

EEN INLEIDING TOT NABIJ-INFARROOD (NIR) SPECTROSCOPIE

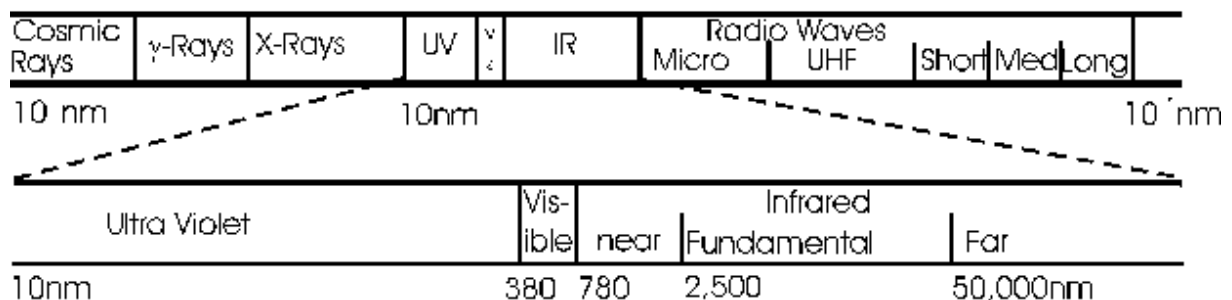
Karl Norris wordt beschouwd als de "vader" van moderne nabij-infrarood spectroscopische analyse.

AMC Davies

Norwich Near Infrared Consultancy, 10 Aspen Way, Cringleford, Norwich NR4 6UA, VK

Wanneer u uw hand naar een brandend vuur steekt, "voelt" u de warmte die door het vuur wordt uitgestraald, maar wat gebeurt er? Het vuur verspreidt licht en infrarood (IR) straling; bij een brand is dit meestal nabij-infrarood (NIR) straling. Een deel van de NIR-straling wordt geabsorbeerd door watermoleculen in uw huid. Dit verhoogt de temperatuur van het water en resulteert in een toename van de temperatuur in het omliggende weefsel die wordt gedetecteerd door zenuwen in uw huid. Deze straling werd in 1800 ontdekt door William Herschel, een muzikant en een zeer succesvolle amateurastronoom (hij ontdekte de planeet Uranus) omdat hij wilde weten of een bepaalde kleur geassocieerd was met hitte van zonlicht. Hij ontdekte dat het maximum van de warmte het rode uiteinde van het spectrum overschreed. Herschel kon niet geloven dat licht en zijn 'stralingswarmte' gerelateerd waren, maar hij had het mis. In 1835 had Ampere aangetoond dat het enige verschil tussen licht en wat hij "infraroodstraling" noemde, hun golflengte was. Toen schreef James Maxwell in 1864 "Deze snelheid [van elektromagnetische kracht] is zo bijna die van licht dat het lijkt alsof we een sterke reden hebben om te concluderen dat licht zelf (inclusief stralingswarmte en andere straling) een elektromagnetische storing is in de vorm van golven die zich voortplanten door het elektromagnetische veld volgens elektromagnetische wetten ". Wat we nu het elektromagnetische spectrum noemen, wordt weergegeven in figuur 1.

NIR in the Electromagnetic Spectrum



Figuur 1. Het elektromagnetische spectrum.

Vroege geschiedenis van de studie van infraroodabsorpties

De eerste (bijna) infraroodspectra werden in 1881 gemeten door Abney en Festing met behulp van fotografische platen. Ze produceerden niet alleen de eerste spectra, maar ze suggereerden ook terecht dat de absorpties verband hielden met de chemische samenstelling van de vloeistoffen die ze

