

Multivariat instrumentering

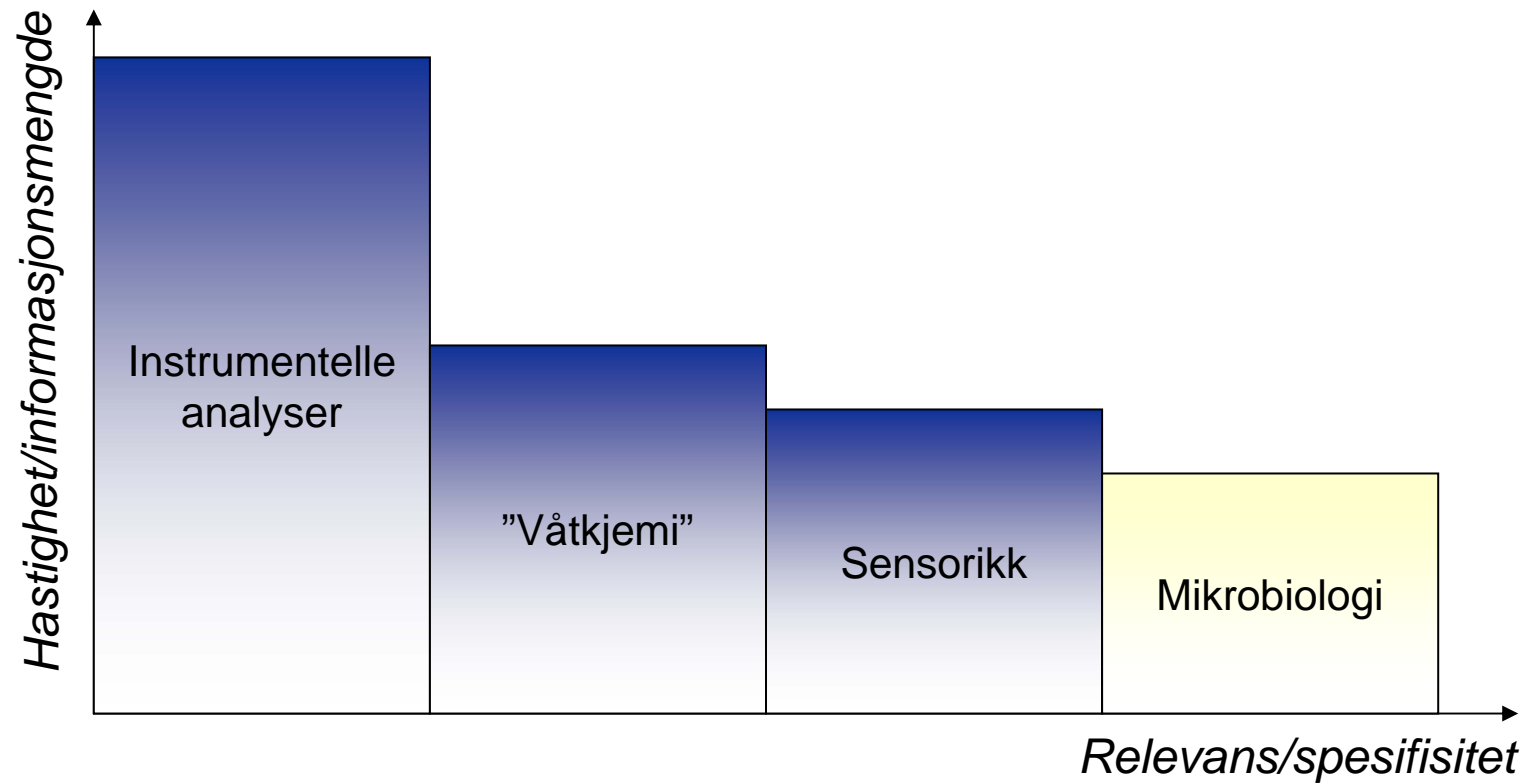
**Raske instrumenter som måler
mange variabler samtidig**

Vegard H. Segtnan

Oversikt

- Innledning
- Måleprinsipper for utvalgte hurtigmetoder
- Spektroskopi
- Spektral bildeanalyse
- Eksempler på bruk i næringsmiddelanalyse
- Et par andre metoder

Hastighet vs relevans



Tradisjonell kvalitetsanalyse av mat

- Tradisjonelle kjemiske, mikrobiologiske og sensoriske metoder er som regel spesifikke i forhold til de svarene vi er ute etter - men:
- De tar ofte lang tid og koster mye
- De vil kun fungere på stikkprøvebasis
- Prøver som er målt er ikke lenger prøver

Hvorfor raske og ikke-destruktive metoder ?

- For å **styre** må man **måle**
- Bedre prosess- og produktkontroll
- Svært kort analysetid \Rightarrow raske tiltak, reduserte analysekostnader
- Kan måle store deler av prøvematerialet \Rightarrow reduserer stikkprøveproblemet
- Kan måle samme fysiske prøve flere ganger under prosessering uten å påvirke prøven \Rightarrow økt prosessforståelse
- Kan måle flere responser i samme måling

Noen måleprinsipper og metoder

Elektromagnetiske bølger

Spektroskopiske metoder

Elektriske signaler

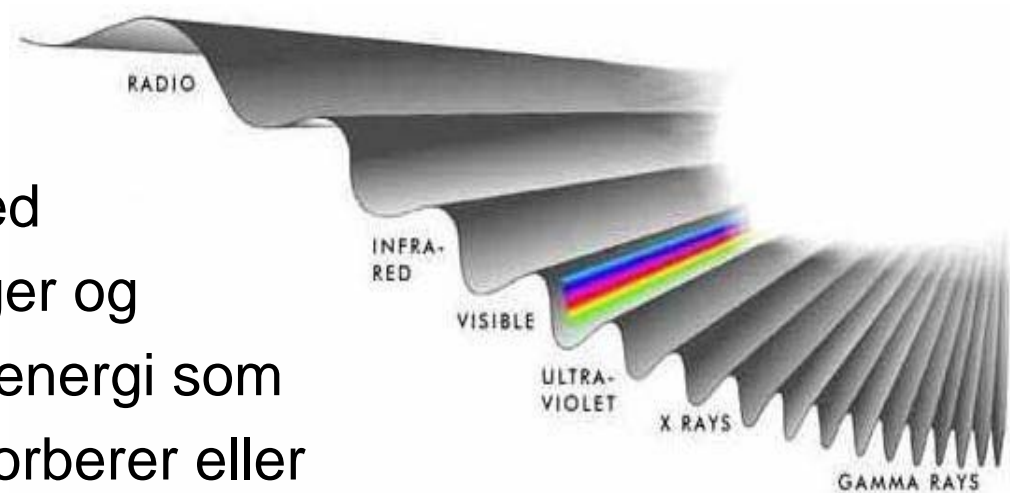
Elektronisk nese og tunge

Akustiske bølger

Passiv, aktiv, ultralyd

Spektroskopi

- Å bestråle en prøve med elektromagnetiske bølger og deretter detektere den energi som prøven reflekterer, absorberer eller emitterer.
- Spektroskopiske teknikker er raske, vanligvis ikke-destruktive, og ofte berøringsfrie.



