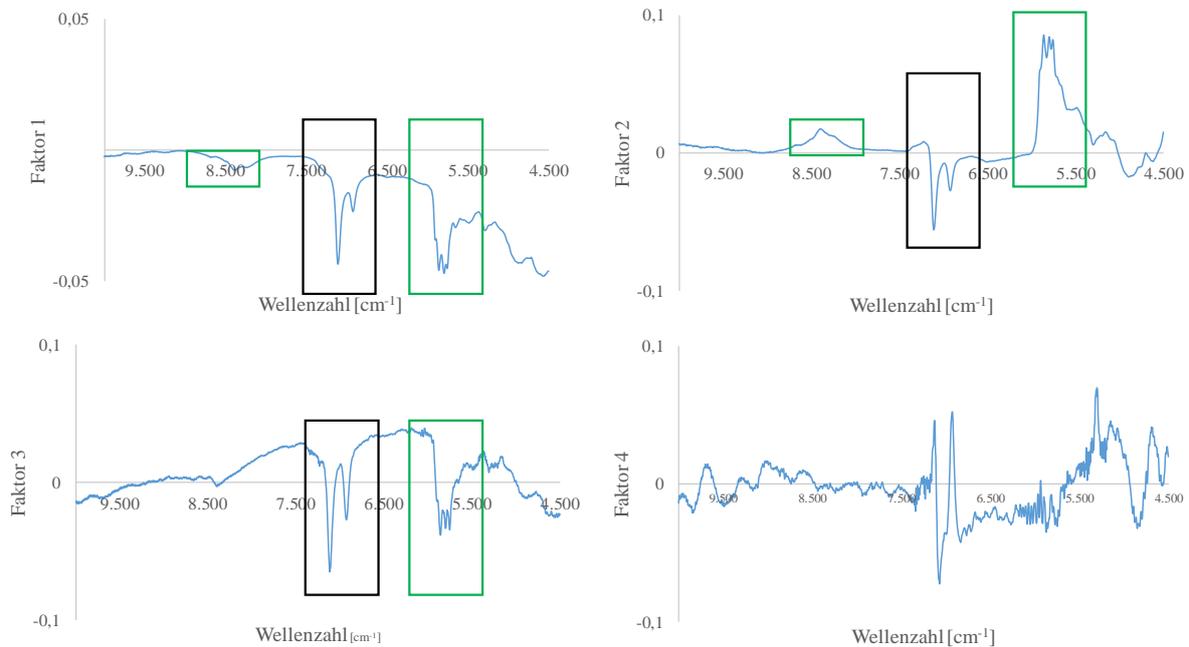


Abbildung 59: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester. Die schwarzen Rechtecke heben die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure hervor. Die grünen Rechtecke zeigen den Einfluss des simulierten Foulings.

Bei diesen Darstellungen ist ein gegensätzliches Verhalten der Loadings im Vergleich zu den Loadings aus dem Säurezahl-Modell zu erkennen. Die negative Korrelation des Obertons der Carbonsäureschwingung lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Esterkonzentration die Intensität der Carbonsäureschwingung geringer wird, da die freien Fettsäuren während der Reaktion verestert werden. Das bedeutet, dass die Extinktion sich gegenläufig zur Esterkonzentration verhält. Diese Information ist bis zum dritten Faktor zu erkennen und ab dem Vierten ist lediglich ein Rauschen in den Daten. Daraus folgt, dass im Falle einer Vorhersage der vierte Faktor nicht berücksichtigt wird.

Neben der Obertonschwingung werden ebenso die Informationen des simulierten Foulings zur Korrelation genutzt, vor allem die Spektralbereiche zwischen 8.500 - 8.000  $\text{cm}^{-1}$  und 6.000 - 5.500  $\text{cm}^{-1}$ . Auf den Faktoren Eins und Drei sind die Loadingswerte des Foulings negativ, auf dem Zweiten dagegen positiv. Die Auswirkungen des simulierten Foulings sind auch in den Scoreplots zu beobachten.

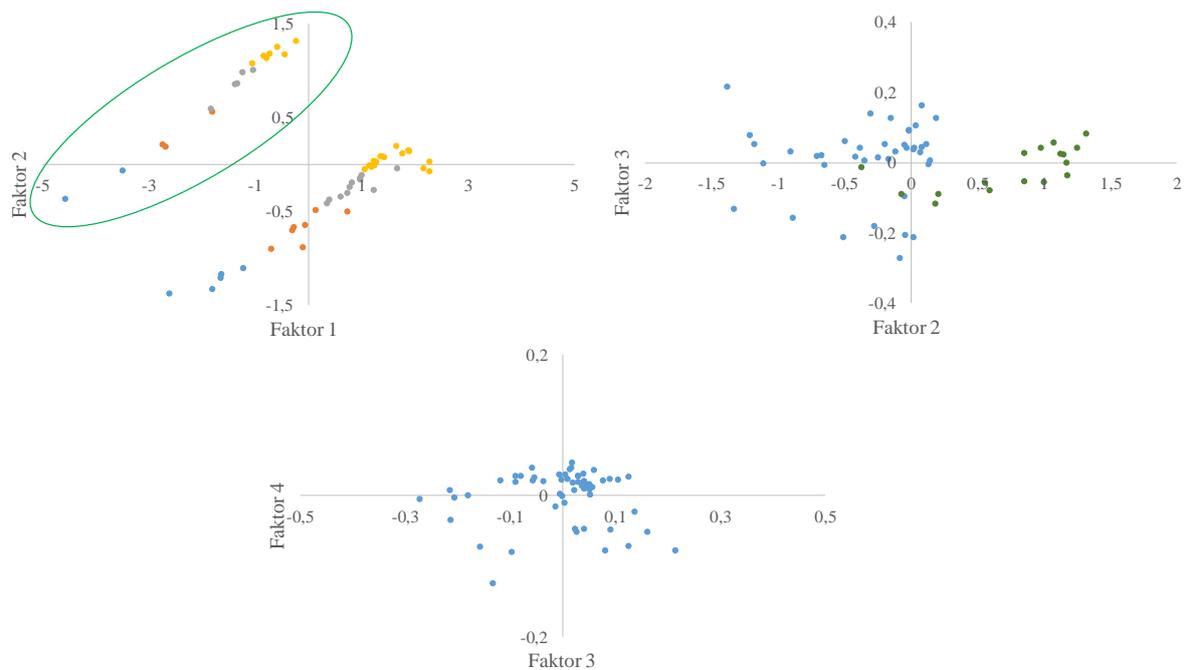


Abbildung 60: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester. Oben links: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors. Blau = Proben mit der Esterkonzentration 0 - 20g/100 g Probe; Orange = Proben mit der Esterkonzentration 20 - 30g/100 g Probe; Grau = Proben mit der Esterkonzentration 30 - 40g/100 g Probe; Gelb = Proben mit der Esterkonzentration > 40g/100 g Probe.

Oben rechts: Scoreplot des zweiten und dritten Faktors. Grün = Daten beinhalten die Foulinginformationen

Zunächst lässt sich durch das Sample Grouping (Einteilung siehe Bildunterschrift) eine Änderung der Esterkonzentration entlang der Abszisse (Faktor 1) darstellen. Außerdem zeigt sich eine isolierte Gruppe (grüne Ellipse), welche auf die manipulierten Objekte zurückzuführen ist. Die Separation der manipulierten Objekte kann auch in Kombination mit den Loadingsplots der ersten beiden Faktoren erklärt werden. Die Verschiebung zu negativen Werten auf dem ersten Faktor wird durch die negativen Loadingswerte (grüne Rechtecke Abbildung 59) hervorgerufen. Die hohen Scorewerte der manipulierten Objekte auf der Ordinate werden durch die positiv korrelierten Loadings des simulierten Foulings verursacht. Dies erklärt auch die Separation der Fouling-Daten im Scoreplot des zweiten und dritten Faktors entlang der x-Achse zu positiven Werten.

Es folgt nun die Darstellung der Vorhersagewerte vs. Referenzwerte der C16- und C18-Estern. Dabei ist zu beachten, dass bei einer PLS2 pro Analyt jeweils ein Plot pro Faktor erstellt wird. Aus diesem Grund ergibt sich für die beiden Ester jeweils ein Plot des dritten Faktors. Es wird der dritte Faktor ausgewählt, da auf dem Vierten lediglich verrauschte Informationen vorhanden sind.

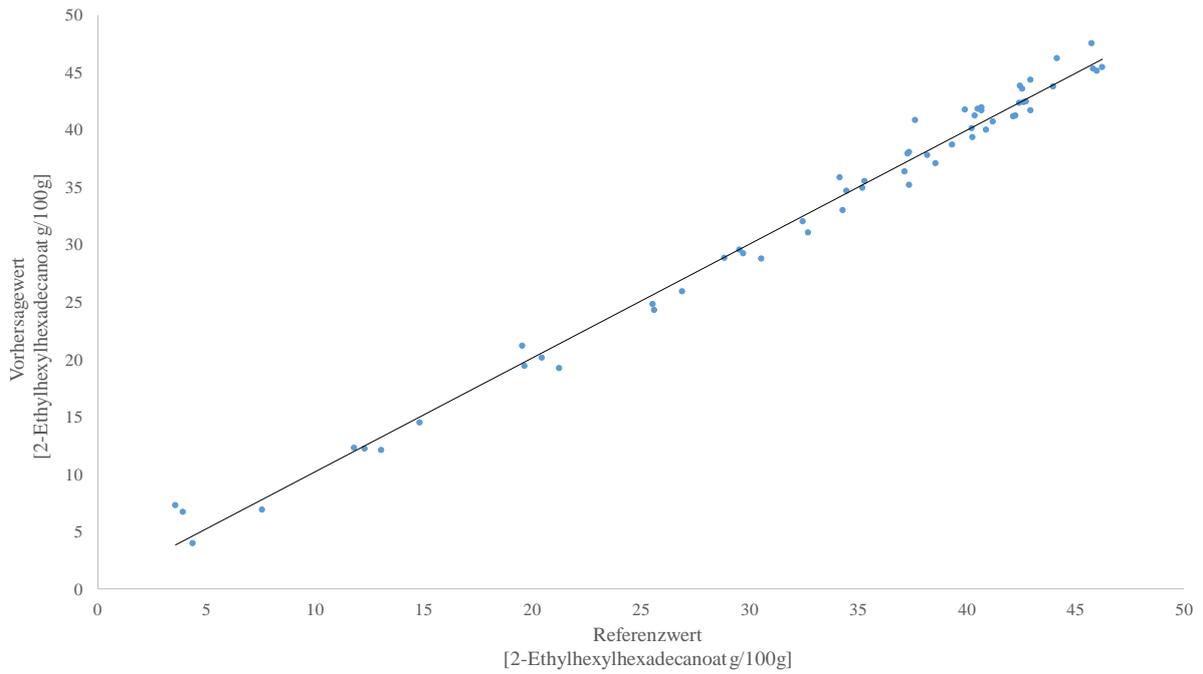


Abbildung 61: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des dritten Faktors des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoat.

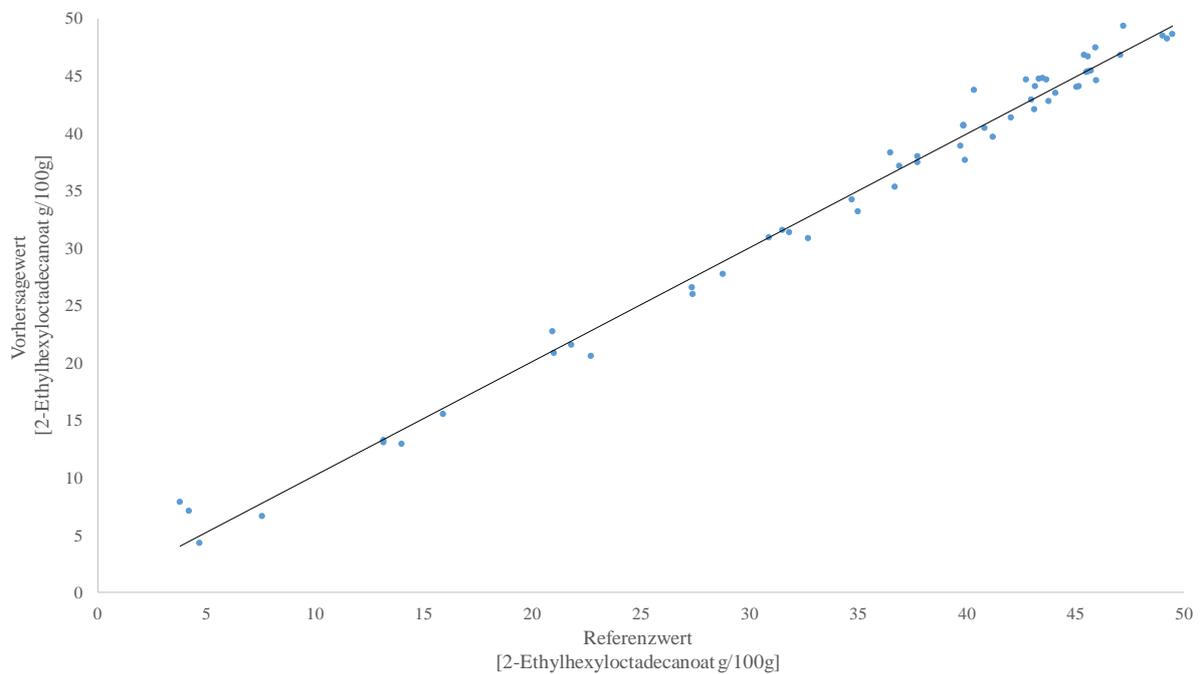


Abbildung 62: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des dritten Faktors des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoat.

In den nachfolgenden Tabellen werden die Leistungsparameter der Kalibrierungen mit den C16- und C18-Estern dargestellt.

Tabelle 17: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoats.

Leistungsparameter der Kalibrierung (C16-Ester)	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,556	0,976	0,988	0,996
Offset	14,840	0,789	0,410	0,147
Korrelation	0,746	0,988	0,994	0,998
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,556	0,976	0,988	0,996
R <sup>2</sup>	0,556	0,976	0,988	0,996
RMSEC	7,617	1,756	1,267	0,758
SEC	7,685	1,771	1,278	0,765
Bias	-1,781*10 <sup>-6</sup>	-2,041*10 <sup>-6</sup>	-1,870*10 <sup>-6</sup>	-1,301*10 <sup>-6</sup>

Tabelle 18: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoats.

Leistungsparameter der Kalibrierung (C18-Ester)	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,555	0,977	0,988	0,996
Offset	15,892	0,821	0,436	0,155
Korrelation	0,745	0,989	0,994	0,998
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,555	0,977	0,988	0,996
R <sup>2</sup>	0,555	0,977	0,988	0,996
RMSEC	8,142	1,850	1,349	0,803
SEC	8,215	1,867	1,361	0,810
Bias	1,924*10 <sup>-6</sup>	2,066*10 <sup>-6</sup>	1,932*10 <sup>-6</sup>	2,238*10 <sup>-6</sup>

Anhand der Parameter zur Beurteilung der Qualität einer Kalibrierung zeigt sich, dass die Steigung auf dem ersten Faktor lediglich einen Wert von 0,555 besitzt. Dieser verbessert sich mit der Zunahme der Faktoren und erreichte erst auf dem 4. Faktor einen Wert von annähernd Eins. In Kombination mit der erklärten Varianz besteht die Tendenz, die ersten vier Faktoren zur Bildung eines Vorhersagemodells zu nutzen. Bei Betrachtung der Loadingsplots jedoch würde der vierte Faktor nicht mehr berücksichtigt werden, da hier bereits das Rauschen in den Informationen beginnt. Somit würden lediglich die ersten drei Faktoren in Frage kommen, aber aufgrund der erheblichen Einflüsse des Foulings auf das PLS2-Modell kann dieses nicht zur Vorhersage unbekannter Spektren genutzt werden. Deshalb werden im nachfolgenden Kapitel die Differenzspektren erneut eingesetzt, um das Fouling zu kompensieren.

#### 4.5.5 PLS-Modell mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten spektralen Daten und den Konzentrationen der Ester

Aus den jeweils 57 Spektren der Messkanäle 1 und 2, davon 17 manipuliert, werden die Differenzspektren gebildet und mit den Konzentrationen des 2-Ethylhexylhexadecanoats sowie des 2-Ethylhexyloctadecanoats ein PLS2-Modell entwickelt. Es ergibt sich folgende Darstellung für die erklärte Varianz:

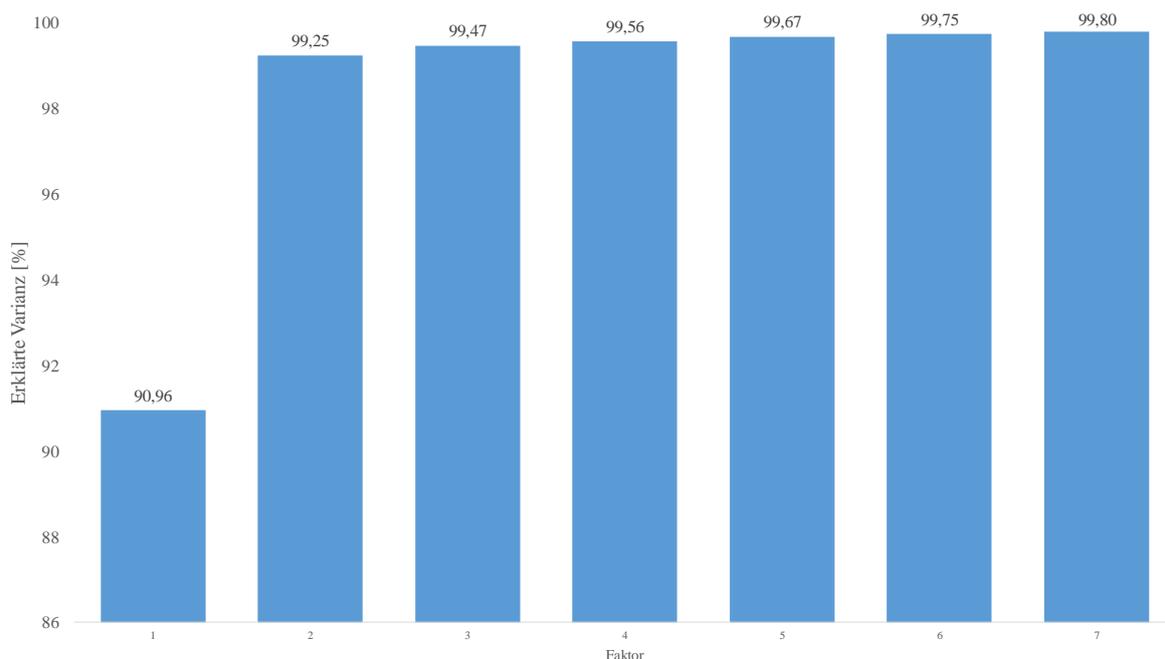


Abbildung 63: Erklärte Gesamtvarianz der Kalibrierung des entwickelten PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.

Hierbei zeigt sich ein ähnliches Bild wie in Kapitel 4.5.2: Bereits auf dem zweiten Faktor wird eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht. Der erste Faktor beschreibt 91 %. Um die

spektralen Einflüsse auf das PLS2-Modell zu beurteilen, werden erneut die Loadingsplots der ersten vier Faktoren abgebildet.

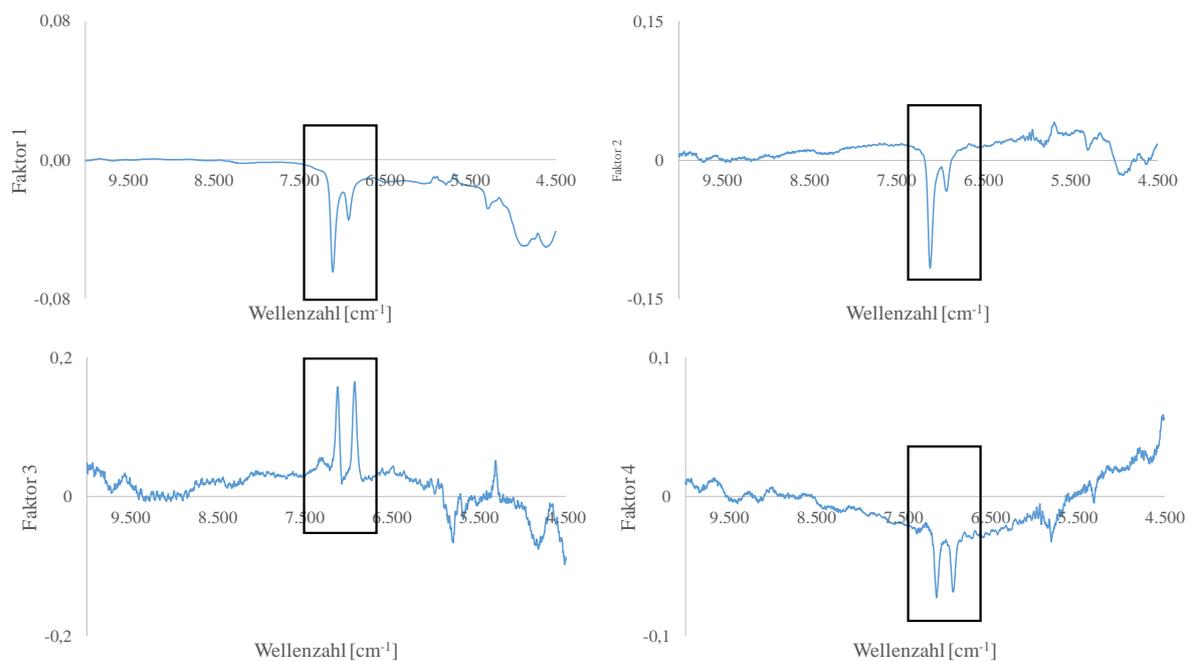


Abbildung 64: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 (S1) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester. Die schwarzen Rechtecke heben die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure hervor.

Bei der oben dargestellten Abbildung kann eine negative Korrelation der Obertonschwingung der Carbonsäure auf den ersten beiden Faktoren festgestellt werden. Wie bereits erwähnt, ist dies auf das antiproportionale Verhalten von der Zunahme der Esterkonzentration und der Abnahme der Extinktion der spektralen Information zurückzuführen. Bereits auf dem dritten Faktor kann ein Rauschen in den Daten festgestellt werden. Im Gegensatz zum PLS2-Modell aus dem vorherigen Kapitel wurde das simulierte Fouling durch die Differenzbildung eindeutig entfernt, was auch in der nachfolgenden Abbildung der Scoreplots der ersten vier Faktoren beobachtet werden konnte.

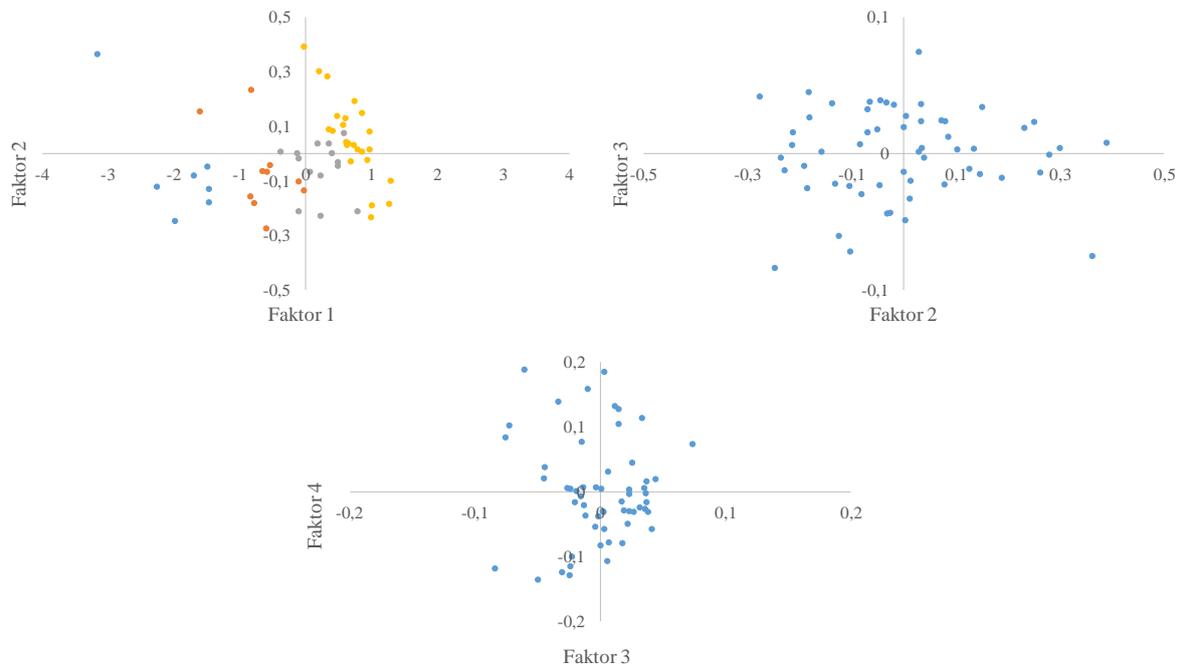


Abbildung 65: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester. Oben links: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors. Blau = Proben mit der Esterkonzentration 0 - 20g/100 g Probe; Orange = Proben mit der Esterkonzentration 20 - 30g/100 g Probe; Grau = Proben mit der Esterkonzentration 30 - 40g/100 g Probe; Gelb = Proben mit der Esterkonzentration > 40g/100 g Probe

In Abbildung 65 ist keine Gruppenbildung der manipulierten Objekte zu erkennen, wodurch auch an dieser Stelle festgehalten werden kann, dass das simulierte Fouling mithilfe der Formel 12 aus den Daten kompensiert wird. Lediglich der konzentrationsabhängige Verlauf entlang des ersten Faktors kann ermittelt werden.