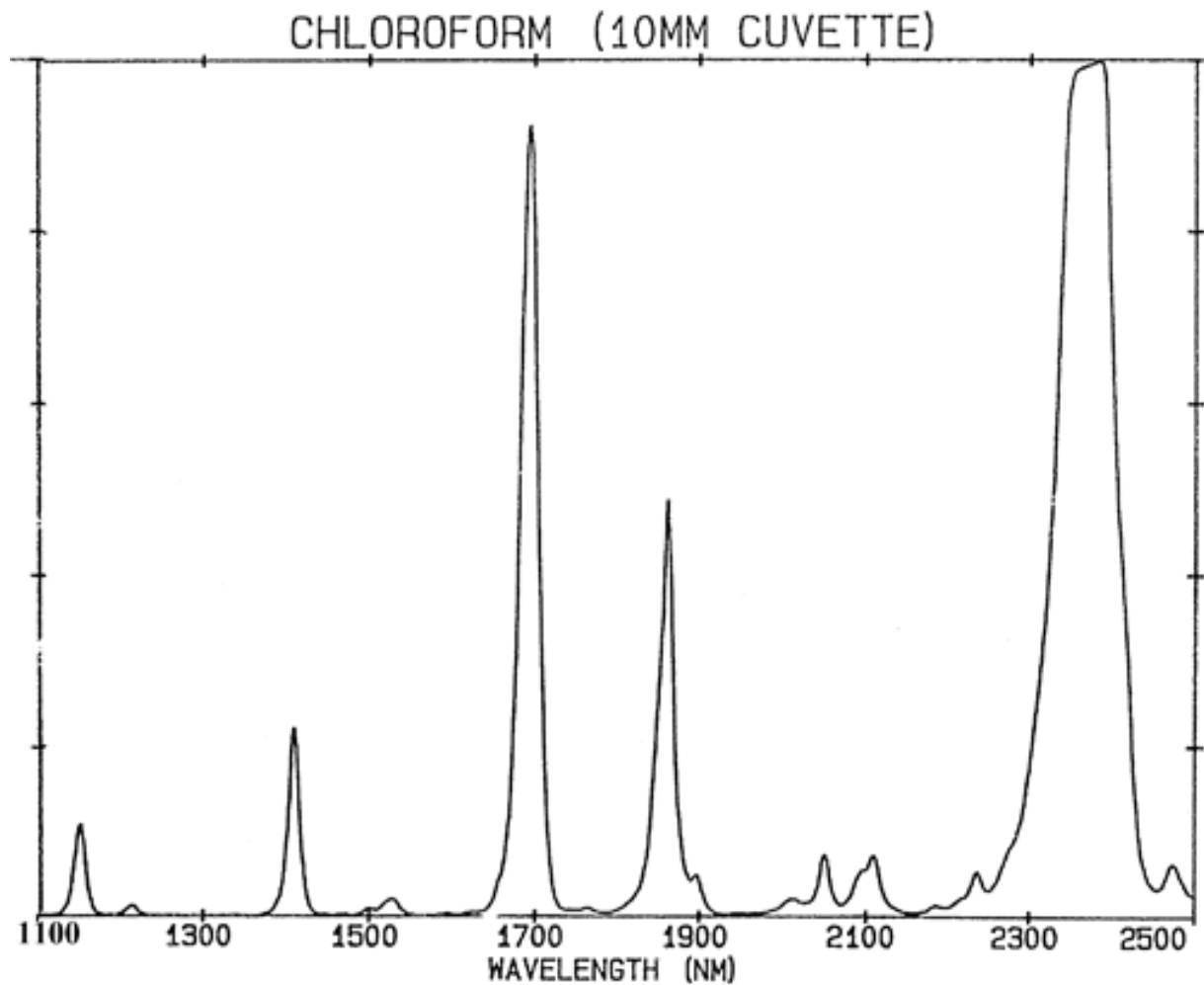
onderzochten. De belangrijkste pionier van IR-spectroscopie was William W. Coblentz. In 1905 publiceerde hij het resultaat van een groot onderzoek naar verbindingen waarvan hij de spectra had vastgelegd van 1000 nm tot 16.000 nm. Het werk van Coblentz was een doorbraak doordat onderzoekers in staat waren om het karakter van groepen atomen in moleculen te relateren als gerelateerd aan specifieke absorpties in de midden-IR (2500-50.000 nm). Deze absorpties zijn het resultaat van interacties met de fundamentele trillingen van de chemische bindingen geassocieerd met de atomen van de groepen. We kunnen chemische bindingen zien als zwakke bronnen die twee of meer atomen bij elkaar houden, deze bronnen zullen op natuurlijke wijze trillen en wanneer energie aan het systeem wordt toegevoegd, zullen ze energetisch trillen. Atomen in moleculen worden echter beperkt door de kwantummechanica, zodat slechts enkele specifieke energieniveaus zijn toegestaan. Als we slechts twee atomen hebben, wordt de enige vibratie gezien als een rek. Wanneer er drie of meer atomen bij betrokken zijn, kunnen bindingen ook buigen, waardoor een hele reeks verschillende trillingen ontstaat. Rektrillingen vereisen meer energie dan buigtrillingen, maar er zal ook variatie zijn in de energie-eisen van de buigtrillingen. Verschillende chemische bindingen (zoals O – H, C – H en N – H) variëren in sterkte en dus de hoeveelheid energie die nodig is om de trillingen van de binding van het ene naar het andere niveau te laten gaan. Deze variatie in energie zal in een spectrum worden gezien als een reeks absorpties op verschillende golflengten. Door naar het spectrum te kijken kunnen we afleiden welke trillingen er optreden en dus de structuur van het molecuul (of aanwezige aanwezige atomen) bepalen.