Spektroskopi

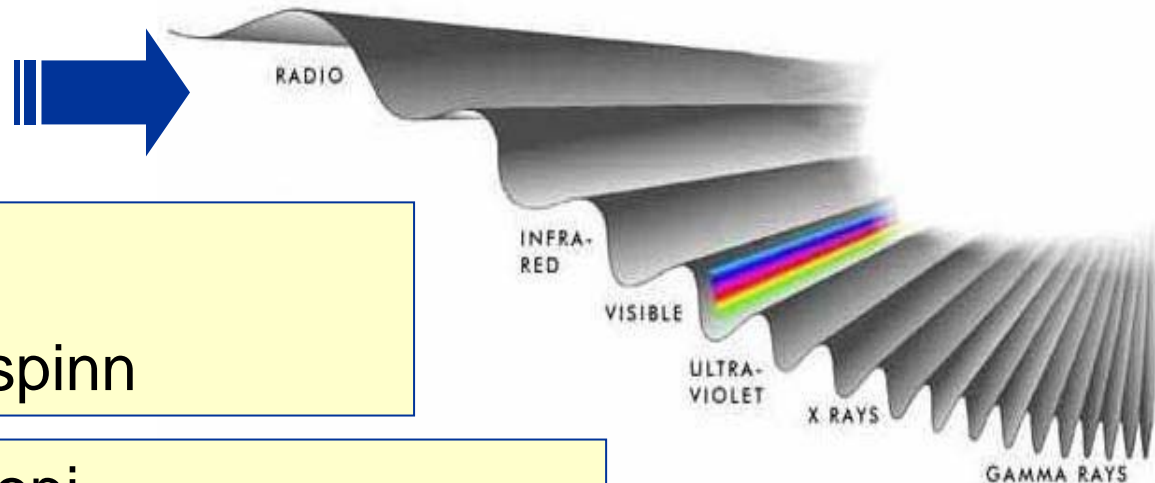
■ Radiobølger

NMR-spektroskopi

⇒ Endringer i kjernespin

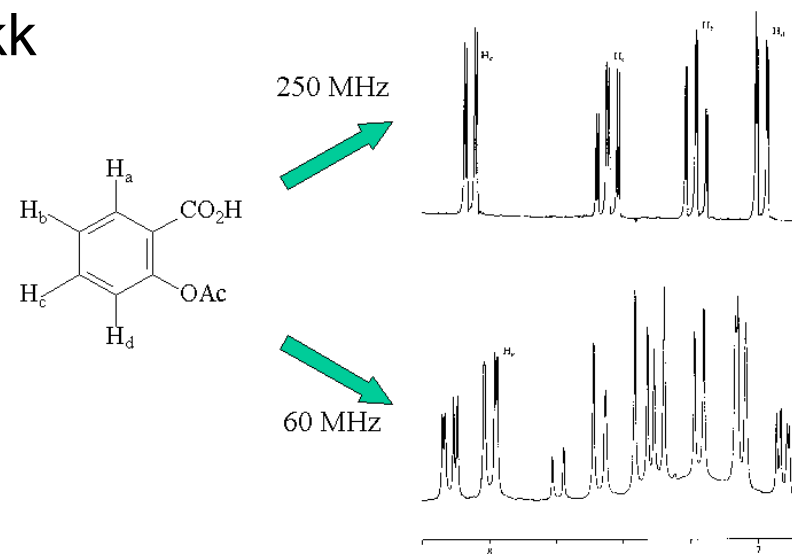
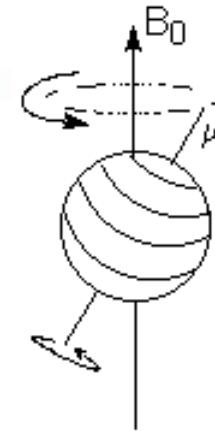
Dielektrisk spektroskopi

⇒ Polarisering av atomer og elektroner



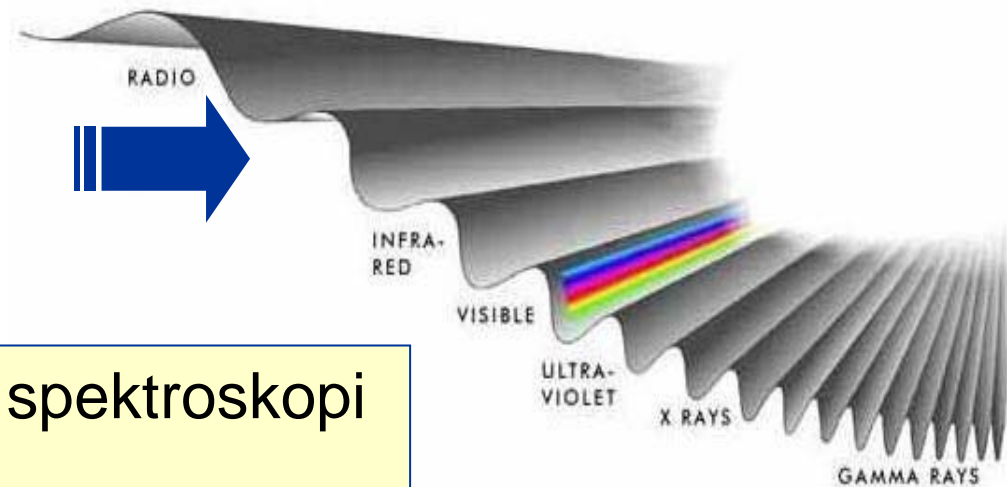
NMR-spektroskopi

- Måler forskjeller i magnetiske egenskaper for ulike atomkjerner, som sier noe om hvilket miljø disse befinner seg i ⇒ Ulike kjemiske komponenter kan måles
- Ikke utbredt som online-teknikk
- Lave frekvenser gir lavere spesifisitet, men er bedre egnet for raske målinger av heterogene prøver
- Ex: Fett, vann- og saltinnhold, vannmobilitet



Spektroskopi

■ Mikrobølger



Mikrobølge- og dielektrisk spektroskopi

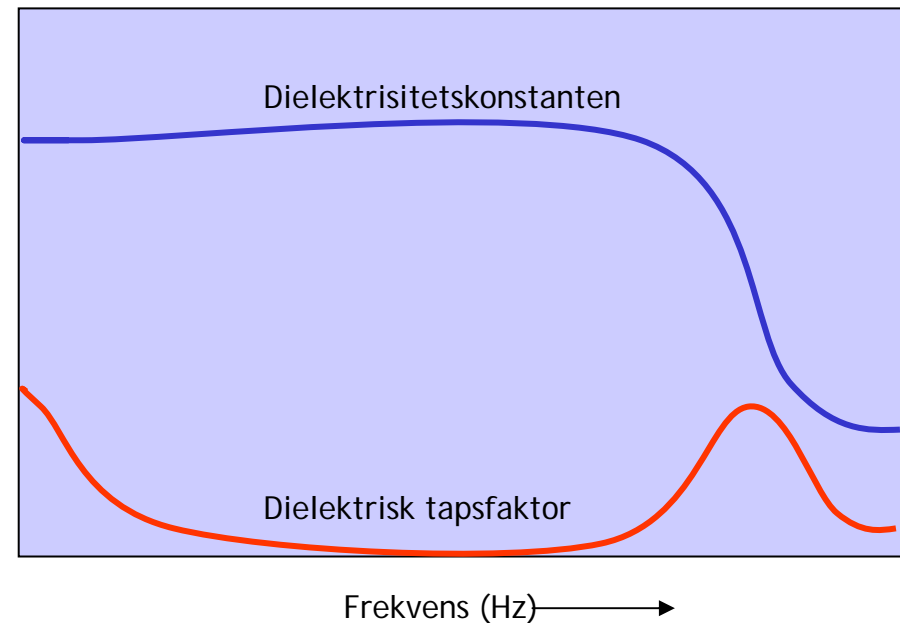
⇒ Polarisering, dielektriske egenskaper

ESR & EPR-spektroskopi

⇒ Elektronspinn og paramagnetisk resonans

Dielektrisk og Mikrobølgespektroskopi

- Ser på endringer i prøvens dielektriske egenskaper ved bestråling med radiobølger eller mikrobølger.
- Dielektrisitetskonstanten beskriver prøvens polariseringsevne.
- Online-utstyr avhengig av rørtransport
- Ex: Vanninnhold



Spektroskopi

■ Infrarøde bølger

FTIR-spektroskopi

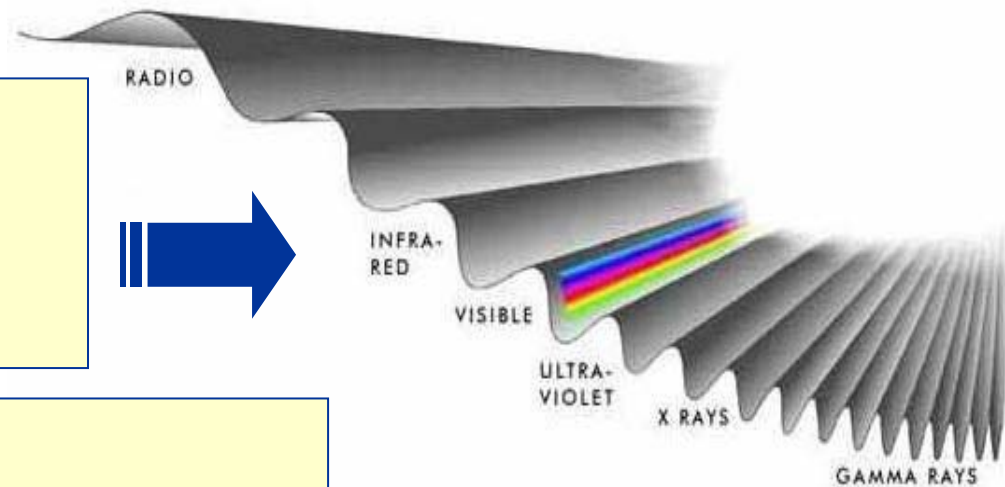
⇒ Bindingsvibrasjoner, dipolmoment

NIR-spektroskopi

⇒ Bindingsvibrasjoner, dipolmoment (overtoner og kombinasjoner)