Die Qualität des entwickelten PLS2-Kalibriermodells wird anhand der Vorhersagewert vs. Referenzwert-Plot der beiden Esterkonzentrationen sowie deren Leistungsparameter beurteilt.

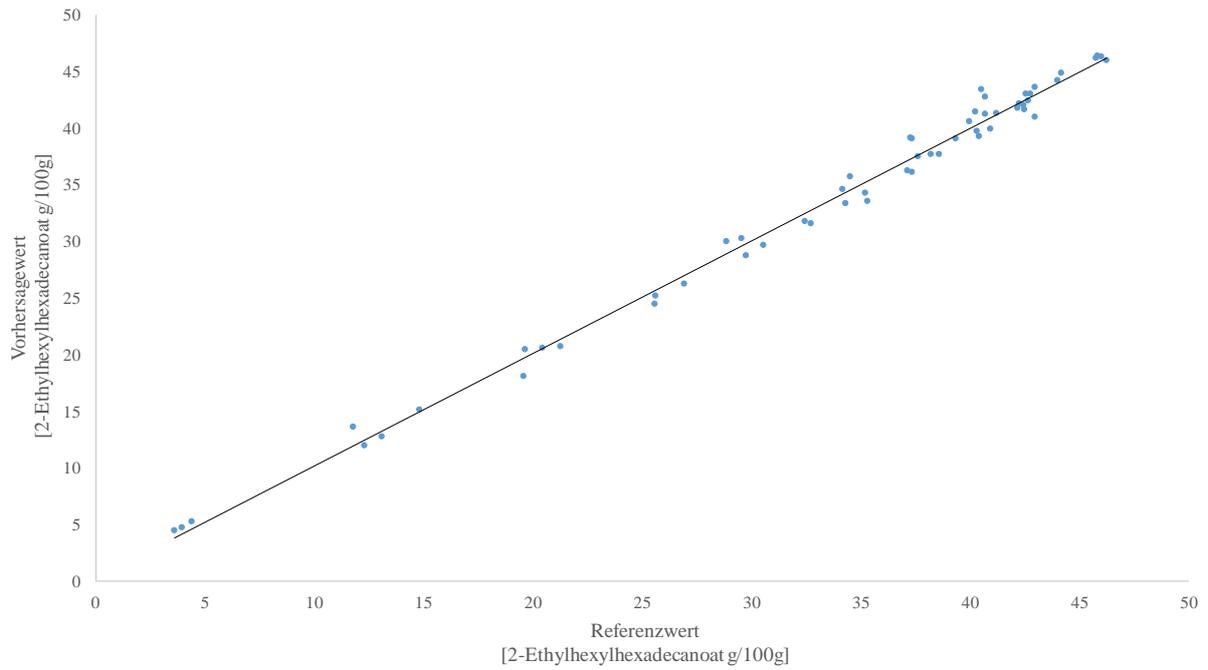


Abbildung 66: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoat.

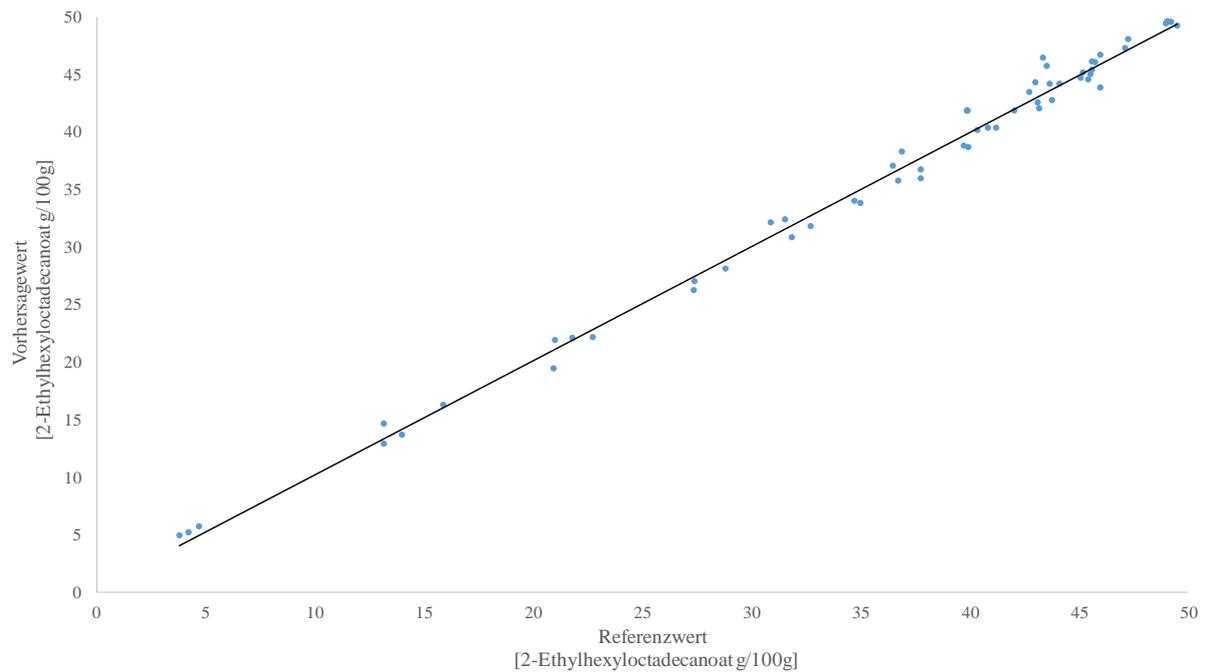


Abbildung 67: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoat.

Tabelle 19: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoats.

Leistungsparameter der Kalibrierung (C16-Ester)	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,910	0,992	0,995	0,996
Offset	3,008	0,255	0,179	0,145
Korrelation	0,954	0,996	0,997	0,998
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,910	0,992	0,995	0,996
R <sup>2</sup>	0,910	0,992	0,995	0,996
RMSEC	3,430	0,998	0,837	0,754
SEC	3,460	1,007	0,844	0,761
Bias	-1,640*10 <sup>-6</sup>	-1,769*10 <sup>-6</sup>	-1,669*10 <sup>-6</sup>	-1,970*10 <sup>-6</sup>

Tabelle 20: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoats.

Leistungsparameter der Kalibrierung (C18-Ester)	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor	4. Faktor
Elemente	57	57	57	57
Steigung	0,909	0,993	0,995	0,996
Offset	3,240	0,268	0,189	0,157
Korrelation	0,954	0,996	0,997	0,998
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,909	0,993	0,995	0,996
R <sup>2</sup>	0,909	0,993	0,995	0,996
RMSEC	3,676	1,056	0,889	0,809
SEC	3,709	1,066	0,897	0,817
Bias	1,966*10 <sup>-6</sup>	1,769*10 <sup>-6</sup>	2,003*10 <sup>-6</sup>	2,104*10 <sup>-6</sup>

Aufgrund der Tatsache, dass ab der dritten Hauptkomponente bereits Rauschen in den Daten zu erkennen ist, können für ein Vorhersagemodell zwei Faktoren genutzt werden. Auf dem zweiten Faktor wird bereits eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht. Die Steigung sowie das  $R^2$  liegen nahe Eins. Der experimentell ermittelte Fehler (RMSEC) ist bei beiden Esterkonzentrationen ungefähr 1 g/100 g Ester. Auch anhand dieses PLS2-Modells mit den Differenzspektren kann gezeigt werden, dass das simulierte Fouling erfolgreich kompensiert wird und dadurch keinen Einfluss mehr besitzt.

### 4.5.6 Vergleich der PLS-Modelle zwischen den manipulierten $S_1$ -Spektren und den $\Delta S$ -Spektren (Esterkonzentration)

Die in den Kapiteln 4.5.4 und 4.5.5 berechneten PLS2-Kalibrierungen werden erneut miteinander verglichen.

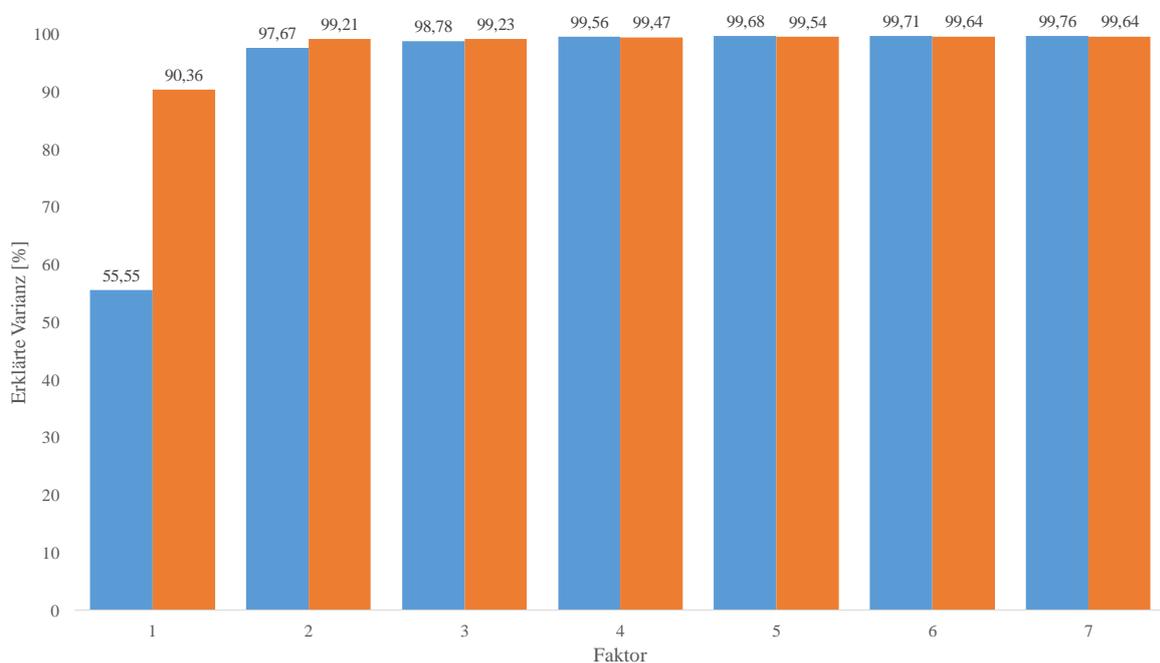


Abbildung 68: Gegenübergestellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.4 und 4.5.5.  
Blau =  $S_1$ ; Orange =  $\Delta S$

Bei dieser Gegenüberstellung zeigt sich ein ähnliches Bild wie schon beim Vergleich in Kapitel 4.5.3. Die Gesamtvarianz des  $\Delta S$ -PLS2-Modells erreicht auf dem zweiten Faktor bereits über 99 %, wohingegen das Modell mit den teilweise manipulierten  $S_1$ -Spektren vier Faktoren benötigt. Der vierte Faktor würde in diesem Fall für eine Vorhersage nicht mehr berücksichtigt werden, da in den Loadings nur noch verrauschte Informationen erkennbar sind. Darüber hinaus zeigt sich ein erheblicher Einfluss des simulierten Foulings auf das  $S_1$ -Modell in den Loadings.

Beispielhaft sind die Loadings des ersten Faktors der beiden zu vergleichenden PLS2-Modelle dargestellt.

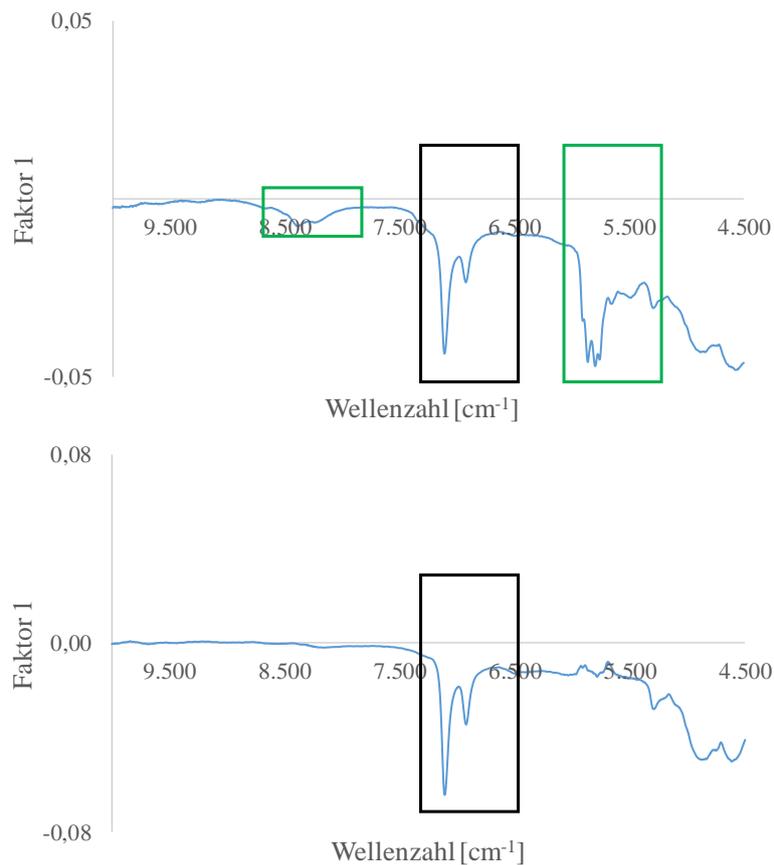


Abbildung 69: Vergleich der Loadingsplots des ersten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.4 und 4.5.5.

Oben: Loadingsplot des PLS-Modells mit manipulierten Spektren ( $S_1$ ). Unten: Loadingsplot des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ). Die schwarzen Rechtecke heben die Information der Obertonschwingung der Carbonsäure hervor.

Die grünen Rechtecke zeigen den Einfluss des simulierten Foulings.

Anhand der gegenübergestellten Loadingsplots in Abbildung 69 kann gleichermaßen eine Kompensation des Foulings durch die Differenzbildung konstatiert werden. Durch Anwendung der Formel 12 bleiben die für die Bildung des PLS2-Modells wichtigen Informationen der Obertonschwingung der Carbonsäure erhalten. Die Entfernung der Foulinginformationen zeigt sich ebenfalls in den Scoreplots. Exemplarisch wurde dies in Abbildung 70 an den Scoreplots der ersten beiden Faktoren beschrieben.

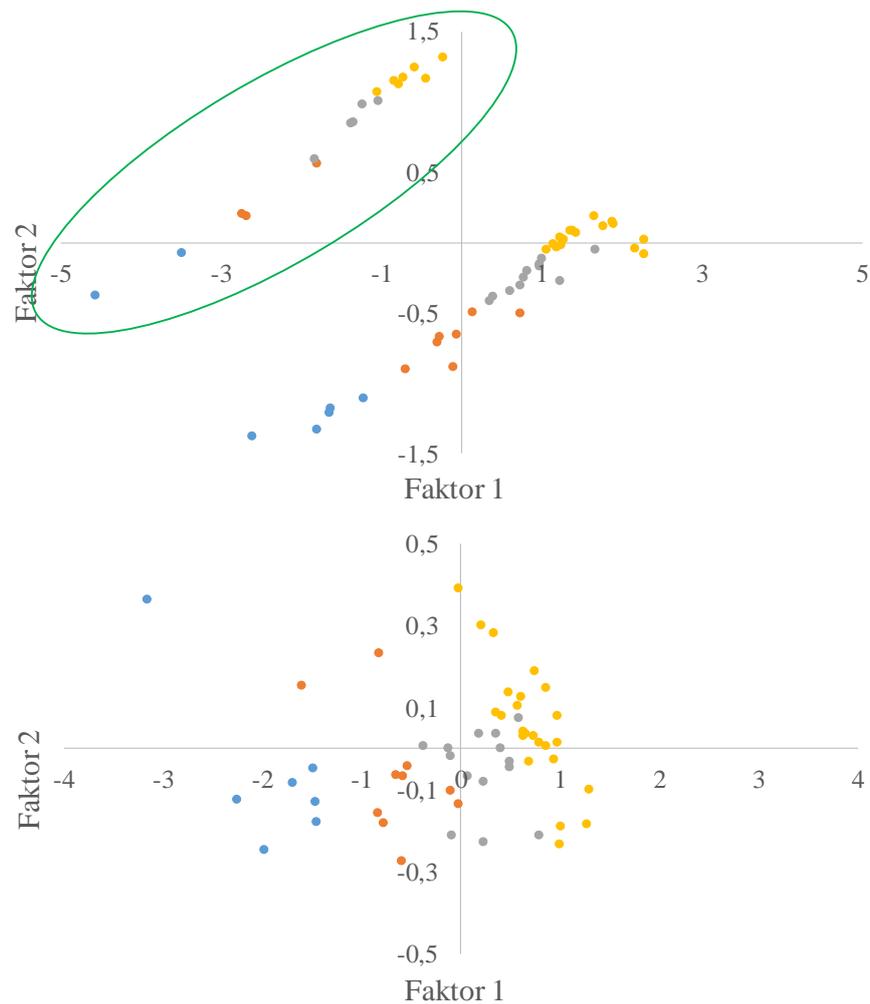


Abbildung 70: Vergleich der Scoreplots des ersten und zweiten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2. Oben: Scoreplot des PLS-Modells mit manipulierten Spektren ( $S_1$ ). Unten: Scoreplot des PLS-Modells mit den Differenzspektren. Blau = Proben mit der Esterkonzentration 0 - 20g/100 g Probe; Orange = Proben mit der Esterkonzentration 20 - 30g/100 g Probe; Grau = Proben mit der Esterkonzentration 30 - 40g/100 g Probe; Gelb = Proben mit der Esterkonzentration > 40g/100 g Probe

Zudem ist in den Scoreplots der Faktoren Eins und Zwei ebenso der Einfluss der Foulinginformationen in den Daten des PLS2-Modells der  $S_1$ -Spektren anhand der Gruppenbildung (grüne Ellipse) eindeutig erkennbar. Durch die Differenzbildung kann dieser Einfluss beseitigt werden.

Als Beispiel werden die Leistungsparameter der Kalibrierung der C18-Ester verglichen. Die Parameter der beiden Kalibrierungsmodelle weisen unterschiedliches Verhalten auf. Während das  $\Delta S$ -Modell bereits auf dem zweiten Faktor eine Gesamtvarianz von über 99 % erreicht, benötigte das  $S_1$ -Modell vier Faktoren, wobei der vierte Faktor aufgrund der verrauschten Loadings nicht mit berücksichtigt wird. Aus diesem Grund wird der dritte Faktor in der folgenden Tabelle abgebildet.

Tabelle 21: Gegenüberstellung der Leistungsparameter der Kalibrierung der C18-Ester des dritten Faktors des S1-PLS-Modells sowie des zweiten Faktors des ΔS-PLS-Modells.

Leistungsparameter der Kalibrierung (C18)	S <sub>1</sub>	ΔS
	3. Faktor	2. Faktor
Elemente	57	57
Steigung	0,988	0,993
Offset	0,436	0,268
Korrelation	0,994	0,996
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,988	0,993
R <sup>2</sup>	0,988	0,993
RMSEC	1,349	1,056
SEC	1,361	1,066
Bias	1,932*10 <sup>-6</sup>	1,769*10 <sup>-6</sup>

Um mit dem S<sub>1</sub>-Modell approximative Leistungsparameter wie mithilfe des ΔS-Modells zu erreichen, bedarf es in diesem Fall ebenso eines weiteren Faktors wie in Kapitel 4.5.3. Dies lässt sich anhand der Einwirkung des simulierten Foulings auf die ersten beiden Faktoren erklären.

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5 lassen nun den Schluss zu, dass das simulierte Fouling ein PLS-Modell erheblich beeinflusst. In der Praxis würde dies dazu führen, dass entwickelte multivariate Datenmodelle Varianzen durch das Fouling falsch verknüpfen und mit der Konzentration eines Analyten korrelieren. Durch diese Fehlinterpretation der Daten erhält der Benutzer solcher Modelle falsche Ergebnisse, wodurch chemische Prozesse fehlerhaft gesteuert werden können und es somit zu Fehlproduktionen kommen kann.

Durch die Anwendung der Formel 12 aus Kapitel 4.1.1 werden die Informationen und somit der Einfluss des Foulings kompensiert. Dies wurde vor allem an der Entfernung der spektralen Foulungsinformationen in den Loadingsplots und der eliminierten Gruppenbildung in den Scoreplots ersichtlich. Ferner verbessern sich außerdem die Leistungsparameter der PLS-Modelle. Mithilfe dieser mathematischen Kompensation des Foulings lassen sich robustere spektrale Daten erzeugen, welche eine Fehlinterpretation durch entwickelte multivariate Datenmodelle verhindern. Diese Erkenntnisse werfen nun die Frage auf, welchen Einfluss das simulierte Fouling auf eine Vorhersage von unbekanntem Spektren hat und wie sich im Vergleich dazu die gebildeten Differenzspektren verhalten. Eine Antwort darauf gibt das nun folgende Kapitel.

#### 4.6 Vorhersagen der Säurezahl anhand von unbekanntem Spektren

In diesem Kapitel wird der Einfluss des simulierten Foulings auf die Vorhersage der Säurezahl überprüft. Dazu werden zwei unterschiedliche PLS-Modelle entwickelt. Das erste PLS-Modell besteht aus 53 Spektren des Datensets des Messkanals 1 ( $S_1 = 2\text{mm}$ ) sowie den zugehörigen Säurezahlen. Die übriggebliebenen vier Spektren werden mit dem simulierten Fouling aus Kapitel 4.5 behandelt und mit dem PLS-Modell vorhergesagt. Dieses Vorgehen stellt prinzipiell dar, welche Auswirkungen ein Spektrum mit Foulinginformation hat, das während eines Prozesses aufgenommen und mit einem PLS-Modell, welches das Fouling nicht berücksichtigt, vorhergesagt wird.

Des Weiteren wird ein zweites PLS-Modell gebildet. Hierfür werden, wie in Kapitel 4.5, 17 spektrale Daten aus zwei Laborreaktorversuchen (05.02.2014 & 14.02.2014) der Messkanäle 1 und 2 mit dem simulierten Fouling manipuliert. Daraufhin werden diese wieder in die Gesamtdaten der sieben Laborreaktorversuche zurückgeführt. Abschließend findet eine erneute Bildung der Differenzspektren nach Formel 12 statt. Aus den erhaltenen 57 Differenzspektren werden 53 zur Erstellung eines PLS-Modells mit der Säurezahl verwendet. Die restlichen vier Differenzspektren werden prognostiziert. Anhand dieses Versuches soll getestet werden, wie exakt das Differenzmodell die Säurezahl vorhersagt.

Zur besseren Vergleichbarkeit werden die jeweiligen Spektren bzw. Differenzspektren bei identischen Probenahmezeitpunkten mit den jeweiligen PLS-Modellen vorhergesagt. In Tabelle 22 sind die für die Vorhersagen genutzten Probenahmezeitpunkte mit dem Mittelwert der zugehörigen experimentell ermittelten Säurezahlen und den berechneten Vertrauensintervallen aufgeführt.

Tabelle 22: Experimentell ermittelte Säurezahlen und die zugehörigen Vertrauensintervalle der vorherzusagenden Probenahmezeitpunkte.

Probenahmezeitpunkt	Mittelwert der Säurezahl [mg KOH/g]	Vertrauensintervall $\mu$ [mg KOH/g]
75 Min. 05.02.14	47,89	1,06
105 Min. 05.02.14	31,33	0,33
45 Min. 14.02.14	66,83	1,75
75 Min. 14.02.14	39,43	0,94

Das Vertrauensintervall wird wie folgt berechnet.

$$\mu = \bar{x} \pm t * s_{\bar{x}}$$

*Formel 16: Berechnung des Vertrauensintervalls [149].*

Mit:

$\mu$  = Vertrauensintervall

$\bar{x}$  = Mittelwert

$t$  = Student-t-Faktor. Bei einem zweiseitigen Vertrauensbereich und einer Wahrscheinlichkeit von 99 % bei zwei Freiheitsgraden, beträgt dieser tabellarische Wert 9,925 [150]. Der Freiheitsgrad ist die um eins verminderte Anzahl der gemessenen Einzelwerte.

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung des Mittelwertes einer Stichprobe

Zur Berechnung des Mittelwertes wird Formel 17 angewendet.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N}$$

*Formel 17: Berechnung des Mittelwertes [149].*

Mit:

$\bar{x}$  = Mittelwert

$x_n$  = Gemessene Einzelwerte

$N$  = Anzahl gemessener Einzelwerte, in diesem Fall 3

Die Standardabweichung wird wie folgt berechnet.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_n - \bar{x})}{n - 1}}$$

*Formel 18: Berechnung der Standardabweichung [149].*

Mit:

$s$  = Standardabweichung

$\bar{x}$  = Mittelwert

$x_n$  = Gemessene Einzelwerte

$n$  = Stichprobenumfang, in diesem Fall 3

Die Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes einer Stichprobe erfolgt mithilfe der Formel 19.