Een van de zeer nuttige eigenschappen van mid-IR-spectra is dat het gebied van 8500 nm tot 12.500 nm zeer karakteristiek is voor het gemeten molecuul en dit gebied staat bekend als het "vingerafdrukgebied" omdat het kan worden gebruikt om de identiteit te bevestigen van veel pure stoffen. Terwijl de studie van mid-IR spectroscopie bleef groeien, vooral na de Tweede Wereldoorlog, breidde de interesse in de NIR zich uit tot kwantitatieve metingen van water, enkele eenvoudige organische verbindingen en een paar studies van specifieke eiwitten. Niemand vond het nuttig voor het karakteriseren van monsters en het werd als te complex beschouwd voor gebruik in kwantitatieve analyse.

Absorpties in de NIR-regio

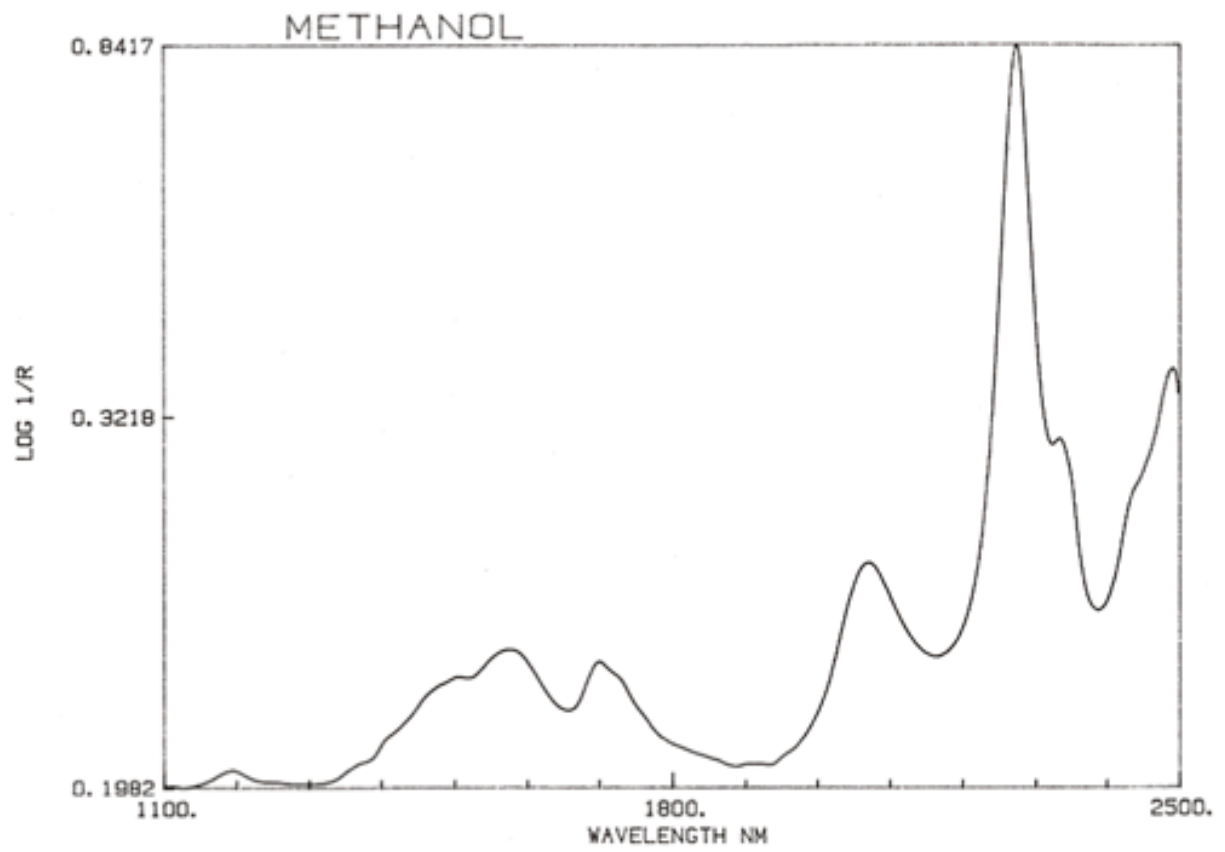
Als chemische bindingen zich precies als zwakke veren gedragen, zou de kwantummechanica hun trillingen beperken tot slechts twee toestanden en zouden er zeer weinig absorpties zijn in het NIR-gebied. Absorpties in het NIR-gebied (780-2500 nm) worden gegenereerd door fundamentele trillingen door twee processen; boventonen en combinaties. Boventonen kunnen worden gezien als harmonischen. Dus elke fundamentele zal een reeks absorpties produceren bij (ongeveer een geheel getal) veelvoud van de frequentie (frequentie is de wederkerige van golflengte). Combinaties zijn wat complexer. NIR-absorpties zijn in een hogere staat van opwinding, dus ze vereisen meer energie dan een fundamentele absorptie. Combinaties komen voort uit het delen van NIR-energie tussen twee of meer fundamentele absorpties. Hoewel het aantal mogelijke boventonen van een groep fundamentele absorpties in een molecuul beperkt is tot enkele, zal een zeer groot aantal combinaties worden waargenomen. Het effect van al deze absorpties zorgt ervoor dat veel NIR-spectra er nogal oninteressant uitzien en uit slechts een paar vrij brede pieken bestaan. Figuur 2 is een NIR-spectrum van chloroform, CHCl_3 , het molecuul bevat slechts één