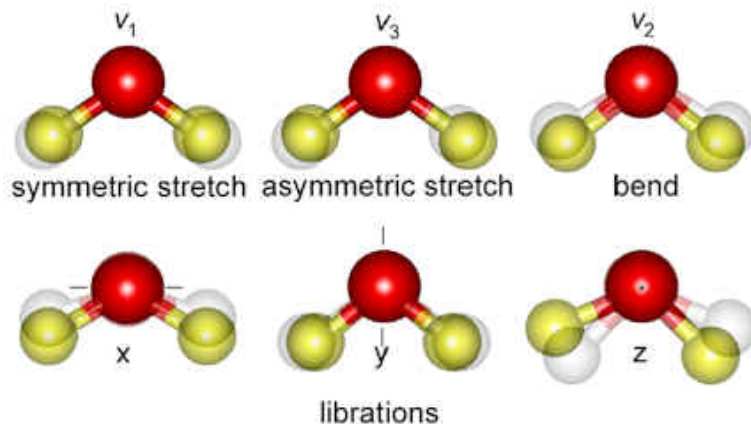
Raman-spektroskopi

⇒ Bindingsvibrasjoner, polariseringsevne



NIR-spektroskopi

- Basert på forskjeller i dipolmoment
- Ser på forskjeller i vibrasjonsfrekvenser for ulike funksjoneller grupper, hovedsakelig C-H, N-H, O-H og S-H
- Kan måle på relativt stor prøvetykkelse (mm-cm)
- Ex NIR: Fett, vann, protein, karbohydrater - Mengde

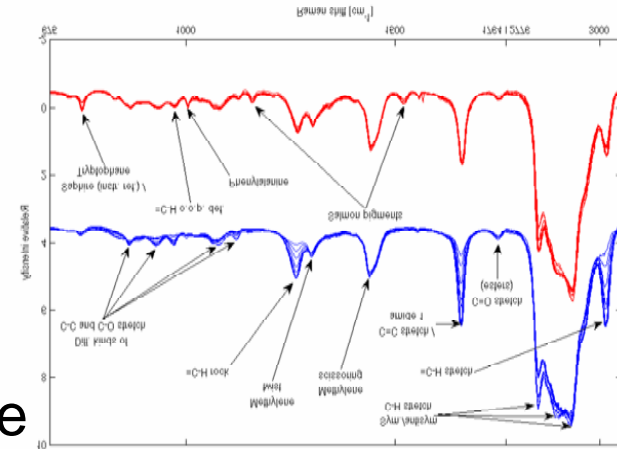


FT-IR-spektroskopi

- Basert på forskjeller i dipolmoment
- Måler de samme gruppene som NIR + noen til
- Inneholder detaljert strukturinformasjon sammenlignet med NIR, men er ikke like godt egnet til raske målinger direkte i prosessen
- Ex IR: Fett, protein, karbohydrater - Mengde og struktur

Raman-spektroskopi

- Basert på forskjeller i polariseringsevne
- Ikke-polare grupper som C=C, C-C og S-S gir sterke Raman-signaler
- Teknikken beskrives ofte som komplementær til IR-spektroskopi (og til dels NIR) fordi ulike funksjonelle grupper framheves i de to teknikkene (C=O, N-H og O-H gir sterke IR-signaler)
- Er særlig godt egnet til å identifisere og kvantifisere aromatiske og konjugerte systemer
- Nyere metode enn NIR og IR, ikke etablert i næringsmiddelanalyse



Spektroskopi

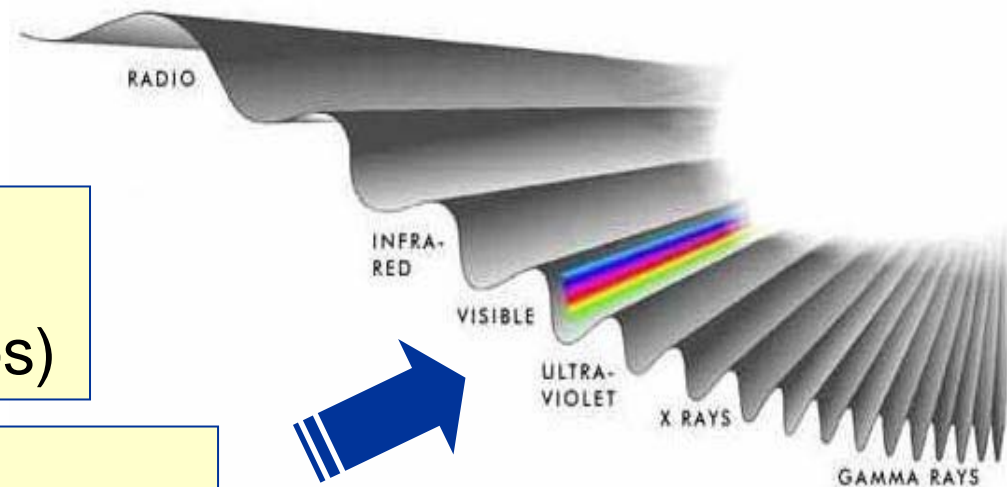
■ VIS og UV-bølger

VIS/UV-spektroskopi

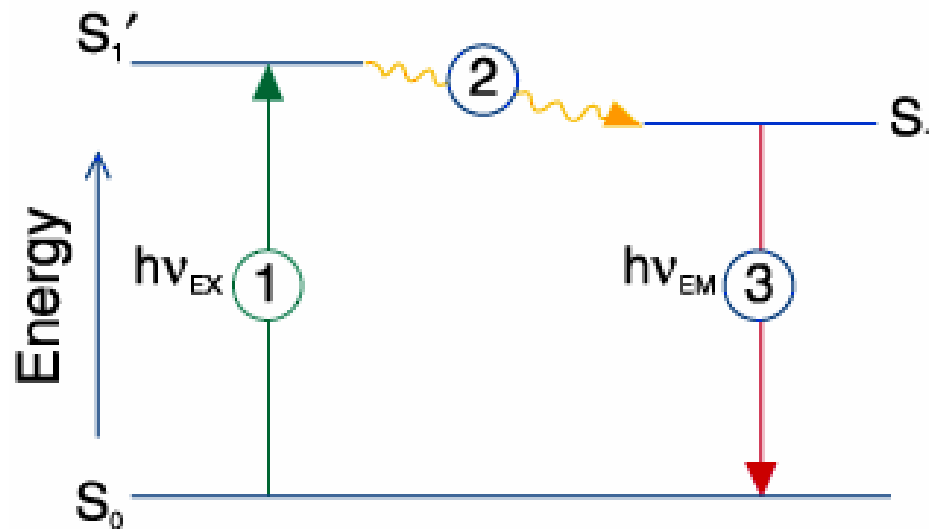
⇒ Elektronoverganger (abs)

Fluorescens-spektroskopi

⇒ Elektronoverganger (emisjon)



UV, Synlig og Fluorescensspektroskopi



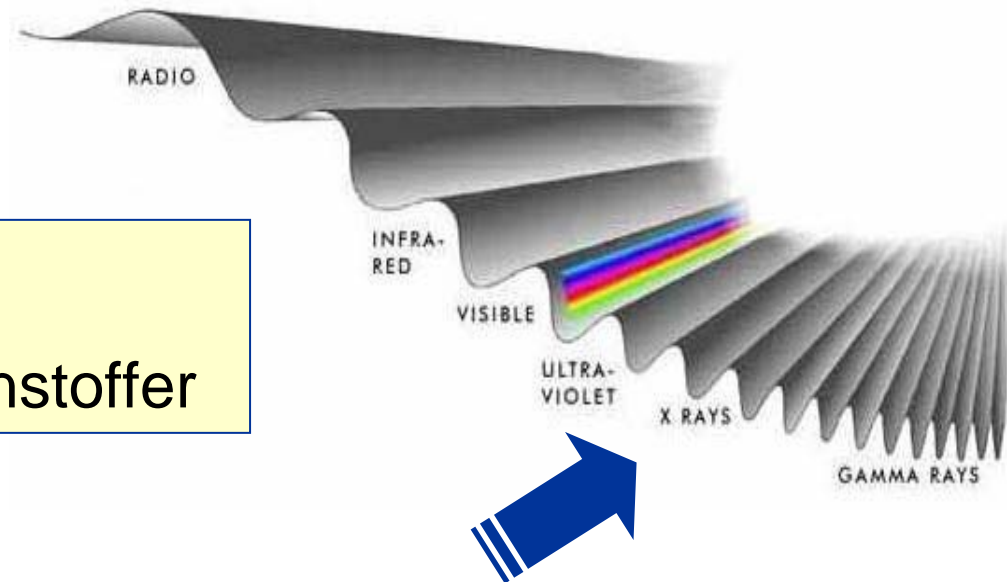
- Basert på eksitasjon og relaksasjon av elektroner.
- Ex UV/VIS: Farge, konjugasjonsmønstre
- Fluorescens oppstår når elektronene mister energi før det returnerer til grunntilstanden, slik at den emiterte energien har lenger bølgelengder enn den som ble absorbert
- Ex fluorescens: Oksidasjonsprodukter, bindevev