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

*Formel 19: Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes einer Stichprobe [149].*

Mit:

$s_{\bar{x}}$  = Standardabweichung des Mittelwertes einer Stichprobe

s = Standardabweichung

n = Stichprobenumfang, in diesem Fall 3

Bei einer Vorhersage von unbekanntem Spektren mit einem PLS-Modell erhält der Benutzer einen Analysenwert sowie ein Vertrauensintervall. Dieses Vertrauensintervall wird aber aufgrund der unbekanntem Anzahl an Freiheitsgraden in einer multivariaten Regression als Vorhersageintervall bezeichnet [120]. Somit können die experimentell ermittelten Werte für die Säurezahl und deren Vertrauensintervall mit den vorhergesagten Werten und dem Vorhersageintervall verglichen werden.

In den folgenden zwei Unterkapiteln wird jeweils eine graphische Gegenüberstellung erstellt und anschließend diskutiert. Die Beurteilung der zugehörigen PLS-Modelle wird weniger ausführlich wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben. Lediglich die Plots für die erklärte Varianz der Kalibrierung sowie deren Leistungsparameter werden abgebildet und diskutiert. Die Loadings-, Score- und Vorhersagewert vs. Referenzwert-Plots befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Neben der Kalibrierung werden auch die Leistungsparameter der Validierung überprüft, denn darüber kann die Zuverlässigkeit einer Vorhersage beurteilt werden. Im Idealfall sind die erklärten Varianzen sowie Leistungsparameter der Kalibrierung und Validierung identisch. Aus diesen Gründen werden die Daten der Validierung mit überprüft.

#### 4.6.1 Vorhersage unbekannter Spektren mit Foulinginformation

In diesem Kapitel wird ein PLS-Modell mit den 53 Spektren des Datensets des Messkanals 1 entwickelt. Die übrigen vier Spektren bei den in Tabelle 22 aufgeführten Probenahmezeitpunkten werden mit dem in Kapitel 4.5 gezeigten simulierten Fouling bearbeitet und im Anschluss vorhergesagt.

Mithilfe des PLS-Modells ergibt sich folgender Plot für die erklärte Varianz (siehe Abbildung 71).

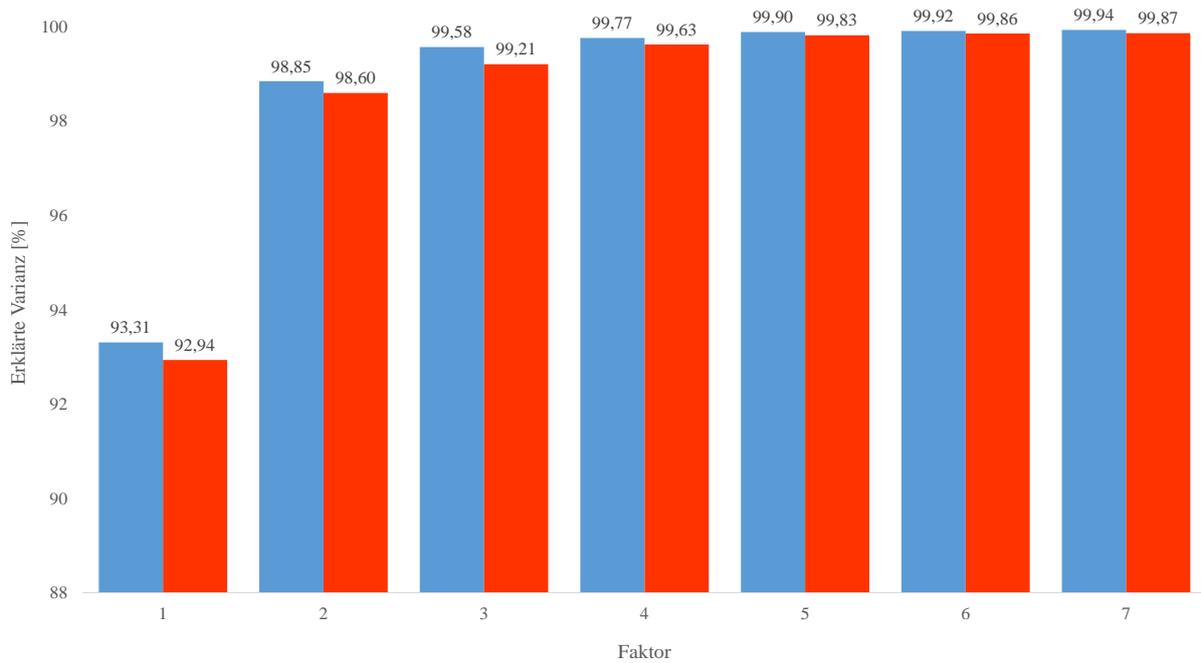


Abbildung 71: Plot der erklärten Varianzen des PLS-Modells zwischen den 53 Spektren des Messkanals 1 und der SZ.  
Blau = Kalibrierung. Rot = Validierung

Außerdem zeigen sich folgende Leistungsparameter für die Kalibrierung und Validierung.

Tabelle 23: Leistungsparameter der Kalibrierung und Validierung der Faktoren Eins und Zwei.

Leistungsparameter	Kalibrierung		Validierung	
	1. Faktor	2. Faktor	1. Faktor	2. Faktor
Elemente	53	53	53	53
Steigung	0,933	0,989	0,931	0,983
Offset	2,247	0,386	2,271	0,488
Korrelation	0,966	0,994	0,963	0,993
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,933	0,989	0,927	0,985
R <sup>2</sup>	0,933	0,989	0,929	0,986
RMSEC	8,778	3,639	9,194	4,092
SEC	8,864	3,673	9,282	4,13
Bias	-7,715*10 <sup>-7</sup>	-8,986*10 <sup>-7</sup>	-0,058	-0,082

Für die Vorhersage der vier Spektren werden zwei Faktoren verwendet, da in den Loadingsplots (siehe Anhang) des PLS-Modells ersichtlich ist, dass ab dem dritten Faktor nur noch verrauschte Informationen in den Daten vorliegen. Beim Vergleich der erklärten Varianzen der Kalibrierung und Validierung zeigt sich ein analoges Verhalten. Es besteht lediglich ein marginaler Unterschied, welcher vernachlässigt werden kann. Auch die Werte für die Leistungsparameter von Kalibrierung und Validierung sind nahezu identisch und liefern ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Nach der Beurteilung des PLS-Modells werden die vier Spektren mit Foulinginformation vorhergesagt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden in einem Diagramm und einer Tabelle mit den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

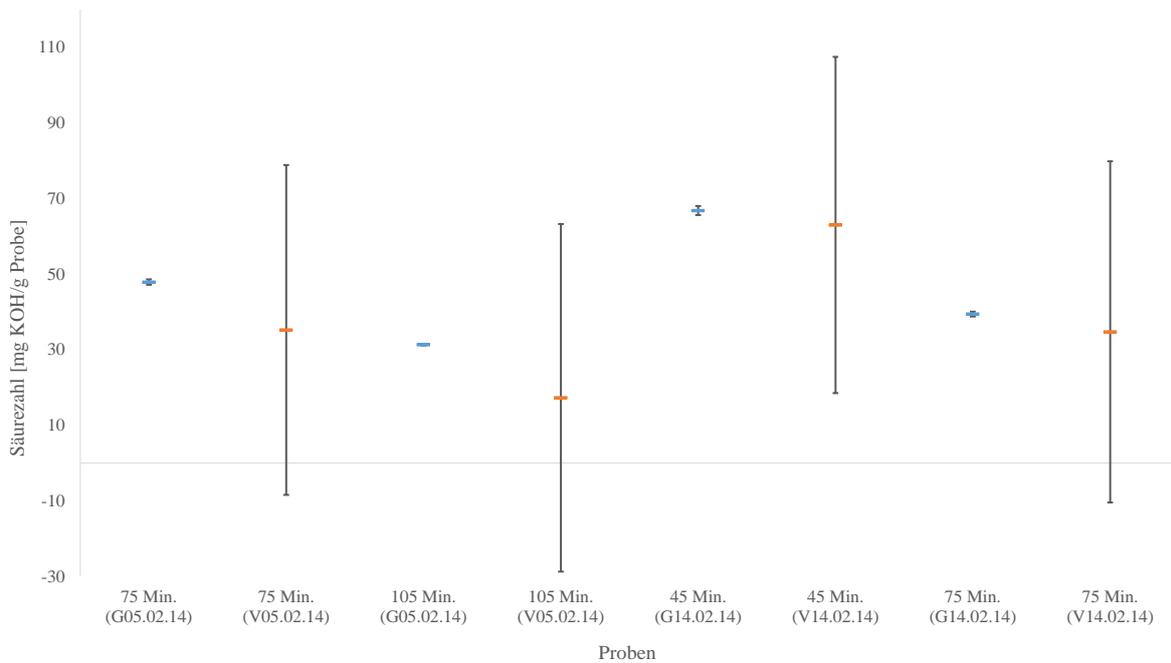


Abbildung 72: Vergleich der experimentell ermittelten Werte und den Vorhersagewerten.

Blau, (G) = Analysenergebnis. Orange, (V) = Vorhersagewert. Die schwarzen Balken stellen die Vertrauens- bzw. Vorhersageintervalle dar.

Tabelle 24: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte sowie der Vorhersagewerte mit den zugehörigen Vertrauens- bzw. Vorhersageintervallen der manipulierten Daten.

Probenahmezeitpunkt	Analysenergebnis	Vertrauensintervall	Vorhersageergebnis	Vorhersageintervall
	Säurezahl [mg KOH/g Probe]	Säurezahl [mg KOH/g Probe]	Säurezahl [mg KOH/g Probe]	Säurezahl [mg KOH/g Probe]
75 Min. 05.02.2014	47,89	1,04	35,22	43,66
105 Min. 05.02.2014	31,33	0,33	17,26	46,01
45 Min. 14.02.2014	66,83	1,72	63,01	44,53
75 Min. 14.02.2014	39,43	0,92	34,71	45,16

Aus der oben gezeigten Abbildung geht hervor, dass die vorhergesagten Säurezahlen für die Probenahmezeitpunkte 75 Min. und 105 Min. (05.02.2014) eine große Abweichung, teilweise von bis zu 45 %, zu den Analysenergebnissen aufweisen. Bei den Vorhersagewerten für 45 Min. und 75 Min. (14.02.2014) sind die Abweichungen zu den Analysenergebnissen geringer. Alle vier Vorhersagen haben jedoch gemein, dass sie einen großen Vorhersagebereich besitzen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die per PLS ermittelten Werte nicht im Kalibrierraum liegen, was auf die spektralen Informationen des simulierten Foulings zurückzuführen ist. Dabei ist zu beachten, dass ein großer Vorhersagebereich keine Auskunft über die Richtigkeit eines Vorhersagewertes gibt, sondern dass die Wahrscheinlichkeit für eine falsche Vorhersage steigt [120]. Um dieses Problem zu umgehen, könnte in der Praxis einerseits das Fouling in ein

bestehendes multivariates Datenmodell kalibriert werden. Dies ist jedoch sehr zeitaufwendig, da alle Stadien des Foulings berücksichtigt werden müssen und dadurch kein robustes Kalibrierungsmodell vorliegen würde. Außerdem existieren einige Reaktionen, bei denen das Fouling spontan auftritt [147], wodurch sich eine Erfassung dieser Informationen schwierig gestalten würde. Ein alternatives Vorgehen wäre das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zur Bildung der Differenzspektren, um das Fouling zu kompensieren. Dadurch können aufwendige Kalibrierschritte zur Berücksichtigung der Störinformationen entfallen, welche somit keinen Einfluss auf ein multivariates Regressionsmodell bzw. auf eine Vorhersage besitzen.

Das Konzept der Differenzbildung wird im nachfolgenden Kapitel angewendet, um die Genauigkeit sowie Robustheit der Vorhersagen der Säurezahl und der Vorhersageintervalle bei unbekanntem Spektren zu ermitteln.

### 4.6.2 Vorhersage von Differenzspektren

Aus den in Kapitel 4.5 beschriebenen Spektren des Datensets des Messkanals 1 sowie 2, welche zum Teil mit Foulinginformation versehen sind, werden 53 ausgewählt und mithilfe der Formel 12 die Differenzspektren gebildet. Diese werden im Anschluss in einem PLS-Modell mit der Säurezahl korreliert. Der folgende Plot ergibt sich für die erklärte Varianz:

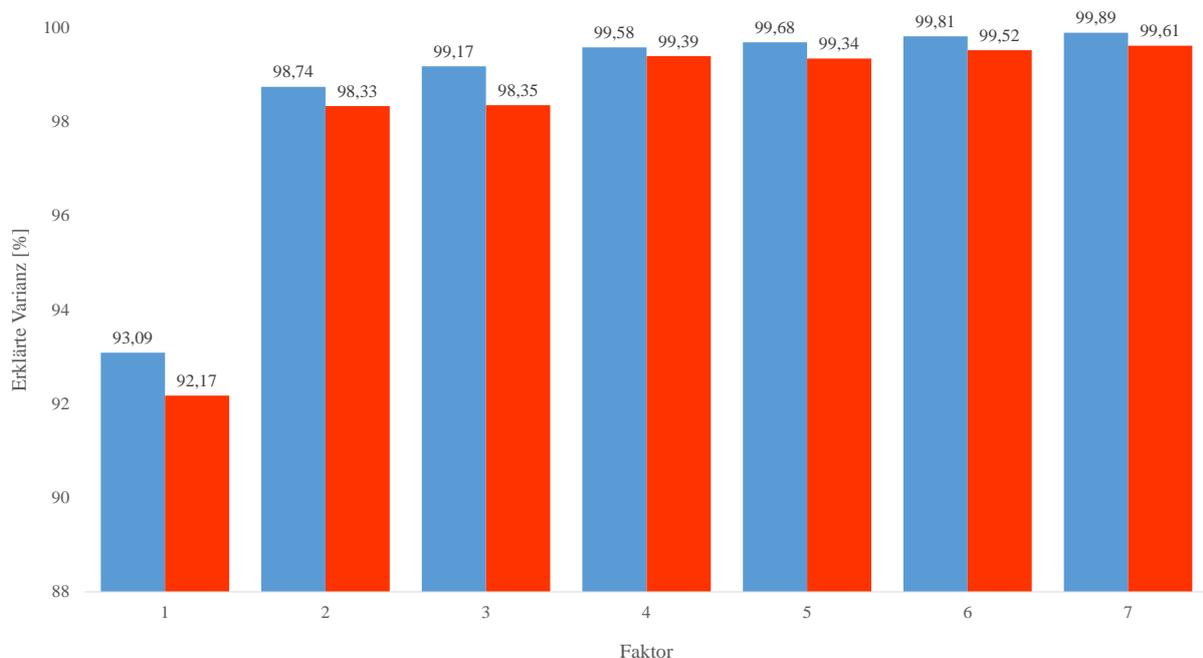


Abbildung 73: Plot der erklärten Varianzen des PLS-Modells zwischen den 53 Differenzspektren und der SZ.

Blau = Kalibrierung. Rot = Validierung

Aus dem PLS-Modell werden folgende Leistungsparameter erhalten.

Tabelle 25: Leistungsparameter der Kalibrierung und Validierung des ersten und zweiten Faktors.

Leistungsparameter	Kalibrierung		Validierung	
	1. Faktor	2. Faktor	1. Faktor	2. Faktor
Elemente	53	53	53	53
Steigung	0,931	0,987	0,930	0,982
Offset	2,481	0,454	2,500	0,551
Korrelation	0,965	0,994	0,961	0,991
R <sup>2</sup> (Pearson)	0,931	0,988	0,923	0,983
R <sup>2</sup>	0,931	0,988	0,922	0,983
RMSEC	9,394	4,016	9,940	4,694
SEC	9,484	4,054	10,039	4,738
Bias	8,221*10 <sup>-7</sup>	6,523*10 <sup>-7</sup>	-0,030	-0,092

Auch in diesem Beispiel werden zwei Faktoren für die Vorhersage genutzt, da ab dem Dritten in den Loadings schon ein Rauschen in den Informationen zu erkennen ist. Die ersten beiden Faktoren der Kalibrierung beschrieben annähernd 99 % der Gesamtvarianz. Die Gesamtvarianz der Validierung zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei ein geringer Unterschied zur Kalibrierung besteht. Bei Betrachtung der Leistungsparameter zur Beurteilung eines PLS-Modells sind die Werte nahezu identisch und die Abweichungen zwischen Kalibrierung und Validierung sehr gering. Auch diese Beobachtungen liefern ein annehmbares Resultat.

Im Folgenden werden die vier  $\Delta S$ -Spektren, welche vor der Differenzbildung noch Foulinginformationen besaßen, mit dem hier beschriebenen PLS-Modell vorhergesagt. Es resultieren daraus nachstehende Vorhersageergebnisse.

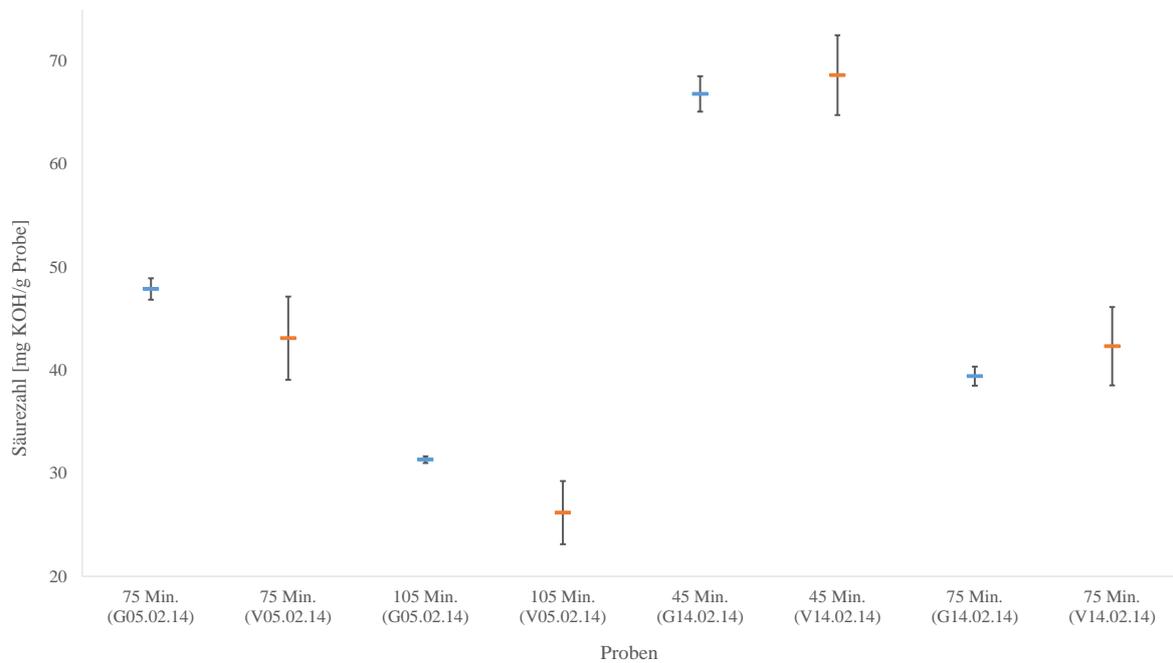


Abbildung 74: Vergleich der experimentell ermittelten Werte und den Vorhersagewerten der Differenzspektren. Blau, (G) = Analysenergebnis. Orange, (V) = Vorhersagewert. Die schwarzen Balken stellen die Vertrauens- bzw. Vorhersageintervalle dar.

Tabelle 26: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte sowie der Vorhersagewerte mit den zugehörigen Vertrauens- bzw. Vorhersageintervallen der  $\Delta S$ -Daten.

Probenahmezeitpunkt	Analysenergebnis		Vorhersageergebnis	
	Säurezahl [mgKOH/g Probe]	Vertrauensintervall [mg KOH/g Probe]	Säurezahl [mg KOH/g Probe]	Vorhersageintervall [mg KOH/g Probe]
75 Min. 05.02.2014	47,89	1,04	43,11	4,04
105 Min. 05.02.2014	31,33	0,33	26,18	3,06
45 Min. 14.02.2014	66,83	1,72	68,65	3,87
75 Min. 14.02.2014	39,43	0,92	42,34	3,81

Die Ergebnisse zeigen, dass geringe Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Werten und den Vorhersagewerten bestehen. Die Vorhersageintervalle sind in diesem Fall weitaus kleiner als in Kapitel 4.6.1. Beim Vergleich der Analysen- und der Vorhersageergebnisse unter Berücksichtigung der Vertrauens- und Vorhersageintervalle stellt sich heraus, dass der Großteil der Säurezahlen korrekt vorhergesagt wird. Die meisten Vorhersagewerte mit den zugehörigen Intervallen liegen im selben Säurezahlbereich wie die Analysenergebnisse und deren Vertrauensintervalle (vgl. Abbildung 74). Lediglich die Vorhersage für die Säurezahl zum Probenahmezeitpunkt 105 Min. (05.02.2014) lieferte einen Minderbefund, jedoch eine Tendenz hin zum ermittelten Analysenergebnis. Begründet wird dieser Effekt damit, dass beim PLS-Modell noch Optimierungsbedarf besteht. Zum einen hätte

der Kalibrierbereich bei hohen Säurezahlen ( $> 50$  mg KOH/g Probe) noch durch weitere Daten vergrößert werden können. Zum anderen hätte auch ein separater Validiersatz, welcher repräsentative Daten des gesamten Säurezahlbereichs enthält, verwendet werden können, um die Vorhersagen robuster und zuverlässiger zu gestalten. Hierfür wären in diesem Fall noch weitere Daten nötig gewesen, die jedoch nicht zur Verfügung standen.

Das entwickelte PLS-Modell erstreckt sich über den gesamten Säurezahlbereich von niedrigen zu hohen Werten und wird meistens dazu verwendet, um zu überprüfen, ob ein Produktionsprozess stabil verläuft. Neben dieser Monitoring-Art wird in der Industrie auch üblicherweise der Fokus auf bestimmte Reaktionsstadien gelegt. So ist u.a. das Anfangsstadium von Interesse, weil hierbei ersichtlich wird, ob die Prozessführung eventuell korrigiert werden muss, beispielsweise durch die Nachdosierung von Edukten. Außerdem ist auch der Endpunkt einer Reaktion von großer Bedeutung, da der Preis eines Produktes sich nach der Ausbeute sowie der Qualität richtet. Wunsch ist es hierbei, direkt nach Erreichen der Spezifikation, die Reaktion zu beenden und weitere Verarbeitungsschritte einzuleiten. Aus diesem Grund werden meist gegen Ende einer Reaktion die Referenzwerte und die dazugehörigen NIR-Spektren erfasst und in einem PLS-Modell korreliert.

Durch diese Reduzierung des Vorhersagebereichs werden die Prognosen der Analysenwerte zuverlässiger. In Kombination mit einem repräsentativen externen Validierdatenset verbessern sich noch einmal die Vorhersageeigenschaften. Nachteil bei diesen Modellen mit verkleinertem Vorhersagebereich ist jedoch, dass die Varianzen in den Daten sehr gering sind, weil die Änderungen der Konzentration marginal sind. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass das Fouling auf solche PLS-Modelle einen erheblichen Einfluss hätte und somit den Großteil der Varianz stellen würde.

Ziel der Arbeit war nicht die Entwicklung optimaler PLS-Modelle, sondern die Überprüfung des Konzeptes der Bildung der Differenzspektren, um das Fouling in den spektralen Daten zu kompensieren. Dies konnte anhand der gezeigten Beispiele belegt werden. Es ist dabei zu beachten, dass die Differenzspektren der beiden Messkanäle vor der Entwicklung eines PLS-Modells berechnet werden müssen, damit die störenden Foulinginformationen keinen Einfluss besitzen. Außerdem sollten die Spektren, die zur Vorhersage von Analysenparametern verwendet werden, auf dieselbe Art vorbehandelt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Informationen des Foulings die entwickelten PLS-Modelle sowie deren Vorhersagen nicht beeinflussen.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine fouling-kompensierende Sonde entwickelt, ein Prototyp realisiert und im Anschluss im Technikumsmaßstab praktisch eingesetzt und erprobt. Für die Auswertung NIR-spektroskopischer Daten mittels multivariater Regressionsverfahren sind konstante lineare Spektren ohne Störeinflüsse wichtig. Fouling könnte hierbei Varianzen in den Daten hervorrufen, wodurch eine scheinbare Korrelation mit der Konzentration eines Analyten ermittelt werden könnte. Daraus resultiert, dass eine Fehlinterpretation der erzeugten Spektren stattfindet und das multivariate Kalibriermodell falsche Ergebnisse liefert.

Durch die Bildung der Differenz zweier NIR-Spektren sollen die Störinformationen des Foulings kompensiert werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Messkanäle zur Aufnahme der beiden NIR-Spektren räumlich beieinander liegen, um dadurch gleiche Strömungsverhältnisse zu garantieren. Außerdem sollten die optischen Pfadlängen eines Messkanals ungefähr die doppelte Länge des Anderen aufweisen, so dass folgende Formel gilt:

$$\Delta S = (S_2 + 2 * F) - (S_1 + 2 * F)$$

*Formel 20: Berechnung der Differenzspektren, um das Fouling mathematisch zu kompensieren.*

Die Gültigkeit dieser Annahme wurde zunächst in Vorversuchen untersucht. Bei verschiedenen optischen Pfadlängen wurden NIR-Spektren aufgenommen und die jeweiligen Differenzspektren gebildet. Dabei stellte sich heraus, dass die oben gezeigte Formel nur für gewisse optische Pfadlängen zwischen ein bis sieben Millimetern gilt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein PLS-Modell mit Differenzspektren, welche vor der Subtraktion mit Foulinginformationen belastet waren, die gleichen Ergebnisse zur Beurteilung einer multivariaten Regression lieferte wie ein PLS-Modell, dessen Spektren kein Fouling besaßen.