waterstofatoom, maar alle absorptie in zijn spectrum wordt veroorzaakt door dit enkele atoom.

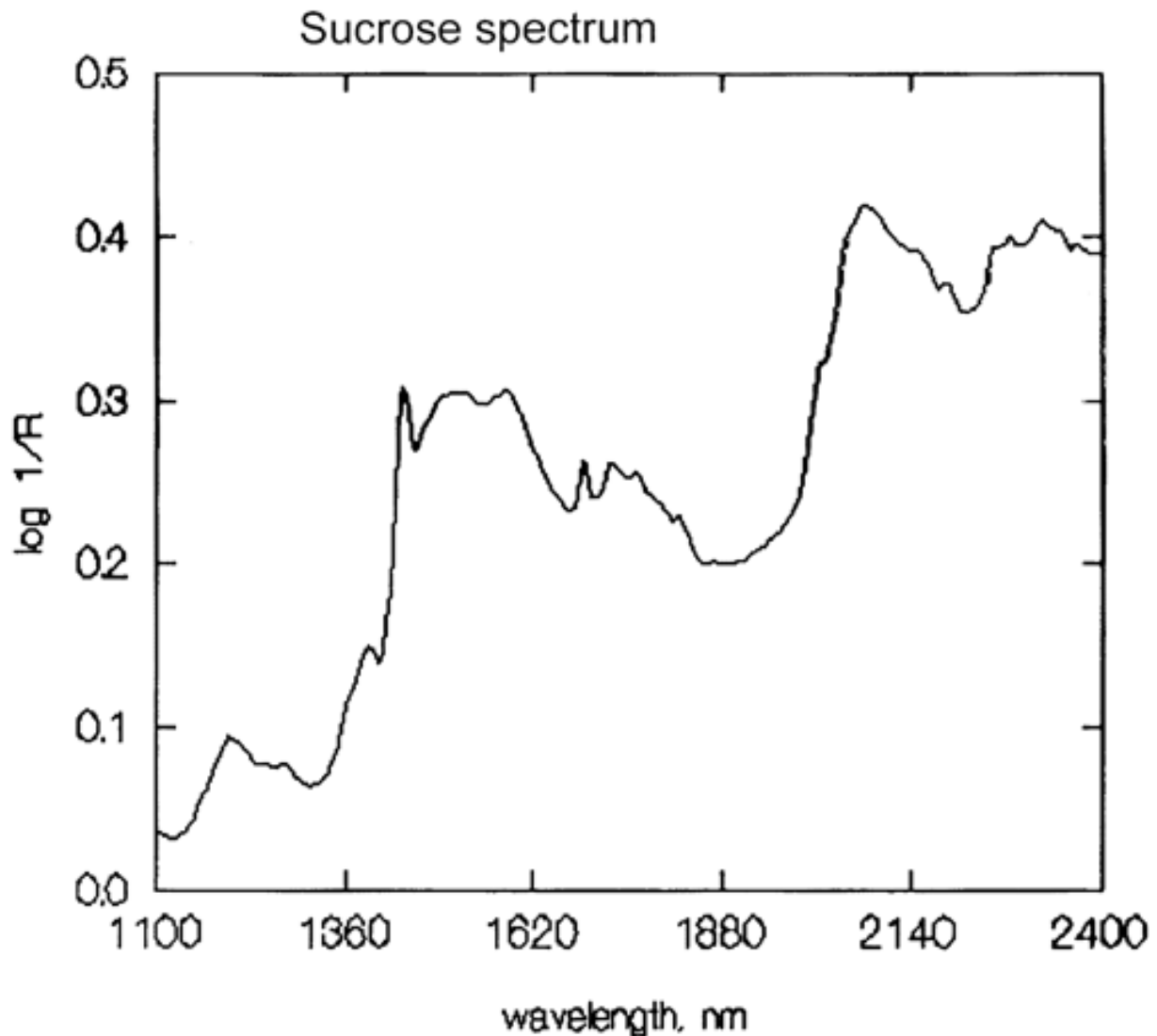


Figuur 2. Het NIR-spectrum van chloroform.

Het is een belangrijke generalisatie dat NIR-spectroscopie wordt gedomineerd door waterstof. Figuur 3 een spectrum van methanol, CH_3OH , waarin vier waterstofatomen bevat (maar drie equivalent) en dit spectrum is meer als een typische NIR spectrum met brede pieken. Figuur 4 een spectrum van sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$, die zeer grote gebieden van absorptie, maar ook een aantal zeer smalle pieken toont. Het is belangrijk om te beseffen dat al deze brede absorpties worden veroorzaakt door meerdere smalle, overlappende absorpties. NIR-spectra zijn veel complexer dan ze lijken.