Spektroskopi

■ Røntgenbølger

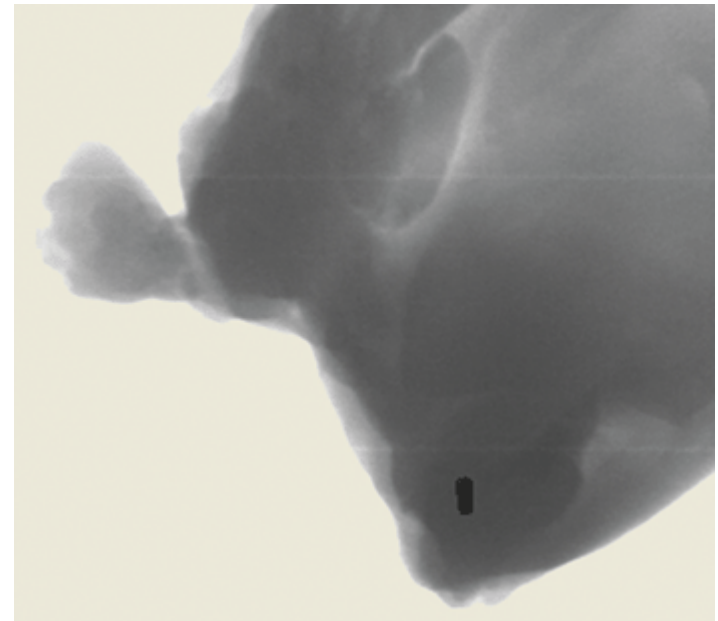
Røntgenspektroskopi

⇒ Elektronutstøting, grunnstoffer



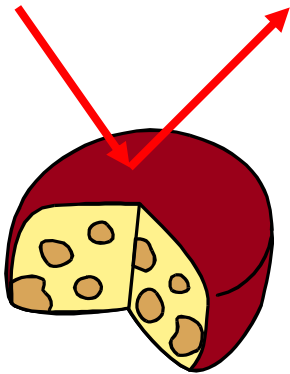
Røntgenspektroskopi

- Basert på forskjeller i tetthet
- Kan brukes til kvantitative målinger av andre bestanddeler med forskjellig tetthet
- Større anvendelsesområde som bildeteknikk enn som spektroskopisk teknikk ?
- Ex: Fremmedstoffer (bein, stein, metall), kjemisk sammensetning