Anhand dieses Vorwissens konnte der Prototyp der fouling-kompensierenden NIR-Sonde entwickelt und realisiert werden. Die entwickelte Sonde wurde auf Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit getestet. Dabei zeigte sich, dass hohe Temperaturen keinen Einfluss auf die Bauteile der Sonde besaßen. Die eingesetzten Chemikalien lösten jedoch den Epoxidkleber, welcher eingesetzt wurde, um die Saphirfenster abzudichten, zum Teil auf. An dieser Stelle besteht weiterhin noch Optimierungsbedarf, um die Anzahl der Instandsetzungseinsätze zu verringern.

Außerdem war es möglich, partikuläre Abscheidungen auf den Saphirfenstern der Sonde zu generieren. Diese wirkten sich auf die Basislinie der Spektren aus und konnten korrigiert werden.

Der Prototyp wurde anschließend an einem Industrieprozess im Technikumsmaßstab erfolgreich erprobt. Für diese großtechnische Reaktion im Labor konnten die jeweiligen referenzanalytischen Methoden (Säurezahl und Esterkonzentration) hierauf optimiert und angepasst werden. Die Reaktorversuchsreihe diente dazu, neben den partikulären Ablagerungen auch einen Foulingfilm auf den Saphirfenstern zu erzeugen. Anhand dieses Vorgehens sollte ermittelt werden, welche Auswirkungen dies auf die Entwicklung von PLS-Modellen hatte. Daraus folgte, dass sowohl die Spektren des Messkanals 1 sowie die Differenzspektren gleiche Beurteilungskriterien für multivariate Regressionsmodelle erzeugten. Es konnte daraus geschlossen werden, dass es im Rahmen der Laborbedingungen nicht möglich war, einen adäquaten Foulingfilm zu generieren. Gründe hierfür könnten u.a. sein, dass sich die Geometrie des entwickelten Prototyps von konventionellen Sonden unterscheidet und sich durch das damit verbundene andere Anströmprofil durch das flüssige Probenmedium keine Ablagerungen gebildet haben. Aus diesem Grund wurde das Fouling simuliert und ein Teil der spektralen Daten damit manipuliert. Es zeigte sich, dass die PLS-Modelle mit den Differenzspektren bessere Kalibrierungsmodelle lieferten als die mit Foulinginformation belasteten NIR-Spektren. Auch bei den Vorhersagen von unbekanntem Spektren wiesen die  $\Delta S$ -Modelle zuverlässigere Resultate auf. Folglich war es möglich, das simulierte Fouling durch die konzeptionierte Messanordnung des entwickelten NIR-Sondenprototyps und mithilfe der Formel 20 zu kompensieren.

## 6. Ausblick

Aufbauend auf den bisher gesammelten Ergebnissen sollte zunächst das Dichtungsmaterial an den Saphirzylindern der fouling-kompensierenden NIR-Sonde optimiert werden. In der Praxis würden sich die Einsatzzeiten verlängern und die Kosten für Instandhaltung sinken. Als Alternative bieten sich zur Abdichtung geeignete hochtemperatur- und chemikalienbeständige O-Ringe an, die aber aus Kostengründen im Prototyp nicht verbaut werden konnten.

Im Anschluss an diese Hardwareoptimierung wäre ein Einsatz der entwickelten NIR-Sonde in einer großtechnischen Anlage denkbar, weil dort andere Prozessbedingungen vorherrschen als im Labor. Gerade in Verfahren bei denen das Probenmedium mit Rührwerken homogenisiert und mit hohem Druck gearbeitet wird, wäre das Verhalten der NIR-Sonde in Bezug auf die mechanische Belastbarkeit relevant.

Ergänzend könnte ein industrieller Prozess, bei dem häufig Fouling auftritt, mit konventionellen Messsystemen untersucht werden. Dabei wäre es interessant herauszufinden, wie stark der Einfluss des Foulings auf bestehende multivariate Regressionsmodelle mit reduzierten Vorhersagebereichen ist, z.B. solche, die den Endpunkt einer Reaktion indizieren sollen. Gleichzeitig könnten Messungen mit der neuentwickelten NIR-Sonde durchgeführt werden, um zu prüfen, ob durch die Bildung der Differenzspektren robustere Datenmodelle und Vorhersagen generiert werden können.

Aus den gebildeten Differenzspektren wäre es auch möglich, ein Statussignal der Verschmutzung zu erhalten, indem das Differenzspektrum vom verschmutzten Spektrum des Messkanals 1 subtrahiert wird. Daraus erhält man ein Spektrum, welches lediglich die Informationen des Foulings beinhaltet. Für die Erzeugung des Statussignals ist es jedoch von Nöten, dass die optische Pfadlänge eines Messkanals doppelt so lang ist wie die des Anderen. Über dieses Statussignal können dann die verschiedenen Stadien der Verschmutzung beobachtet und mithilfe dieser Informationen die Zeitpunkte der Reinigung festgelegt werden. In Bezug auf die Vermutung, dass der entwickelte Prototyp ein anderes Anströmungsprofil besitzt als eine konventionelle NIR-Sonde, sollte diese mit geeigneten Versuchen aus dem Bereich der Strömungsmesstechnik verifiziert werden.

Neben der Erprobung der Hardware wäre es außerdem sinnvoll, die Differenzbildung der Spektren über ein Computerprogramm automatisch ausführen zu lassen. Hierfür wäre die Kooperation mit Software-Entwicklern notwendig, die solche Programme erstellen. Würde diese in ein Prozessleitsystem oder in ein Programm zur multivariaten Datenauswertung integriert, wäre dies ein immenser Zeitvorteil gegenüber der händischen Variante mit Microsoft Excel.

## 7. Material und Methoden

### 7.1 FT-NIR-Parameter der Vorversuche

Die folgende Tabelle zeigt die eingesetzten Geräteparameter des FT-NIR-Spektrometers der Fa. Perkin Elmer für die unter Kapitel 4.1 beschriebenen Vorversuche.

Tabelle 27: Geräteparameter des FT-NIR-Spektrometers für die Vorversuche.

FT-NIR-Spektrometer	Spectrum IdentiCheck, Perkin Elmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA
NIR-Quelle	Wolfram-Halogenlampe, luftgekühlt
Detektor	Deuteriertes Triglycinsulfat (DTGS)
Auflösung	8 cm <sup>-1</sup>
Messzeit	10 Scans
Messzeit Hintergrund	10 Scans
Spektralbereich	10.000 - 4.000 cm <sup>-1</sup>
Signalverstärkung	1
Steuerungssoftware	Spectrum IdentiCheck 3.02, Perkin Elmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA
Auswertesoftware	The Unscrambler X 10.3, CAMO Software AS., Norwegen

Die für die Vorversuche verwendeten Quarzglasküvetten wurden über die Fa. Hellma GmbH & Co. KG (Müllheim, Baden-Württemberg, Deutschland) bezogen (Produktname: QS-Küvetten). Diese Art der Küvetten bieten in einem Wellenzahlbereich zwischen 50.000 – 4.000 cm<sup>-1</sup> eine über achtzigprozentige Transmission. [151]

## 7.2 Industrielle Veresterungsreaktion im Labormaßstab

Zunächst wurden 755 g ( $\pm 2$  g) Palmölfettsäuregemisch sowie 427 g ( $\pm 2$  g) 2-Ethylhexanol in einem Versuchsreaktor bei 80 °C homogenisiert. Danach erfolgte die Zugabe von 0,28 g ( $\pm 5$  mg) Zinn-(II)-oxid (SnO) als Katalysator. Im Anschluss wurde der Sollwert der Reaktionstemperatur auf 230 °C und der des Dephlegmators auf 90 °C eingestellt. Dabei war zu beachten, dass das Reaktionsmedium nie den Temperatur-Sollwert erreichte, da der Wärmeverlust des Versuchsreaktors zu groß war. Während der Reaktion konnte eine durchschnittliche Reaktionstemperatur von 200 °C erreicht werden. Gegen Ende einer Reaktion betrug die maximal mögliche Temperatur 220 °C. Sobald das Reaktionsmedium eine Temperatur von 100 °C aufwies, wurde dies als Startpunkt  $t_0$  definiert. Ab diesem Zeitpunkt wurden zur Erfassung der Reaktionsparameter alle 30 Minuten jeweils drei Proben zur Bestimmung der Säurezahl (SZ) und jeweils drei Proben für die GC-FID-Bestimmung der Analyten entnommen (Probeneinwaagen siehe 7.3 - 7.4). Die Probenahme erfolgte hierbei über eine Pasteurpipette. Gleichzeitig wurden die NIR-Spektren der Messkanäle 1 und 2 aufgenommen. Nachdem die Säurezahl unter einen Wert von Zehn gefallen war, wurde eine einstündige Vakuumrampe angelegt. Dabei galten folgende Vakuumparameter:

*Tabelle 28: Parameter zur Einstellung der Vakuumrampe.*

Zeit [Min.]	Druck [mbar]	Dephlegmatortemperatur [°C]
15	900	90
30	500	95
45	400	95
60	300	95

Zur Veranschaulichung der einzelnen Arbeitsschritte während des Prozesses, wurde ein Fließschema erstellt (siehe Abbildung 75).

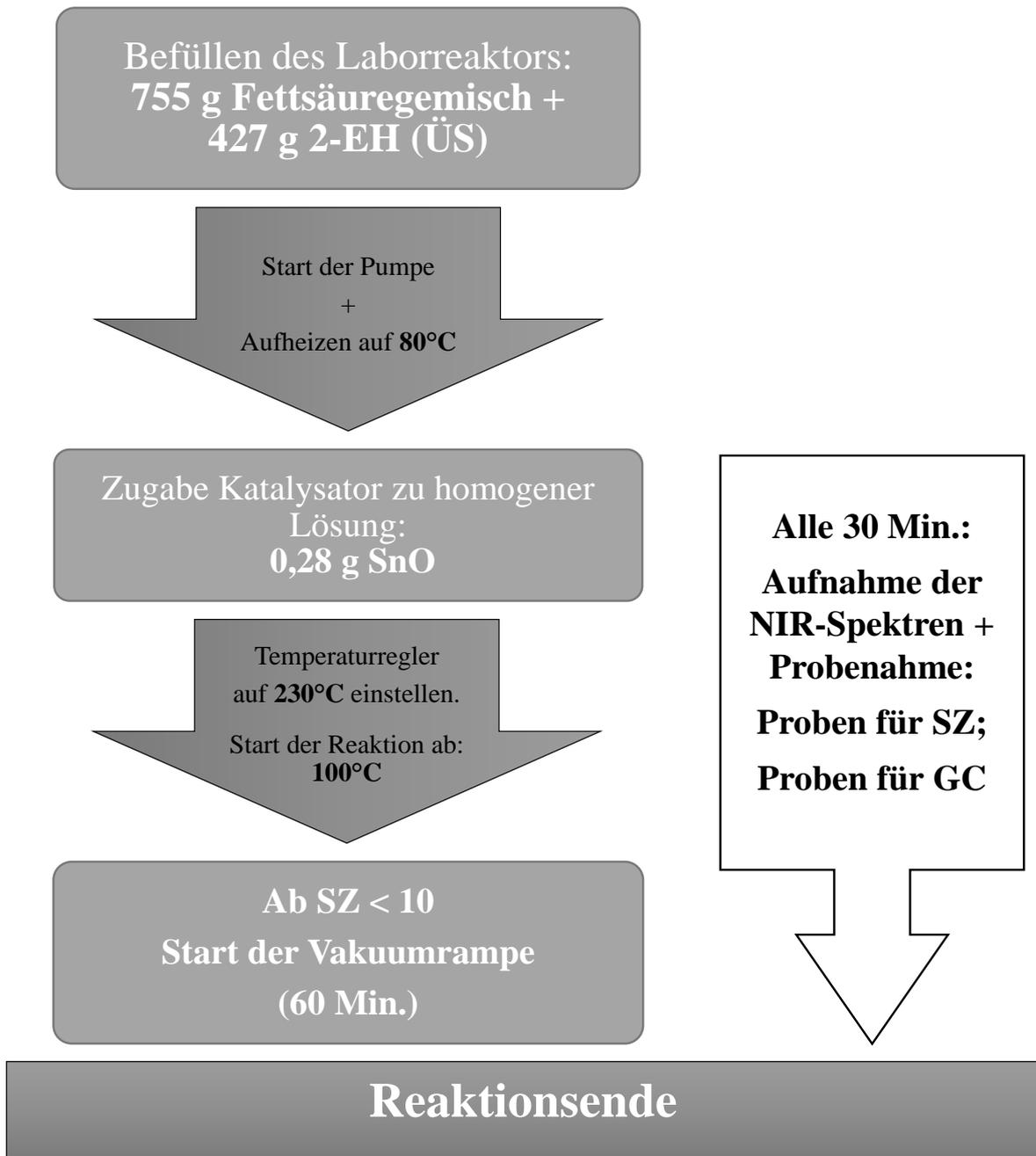


Abbildung 75: Fließschema zur Durchführung eines Reaktorversuches.

### 7.2.1 Aufbau des Laborreaktorsystems

Der aus Edelstahl (Werkstoff 1.4301) gefertigte Laborreaktor war mit einem Wärmetauscher und einer Umwälzpumpe in einem Rahmengestell verbaut. An diesem befand sich ein Schaltschrank für die Steuerungseinheiten, um die Temperatur und die Drehzahl der Pumpe zu regeln. Die Pumpe führt das Reaktionsmedium aus dem Reaktor durch einen Wärmetauscher, wodurch die gewünschte Temperatur eingestellt wurde. Das Reaktionsmedium wurde im Anschluss in den Reaktor zurückgeführt und traf dort auf ein Prallblech, das zur homogenen Verteilung des Mediums im Kessel diente (siehe Abbildung 76). Die Temperaturüberwachung fand über einen Sensor (Pt100) statt. An der linken Seite des Reaktors wurde die fouling-kompensierende NIR-Sonde über einen Andruckflansch implementiert.

Am Deckel des Laborreaktors befand sich ein Intensivkühler, welcher als Dephlegmator diente und das bei der Reaktion entstandene Wasser entfernte. Die Betriebstemperatur, die mithilfe eines Thermostaten temperiert wurde, betrug 90 °C. Am Dephlegmator befand sich eine gekühlte Destillationsbrücke, die das Reaktionswasser kondensierte und in einen Rundkolben überführte (Apparaturaufbau siehe Abbildung 77).

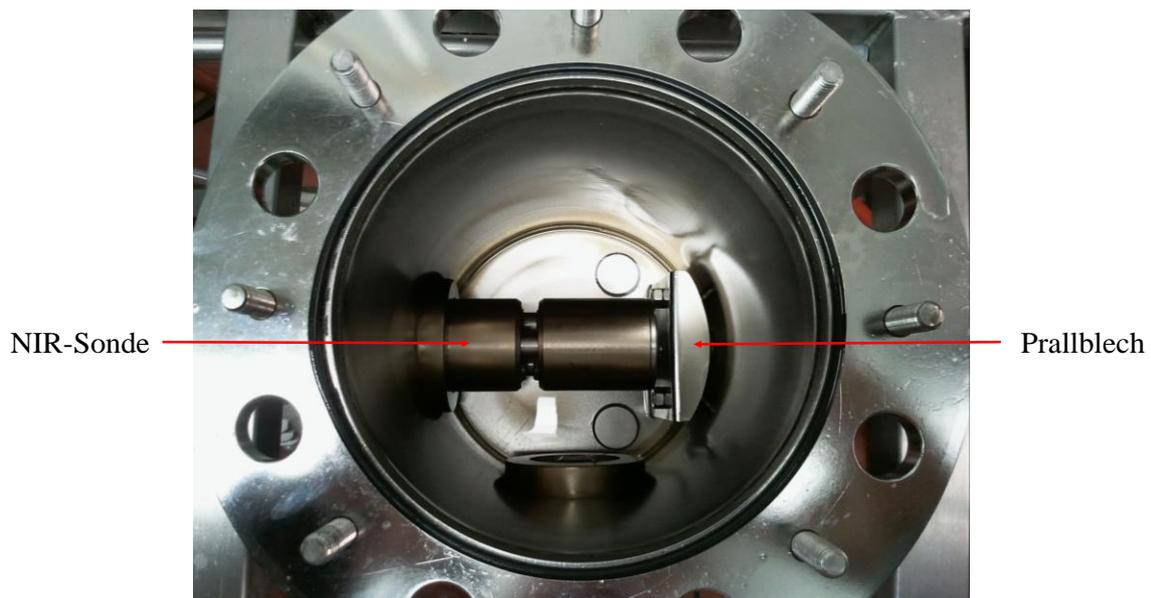


Abbildung 76: Aufsicht auf den Laborreaktor. Links: Sondeneinlass. Rechts: Prallblech.

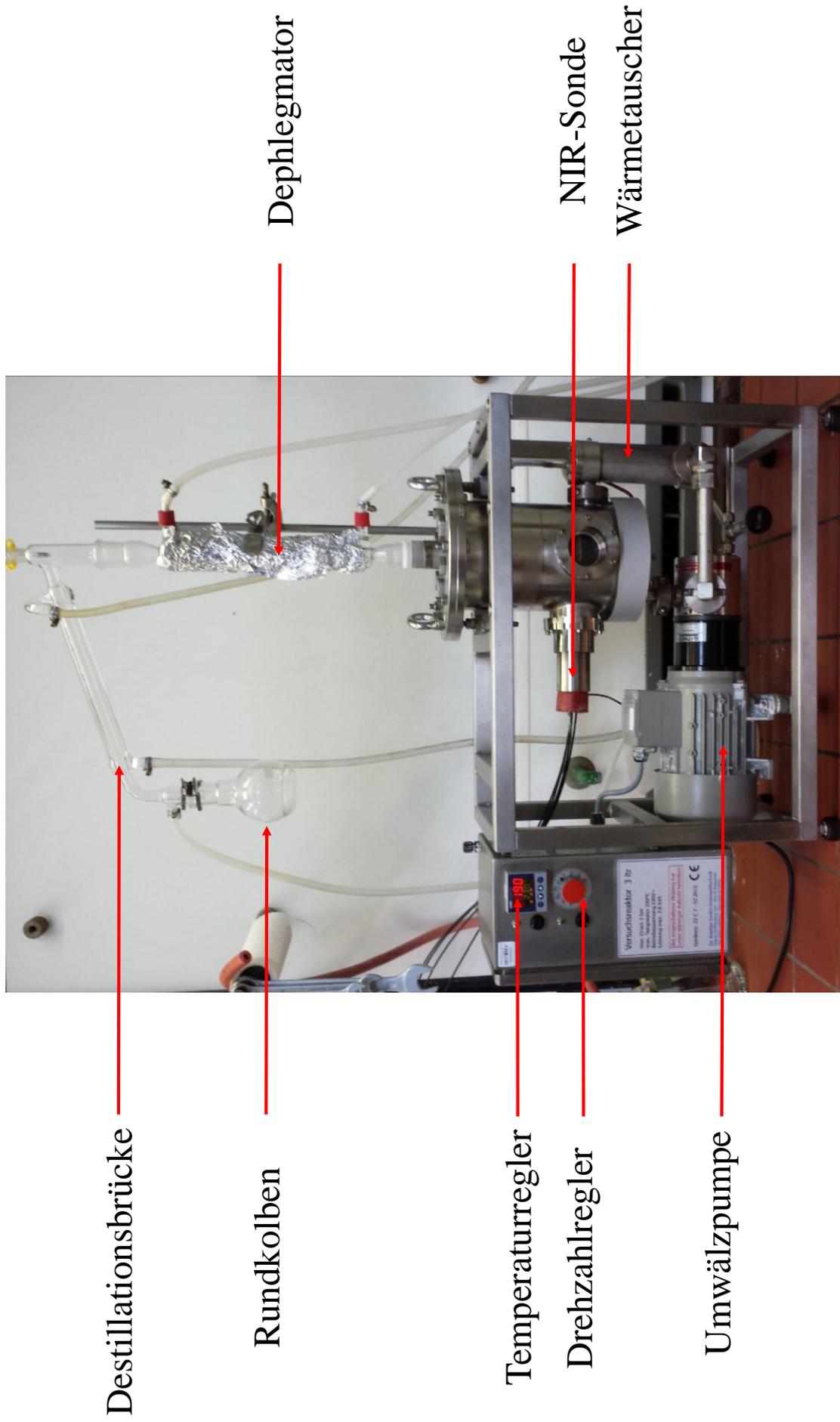


Abbildung 77: Verwendetes Laborreaktorsystem.

### 7.2.2 Eigenschaften der Edukte und Produkte

Die in dieser Arbeit verwendete Reaktion wurde von einem großtechnischen Prozess in einen Labormaßstab überführt. Zur Veresterung wurden als Ausgangsmaterial gehärtete Palmölsäuren sowie 2-Ethylhexanol verwendet (siehe Abbildung 78). Das eingesetzte Palmölfett bestand laut Spezifikation aus 45 - 50 % Hexadecan- und 45 - 52 % Octadecansäure. [152]

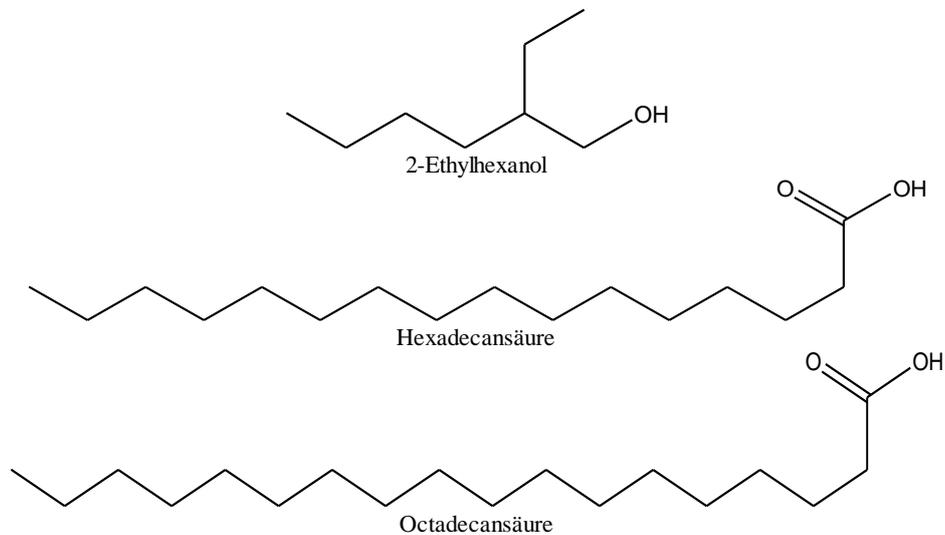


Abbildung 78: Eingesetzte Ausgangsstoffe.

Nach der Reaktion ergaben sich Produkte von 2-Ethylhexalpalmitat (C16-Ester) sowie 2-Ethylhexylstearat (C18-Ester). Diese Fettsäureester werden aufgrund ihres guten Spreitverhaltens häufig in der kosmetischen Industrie als Rückfettungsmittel in Tensidprodukten eingesetzt. Durch Alkohol-Wasser-Gemische oder oberflächenaktive Substanzen in kosmetischen Produkten kann der natürliche Feuchthaltekomplex aus der Hautoberfläche entfernt werden. Dadurch findet eine Entfettung statt, was nach dem Waschvorgang zur Austrocknung der Haut führt. Um dies zu umgehen, werden z.B. Seifen und Duschbädern Rückfettungsmittel hinzugesetzt. [153]

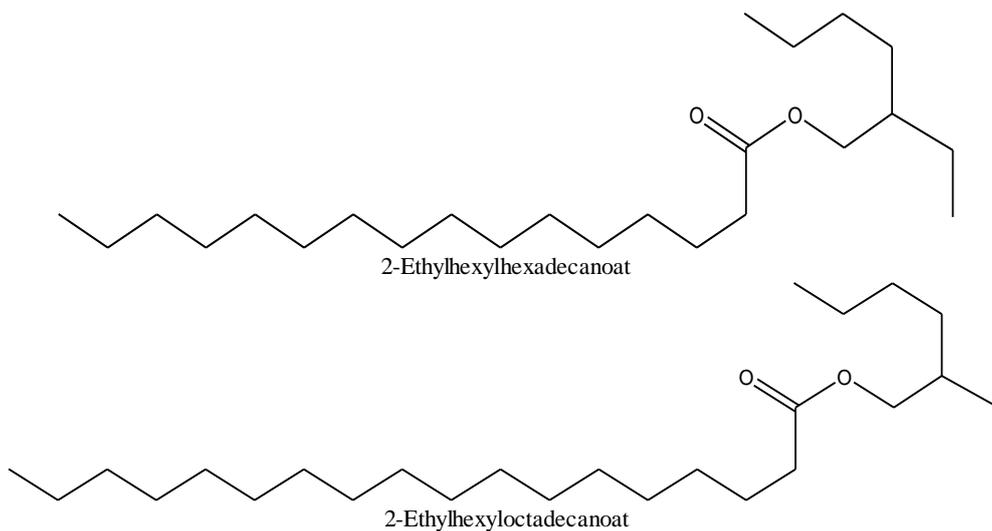


Abbildung 79: Synthetisierte Produkte.