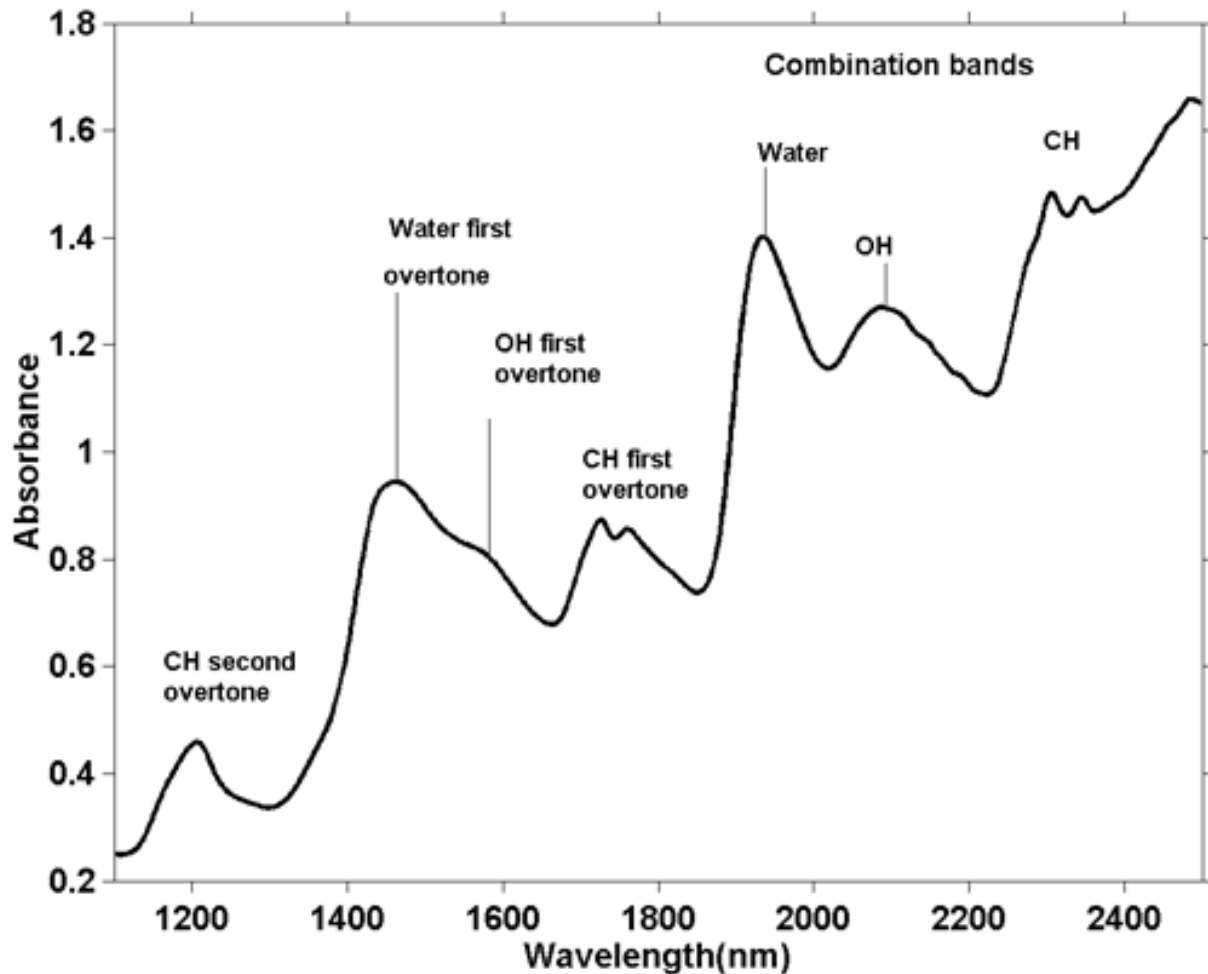


Figuur 3. NIR-spectrum van methanol.



Figuur 4. NIR-spectrum van sucrose.

Hoewel NIR-spectra ingewikkelder zijn, is het mogelijk enkele algemene observaties te maken. Aangezien een fundamentele O-H rekabsorptie anders is dan een fundamentele C - H rek, zal de reeks boventonen die door deze absorpties worden gegenereerd ook verschillen. Hetzelfde geldt voor combinatiebanden. De meest voorkomende (en energieke) combinatiebanden komen voort uit rek- en buigcombinaties in dezelfde groep. Dus we zien absorpties als gevolg van de combinatie van O - H rek met O - H bocht en C - H rek met C - H bocht en deze komen voor in verschillende posities in het spectrum. Figuur 5 is het NIR-spectrum van een monster koekjesdeeg. Koekjesdeeg bevat verschillende ingrediënten die elk veel verschillende moleculen bevatten, dus dit spectrum bevat honderden, zo niet duizenden absorpties, maar we zien de integratie van allemaal en er lijken slechts een paar brede absorpties te zijn. Vanuit hun positie kunnen we in algemene bewoordingen de oorzaak van de absorptie zeggen, zoals aangegeven op de figuur.



Figuur 5. Spectrum koekjesdeeg met de belangrijkste absorptiegebieden geïdentificeerd.