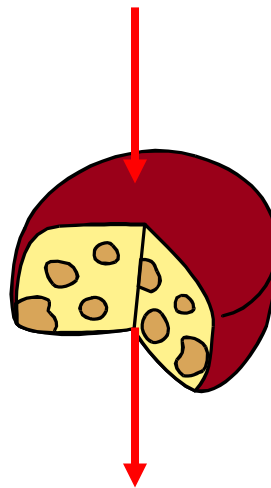


Spektroskopiske måleprinsipper

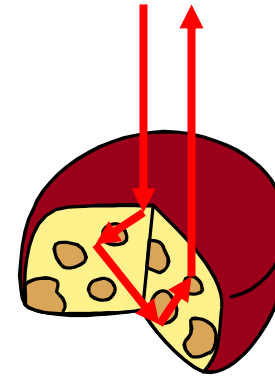
Refleksjon



Transmisjon

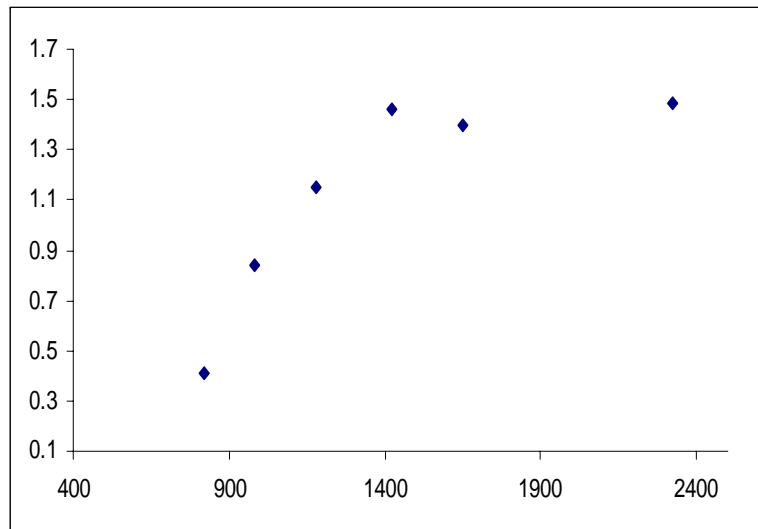


Transfleksjon

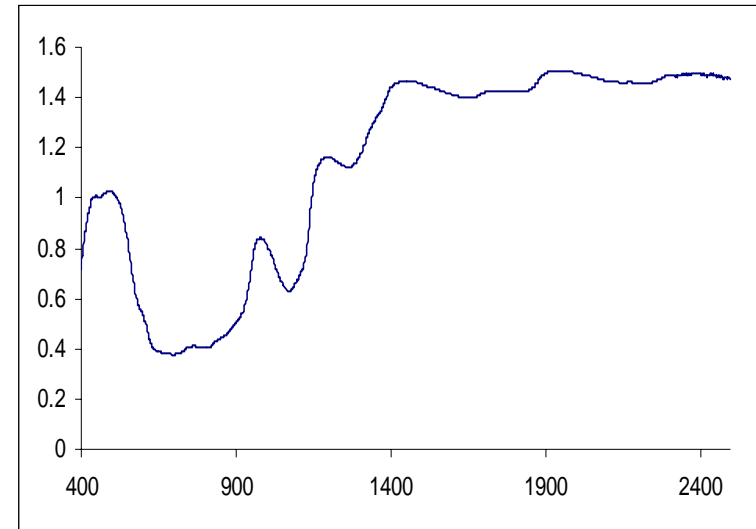


Spektroskopiske måleprinsipper

Enkeltbølgelengder

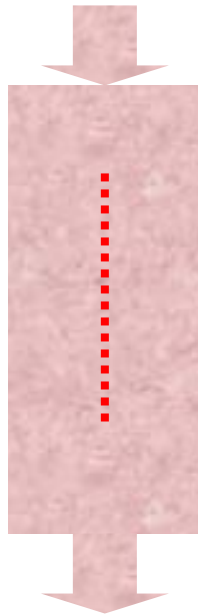


Hele spektra

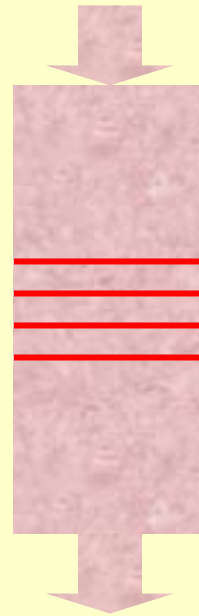


On-line spektroskopi

Punktmåling



Linjeskanning

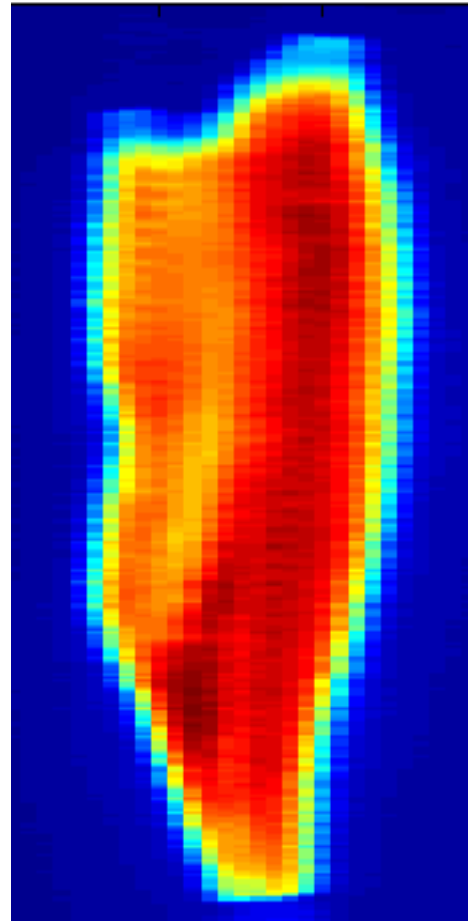


Bildesystemer

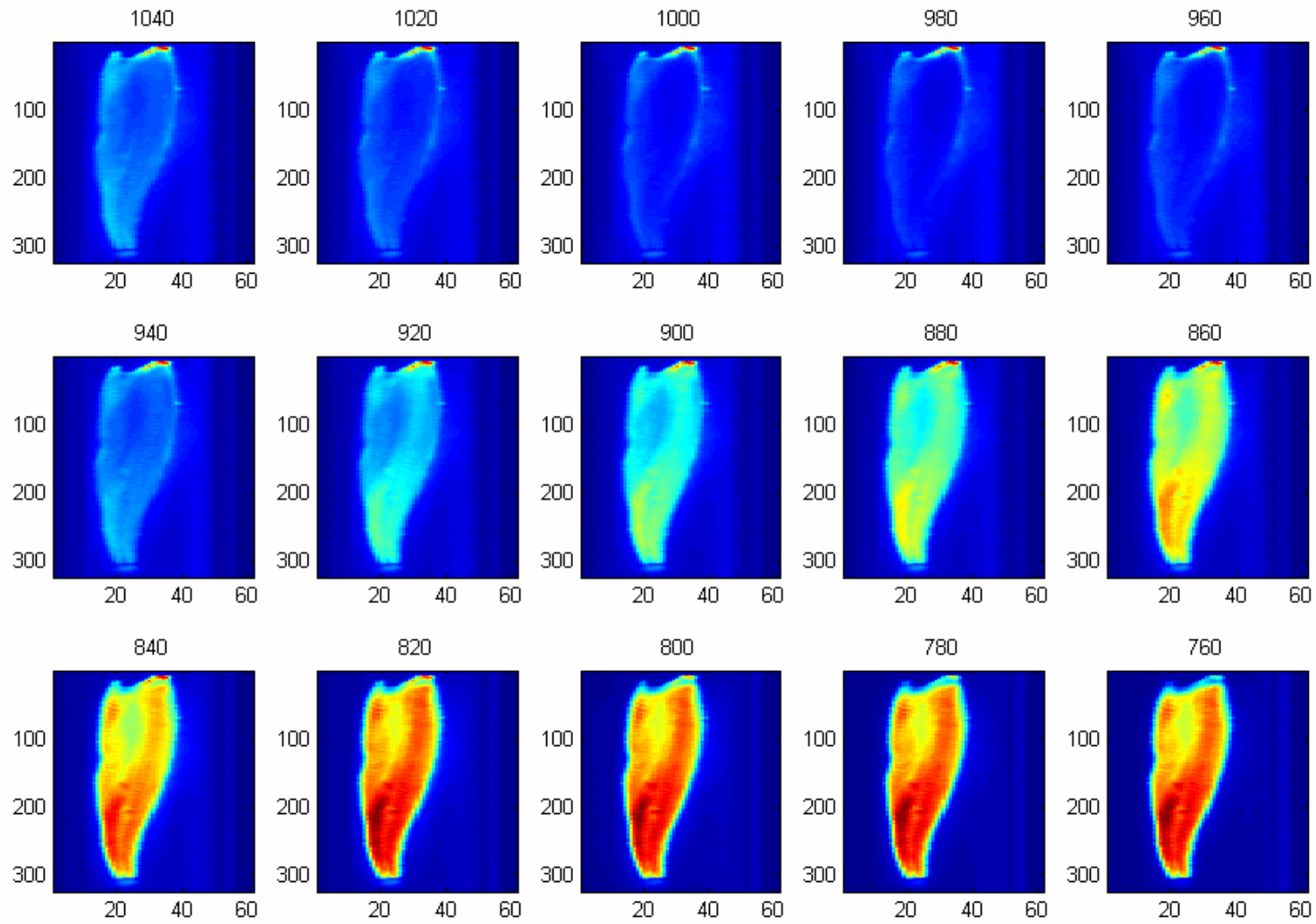


Eksempel: Multispektrale NIR-bilder

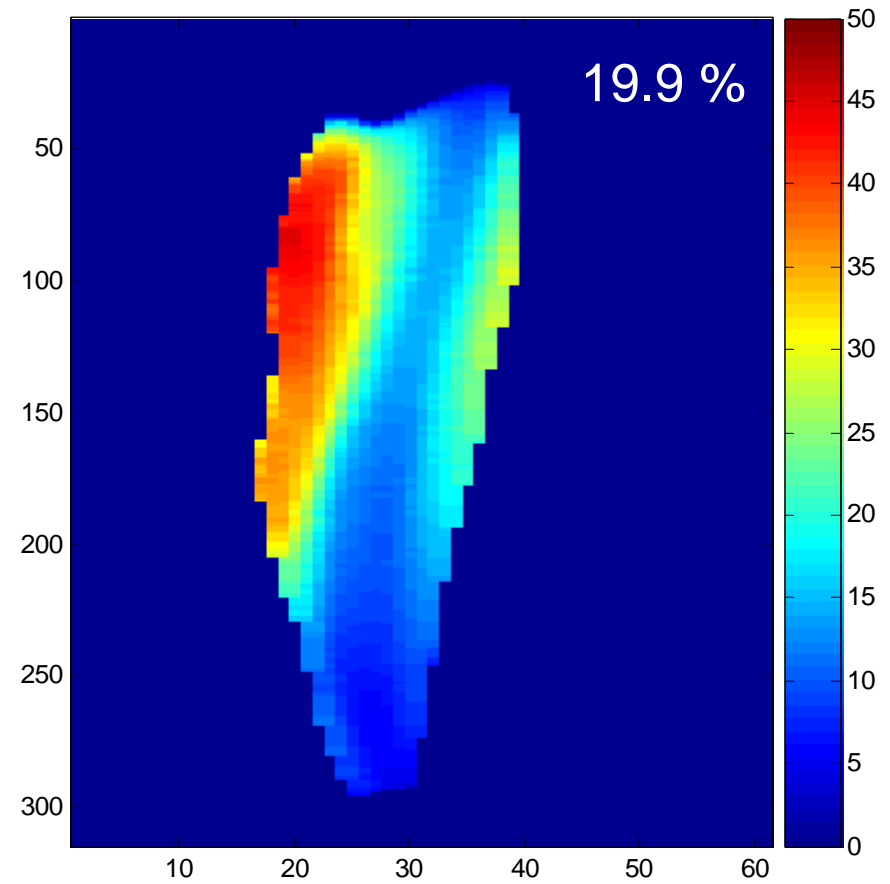
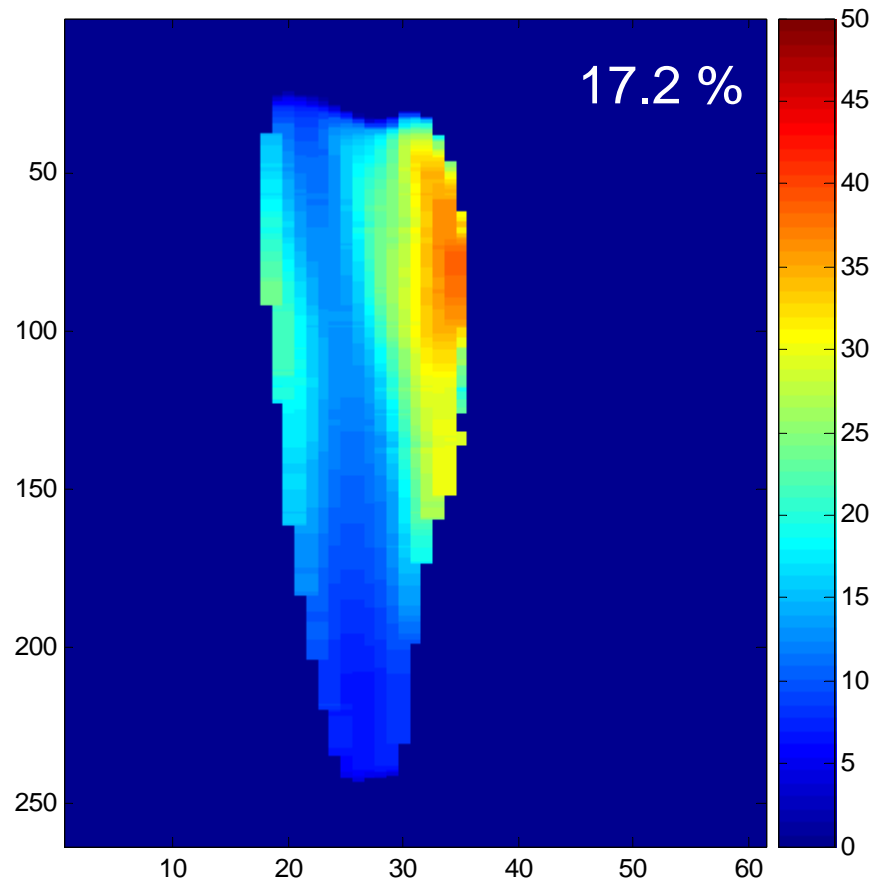
- Hvordan måle fettinnhold i en hel laksefilét?
- Gjennomsnittlig fettinnhold varierer mye mindre mellom fisker enn innenfor én fisk
- Vi må måle i tre retninger samtidig