### 7.2.3 Eigenschaften des Katalysators

Bei der durchgeführten Reaktion handelte es sich um eine Veresterung zwischen zwei Fettsäuren und einem Alkohol mit Zinn-(II)-oxid (SnO) als Katalysator. Im Allgemeinen setzen Katalysatoren die Aktivierungsenergie herab und ermöglichen bzw. beschleunigen chemische Reaktionen. Dabei geht er unverändert aus der Reaktion hervor. Aufgrund der Tatsache, dass das SnO sowie das Reaktionsmedium nicht im selben Phasenzustand vorliegen, wird dieser Vorgang als heterogene Katalyse bezeichnet. Ein wichtiger Vorteil ist hierbei die einfache Abtrennung der Katalysatoren aus einem Prozess. Technisch werden sie über Festbett-Anordnungen realisiert oder mithilfe von Filtration vom Produktgemisch getrennt. Die Nachteile solcher Katalysatoren sind zum einen die begrenzten Einsatzmöglichkeiten, da sie lediglich bei Reaktionen mit hohem Druck und hohen Temperaturen eingesetzt werden können. Zum anderen ist deren Herstellung und Charakterisierung sehr schwierig. [154]

*Mello et al.* veröffentlichten 2011 eine Studie über den Einfluss verschiedener Metallkatalysatoren (SnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei Veresterungsreaktionen. Dabei stellte sich heraus, dass Aluminiumoxid aufgrund der größeren Oberfläche höhere Ausbeuten erzielt, Zinn-(II)-oxid hingegen bis zu zehnmal recycelt werden kann, ohne dabei an Aktivität zu verlieren. Bei steigender Temperatur und Menge an Katalysator erzeugen beide Typen ungefähr die gleichen Ausbeuten bei konstanter Reaktionszeit (vgl. Tabelle 29). [155]

Tabelle 29: Vergleich zweier Katalysortypen bei unterschiedlichen Temperaturen und Mengen. Die Reaktionszeit bleibt konstant. Tabelle nach *Mello et al.* [155].

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
	SnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
140	50	57
160	69	74
180	82	90
Menge an Katalysator [g]	Ausbeute (%)	
	SnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,05	35	69
0,1	69	71
0,2	71	74

*Mello et al.* und *Parshall* postulierten folgenden Reaktionsmechanismus für die heterogene Katalyse mit Zinn-(II)-Oxid [155,156].

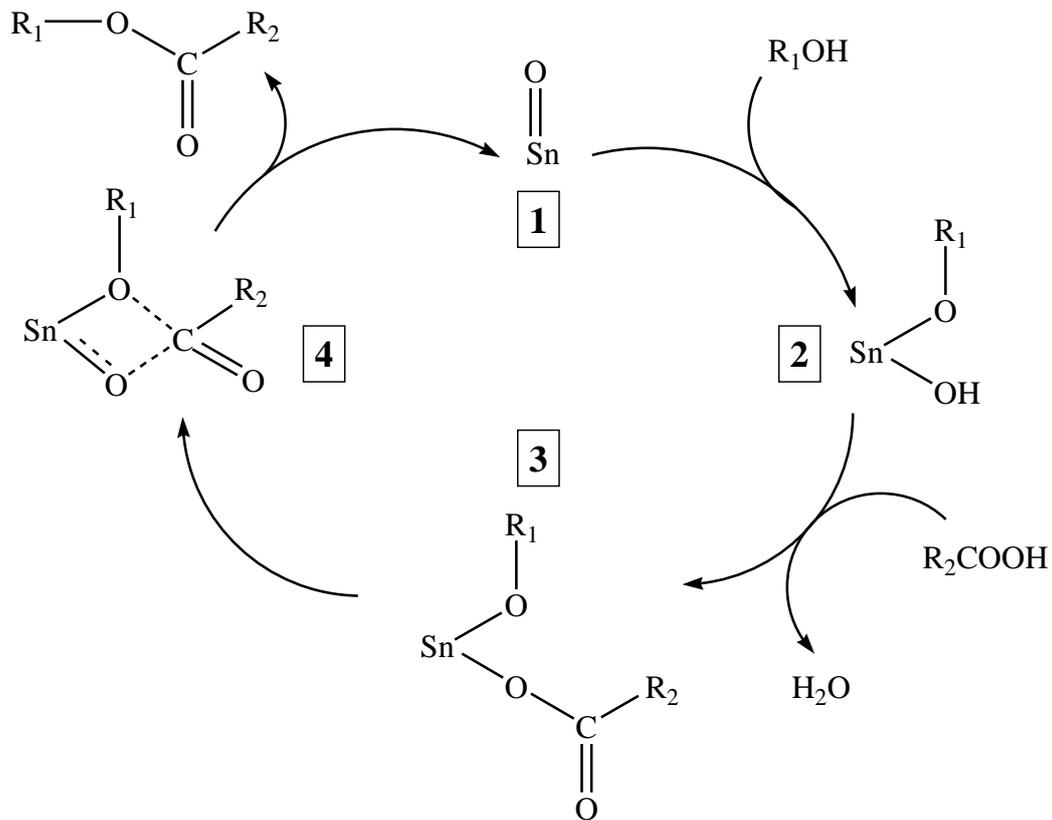


Abbildung 80: Postulierter Reaktionsmechanismus einer Veresterung zwischen einem Alkohol und einer Fettsäure mit Zinn-(II)-Oxid als Katalysator [155,156].

Bei dieser Reaktion findet ein nucleophiler Angriff des Alkohols am Metallatom statt und es entsteht das Intermediat 2. Im Anschluss daran reagiert die Fettsäure mit der OH-Gruppe des Intermediates 2 unter Wasserabspaltung. In der daraus resultierenden Zwischenstufe 3 kommt es zu einem intramolekularen Angriff durch den Metoxidliganden auf die Carbonylgruppe (4), wodurch unter Freisetzung des Esters der Katalysator wieder zur Verfügung steht. [155]

## 7.3 FT-NIR-Parameter für die Messungen mit der fouling-kompensierenden NIR-Sonde

Für die Messungen der Temperatureinflüsse sowie der Reaktorversuche wurden die in Tabelle 30 genannten Geräteparameter verwendet.

Tabelle 30: Geräteparameter des Bruker Vector 22/N FT-NIR-Spektrometers.

FT-NIR-Spektrometer	Vector 22/N, Bruker Optics GmbH., Ettlingen, Baden-Württemberg, Deutschland
NIR-Quelle	Wolfram-Halogenlampe, luftgekühlt
Detektor	Germanium-Diode
Auflösung	4 cm <sup>-1</sup>
Messzeit	50 Scans
Messzeit Hintergrund	200 Scans
Spektralbereich	12.000 - 4.000 cm <sup>-1</sup>
Signalverstärkung	1
Steuerungssoftware	Opus 5.5, Bruker Optics GmbH., Ettlingen, Baden-Württemberg, Deutschland
Auswertesoftware	The Unscrambler X 10.3, CAMO Software AS., Norwegen

Um die fouling-kompensierende NIR-Sonde mit dem Spektrometer zu verbinden, wurden folgende Lichtleiter eingesetzt.

Hersteller	Ceramoptec
Produktname	WF 1000/1100
Numerische Apertur	0,22 ± 0,02
Länge	2 m

Die Bildung der Differenzspektren wurde mithilfe von Microsoft Excel 2013 realisiert.

#### 7.4 Bestimmung der Säurezahl

Zur Bestimmung der Säurezahl wurde die offizielle AOCS-Methode Cd 3d-63 auf die gegebenen Versuchsbedingungen angepasst und optimiert [157]. Zunächst fand eine Neutralisation des eingesetzten Lösemittelgemischs aus 2-Propanol und Ethanol (1:1 v/v) mittels wässriger KOH gegen Phenolphthalein statt. Die Proben aus dem Laborreaktorversuch wurden jeweils in drei 250 mL Erlenmeyerkolben eingewogen. Dabei wurden je nach Reaktionsfortschritt die in Tabelle 31 dargestellten Probenmengen beachtet.

*Tabelle 31: Einzuwiegende Probenmengen bei unterschiedlichen Säurezahlen [157].*

Zu erwartende Säurezahl [mg KOH/g Probe]	Eingewogene Probenmenge (±10 %) [g]	Wägegenauigkeit ±[g]
> 75	0,1	0,0002
15 - 75	0,5	0,001
4 - 15	2,5	0,01
1 - 4	10	0,02
0 - 1	20	0,05

Zu den Proben wurden 100 mL des neutralisierten Lösemittelgemisches gegeben und unter leichter Wärme gelöst. Die Titration erfolgte mit 0,1 molarer Kaliumhydroxidlösung und 2 - 3 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung (0,5 g in 100 mL H<sub>2</sub>O/Ethanol 30:70 v/v) als Indikator. Titriert wurde bis zur ersten Rosafärbung, welche für mindestens 30 s stabil war. Die Säurezahl wurde gemäß der folgenden Formel berechnet:

$$SZ \left[ \frac{\text{mg KOH}}{\text{g Probe}} \right] = \frac{(A - B) * N * 56,1}{W}$$

*Formel 21: Berechnung der Säurezahl [157].*

Mit:

A = Volumen des verbrauchten Titranten bei Anwesenheit einer Probe [mL]

B = Volumen zur Bestimmung des Blindwertes [mL]

N = Konzentration der Kaliumhydroxidlösung [mol/L]

56,1= Molare Masse des Kaliumhydroxids [g/mol]

W = Probeneinwaage [g]

## 7.5 Gaschromatographische Bestimmung der Reaktionskomponenten

Es wurde eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung der Edukte und Produkte entwickelt, wobei ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Quantifizierung zum Einsatz kam. Dabei wurden drei Proben des Reaktionsmediums (50 – 150 mg) jeweils in ein 4 mL Glasgefäß überführt. Danach wurden zu jeder Probe 3 mL 2, 2, 4-Trimethylpentan hinzugesetzt. 100 µL dieser Probelösung wurden mit weiteren 850 µL 2, 2, 4-Trimethylpentan verdünnt. Diese Verdünnung konnte nach einer Filtration mit einem Spritzenvorsatzfilter aus regenerierter Cellulose (Ø 25 mm, 0,2 µm) zur Bestimmung der Fettsäureester eingesetzt werden.

Mithilfe dieser Methode ließen sich auch die anderen Reaktionskomponenten (C16-, C18-Fettsäuren, 2-Ethylhexanol) bestimmen. Eine Derivatisierung war nötig, da sonst bei längerkettigen Fettsäuren höhere Ofentemperaturen genutzt werden müssen und es hierbei zu Säulenbluten sowie einem Tailing der jeweiligen Fettsäure-Peaks kommen kann [158].

Zur Analyse der gesamten Komponenten wurden 100 µL der Probelösung mit 200 µL 2, 2, 4 Trimethylpentan verdünnt und mit 500 µL Silylierungsreagenz sowie 50 µL Pyridin als Katalysator versehen. Das Silylierungsreagenz bestand aus einem Gemisch aus N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) und N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA) im Verhältnis 5:1. Die Derivatisierung wurde im Anschluss bei 80 °C für eine Stunde durchgeführt. [159,160]

Nach anschließender Filtration mit dem o.g. Spritzenvorsatzfilter-Typ konnte die gaschromatographische Analyse gestartet werden.

Es zeigte sich, dass das in Tabelle 32 dargestellte Temperaturprogramm alle Komponenten in einer Analysenzeit von 20 Minuten erfasste (siehe Abbildung 81).

Die Quantifizierung konnte über den linearen Teil einer externen Kalibrierung der einzelnen Analyten realisiert werden. Da die Fettsäureester nicht als Reinsubstanz für die Kalibrierung zur Verfügung standen, mussten diese synthetisiert werden (vgl. Kapitel 7.6).

Tabelle 32: Temperaturprogramm und gewählte Geräteeinstellungen.

GC-Säule	Zebtron ZB5-Msi (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Injektor	Split 1:100
Injektortemperatur	320 °C
Injektionsvolumen	1 µL
Temperaturprogramm	100 °C (4 Minuten halten) 20 °C/min auf 260 °C 8 °C/min auf 310 °C (2 Minuten halten)
Detektortemperatur	320 °C
Trägergas	Helium 5.0
Trägergasfluss	1,6 mL/min
Solvent Delay	2 Minuten

Es ergab sich folgendes Beispiel-Chromatogramm:

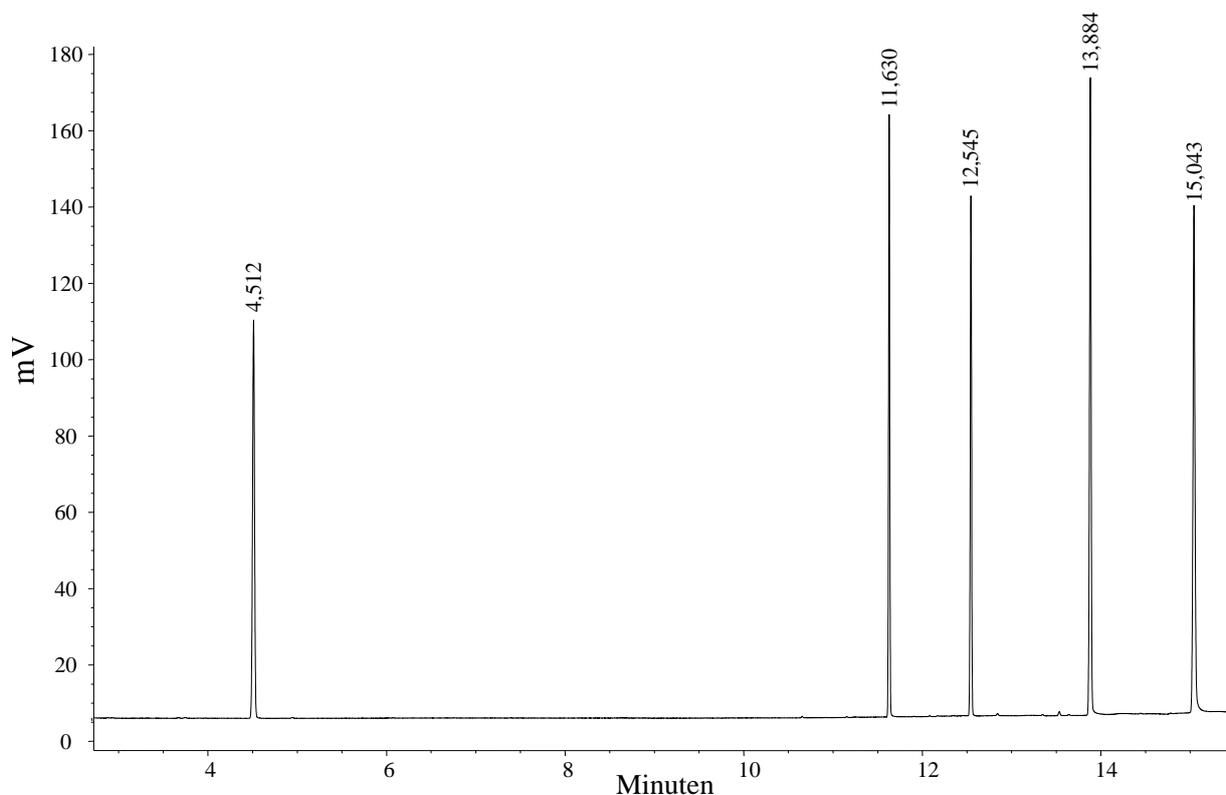


Abbildung 81: Ausschnitt eines Chromatogramms mit allen Reaktionskomponenten. 4,512 Min. = Silyliertes 2-Ethylhexanol; 11,630 Min = Silylierte Hexadecansäure; 12,545 Min. = Silylierte Octadecansäure; 13,884 Min. = 2-Ethylhexylhexadecanoat; 15,043 Min. = 2-Ethylhexyloctadecanoat.

### 7.5.1 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen für die Quantifizierung der Fettsäureester

Die Verfahrenskenngrößen wurden mithilfe der DIN 32645 ermittelt. [161] Die Nachweisgrenze (NWG) beschreibt den Gehalt, der ein Signal hervorruft und sich dabei vom Signal des Leerwertes signifikant unterscheidet. Bei der Erfassungsgrenze (EG) handelt es sich um den Mindestgehalt, welcher mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist der Gehalt, bei dem ein Analyt mit einer definierten Ergebnisunsicherheit sicher quantifiziert werden kann. [161]

Für das 2-Ethylhexadecanoat und das 2-Ethyl-octadecanoat ergaben sich folgende Verfahrenskenngrößen, die in Tabelle 33 zusammengefasst wurden.

Tabelle 33: Ermittelte Verfahrenskenngrößen der Analyten.

Analyt	NWG [µg/mL]	EG [µg/mL]	BG [µg/mL]
C16-Ester	0,30	0,60	0,75
C18-Ester	0,67	1,34	1,81

### 7.5.2 Verwendetes GC-FID-System

Für die Analysen wurden die in Tabelle 34 dargestellten Gerätebauteile verwendet.

Tabelle 34: Gerätebauteile des GC-FID-Systems.

Gaschromatograph	G 1530A, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
Detektor	Flammenionisationsdetektor , Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
Autosampler	6890 Series, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
Steuerungssoftware	GC-Chemstation Rev. A.09.03 [1417], Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
Auswertesoftware	GC-Chemstation Rev. A.09.03 [1417], Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
GC-Säule	Zebron ZB5-Msi (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Phenomenex Inc., Torrance, Kalifornien, USA

### 7.6 Darstellung der Fettsäureester für die GC-FID-Kalibrierung

Es wurden 2,0 g Octadecansäure sowie 2,0 g Hexadecansäure mit 1,7 mL Thionylchlorid versetzt und für vier Stunden bei 70 °C unter Wasserausschluss gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Thionylchlorid über eine Vakuumdestillation entfernt.

Nach der Abkühlung der Fettsäurechloridmischung erfolgte die Zugabe von der 1,4-fachen äquimolaren Menge an 2-Ethylhexanol (3,3 mL). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Wasserausschluss gerührt. Zum Schluss fand eine säulenchromatographische Aufreinigung des entstandenen Produktes statt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 und als mobile Phase eine Mischung aus Hexan und Ethylacetat 95:5 (v/v).

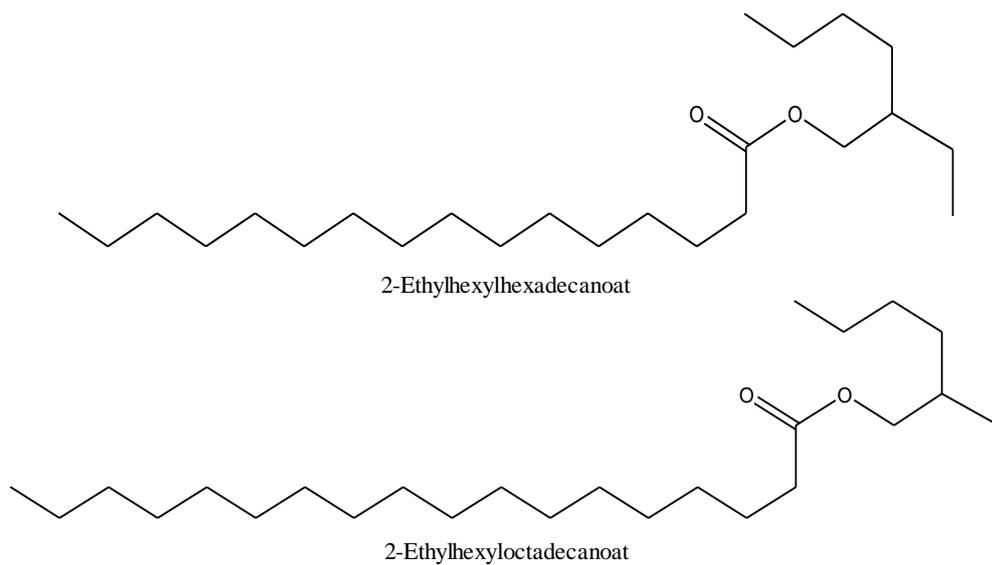


Abbildung 82: Strukturformeln der synthetisierten Kalibrierungsstandards für die GC-FID-Analyse.

Zur Strukturaufklärung und zur Überprüfung der Reinheit wurden ein  $^1\text{H-NMR}$ - sowie ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Produkte aufgenommen. Es ergaben sich folgende Resultate.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz):**

$\delta$  (ppm) = 0,88 (m, 18H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 1,32 (m, 68H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ); 1,58 (m, 6H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\underline{\text{C}}\text{H}-$ ); 2,28 (t,  $J = 12.0$ , 4H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{O})-$ ); 3,98 (m, 4H,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz):**

$\delta$  (ppm) = 10,92; 13,95; 14,02 ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 22,64; 22,93; 23,80; 25,02; 28,91; 29,14; 29,25; 29,33; 29,45; 29,57; 29,62; 29,65; 29,67; 30,48; 31,90; 34,38 ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ); 38,77 ( $-\underline{\text{C}}\text{H}-$ ), 66,52 ( $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-$ ), 173,89 ( $-\underline{\text{C}}(\text{O})-$ ).

Des Weiteren erfolgte noch eine GC-FID Messung zur Reinheitsüberprüfung. Dabei wurde dasselbe Temperaturprogramm gewählt wie unter Kapitel 7.5 beschrieben. Es zeigte sich das in Abbildung 83 dargestellte Chromatogramm, welches den Schluss zuließ, dass keine Verunreinigungen im synthetisierten Kalibrierstandard vorhanden waren.

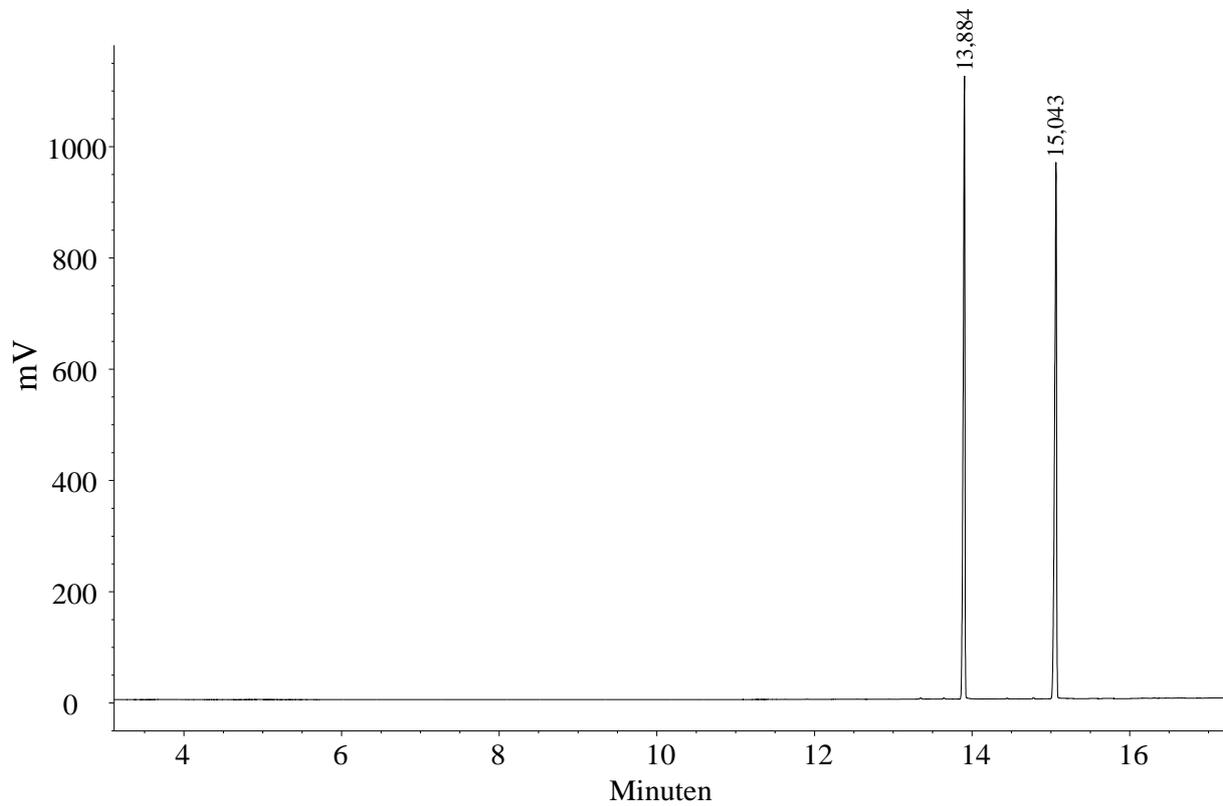


Abbildung 83: Ausschnitt des Chromatogramms der synthetisierten Standards. 13,884 Min. = 2-Ethylhexylhexadecanoat;  
15,043 Min. = 2-Ethylhexyloctadecanoat.