Toen de complexiteit van NIR-absorptie voor het eerst werd gerealiseerd en vergeleken met de relatief gemakkelijker te begrijpen mid-IR-spectra, dachten de meeste onderzoekers dat er weinig te winnen was door NIR-spectroscopie te bestuderen. De regio werd verwaarloosd en studenten kregen ten onrechte de instructie dat er niets te winnen was door de NIR-regio te bestuderen. Veel studenten krijgen nog steeds dezelfde mening. De vereisten waren: zeer lage geluidsspectrometers, de elektronische computer, de toepassing van wiskundige technieken (chemometrie) en een genie om alles samen te brengen. De man was Karl Norris; een ingenieur die voor de USDA werkt in Beltsville. Hij had geen spectroscopie geleerd, dus hij wist niet dat er niets te winnen was in de NIR-regio. Dus, zoals Herschel die zocht naar iets waar niets was, **was** zeer nuttig voor kwantitatieve analyse, met name van landbouwmonsters. Een van de redenen waarom NIR-analyse zo nuttig is, is dat het gereflecteerde energie kan gebruiken en dit betekent dat NIR-analyse kan worden gedaan met weinig of geen monstervoorbereiding. Gereflecteerde energie is complex. Ten eerste omdat er twee componenten zijn, spiegelend (of spiegelachtig) en diffuus. In de context van NIR-spectroscopie geeft de spiegelcomponent geen informatie. De diffuse component hangt af van de fysieke aard van het monster; deeltjesgrootte is bijzonder belangrijk. Variatie van de fysische parameters van een monster veroorzaakt veranderingen in het spectrum zodat het waargenomen spectrum een mengsel is van chemische en fysische informatie.

Het gebruik van gereflecteerde energie werd Karl Norris opgedrongen. Hoewel het de NIR-analyse van een veel breder scala aan monsters mogelijk maakt, voegt het nog een extra complicatielaag toe. Een complete wiskundige theorie van reflectiespectroscopie is nog niet beschikbaar, maar het is mogelijk gebleken door goede experimentele praktijk en het gebruik van wiskundige technieken om NIR reflectiespectroscopie te gebruiken voor analytische chemie. Omdat de techniek met weinig of geen monstervoorbereiding kan worden toegepast, worden analysetijden teruggebracht van uren tot minuten en bovendien kunnen verschillende analytische resultaten worden verkregen uit dezelfde NIR-gegevens, terwijl de conventionele analyse vaak een andere techniek en meer uren werk zou vereisen. Het is echter noodzakelijk om kalibraties te ontwikkelen die veel monsters vereisen, vele uren werk en duizenden (of waarschijnlijk miljoenen) computerberekeningen. Met dit soort attributen is het niet verwonderlijk dat 40 jaar na het baanbrekende onderzoek een zeer breed scala aan analyses kan worden bereikt met NIR-spectroscopie. Wat verrassend is, is dat ondanks het succes van de NIR-spectroscopische analyse, er wereldwijd maar heel weinig universitaire chemie-afdelingen zijn die een onderzoeksprogramma hebben in NIR-spectroscopie. Bijgevolg verlaten de meeste studenten scheikunde de universiteit zonder kennis van NIR, met de mogelijke uitzondering van de ouderwetse opvatting dat er niets nuttigs te leren valt over de NIR-regio.

Karl H. Norris

Karl Norris wordt beschouwd als de "vader" van moderne nabij-infrarood spectroscopische analyse. Hij vond de techniek uit terwijl hij werkte bij het USDA Instrumentation Research Laboratory, Beltsville, VS.



Karl Norris in Beltsville met de Cary 14 op de achtergrond, gefotografeerd in 1982.

Hij heeft vele prijzen en onderscheidingen gewonnen, waaronder de Osborne-medaille van de American Association of Cereal Chemists (1986), The New York Society for Applied Spectroscopy Gold Medal (2001), Sir George Stokes Award (2002) van de Royal Society of Chemistry en The Japanese International Fantec Award (2003), hij werd een levenslang lid van de Council for Near Infrared Spectroscopy (1990) en werd door de International Council for Near Infrared Spectroscopy (1997) verkozen tot eerste fellow van Near Infrared Spectroscopy. Hoewel Karl in 1988 met pensioen ging bij USDA, is hij nog steeds een zeer actieve consultant en medewerker van de NIR-theorie en -toepassing.

Bron: <http://www.impublications.com/content/introduction-near-infrared-nir-spectroscopy>

Wetenschappelijke bronnen:

<https://nl.wikipedia.org/wiki/Nicotinamide-adenine-dinucleotide>

Websites:

<https://newmedix.nl/behandeling/nad-anti-aging/>