NIRskanning - multispektrale bilder

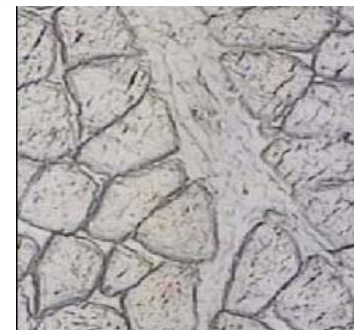
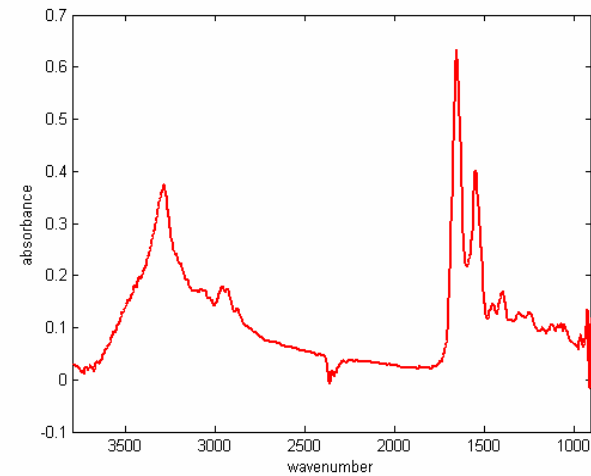
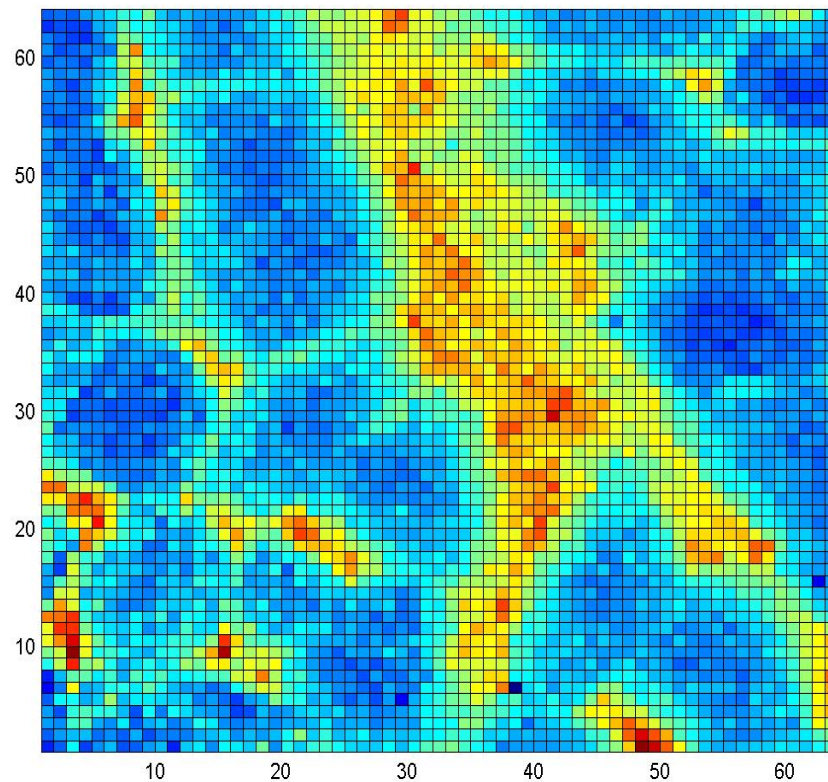


NIRskanning - fettprediksjon



Eksempel: Multispektrale FT-IR-bilder

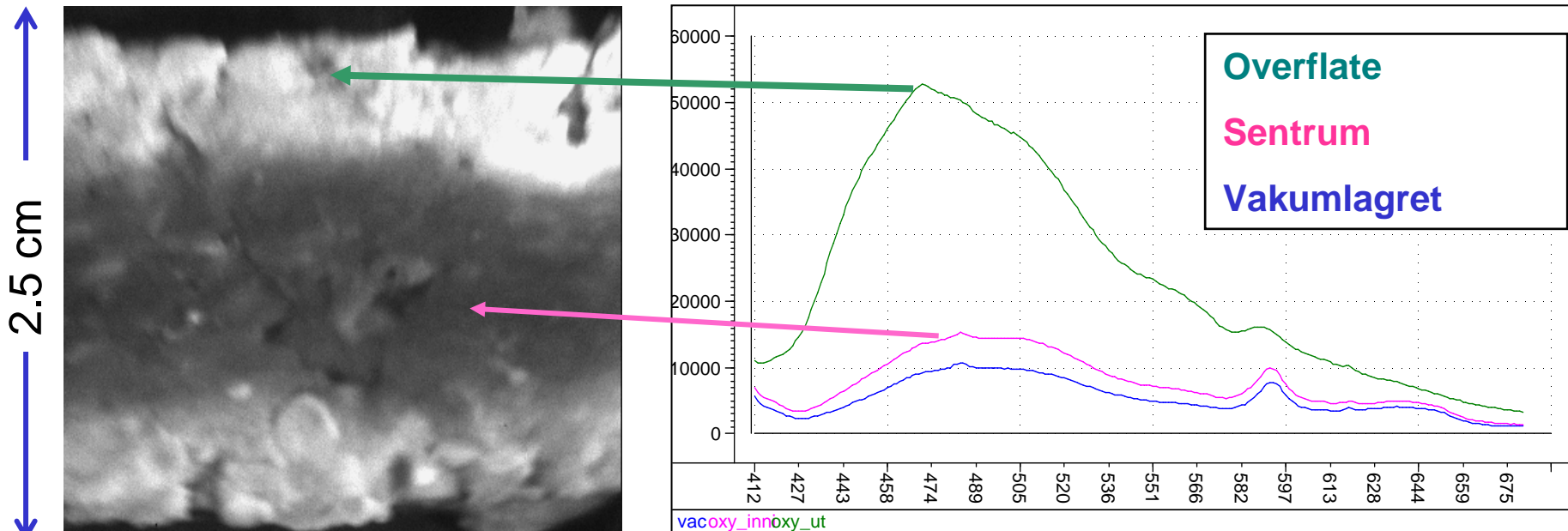
■ Kjemisk "imaging" vha FT-IR-mikroskopering



Eks: Multispektrale fluorescensbilder

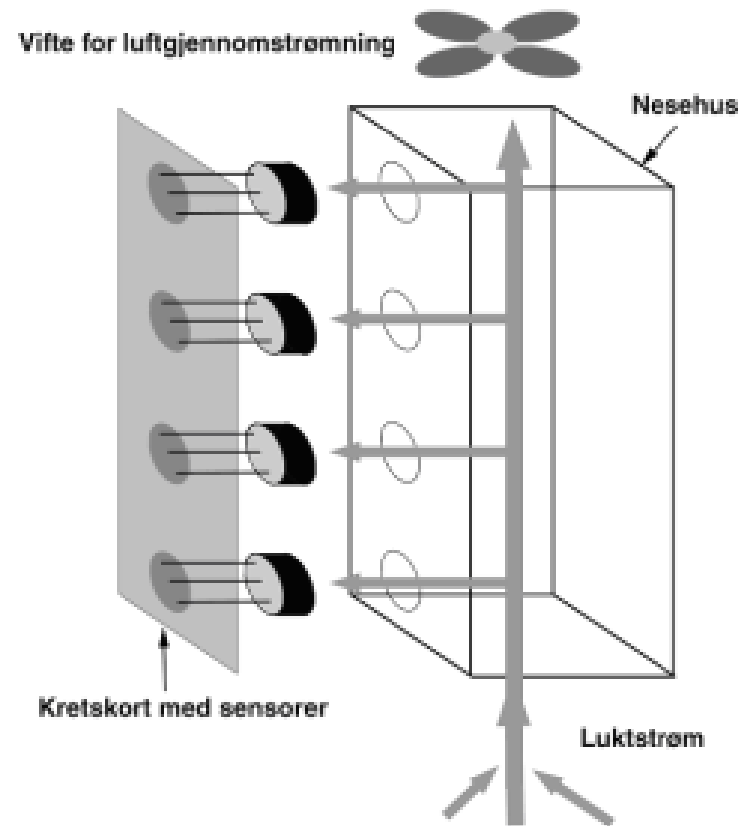
- Harskningsforløp i kvernet kalkun

Fluorescens etter 12 dager



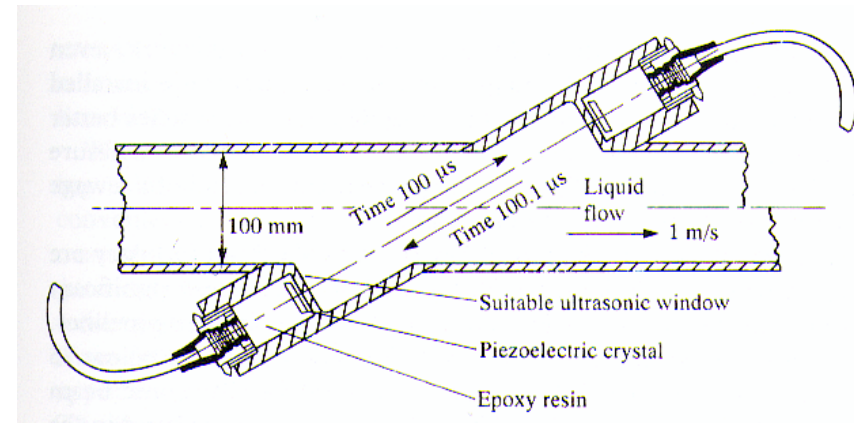
Kjemiske Sensorer: *El-nese* og *El-tunge*

- Basert på interaksjoner mellom prøven og kjemiske forbindelser på sensoroverflaten
- En serie ikke-selektive sensorer brukes sammen (sensor arrays)
- Elektronisk nese: Komponenter med og uten lukt i gassfasen
- Elektronisk tunge: Komponenter med og uten smak i væskefasen



Akustikk

- **Aktive metoder:** Prøven eller prosessutstyret påføres lydbølger, vanligvis i form av ultralyd. Måler ulike former for svekkelse eller spredning av lydsignalene.
- **Passive metoder:** Detekterer lyd som prøven eller prosessen selv avgir.
- **Responser:** Fysisk tilstand, kjemisk sammensetning