### 7.7 Eingesetzte Chemikalien

#### Vorversuche:

- Isopropanol > 99,9 % UV/IR-Grade; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Isopropylmyristat > 92 %; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D

#### Laborreaktorversuche:

- Edenor HPA, gehärtete Palmölfettsäure. Palmitin- Stearinsäuregemisch; Emery Oleochemicals, Düsseldorf, D
- 2-Ethylhexanol; BASF Personalcare und Nutrition GmbH & Co KG, Düsseldorf, D

#### Säurezahlbestimmung:

- Kaliumhydroxid > 85 %, in Schuppen; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Benzoesäure p.A., Ph. Eur. 99,9 %; Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Isopropanol; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Ethanol; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Phenolphthalein > 99 %; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D

#### GC-Bestimmung:

- Isooctan p.A.; AppliChem GmbH, Darmstadt, D
- Pyridin p.A.; VWR International GmbH, Darmstadt, D
- N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA); Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, D
- N N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA)  $\geq 98$  %; Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Hexadecansäure puriss, GC-Standard; Fluka Chemie AG, Buchs, CH
- Octadecansäure puriss, GC-Standard; Fluka Chemie AG, Buchs, CH
- Synthetische Luft 5.0; Messer Industriegase GmbH, Bad Soden, D
- Wasserstoff 5.0; Messer Industriegase GmbH, Bad Soden, D
- Helium 5.0; Messer Industriegase GmbH, Bad Soden, D

#### Darstellung der Fettsäureester:

- Thionylchlorid; Merck KGaA, Darmstadt, D
- Hexadecansäure > 98 %; Merck KGaA, Darmstadt, D
- Octadecansäure ~ 99 %, Fluka Chemie AG, Buchs, CH
- Deuteriertes Chloroform (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>) (99,8 %), Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D

---

## 8. Literatur

- [1] KLOSKA, M.: 100 Jahre Prozessanalysetechnik (PAT), URL: [http://www.arbeitskreis-prozessanalytik.de/images/stories/100\\_pat/100\\_jahre\\_prozessanalysetechnik\\_pat.pdf](http://www.arbeitskreis-prozessanalytik.de/images/stories/100_pat/100_jahre_prozessanalysetechnik_pat.pdf) (Zugriff am 25.05.2015)
- [2] KESSLER, R. W.: Strategien für wissensbasierte Produkte und Verfahren (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 3-23, ISBN: 3527311963
- [3] GMELIN, P. (1913-05-22), Patent 281157: Verfahren zur Vorrichtung zur quantitativen Gasanalyse auf akustischem Weg
- [4] DICKENS, J. E.: Overview of Process Analysis and PAT (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 2*. 2nd ed : Wiley, S. 1-15, ISBN: 9780470722077
- [5] MAURER, T. ; MÜLLER, H.: Prozess-Gaschromatographie (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 391-428, ISBN: 3527311963
- [6] REHOREK, A.: Prozess-Flüssigchromatographie (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 429-471, ISBN: 3527311963
- [7] HOOGENDIJK, R. In: *Analytica Chimica Acta* 378 (1999), Nr. 1-3: A compact titration configuration for process analytical applications, S. 211-217, DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00595-9
- [8] FDA (09.2004): Guidance for Industry PAT - A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality Assurance : FDA, URL: <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/Guidances/ucm070305.pdf> (Zugriff am 25.05.2015)
- [9] MAIWALD, M.: NMR-Spektroskopie (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 180-190, ISBN: 3527311963

- [10] HASSELL, D. C. ; BROWN, E. M. In: *Applied Spectroscopy: an international journal of spectroscopy; official publication of the Society for Applied Spectroscopy* 52 (1998), Nr. 1: Process Analytical Chemistry for Spectroscopists, S. 18A-29A
- [11] Arbeitskreis Prozessanalytik der GDCh: Arbeitsrichtlinie des Arbeitskreises Prozessanalytik der GDCh, URL: [http://arbeitskreis-prozessanalytik.de/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=51&Itemid=89](http://arbeitskreis-prozessanalytik.de/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=51&Itemid=89) (Zugriff am 25.05.2015)
- [12] CALLIS, J. B. ; ILLMANN, D. L. ; KOWALSKI, B. R. In: *Analytical Chemistry* 59 (1987), Nr. 9: Process Analytical, S. 624A-637A
- [13] BURNS, D. A. (Hrsg.); CIURCZAK, E. W. (Hrsg.) 35: Handbook of near-infrared analysis. 3rd ed (2008) ISBN: 9780849373930
- [14] RIEBE, M. T. ; EUSTACE, D. J. In: *Analytical Chemistry* 62 (1990), Nr. 2: Process Analytical Chemistry : *An industrial perspective*, S. 65A-71A
- [15] ESBENSEN, K. H. ; PAASCH-MORTENSEN, P.: Process Sampling: Theory of Sampling - The Missing Link in Process Analytical Technologis (PAT) (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries*, Bd. 2. 2nd ed : Wiley, S. 37-80, ISBN: 9780470722077
- [16] KASTEN, W. In: *atp-Edition* (2008), Nr. 9: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Inline-Prozessanalytentechnik, S. 58-68
- [17] SCHWARZ, C. ; WONG, C. H. ; LEHNUG, R. (2011-10-26), Patent US 2012/0103076A1: Online-Titration in an alternating Instrument
- [18] DÜNNEBIER, G. ; BAMBERG, A. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), Nr. 10: Online-Analytik zur Prozessführung, S. 1467-1474, DOI: 10.1002/cite.200406178
- [19] KESSLER, R. W. (Hrsg.): Prozessanalytik : *Wissensbasierte Produkte und Verfahren* (2005) ISBN: 3527311963
- [20] COOMBS, D. ; POULTER, G. ; THOMPSON, A. I. In: *Spectroscopy Europe* 10 (1998), Nr. 5: Transmission cells for the NIR analysis of liquid and vapour phase process streams, S. 10-14

- [21] KEMENY, G. J.: Process Analysis (**2008**) In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Hrsg.): *Handbook of near-infrared analysis*. 3rd ed : CRC Press (Practical spectroscopy, 35), ISBN: 9780849373930
- [22] KESSLER, R. W.: Optische Spektroskopie online und inline II: Flüssigkeiten und Gase (**2005**) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 289-311, ISBN: 3527311963
- [23] COATES, J. P.: Infrared Spectroscopy for Process Analytical Applications (**2010**) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 3*. 2nd ed: Wiley, S. 157-194, ISBN: 9780470722077
- [24] LIAUW, M. A. ; BAYLOR, L. C. ; O'ROURKE, P. E.: UV-visible Spectroscopy for On-line Analysis (**2010**) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 3*. 2nd ed : Wiley, S. 81-106, ISBN: 9780470722077
- [25] JESTEL, N. L.: Raman Spectroscopy (**2010**) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 3*. 2nd ed : Wiley, S. 195-243, ISBN: 9780470722077
- [26] CONZEN, J. P. In: *GIT : Labor-Fachzeitschrift* (**1998**), Nr. 2: Methodvalidierung in der quantitativen NIR-Spektroskopie, S. 97-102
- [27] AURICH, S. ; LÜHR, C. In: *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 107 (**2011**), Nr. 107: Kein alter Hut : Auch für schwierige Materialien bietet die Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS) praktikable Lösungen, S. 4-8
- [28] KAWANO, S.: Application to Agricultural Products and Foodstuffs (**2002**) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy : Principles, instruments, applications* : Wiley-VCH, S. 269-288, ISBN: 3527301496
- [29] HUANG, H. ; YU, H. ; XU, H. ; YING, Y. In: *Journal of Food Engineering* 87 (**2008**), Nr. 3: Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review, S. 303-313, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.12.022

- [30] NIEMÖLLER, A. ; BEHMER, D.: Use of Near Infrared Spectroscopy in the food industry (op. 2008) In: IRUDAYARAJ, J.; REH, C. (Hrsg.): *Nondestructive testing of food quality : Editors: Joseph Irudayaraj, Christoph Reh* : Blackwell Publishing (IFT Press series), S. 67-118, ISBN: 0813828856
- [31] SUN, D.-W.: Infrared spectroscopy for food quality analysis and control. 1st ed (2009) ISBN: 9780123741363
- [32] DOS SANTOS, C. ; LOPO, M. ; PASCOA, R. ; LOPES, J. In: *Applied Spectroscopy* 67 (2013), Nr. 11: A Review on the Applications of Portable Near-Infrared Spectrometers in the Agro-Food Industry, S. 1215-1233, DOI: 10.1366/13-07228
- [33] In: *Anal. Chem. (Analytical Chemistry)* 56 (1984), Nr. 8: Near-Infrared Reflectance Spectrometry: Tip of the Iceberg, S. 933A, DOI: 10.1021/ac00272a727
- [34] LAPORTE, M.-F. ; PAQUIN, P. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (1999), Nr. 7: Near-Infrared Analysis of Fat, Protein, and Casein in Cow's Milk, S. 2600-2605, DOI: 10.1021/jf980929r
- [35] ŠUSTOVÁ, K. ; RŮŽIČKOVÁ, J. ; KUČTIK, J. In: *Czech Journal of Animal Science* 52 (2007), Nr. 9: Application of FT near spectroscopy for determination casein, S. 284-291
- [36] SANTOS, P. M. ; PEREIRA-FILHO, E. R. ; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61 (2013), Nr. 6: Application of Hand-Held and Portable Infrared Spectrometers in Bovine Milk Analysis, S. 1205-1211, DOI: 10.1021/jf303814g
- [37] CONZEN, J. P. In: *Lebensmittel- & Biotechnologie* 19 (2002), Nr. 1: Die NIR-spektroskopische Überwachung von Fleischprodukten, S. 6-8
- [38] TØGERSEN, G. ; ISAKSSON, T. ; NILSEN, B. N. ; BAKKER, E. A. ; HILDRUM, K. I. In: *Meat Science* 51 (1999), Nr. 1: On-line NIR analysis of fat, water and protein in industrial scale ground meat batches, S. 97-102, DOI: 10.1016/S0309-1740(98)00106-5
- [39] CIURCZAK, E. W.: Process Analytical Technology (PAT) in the Pharmaceutical Industry (2008) In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Hrsg.): *Handbook of near-infrared analysis, Bd. 3*. 3rd ed : CRC Press (Practical spectroscopy, 35), S. 581-611, ISBN: 9780849373930

- [40] JAMRÓGIEWICZ, M. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 66 (2012): Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology, S. 1-10, DOI: 10.1016/j.jpba.2012.03.009
- [41] SMITH-GOETTLER, B.: On-Line PAT Applications of Spectroscopy in the Pharmaceutical Industry (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 2.* 2nd ed : Wiley, S. 439-461, ISBN: 9780470722077
- [42] BLANCO ROMIA, M. ; ALCALÁ BERNÁRDEZ, M.: NIR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis: Off-line and At-line PAT Applications (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 2.* 2nd ed : Wiley, S. 464-491, ISBN: 9780470722077
- [43] SINSHEIMER, J. E. ; POSWALK, N. M. In: *Journal of Pharmaceutical Science* 57 (1968), Nr. 11: Pharmaceutical applications of the near infrared determination of water, S. 2007-2010
- [44] PLUGGE, W. ; VANDERVLIES, C. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 10 (1992), Nr. 10-12: The use of near infrared spectroscopy in the quality control laboratory of the pharmaceutical industry, S. 797-803, DOI: 10.1016/0731-7085(91)80083-L
- [45] BLANCO, M. ; COELLO, J. ; ITURRIAGA, H. ; MASPOCH, S. ; DELAPEZUELA, C. In: *Talanta* 40 (1993), Nr. 11: Determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations by near infrared reflectance spectroscopy, S. 1671-1676, DOI: 10.1016/0039-9140(93)80083-4
- [46] LAASONEN, M. ; HARMIA-PULKKINEN, T. ; SIMARD, C. ; RÄSÄNEN, M. ; VUORELA, H. In: *Anal. Chem. (Analytical Chemistry)* 75 (2003), Nr. 4: Development and Validation of a Near-Infrared Method for the Quantitation of Caffeine in Intact Single Tablets, S. 754-760, DOI: 10.1021/ac026262w
- [47] WARGO, D. J. ; DRENNEN, J. K. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 14 (1996), Nr. 11: Near-infrared spectroscopic characterization of pharmaceutical powder blends, S. 1415-1423, DOI: 10.1016/0731-7085(96)01739-6

- [48] BLANCO, M. In: *Talanta* 56 (2002), Nr. 1: Monitoring powder blending in pharmaceutical processes by use of near infrared spectroscopy, S. 203-212, DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00559-8
- [49] SKIBSTED, E. ; BOELEN, H. ; WESTERHUIS ; J. ; WITTE, D. ; SMILDE, A. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41 (2008): Simple assessment of homogeneity in pharmaceutical mixing processes using near-infrared reflectance probe and control charts, S. 26-35
- [50] HAILEY, P. A. ; DOHERTY, P. ; TAPSELL, P. ; OLIVER, T. ; ALDRIDGE, P. K. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 14 (1996), Nr. 5: Automated system for the on-line monitoring of powder blending processes using near-infrared spectroscopy part I. System development and control, S. 551-559, DOI: 10.1016/0731-7085(95)01674-0
- [51] SEKULIC, S. ; WAKEMAN, J. ; DOHERTY, P. ; HAILEY, P. A. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 17 (1998), Nr. 8: Automated system for the on-line monitoring of powder blending processes using near-infrared spectroscopy, S. 1285-1309, DOI: 10.1016/S0731-7085(98)00025-9
- [52] KIRSCH, J. D. ; DRENNEN, J. K. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 13 (1995), Nr. 10: Determination of film-coated tablet parameters by near-infrared spectroscopy, S. 1273-1281, DOI: 10.1016/0731-7085(95)01562-Y
- [53] KIRSCH, J. D. ; DRENNEN, J. K. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 19 (1999), Nr. 3-4: Nondestructive tablet hardness testing by near-infrared spectroscopy: a new and robust spectral best-fit algorithm, S. 351-362, DOI: 10.1016/S0731-7085(98)00132-0
- [54] MORISSEAU, K. M. ; RHODES, C. T. In: *Pharmaceutical Research* 14 (1997), Nr. 1: Near-Infrared Spectroscopy as a Nondestructive Alternative to Conventional Tablet Hardness Testing, S. 108-111
- [55] LYON, R. C. ; LESTER, D. S. ; LEWIS, E. N. ; LEE, E. ; YU, L. X. ; JEFFERSON, E. H. ; HUSSAIN, A. S. In: *AAPS PharmSciTech* 3 (2002), Nr. 3: Near-infrared spectral imaging for quality assurance of pharmaceutical products: Analysis of tablets to assess powder blend homogeneity, S. 1-15
- [56] MEDENDORP, J. ; LODDER, R. A. In: *Journal of Chemometrics* 19 (2005), Nr. 10: Applications of integrated sensing and processing in spectroscopic imaging and sensing, S. 533-542, DOI: 10.1002/cem.961

- [57] ŠAŠIĆ, S. ; OZAKI, Y.: Raman, infrared, and near-infrared chemical imaging (2010)  
ISBN: 9780470768136
- [58] LEWIS, E. N. ; SCHOPPELREI, J. W. ; MAKEIN, L. ; KIDDER, L. H. ; LEE, E.: Near-Infrared Chemical Imaging for Product and Process Understanding (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries*. 2nd ed : Wiley, S. 245-279, ISBN: 9780470722077
- [59] ISHIKAWA, D. ; SHINZAWA, H. ; GENKAWA, T. ; KAZARIN, S. G. ; OZAKI, Y. In: *Analytical Sciences* 30 (2014), Nr. 1: Recent Progress of Near-Infrared (NIR) Imaging; Development of Novel Instruments and Their Applicability for Practical Situations, S. 143-150, DOI: 10.2116/analsci.30.143
- [60] WIEDEMANN, S. ; HANSEN, W. ; WORTEL, V. ; GIELEN, J. In: *Journal of Near Infrared Spectroscopic* 5 (1997): Developing a robust sampling and measuring unit for at-line NIR analysis of esters, S. 149-156
- [61] BLANCO, M. ; SERRANO, D. In: *The Analyst* 125 (2000), Nr. 11: On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid, S. 2059-2064, DOI: 10.1039/b005038p
- [62] BLANCO, M. ; BENEYTO, R. ; CASTILLO, M. ; PORCEL, M. In: *Analytica Chimica Acta* (2004), Nr. 521, 3: Analytical control of an esterification batch between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy, S. 143-148
- [63] BLANCO, M. ; CASTILLO, M. ; PEINADO, A. ; BENEYTO, R. In: *Applied Spectroscopy* 60 (2006), Nr. 6: Application of Multivariate Curve Resolution to Chemical Process Control of an Esterification Reaction Monitored by Near-Infrared Spectroscopy, S. 641-647
- [64] BLANCO, M. ; ZAMORA, D. ; MIR, M. ; MULERO, R. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Nr. 15: Study of the Lipase-Catalyzed Esterification of Stearic Acid by Glycerol Using In-Line Near-Infrared Spectroscopy, S. 6957-6960, DOI: 10.1021/ie900406x
- [65] POISSON, N. ; LACHENAL, G. ; SAUTEREAU, H. In: *Vibrational Spectroscopy* 12 (1996), Nr. 2: Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system, S. 237-247, DOI: 10.1016/0924-2031(96)00027-6

- [66] CHUNG, H. ; LEE, J. S. ; KU, M. S. In: *Applied Spectroscopy* 52 (1998), Nr. 6: Feasibility of Simultaneous Measurement of Xylene Isomers and Other Hydrocarbons in p-Xylene Production Processes Using Near-Infrared Spectroscopy, S. 885-889
- [67] CHUNG, H. ; KU, M.-S. ; LEE, J.-S. In: *Vibrational Spectroscopy* 20 (1999), Nr. 2: Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene, S. 155-163, DOI: 10.1016/S0924-2031(99)00034-X
- [68] MACHO, S. ; LARRECHI, M. S. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002), Nr. 12: Near-infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determination of certain properties in the petrochemical industry, S. 799-806, DOI: 10.1016/S0165-9936(02)01202-5
- [69] BUCHANAN, B.: Recent Advances in the Use of Near-IR Spectroscopy in the Petrochemical Industry (2008) In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Hrsg.): *Handbook of near-infrared analysis*. 3rd ed : CRC Press (Practical spectroscopy, 35), S. 521-528, ISBN: 9780849373930
- [70] FOULK, S. J. ; DESIMAS, B. E. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1992), Nr. 342: Fiber optic near-infrared spectroscopy in the refining industry, S. 292-294
- [71] LACHENAL, G. In: *Vibrational Spectroscopy* 9 (1995), Nr. 1: Dispersive and Fourier transform near-infrared spectroscopy of polymeric materials, S. 93-100, DOI: 10.1016/0924-2031(94)00054-K
- [72] HERGETH, W. D. ; KRELL, M.: Prozessanalytik in der chemischen Industrie (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren :* Wiley-VCH, S. 475-498, ISBN: 3527311963
- [73] KRADJEL, C. ; LEE, K. A.: NIR Analysis of Polymers (2008) In: BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. (Hrsg.): *Handbook of near-infrared analysis*. 3rd ed : CRC Press (Practical spectroscopy, 35), S. 529-568, ISBN: 9780849373930
- [74] DETHOMAS, F. A. ; HALL, J. W. ; MONFRE, S. L. In: *Talanta* 41 (1994), Nr. 3: Real-time monitoring of polyurethane production using near-infrared spectroscopy, S. 425-431, DOI: 10.1016/0039-9140(93)E0055-I
- [75] WATARI, M. ; HIGASHIYAMA, H. ; MITSUI, N. ; TOMO, M. ; OZAKI, Y. In: *Applied Spectroscopy* 58 (2004), Nr. 2: On-Line Monitoring of the Density of Linear Low-Density Polyethylene in a Real Plant by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics, S. 248-255

- [76] ROHE, T. In: *Talanta* 50 (1999), Nr. 2: Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes, S. 283-290, DOI: 10.1016/S0039-9140(99)00035-1
- [77] HERGETH, W. ; JAECKLE, C. ; KRELL, M. In: *Polymer Reaction Engineering* 11 (2003), Nr. 4: Industrial Process Monitoring of Polymerization and Spray Drying Processes, S. 663-714, DOI: 10.1081/PRE-120026369
- [78] CAVINATO, A. G. ; MAYES, D. M. ; GE, Z. ; CALLIS, J. B. In: *Analytical Chemistry* 62 (1990): Noninvasive Method for Monitoring Ethanol in Fermentation : *Processes Using Fiber-optic Near- Infrared Spectroscopy*, S. 1977-1982
- [79] SCHMIDT, S. ; KIRCHER, M. ; LOCAJ, J. In: *Bioprocess Engineering* 19 (1998): Near infrared spectroscopy in fermentation and quality control for amino acid production, S. 67-70
- [80] ARNOLD, S. A. ; GAENSAKOO, R. ; HARVEY, L. M. ; MCNEIL, B. In: *Biotechnology and Bioengineering* 80 (2002), Nr. 4: Use of at-line and in-situ near-infrared spectroscopy to monitor biomass in an industrial fed-batch *Escherichia coli* process, S. 405-413, DOI: 10.1002/bit.10383
- [81] TOSI, S. ; ROSSI, M. ; TAMBURINI, E. ; VACCARI, G. ; AMARETTI, A. ; MATTEUZZI, D. In: *Biotechnology Progress* 19 (2003), Nr. 6: Assessment of In-Line Near-Infrared Spectroscopy for Continuous Monitoring of Fermentation Processes, S. 1816-1821, DOI: 10.1021/bp034101n
- [82] BLANCO, M. ; PEINADO, A. C. ; MAS, J. In: *Analytica Chimica Acta* 544 (2005), Nr. 1-2: Elucidating the composition profiles of alcoholic fermentations by use of ALS methodology, S. 199-205, DOI: 10.1016/j.aca.2005.01.033
- [83] CERVERA, A. E. ; PETERSEN, N. ; LANTZ, A. E. ; LARSEN, A. ; GERNAEY, K. V. In: *Biotechnology Progress* (2009): Application of near-infrared spectroscopy for monitoring and control of cell culture and fermentation, S. NA, DOI: 10.1002/btpr.280
- [84] ROYCHOUDHURY, P. ; O'KENNEDY, R. ; MCNEIL, B. ; HARVEY, L. M. In: *Analytica Chimica Acta* 590 (2007), Nr. 1: Multiplexing fibre optic near infrared (NIR) spectroscopy as an emerging technology to monitor industrial bioprocesses, S. 110-117, DOI: 10.1016/j.aca.2007.03.011
- [85] HAGMAN, A. ; SIVERTSSON, P. In: *Process Control and Quality* 11 (1998), Nr. 2: The use of NIR spectroscopy in monitoring and controlling bioprocesses, S. 125-128

- [86] SCARFF, M. ; ARNOLD, S. A. ; HARVEY, L. M. ; MCNEIL, B. In: *Critical Reviews in Biotechnology* 26 (2006), Nr. 1: Near Infrared Spectroscopy for Bioprocess Monitoring and Control: Current Status and Future Trends, S. 17-39,  
DOI: 10.1080/07388550500513677
- [87] HESSE, M. ; BIENZ, S. ; MEIER, H. ; ZEEH, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 8., überarb. und erw. Aufl (2012) ISBN: 9783135761084
- [88] SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. ; CROUCH, S. R.: Instrumentelle Analytik : *Grundlagen - Geräte - Anwendungen* (2013) ISBN: 9783642381690
- [89] HERSCHEL, W. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 90 (1800), Nr. 0: Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. By William Herschel, LL. D. F. R. S, S. 284-292, DOI: 10.1098/rstl.1800.0015
- [90] GÜNZLER, H. ; GREMLICH, H.-U.: IR-Spektroskopie : *Eine Einführung*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl (2003) ISBN: 9783527308019
- [91] BREHM, I.: Suchbegriff: Kayser (2007) In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): *Römp-Online Enzyklopädie*; URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-00706> (Zugriff am 25.05.2015)
- [92] GEY, M.: Instrumentelle Analytik und Bioanalytik : *Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. [Online-Ausg. der] 2., überarb. und erw. [gedr.] Aufl (2008) ISBN: 978-3-540-73803-9
- [93] SIESLER, H. W.: Introduction (2002) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy : Principles, instruments, applications* : Wiley-VCH, S. 1-10, ISBN: 3527301496
- [94] BLANCO, M. ; VILLARROYA, I. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002), Nr. 4: NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, S. 240-250,  
DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00404-1
- [95] CAMMANN, K.: Instrumentelle analytische Chemie : *Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung* (2001) ISBN: 978-3827400574
- [96] BAUGHMAN, E. H. ; MAYES, D. In: *American laboratory* 21 (1989), Nr. 10: NIR applications in process analysis, S. 54-58