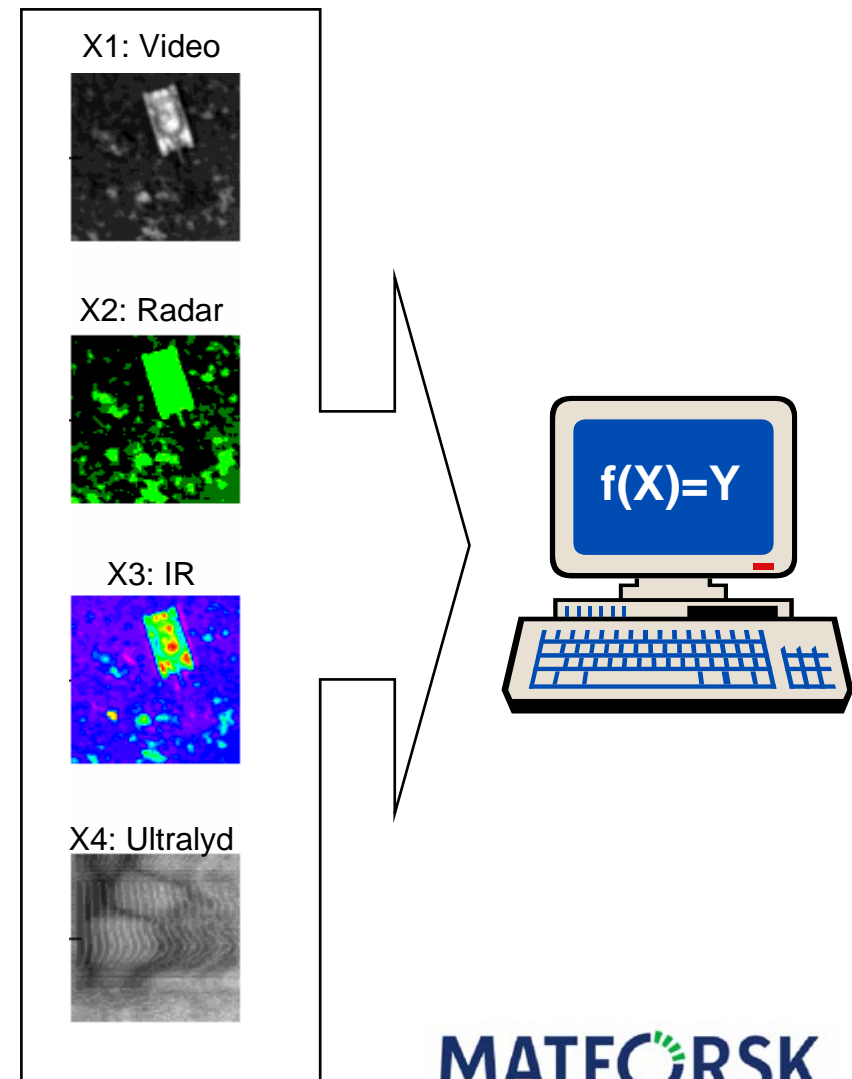


vegard.segtnan@matforsk.no

Sensor Fusion

Kombinasjon av ulike sensorer for å:

- Måle flere ulike egenskaper
- Måle komplekse egenskaper
- Korrigere eller forbedre signalene fra en annen sensor

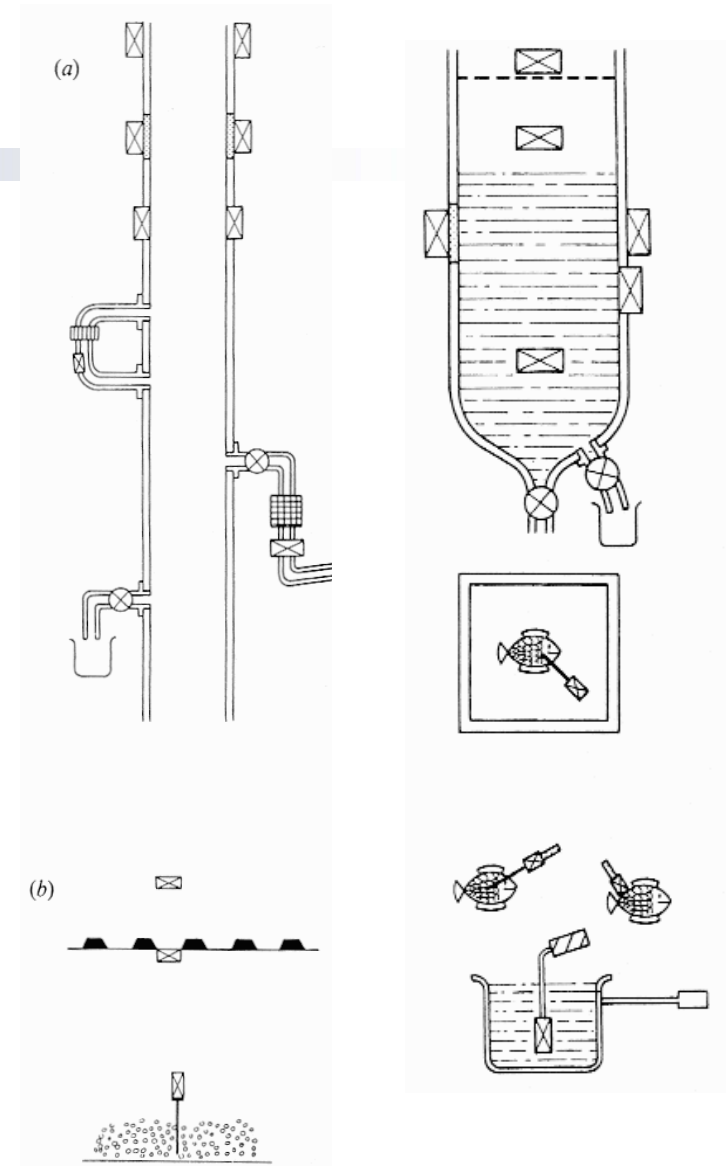


Information Fusion







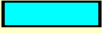















- Bruk av flere typer informasjon for å måle én eller flere egenskaper
- Eksempler på informasjon: Spektra, temperaturmålinger, prosessinnstillinger, råvarehistorikk, flowhastighet, tidsinformasjon etc.
- Bedre utnyttelse av de data som uansett finnes kan gi et bedre bilde av de egenskaper vi ønsker å måle

Implementering

- At-, on- eller in-line ?
- Kontakt eller ikke kontakt ?
- Prøvepreparering eller ikke ?
- Fast eller flytende prøve ?
- Prosesskontroll eller prosessstyring (feedback eller feed forward) ?

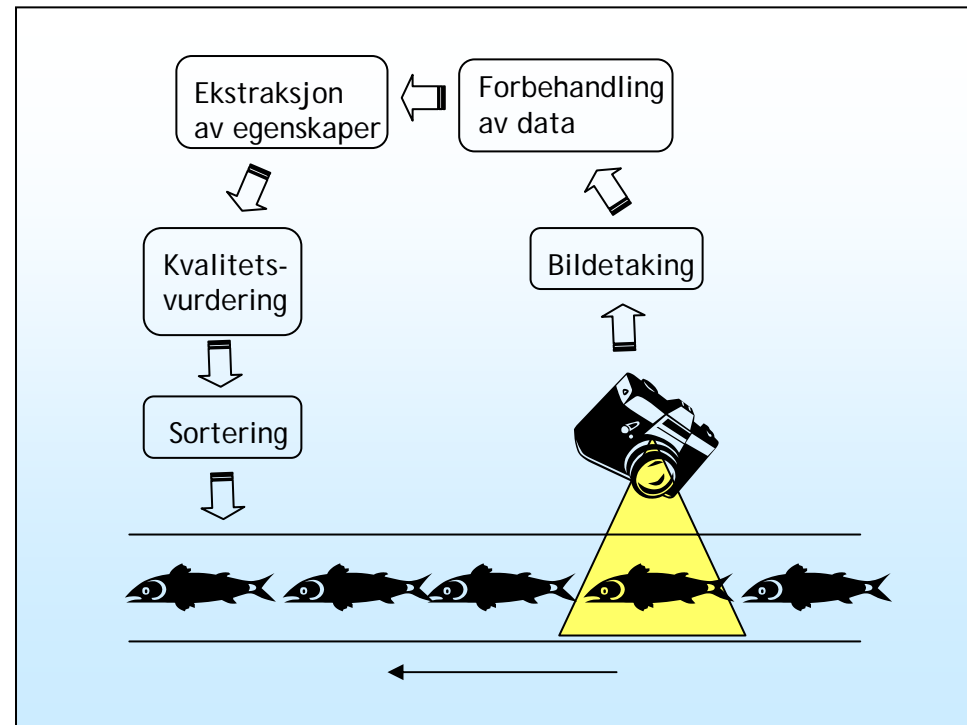


Spektroskopi

Teknikk	Strålings- type	Informasjon om	Strålings- effekt	Strålings- type	Bølge- lengde (nm)	
Kjerne- magnetisk resonans (NMR)		Atomær og molekylær struktur og mobilitet	Endring i kjernespin		Radiobølger	10^{10}
Dielektrisk oppvarming/ Mikrobølger		Molekylær struktur og mobilitet; oppførsel under oppvarming	Polarisering av elektroner og atomer		Mikrobølger	10^8
Elektron spinn resonans (ESR)		Radikaler og transisjons- metaller	Endring i elektronspinn		Fjern- infrarød	10^6
Midt-infrarød (IR)		Organiske bindings- typer og fysisk struktur	Bindings- vibrasjoner		Midt-infrarød	10^5
Raman					Nær-infrarød	10^4
Nær-infrarød (NIR)					Synlig	10^3
Optotermisk		Protein, fett og vanninnhold	Frekvensavh. endringer vha temperatur- og lydsensorer		Ultrafiolett	10^2
Fotoakustisk						10
Ultrafiolett (UV)/ Synlig		Farge/fluorescens	Farge/ Fluorescens		Røntgen	1
Sirkulær dicroisme (CD)		Proteinstruktur	Lyspolarisering			10^{-1}
Røntgen		Grunnstoff- sammensetning	Elektron- utstøting			

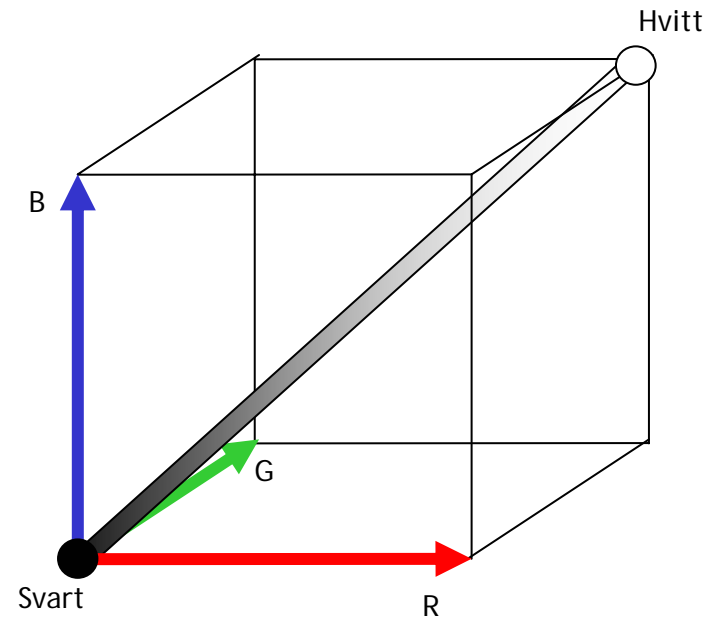
Bildeanalyse

- Et bilde representeres som en matrise bestående av pikselverdier
- Bildet forbehandles slik at ønskede egenskaper fremheves
- Det forbehandlede bildet transformeres til deskriptiv informasjon vha multivariate metoder



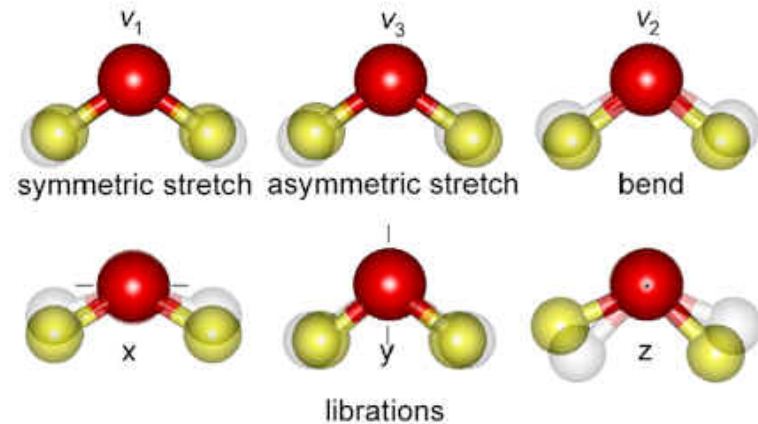
Bildeanalyse, forts.

- Alle deler av det elektromagnetiske spektrum kan brukes (+ litt til)
- Synlige bølger brukes bl.a. til å måle farge, form, størrelse, heterogenitet/homogenitet etc.
- Andre bølger: Røntgen, radio, IR, NIR, fluorescens, ultralyd etc.



Vibrasjonsspektroskopi: IR, NIR og Raman

- Basert på molekylære vibrasjoner
- NIR og Raman trenger lenger inn i prøven enn IR-bølger
- IR/NIR og Raman er komplementære teknikker
- Ex IR/NIR: Fett, vann, protein, karbohydrater - Mengde og struktur
- Ex Raman: Aromatiske forbindelser, fettsyrer - Mengde og struktur

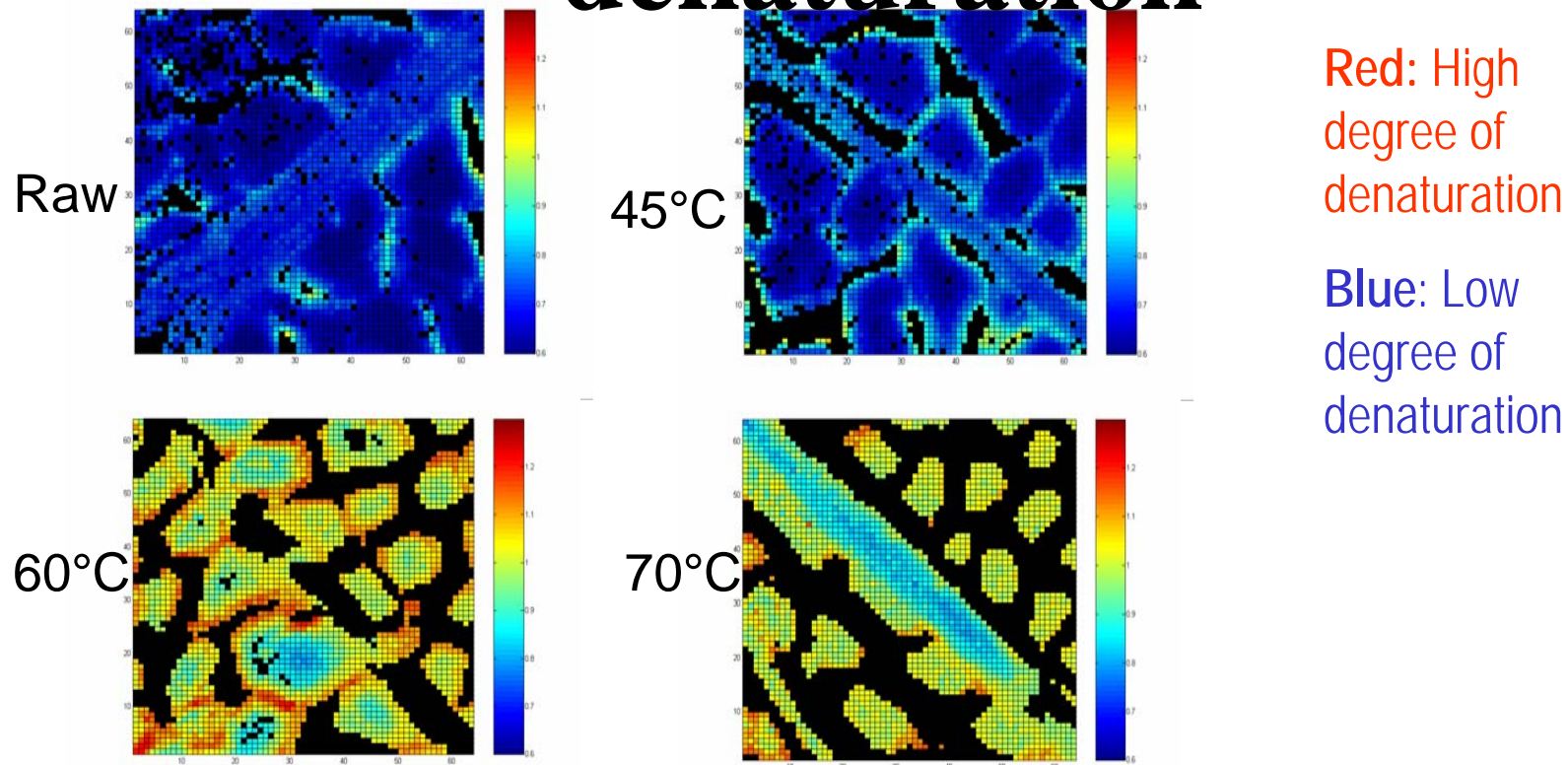


FT-IR: Temperature-

Centre for Biospectroscopy and Data Modelling

dependent protein

denaturation



Using NMR and FT-IR we can study water mobility and protein denaturation simultaneously

Centre for Biospectroscopy and Data Modelling

Salt concentration and diffusion processes using multispectral CT imaging