- [97] BUBACK, M.: Principles and application of near-infrared spectroscopy (1995) In: B. Schrader; D. Bougeard (Hrsg.): *Infrared and Raman spectroscopy: Methods and applications*: VCH, ISBN: 3-527-26446-9
- [98] MOLT, K. In: *GIT: Labor-Fachzeitschrift* 36 (1992), Nr. 2: Grundlagen und Anwendungen der modernen NIR-Spektroskopie: *Teil 1: Spektroskopische und chemometrische Grundlagen*, S. 107-113
- [99] HEISE, H. M. ; WINZEN, R.: Chemometrics in Near-Infrared Spectroscopy (2002) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*: Wiley-VCH, S. 125-162, ISBN: 3527301496
- [100] WETZEL, D. L. In: *Analytical Chemistry* 55 (1983), Nr. 12: Near-Infrared Reflectance Analysis: *Sleeper Among Spectroscopic Techniques*, S. 1165A-1176A
- [101] KAWATA, S.: Instrumentation for Near-Infrared Spectroscopy (2002) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*: Wiley-VCH, S. 43-73, ISBN: 3527301496
- [102] BANWELL, C. N. ; MACCASH, E. M.: Molekülspektroskopie: *Ein Grundkurs* (1999) ISBN: 3486245074
- [103] KAWANO, S.: Sampling and Sample Presentation (2002) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*: Wiley-VCH, S. 115-124, ISBN: 3527301496
- [104] STROBEL, O.: Lichtwellenleiter-Übertragungs- und Sensortechnik. 2., verb. und aktualisierte Aufl (2002) ISBN: 3800726343
- [105] SIESLER, H. W.: Application to Industrial Process Control (2002) In: SIESLER, H. W. (Hrsg.): *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*: Wiley-VCH, S. 247-268, ISBN: 3527301496
- [106] GOLD, H. S.: NIR as a process sensor in hostile environments: 344-348 (1995) In: G. D. Batten, P.C. Flinn, L.A. Welsh, A.B. Blakeney (Hrsg.): *Leaping ahead with near infrared spectroscopy*: NIR Spectroscopy Group, Royal Australian Chemical Institute, ISBN: 0-909589-82-8
- [107] BROWN, C. W.: Fiber Optics in Molecular Spectroscopy (1998) In: MIRABELLA, F. M. (Hrsg.): *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*: Wiley (Techniques in analytical chemistry series), S. 377-401, ISBN: 978-0-471-12359-0

- [108] SIMPSON, M. B.: Near-infrared Spectroscopy for Process Analytical Technology : Theory, Technology and Implementation (2010) In: BAKEEV, K. A. (Hrsg.): *Process analytical technology : Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries, Bd. 3.* 2nd ed : Wiley, S. 107-155, ISBN: 9780470722077
- [109] BLUDAU, W.: Lichtwellenleiter für Sensorik und optische Nachrichtentechnik (1998) ISBN: 3540638482
- [110] ISRAEL, H.: Signal-Übertragung mit Lichtwellenleitern : *Grundlagen und Schaltungstechnik* (1990) ISBN: 3772351441
- [111] EBERLEIN, D. 596: Lichtwellenleiter-Technik : *Grundlagen, Verbindungs- und Meßtechnik, Systeme, Trends ; mit 47 Tabellen.* 4., neu bearb. und erw. Aufl (2002) ISBN: 3816921523
- [112] OPIELKA, D.: Optische Nachrichtentechnik : *Grundlagen und Anwendungen ; mit 27 Tabellen und 23 Übungen mit Lösungen* (1995) ISBN: 3528049464
- [113] BARABAS, U.: Optische Signalübertragung (1993) ISBN: 3486222376
- [114] KESSLER, R. W.: Optische Spektroskopie: Hardware für die Prozessanalytik (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren :* Wiley-VCH, S. 229-253, ISBN: 3527311963
- [115] SIESLER, H. W. In: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia 52* (1991), Nr. 1: Near-infrared spectroscopy of polymers, S. 113-129, DOI: 10.1002/masy.19910520111
- [116] HERTEL, M. ; NIEMANN, P. In: *Labor Praxis* (2004), Nr. 4: Inline-Spektroskopie nur mit Saphir und Edelstahl, S. 42-44, URL: <http://www.laborpraxis.vogel.de/labortechnik/articles/106465/> (Zugriff am 25.05.2015)
- [117] Hellma GmbH & Co. KG: //Optical Immersion Probes // Fiber Optical Flow Cells, URL: [http://www.hellma-analytics.com/downloads/263/en/dl\\_kat,3/optical-immersion-probes-and-fiber-optical-flow-cells.html](http://www.hellma-analytics.com/downloads/263/en/dl_kat,3/optical-immersion-probes-and-fiber-optical-flow-cells.html) (Zugriff am 25.05.2015)
- [118] MINDEL, B. In: *La Rivista dei Combustibili-The SSC fuels journal-* 49 (1995), Nr. 11-12: Process Stream Interfacing of In-Line NIR Analysis, S. 467-470
- [119] DANZER, K.: Chemometrik : *Grundlagen und Anwendungen* (2001) ISBN: 3-540-41291-3

- [120] KESSLER, W.: *Multivariate Datenanalyse : Für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik; ein Lehrbuch* (2007) ISBN: 9783527312627
- [121] DIERKES, G. (2012): Analytische Parameter zur objektiven Qualitätsbewertung von Olivenölen. Dissertation (Bergische Universität Wuppertal), URL: urn:nbn:de:hbz:468-20120305-132243-5 (Zugriff am 25.05.2015)
- [122] MASSART, D. L. v. 2: *Chemometrics* (1988) ISBN: 9780444426604
- [123] LINK, A. ; WÄTZIG, H. In: *PZ Prisma* 20 (2013), Nr. 4: Nahinfrarot-Spektroskopie : *Ein Update für Wissenschaft und Praxis*, S. 229-237
- [124] ENGEL, T.: Suchbegriff: Hauptkomponentenanalyse (2009) In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): *Römp-Online Enzyklopädie*; URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-03131> (Zugriff am 25.05.2015)
- [125] WOLD, H. In: *European economic review : EER* 5 (1974), Nr. 1: Causal flows with latent variables : *Partings of the ways in the light of NIPALS modelling*, S. 67-86
- [126] KESSLER, W. ; KESSLER, R. W.: Ausgewählte Kapitel zur Chemometrie in der Prozessanalytik und Probenahme (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik: Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 81-136, ISBN: 3527311963
- [127] BROCK, T.: Suchbegriff: Fouling (2006) In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): *Römp-Online Enzyklopädie*; URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-06-01734> (Zugriff am 25.05.2015)
- [128] GEDDERT, T. ; ALBERT, F. ; BIALUCH, I. ; AUGUSTIN, W. ; SCHOLL, S. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 21 (2009), Nr. 3: Verringerung der Belagbildung durch beschichtete Oberflächen, S. 14-17, DOI: 10.1002/vipr.200900385
- [129] MÜLLER-STEINHAGEN, Hans (Hrsg.): *Handbook heat exchanger fouling : Mitigation and cleaning technologies*. 2., rev. ed (2011) ISBN: 978-3-934736-20-7
- [130] Statistisches Bundesamt (2015): *Volkswirtschaftliche Gesamtrechnungen Wichtige Zusammenhänge im Überblick 2014 - Stand: Februar 2015*, S. 1-33, URL: [https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/VolkswirtschaftlicheGesamtrechnungen/ZusammenhaengePDF\\_0310100.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/VolkswirtschaftlicheGesamtrechnungen/ZusammenhaengePDF_0310100.pdf?__blob=publicationFile) (Zugriff am 25.05.2015)
- [131] VISSER, J. ; JEURNIK, T. J. M. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* (1997), Nr. 14: Fouling of Heat Exchangers in the Dairy Industry, S. 407-424

- [132] MÜLLER-STEINHAGEN, H. ; MALAYERI, M. R. ; WATKINSON, A. P. In: *Heat Transfer Engineering* 28 (2007), Nr. 3: Recent Advances in Heat Exchanger Fouling Research, Mitigation, and Cleaning Techniques, S. 173-176, DOI: 10.1080/01457630601064397
- [133] 16: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6., completely rev. ed (2003) ISBN: 3-527-30385-5
- [134] BAKER, J. S. ; DUDLEY, L. Y. In: *Desalination* 118 (1998), Nr. 1-3: Biofouling in membrane systems-A review, S. 81-90
- [135] VROUWENVELDER, H. S. ; VAN PAASSEN, J. ; FOLMER, H. C. ; HOFMAN, J. A. ; NEDERLOF, M. M. ; VAN DER KOOIJ, D. In: *Water Supply* 17 (1999), Nr. 1: Biofouling of membranes for drinking water production, S. 225-234
- [136] ZHANG, J. ; LOONG, W. ; CHOU, S. ; TANG, C. ; WANG, R. ; FANE, A. G. In: *Journal of Membrane Science* 403-404 (2012): Membrane biofouling and scaling in forward osmosis membrane bioreactor, S. 8-14, DOI: 10.1016/j.memsci.2012.01.032
- [137] KADAM, S. S. ; VANDERWINDT, E. ; DAUDEY, P. J. ; KRAMER, H. J. M. In: *Crystal Growth & Design* 10 (2010), Nr. 6: A Comparative Study of ATR-FTIR and FT-NIR Spectroscopy for In-Situ Concentration Monitoring during Batch Cooling Crystallization Processes, S. 2629-2640, DOI: 10.1021/cg100135j
- [138] BORISSOVA, A. ; KHAN, S. MAHMUD, T. ; ROBERTS, K. J. ; ANDREWS, J. ; DALLIN, P. ; CHEN, Z. P. ; MORRIS, J. In: *Crystal Growth & Design* (2009), Nr. 9;2: In Situ Measurement of Solution Concentration during the Batch cooling Crystallization of L-Glutamic Acid using ATR-FTIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics, S. 692-706
- [139] MARTIN, F. G. ; SCHRAUT, A. ; WERKELE, J. (1997-09-18), Patent WO 98/12168: Verfahren zur Vermeidung, Entfernung oder Verminderung von Ablagerungen an Apparateilen bei der Veresterung von Acryl- oder Methacrylsäure
- [140] ZHANG, J. ; MORRIS, A. J. ; MARTIN, E. B. ; KIPARISSIDES, C. In: *Computers & Chemical Engineering* 23 (1999), Nr. 3: Estimation of impurity and fouling in batch polymerisation reactors through the application of neural networks, S. 301-314, DOI: 10.1016/S0098-1354(98)00275-0
- [141] SCHULTZ, M. P. ; BENDICK, J. A. ; HOLM, E. R. ; HERTEL, W. M. In: *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* 27 (2011), Nr. 1: Economic impact of biofouling on a naval surface ship, S. 87-89

- [142] SCHMIDT, D. L. ; BRADY, R. F. ; LAM, K. ; SCHMIDT, D. C. ; CHAUDHURY, M. K. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 7: Contact Angle Hysteresis, Adhesion, and Marine Biofouling, S. 2830-2836, DOI: 10.1021/la035385o
- [143] RAILKIN, A. I.: Marine biofouling : *Colonization processes and defenses* (2004) ISBN: 9780849314193
- [144] SCHULTZ, M. P. ; BENDICK, J. A. ; HOLM, E. R. ; HERTEL, W. M. In: *Biofouling* 27 (2011), Nr. 1: Economic impact of biofouling on a naval surface ship, S. 87-98, DOI: 10.1080/08927014.2010.542809
- [145] HAGEMAN, J. A. ; WESTERHUIS, J. A. ; SMILDE, A. K. In: *Journal of Near Infrared Spectroscopic* 13 (2005): Temperature robust multivariate calibration: an overview of methods for dealing with temperature influences on near infrared spectra, S. 53-62
- [146] KESSLER, R. W.: Schwingungsspektroskopie: NIR- und IR-Spektroskopie (2005) In: KESSLER, R. W. (Hrsg.): *Prozessanalytik : Wissensbasierte Produkte und Verfahren* : Wiley-VCH, S. 156-163, ISBN: 3527311963
- [147] KLING, H. W.: *Fouling sowie NIR-Kalibrierung in industriellen Prozessen*. Direktes Gespräch. 20.09.2014. LÜPERTZ, M. (Adressat)
- [148] WATKINSON, A. P. ; WILSON, D. I. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 14 (1997), Nr. 4: Chemical reaction fouling: A review, S. 361-374, DOI: 10.1016/S0894-1777(96)00138-0
- [149] ECKSTEIN, P. P.: Repetitorium Statistik : *Deskriptive Statistik-Stochastik-Induktive Statistik. Mit Klausuraufgaben und Lösungen*. 7., überarb. u. akt. Aufl. 2013. Korr. Nachdruck 2012 (2013) ISBN: 978-3-658-00029-5
- [150] BOSCH, K. 57 : Basiswissen: Aufgaben und Lösungen zur angewandten Statistik. 2., durchges. Aufl (1986) ISBN: 3-528-17257-6
- [151] Hellma GmbH & Co. KG: Material und technische Informationen, URL: <http://www.hellma-analytics.com/text/283/de/material-und-technische-informationen.html> (Zugriff am 25.05.2015)
- [152] Emery (02.2011): Spezifikationsdatenblatt für Edenor HPA
- [153] FEY, H. ; PETSITIS, X.: Wörterbuch der Kosmetik. 5., völlig neu bearb. und erw. Aufl (2004) ISBN: 3-8047-1986-4

- [154] BEHR, A. ; AGAR, D. W. ; JÖRISSEN, J.: Einführung in die technische Chemie (2010)  
ISBN: 978-3-8274-2073-2
- [155] MELLO, V. ; POUSA, G. P. A. G. ; PEREIRA, M. S. C. I. ; DIAS, M. ; SUAREZ, P. A. Z.  
In: *Fuel Processing Technology* 92 (2011), Nr. 1: Metal oxides as heterogeneous  
catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil, S. 53-57,  
DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.08.019
- [156] PARSHALL, G. W.: Homogeneous catalysis : *The applications and chemistry of catalysis  
by soluble transition metal complexes* (©1980) ISBN: 0-471-04552-7
- [157] UMC Members: Acid Value : AOCS Official Method Cd 3d-63 (1998) In: D. Firestone  
(Hrsg.): *Official methods and recommended practices of the AOCS*, 5 th ed. 5th ed :  
AOCS.
- [158] SPARKMAN, O. D. ; PENTON, Z. ; KITSON, F. G.: Gas chromatography and mass  
spectrometry : *A practical guide*. 2nd ed (2011) ISBN: 978-0-12-373628-4
- [159] TAHERI, R. (2006): Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und  
Tenside in komplexer Matrix mittels comprehensiver zwei-dimensionaler  
Gaschromatographie. Dissertation (Bergische Universität Wuppertal),  
URL: urn:nbn:de:hbz:468-20060105 (Zugriff am 25.05.2015)
- [160] HÜBNER, J. (2007): Bestimmung von Alkylpolyglucosiden in komplexer Matrix mittels  
MEKC-PAD und GCxGC-(TOF)MS. Dissertation (Bergische Universität Wuppertal),  
URL: urn:nbn:de:hbz:468-20070615 (Zugriff am 25.05.2015)
- [161] DIN 32645. 2008. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und  
Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen –Begriffe, Verfahren, Auswertung

## Verzeichnisse

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\mu\text{m}$	Mikrometer
AOCS	American Oil Chemist's Society
AOTF	Acousto-optical tunable filter
BF	Beleuchtungsfaser
BG	Bestimmungsgrenze
BIP	Bruttoinlandsprodukt
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
c	Stoffmengenkonzentration
C16-Ester	2-Ethylhexylhexadecanoat
C18-Ester	2-Ethylhexyloctadecanoat
cm	Zentimeter
$\text{cm}^{-1}$	Einheit der Wellenzahl
d	optische Pfadlänge
$d_1$	optische Pfadlänge bei fouling-freier Sonde
DF	Detektionsfaser
$d_F$	Schichtdicke Fouling
$d_{F1}$	Schichtdicke Fouling des Messkanals 1
$d_{F2}$	Schichtdicke Fouling des Messkanals 2
DN 50	Nennweite 50 Millimeter
$d_{S1}$	Optische Pfadlänge des Messkanals 1
$d_{S1V}$	Optische Pfadlänge bei verschmutzter Sonde des Messkanals 1
$d_{S2}$	Optische Pfadlänge des Messkanals 2
$d_{S2V}$	Optische Pfadlänge bei verschmutzter Sonde des Messkanals 2
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
$d_V$	Optische Pfadlänge bei verschmutzter Sonde
EG	Erfassungsgrenze
EMSC	Extended Multiplicative Signal Correction
etc.	et cetera
$E_{\tilde{\nu}1S1}$	Extinktion des Messkanals 1 bei definierter Wellenzahl
$E_{\tilde{\nu}1S2}$	Extinktion des Messkanals 2 bei definierter Wellenzahl

$\epsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient
$\epsilon_{\nu IF}$	Molarer Extinktionskoeffizient des Foulings bei definierter Wellenzahl
F	Fouling
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier-Transformation
FWT	Dr. Bastian GmbH Feinwerktechnik Wuppertal
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IPA	Isopropanol
IPM	Isopropylmyristat
IR	Infrarot
l	Mittlere Eindringtiefe
L	Liter
mg	Milligramm
Min.	Minute
MIR	Mittleres Infrarot
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MSC	Multiplicative Signal Correction
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
MVA	Multivariate Datenanalyse
NIPALS	Nonlinear Iterative Partial Least Squares
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NWG	Nachweisgrenze
o.g.	Oben genannt
PAT	Prozessanalysetechnik, Prozessanalytik
PC	Principal Component, Hauptkomponente
PCA	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Square Regression
PLS-R	Partial Least Square Regression
ppm	Parts per million
Pt 100	Temperaturfühler aus Platin mit einem Nennwiderstand von 100 $\Omega$ bei 0 °C

$R^2$	Bestimmtheitsmaß
RMSEC	Root Mean Square Error of Calibration
s	Sekunden
S1	Spektrum des Messkanals 1
S2	Spektrum des Messkanals 2
SEC	Standard Error of Calibration
SMLR	Schrittweise multiple lineare Regression
sog.	sogenannt
SZ	Säurezahl
u.a.	Unter anderem
U.S. FDA	United States Food and Drug Administration
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v/v	Volumenprozent
$\tilde{\nu}_1$	Definierte Wellenzahl
vgl.	Vergleiche
VIS	sichtbares Licht
% vol	Volumenprozent
vs.	Versus
z.B.	Zum Beispiel
$\Delta E$	Differenzextinktion
$\Delta S$	Differenzspektrum
$\Delta T$	Temperaturdifferenz

### Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Atline-Messung an einem Batch-Reaktor.	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Online-Messmethode an einem Batch-Reaktor.	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Inline-Messung an einem Batch-Reaktor.	7
Abbildung 4: Anharmonischer Oszillator nach Hesse et al. [87]	13
Abbildung 5: Darstellung der Valenz- und Deformationsschwingung.	14
Abbildung 6: FT-Spektrometer mit einem Michelson Interferogramm nach Kawata [101].	19
Abbildung 7: Methoden zur Aufnahme von NIR-Spektren nach Kawano [103].	21
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Glasfaserkabels.	22
Abbildung 9: Schematische Darstellung der am häufigsten verwendeten Sondentypen.	25
Abbildung 10: Schematische Darstellung von diversen Durchflusszellen.	26
Abbildung 11: Anwendung der Basislinienkorrektur auf ein NIR-Spektrum.	30
Abbildung 12: Graphische Darstellung der Objekte in einem Koordinatensystem.	31
Abbildung 13: Erstellung der ersten Hauptkomponente im Koordinatensystem.	32
Abbildung 14: Bestimmung der zweiten Hauptkomponente.	33
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse nach Kessler [120].	34
Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Berechnung einer Partial Least Square Regression (PLS-R) nach Kessler [120].	36
Abbildung 17: Schematische Darstellung einer NIR-Transmissionssonde ohne Ablagerungen.	42
Abbildung 18: Schematische Darstellung einer verschmutzten NIR-Transmissionssonde.	43
Abbildung 19: IPM-Spektren bei unterschiedlichen Schichtdicken.	47
Abbildung 20: Vergleich eines IPM-Spektrums bei 10mm Schichtdicke mit einem Differenzspektrum.	48
Abbildung 21: Vergleich eines IPM-Spektrums bei 1mm Schichtdicke mit einem Differenzspektrum.	49
Abbildung 22: Aufgenommene NIR-Spektren einer Lösung von 50 % vol IPM und 50 % vol IPA bei verschiedenen Schichtdicken.	50
Abbildung 23: Auftragung der Küvetten-Schichtdicke gegen die Extinktion bei $5784\text{ cm}^{-1}$ .	51
Abbildung 24: Gegenüberstellung der erklärten Varianzen der PLS- $S_1$ und PLS- $\Delta S$ .	54
Abbildung 25: Entwickelter Sonden-Prototyp.	56
Abbildung 26: Schematische Zeichnung des entwickelten Prototyps der fouling-kompensierenden NIR-Sonde.	57
Abbildung 27: Apparatur zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der fouling-kompensierenden NIR-Sonde auf die Basislinie.	59
Abbildung 28: NIR-Spektren des Messkanals 1 gemessen gegen Luft.	60
Abbildung 29: NIR-Spektren des Messkanals 2 gegen Luft.	61
Abbildung 30: NIR-Spektren des Silikonöls bei verschiedenen Temperaturen (Messkanal 1).	62
Abbildung 31: NIR-Spektren des Silikonöls bei verschiedenen Temperaturen (Messkanal 2).	62
Abbildung 32: Auswirkungen des Foulings auf das Basislinienspektrum.	64
Abbildung 33: Partikuläre Ablagerungen auf der NIR-Sonde.	65
Abbildung 34: Vergleich eines Spektrums bei verschmutzter und bei gereinigter Sonde.	65
Abbildung 35: Scoreplot des ersten und zweiten Faktors des PLS-Modells der Säurezahl mit den spektralen Daten $S_1$ .	68

---

Abbildung 36: Plot der erklärten Varianz des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.	69
Abbildung 37: X-Loadings der ersten 4 Faktoren des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.	70
Abbildung 38: Scoreplots der Faktoren Eins bis Vier des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.	71
Abbildung 39: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte des dritten Faktors des PLS-Modells zwischen den Spektren des Messkanals 1 und der SZ.	72
Abbildung 40: Erklärte Gesamtvarianz der Kalibrierung des entwickelten PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ )	74
Abbildung 41: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells aus den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.	75
Abbildung 42: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.	76
Abbildung 43: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des vierten Faktors des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.	77
Abbildung 44: Gegenübergestellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle.	78
Abbildung 45: Epoxidkleber zur Abdichtung der Saphirzylinder zum Schutz vor Flüssigkeitseintritt.	81
Abbildung 46: Darstellung der Folien-Spektren zur Simulation des Foulings.	82
Abbildung 47: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.	83
Abbildung 48: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.	84
Abbildung 49: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.	85
Abbildung 50: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des vierten Faktors des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.	86
Abbildung 51: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.	88
Abbildung 52: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.	89
Abbildung 53: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.	90
Abbildung 54: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.	91
Abbildung 55: Gegenübergestellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.	92
Abbildung 56: Vergleich der Loadingsplots des ersten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.	93
Abbildung 57: Vergleich der Scoreplots des ersten und zweiten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.	94

Abbildung 58: Erklärte Varianz der ersten sieben Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	96
Abbildung 59: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	97
Abbildung 60: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	98
Abbildung 61: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des dritten Faktors des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoat.	99
Abbildung 62: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des dritten Faktors des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoat.	99
Abbildung 63: Erklärte Gesamtvarianz der Kalibrierung des entwickelten PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	101
Abbildung 64: Loadingsplots der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	102
Abbildung 65: Scoreplots der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und den Konzentrationen der C16- und C18-Ester.	103
Abbildung 66: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoat.	104
Abbildung 67: Vorhersagewerte vs. Referenzwerte-Plot des zweiten Faktors des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoat.	104
Abbildung 68: Gegenübergestellte erklärte Gesamtvarianzen der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.4 und 4.5.5.	106
Abbildung 69: Vergleich der Loadingsplots des ersten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.4 und 4.5.5.	107
Abbildung 70: Vergleich der Scoreplots des ersten und zweiten Faktors der beiden PLS-Modelle aus den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.	108
Abbildung 71: Plot der erklärten Varianzen des PLS-Modells zwischen den 53 Spektren des Messkanals 1 und der SZ.	113
Abbildung 72: Vergleich der experimentell ermittelten Werte und den Vorhersagewerten.	115
Abbildung 73: Plot der erklärten Varianzen des PLS-Modells zwischen den 53 Differenzspektren und der SZ.	116
Abbildung 74: Vergleich der experimentell ermittelten Werte und den Vorhersagewerten der Differenzspektren.	118
Abbildung 75: Fließschema zur Durchführung eines Reaktorversuches.	125
Abbildung 76: Aufsicht auf den Laborreaktor.	126
Abbildung 77: Verwendetes Laborreaktorsystem.	127
Abbildung 78: Eingesetzte Ausgangsstoffe.	128
Abbildung 79: Synthetisierte Produkte.	128
Abbildung 80: Postulierter Reaktionsmechanismus einer Veresterung zwischen einem Alkohol und einer Fettsäure mit Zinn-(II)-Oxid als Katalysator [155,156].	130
Abbildung 81: Ausschnitt eines Chromatogramms mit allen Reaktionskomponenten.	134

---

Abbildung 82: Strukturformeln der synthetisierten Kalibrierungsstandards für die GC-FID-Analyse.	136
Abbildung 83: Ausschnitt des Chromatogramms der synthetisierten Standards.	137
Abbildung 84: Loadingsplot der ersten vier Faktoren des beschriebenen PLS-Modells in Kapitel 4.6.1.	III
Abbildung 85: Scoreplots der zur Vorhersage genutzten Faktoren Eins und Zwei des in Kapitel 4.6.1 gezeigten PLS-Modells.	IV
Abbildung 86: Vorhersagewert vs. Referenzwert des zweiten Faktors des in Kapitel 4.6.1 dargestellten PLS-Modells.	IV
Abbildung 87: Loadingsplot der ersten vier Faktoren des beschriebenen PLS-Modells in Kapitel 4.6.2.	V
Abbildung 88: Scoreplots der zur Vorhersage genutzten Faktoren Eins und Zwei des in Kapitel 4.6.2 verwendeten PLS-Modells.	V
Abbildung 89: Vorhersagewert vs. Referenzwert des zweiten Faktors des in Kapitel 4.6.2 dargestellten PLS-Modells.	VI

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung des Infrarot-Bereiches nach Skoog et al. [88]	11
Tabelle 2: Experimentell ermittelte Absorptionskoeffizienten $\alpha$ sowie die mittleren Eindringtiefen $l$ für die IR-Strahlung [95].	16
Tabelle 3: Datenmatrix mit acht Objekten, die durch die jeweiligen Merkmale beschrieben werden.	31
Tabelle 4: Ausgewählte Schichtdicken zur Bestimmung der optischen Pfadlänge.	50
Tabelle 5: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen.	53
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Leistungsparameter der PLS- $S_1$ und PLS- $\Delta S$ des zweiten Faktors.	55
Tabelle 7: Ausgewählte Temperaturen zur Überprüfung der Stabilität.	60
Tabelle 8: Verwendete PLS-Parameter.	67
Tabelle 9: Farbliche Zuordnung der gewählten Gruppen.	71
Tabelle 10: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der Vorhersagewerte vs. Referenzwerte -Plots der ersten vier Faktoren.	73
Tabelle 11: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten vier Faktoren des PLS-Modells der Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Säurezahl.	77
Tabelle 12: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten drei Faktoren des $S_1$ -PLS-Modells.	79
Tabelle 13: Leistungsparameter der Regressionsgeraden der ersten drei Faktoren des $\Delta S$ -PLS-Modells.	79
Tabelle 14: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Säurezahl.	87
Tabelle 15: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) aus den manipulierten Daten und der Säurezahl.	91
Tabelle 16: Gegenüberstellung der Leistungsparameter des dritten Faktors des $S_1$ -PLS-Modells sowie des zweiten Faktors des $\Delta S$ -PLS-Modells.	95
Tabelle 17: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoats.	100
Tabelle 18: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit manipulierten Spektren des Messkanals 1 ( $S_1$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoats.	100
Tabelle 19: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexylhexadecanoats.	105
Tabelle 20: Leistungsparameter der Kalibrierung der ersten vier Faktoren des PLS2-Modells mit den Differenzspektren ( $\Delta S$ ) und der Konzentration des 2-Ethylhexyloctadecanoats.	105
Tabelle 21: Gegenüberstellung der Leistungsparameter der Kalibrierung der C18-Ester des dritten Faktors des $S_1$ -PLS-Modells sowie des zweiten Faktors des $\Delta S$ -PLS-Modells.	109
Tabelle 22: Experimentell ermittelte Säurezahlen und die zugehörigen Vertrauensintervalle der vorherzusagenden Probenahmezeitpunkte.	110
Tabelle 23: Leistungsparameter der Kalibrierung und Validierung der Faktoren Eins und Zwei.	114
Tabelle 24: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte sowie der Vorhersagewerte mit den zugehörigen Vertrauens- bzw. Vorhersageintervallen der manipulierten Daten.	115
Tabelle 25: Leistungsparameter der Kalibrierung und Validierung des ersten und zweiten Faktors.	117
Tabelle 26: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte sowie der Vorhersagewerte mit den zugehörigen Vertrauens- bzw. Vorhersageintervallen der $\Delta S$ -Daten.	118

Tabelle 27: Geräteparameter des FT-NIR-Spektrometers für die Vorversuche.	123
Tabelle 28: Parameter zur Einstellung der Vakuumrampe.	124
Tabelle 29: Vergleich zweier Katalysatortypen bei unterschiedlichen Temperaturen und Mengen [155].	129
Tabelle 30: Geräteparameter des Bruker Vector 22/N FT-NIR-Spektrometers.	131
Tabelle 31: Einzuwiegende Probenmengen bei unterschiedlichen Säurezahlen [157].	132
Tabelle 32: Temperaturprogramm und gewählte Geräteeinstellungen.	134
Tabelle 33: Ermittelte Verfahrenskenngrößen der Analyten.	135
Tabelle 34: Gerätebauteile des GC-FID-Systems.	135

### Formelverzeichnis

Formel 1: Lambert-Beersches Gesetz	16
Formel 2: Berechnung der Totalreflexion innerhalb einer Glasfaser.	22
Formel 3: Berechnung des Akzeptanzwinkels.	23
Formel 4: Definition der numerischen Apertur.	23
Formel 5: Berechnung der Extinktionen anhand des Lambert-Beersches Gesetzes bei verschiedenen Wellenzahlen.	42
Formel 6: Lambert-Beersches Gesetz unter Berücksichtigung des Fouling-Faktors.	43
Formel 7: Lambert-Beersches Gesetz für Messkanal 1 bei einer definierten Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_1$ ) unter Berücksichtigung des Foulings.	44
Formel 8: Lambert-Beersches Gesetz für Messkanal 2 bei einer definierten Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_1$ ) unter Berücksichtigung des Foulings.	44
Formel 9: Faktor für die Schichtdicken des Foulings.	45
Formel 10: Subtraktion der Extinktionen, um die Information des Foulings aus dem Spektrum zu entfernen.	45
Formel 11: Zusammengefasste Formel zur Berechnung von $\Delta E$ .	45
Formel 12: Berechnung des Differenzspektrums.	45
Formel 13: Spektrenvergleich	46
Formel 14: Definition der Schichtdicken.	46
Formel 15: Beispielrechnung der maximalen optischen Pfadlänge für die fouling-kompensierende NIR-Sonde.	51
Formel 16: Berechnung des Vertrauensintervalls [149].	111
Formel 17: Berechnung des Mittelwertes [149].	111
Formel 18: Berechnung der Standardabweichung [149].	111
Formel 19: Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes einer Stichprobe [149].	112
Formel 20: Berechnung der Differenzspektren, um das Fouling mathematisch zu kompensieren.	120
Formel 21: Berechnung der Säurezahl [157].	132
Formel 22: Berechnung der Standardabweichung.	III

## Anhang

## Messergebnisse der Reaktorversuche

Reaktorversuch	Probenahmezeitpunkt [Min.]	Säurezahl		2-Ethylhexylhexadecanoat		2-Ethylhexyloctadecanoat	
		[mg KOH/g Probe]	Standardabweichung	[g/100 g]	Standardabweichung	[g/100 g]	Standardabweichung
RV1	0	128,34	0,20	0,72	0,01	0,81	1 * 10 <sup>-3</sup>
	30	96,86	0,24	12,29	0,61	13,16	0,67
	60	58,06	0,25	25,58	0,46	27,36	0,48
	90	36,72	0,10	32,47	0,87	34,74	0,89
	120	24,50	0,06	37,16	0,72	39,73	0,78
	150	16,06	0,02	40,31	0,76	43,13	0,85
	180	11,26	0,02	42,18	0,78	45,10	0,82
	210	7,75	0,06	42,76	0,53	45,75	0,57
	285	0,40	0,01	46,27	1,47	49,50	1,60
RV2	0	122,55	0,55	2,62	0,04	2,86	0,04
	30	88,82	0,18	14,83	0,14	15,90	0,15
	60	54,58	0,14	26,93	0,87	28,80	0,95
	90	34,49	0,27	34,32	0,78	36,72	0,85
	120	22,96	0,09	38,59	0,92	41,23	1,01
	150	15,78	0,03	40,41	0,92	43,19	1,01
	180	11,58	0,03	42,27	1,13	45,19	1,20
	210	8,76	0,06	42,67	0,89	45,60	0,97
	285	1,24	0,00	45,84	1,12	49,06	1,22
RV3	0	129,35	0,96	0,90	0,02	1,02	0,04
	30	98,70	0,11	11,80	0,15	13,18	0,72
	45	76,04	0,48	19,65	0,23	21,02	0,24
	75	47,89	0,18	28,88	0,22	30,90	0,26
	105	31,33	0,06	34,51	0,61	36,91	0,65
	135	22,42	0,55	37,30	0,15	39,88	0,16
	165	15,33	0,60	39,96	0,84	42,75	0,91
	195	11,42	0,10	40,52	1,42	43,36	1,52
	225	8,40	0,04	42,98	0,53	45,97	0,59
	300	0,92	0,02	45,79	0,50	48,99	0,53

Reaktorversuch	Probenahmezeitpunkt [Min.]	Säurezahl		2-Ethylhexylhexadecanoat		2-Ethylhexyloctadecanoat	
		[mg KOH/g Probe]	Standardabweichung	[g/100 g]	Standardabweichung	[g/100 g]	Standardabweichung
RV4	0	128,62	0,34	0,97	0,01	1,06	$3 \cdot 10^{-3}$
	15	119,32	0,12	3,94	0,05	4,22	0,05
	45	70,44	0,36	20,45	0,44	21,82	0,47
	75	42,78	0,10	29,55	0,04	31,55	0,05
	105	28,13	0,03	34,18	0,61	36,49	0,65
	135	18,98	0,09	37,36	0,61	39,89	0,66
	165	13,20	0,10	40,25	1,14	43,01	1,22
	195	9,40	0,02	40,70	0,23	43,52	0,23
	270	1,69	0,03	44,19	0,38	47,25	0,43
RV5	0	127,53	0,39	0,20	0,01	0,22	$4 \cdot 10^{-3}$
	15	115,69	0,23	4,39	$4 \cdot 10^{-3}$	4,70	0,02
	45	66,83	0,30	21,26	0,14	22,72	0,13
	75	39,43	0,16	30,56	0,16	32,71	0,14
	105	25,00	0,02	35,32	0,24	37,76	0,23
	135	15,98	0,02	38,22	0,07	40,84	0,05
	165	10,11	0,05	40,93	0,39	43,79	0,40
	195	5,37	0,02	42,97	0,36	45,98	0,35
	270	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$	44,01	0,90	47,11	0,94
RV6	0	128,05	0,42	0,82	0,03	0,92	0,02
	30	94,70	0,24	13,08	0,04	14,00	0,04
	60	57,70	0,25	25,63	0,08	27,40	0,09
	90	38,48	0,17	32,72	0,13	35,00	0,17
	120	27,03	0,08	37,36	0,39	39,94	0,42
	150	18,46	0,13	39,35	0,35	42,05	0,37
	180	12,81	0,10	41,23	0,41	44,12	0,46
	210	9,01	0,05	42,48	0,53	45,43	0,59
	285	0,84	0,01	46,02	0,24	49,24	0,26
RV7	0	129,10	0,33	0,79	0,02	0,85	0,02
	15	122,03	0,85	3,59	0,12	3,80	0,11
	45	75,08	0,06	19,57	0,31	20,95	0,32
	75	46,72	0,17	29,75	0,27	31,86	0,30
	105	30,75	0,10	35,23	0,61	37,77	0,62
	135	18,82	0,03	37,64	0,44	40,37	0,47
	165	11,41	0,09	40,70	0,55	43,68	0,58
	195	9,68	0,08	42,45	0,44	45,55	0,49
	270	7,57	0,02	42,57	0,56	45,59	0,53

Die Berechnung der Standardabweichung wurde wie folgt durchgeführt:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Formel 22: Berechnung der Standardabweichung.

### PLS-Modell in Kapitel 4.6.1

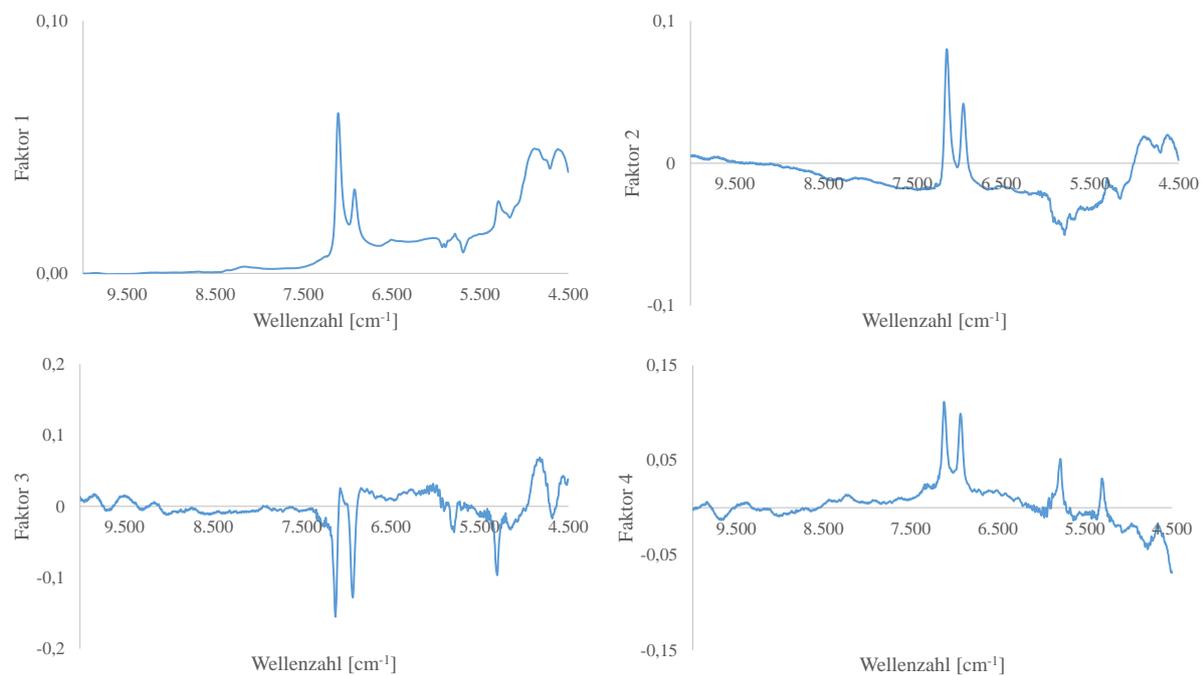


Abbildung 84: Loadingsplot der ersten vier Faktoren des beschriebenen PLS-Modells in Kapitel 4.6.1.

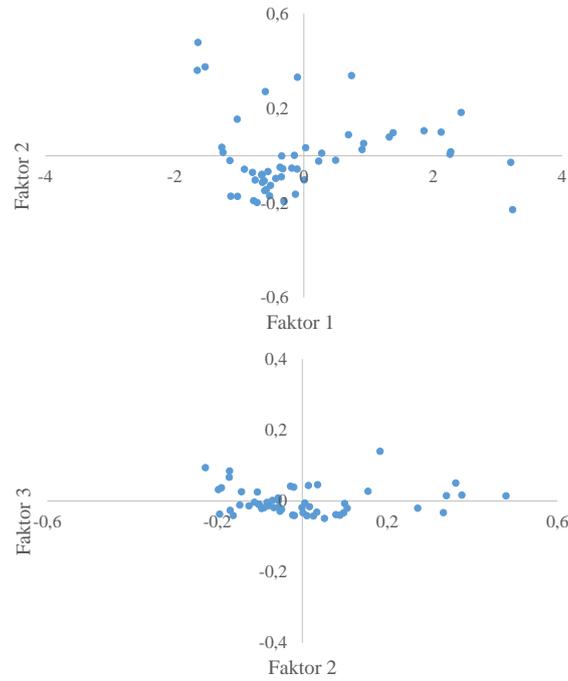


Abbildung 85: Scoreplots der zur Vorhersage genutzten Faktoren Eins und Zwei des in Kapitel 4.6.1 gezeigten PLS-Modells.

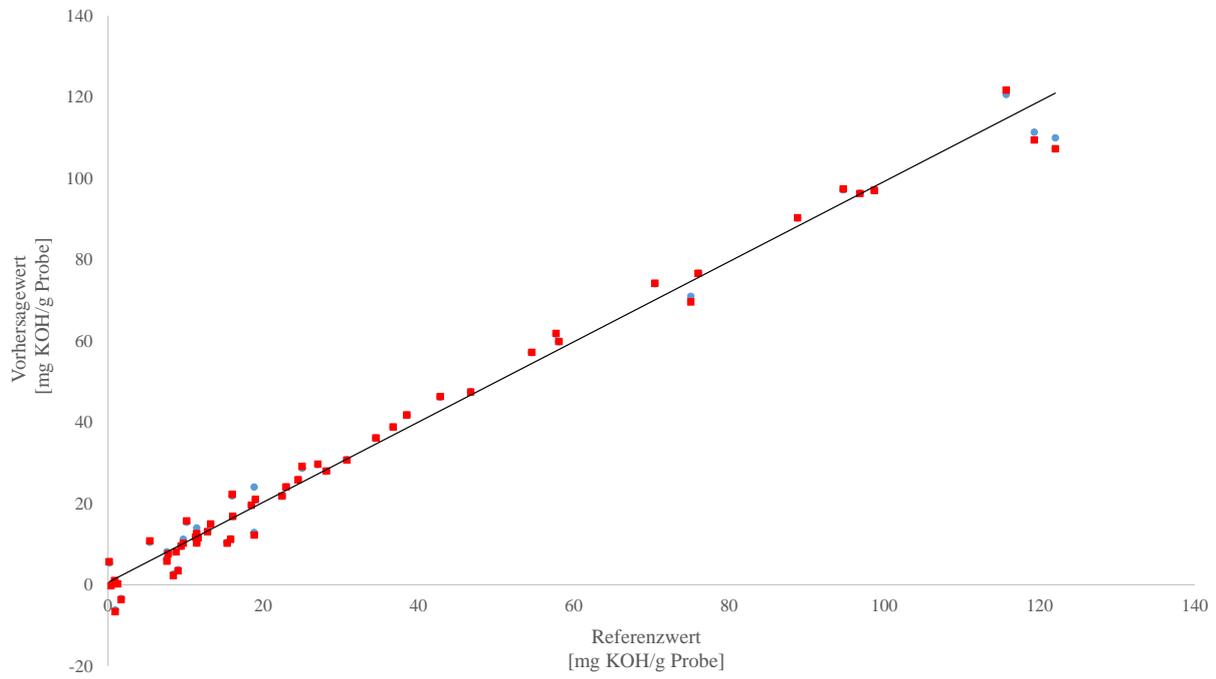


Abbildung 86: Vorhersagewert vs. Referenzwert des zweiten Faktors des in Kapitel 4.6.1 dargestellten PLS-Modells. Blau = Kalibrierung. Rot = Validierung.

## PLS-Modell in Kapitel 4.6.2

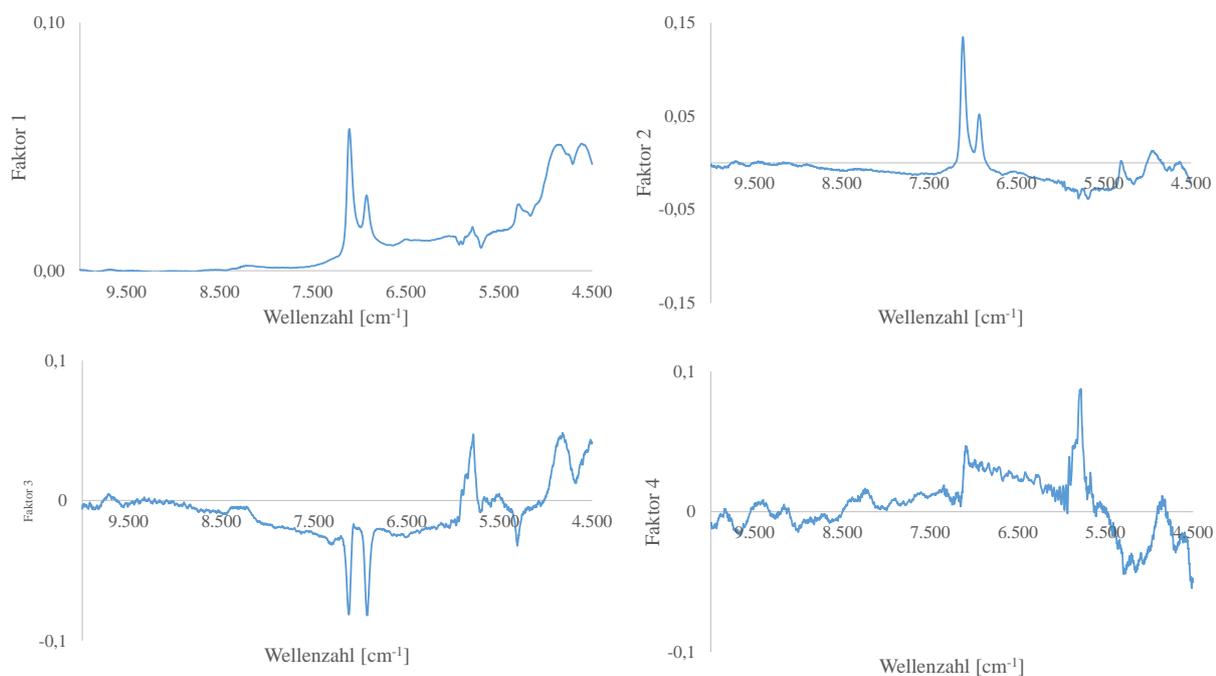


Abbildung 87: Loadingsplot der ersten vier Faktoren des beschriebenen PLS-Modells in Kapitel 4.6.2.

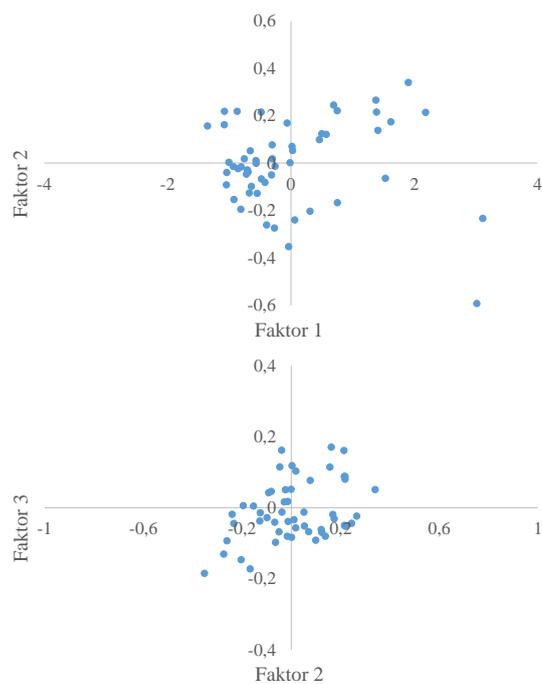


Abbildung 88: Scoreplots der zur Vorhersage genutzten Faktoren Eins und Zwei des in Kapitel 4.6.2 verwendeten PLS-Modells.

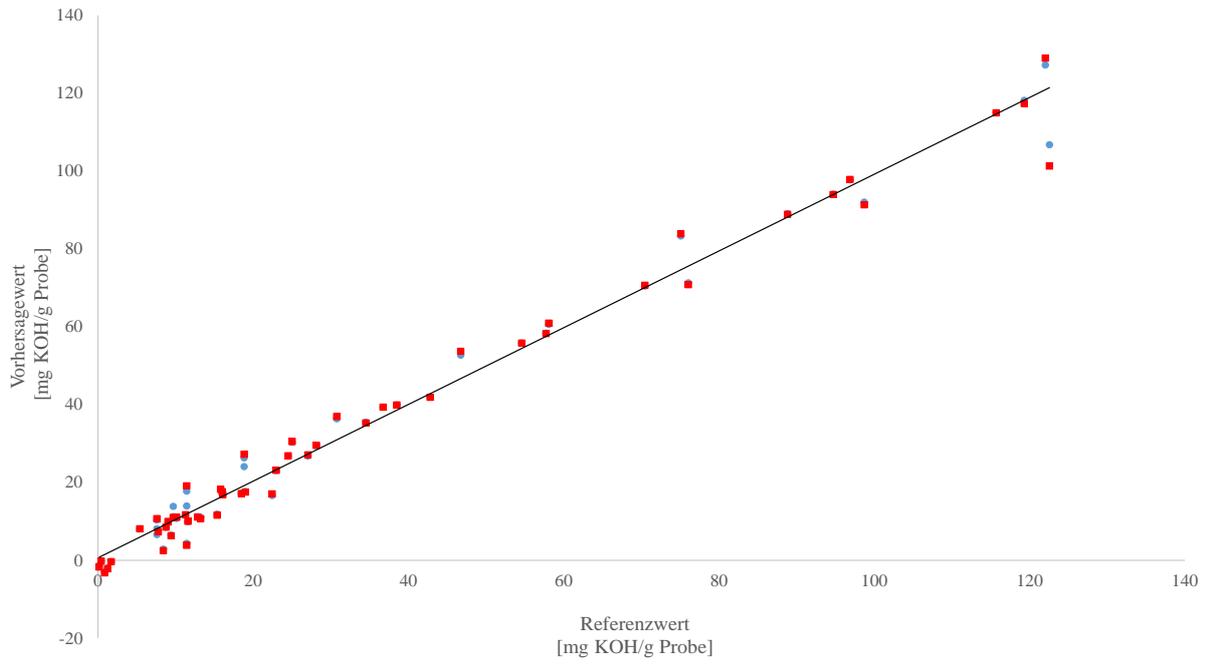


Abbildung 89: Vorhersagewert vs. Referenzwert des zweiten Faktors des in Kapitel 4.6.2 dargestellten PLS-Modells.  
Blau = Kalibrierung. Rot = Validierung.

Erklärung

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

Wuppertal, 29.05.2015

---

Matthias Lüpertz