

Az infravörös spektroszkópia lehetőségei a csomagolóanyagok vizsgálatában

**Gergely Szilveszter *, Slezsák János, Szabó Éva,
Kondákor Annamária, Salgó András**

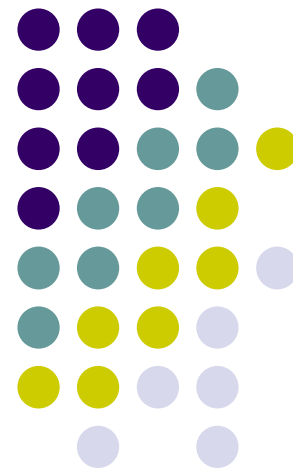
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME)

Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék (ABÉT)



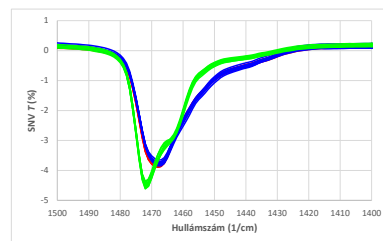
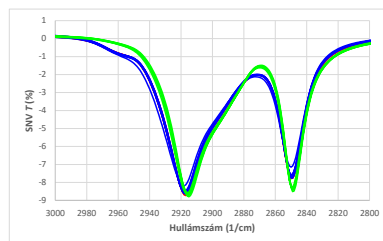
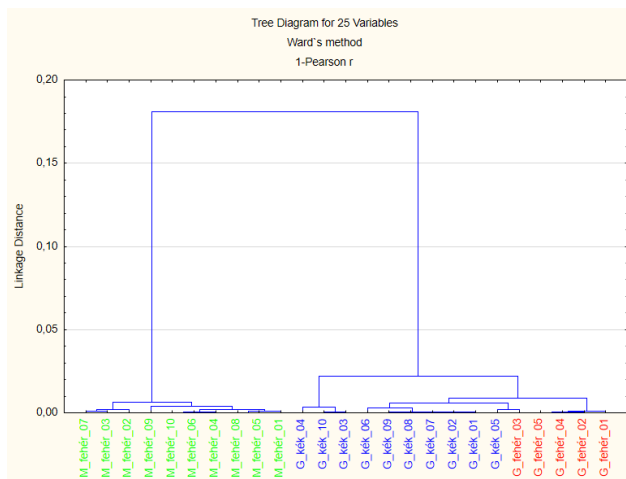
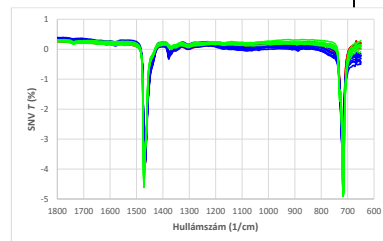
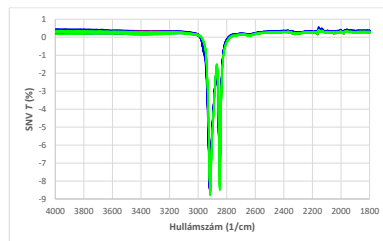
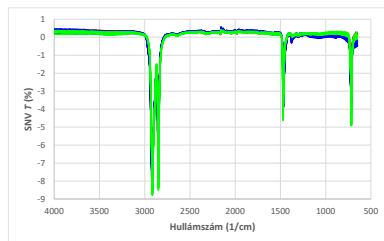
HUNGALIMENTARIA 2017

2017. április 26.

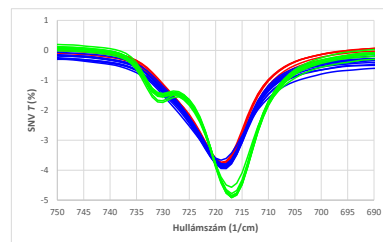
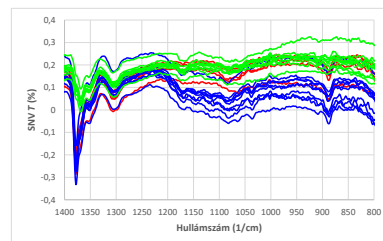
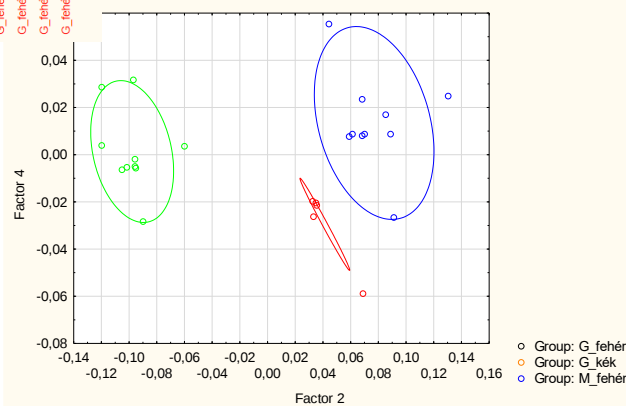


Bevezetés előtt: mikropolimerek

Pukánszky
Béla
tanár úr...

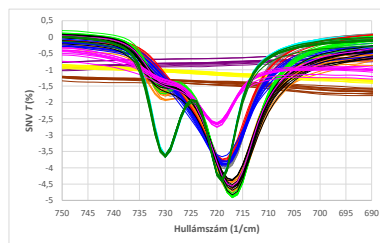
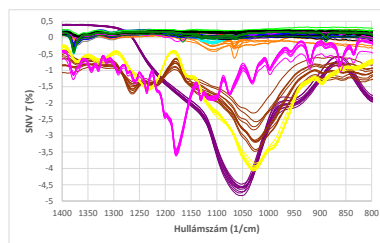
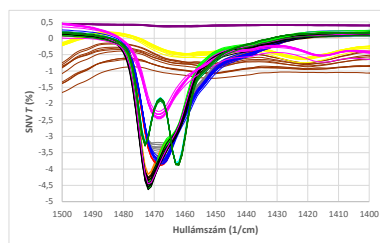
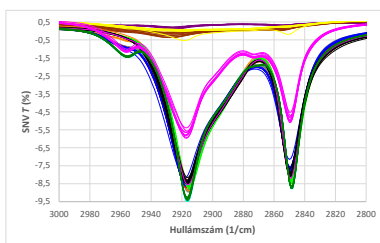
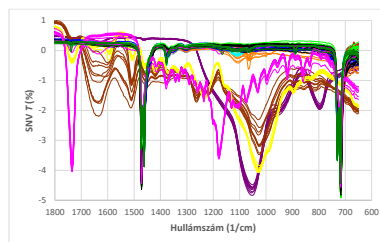
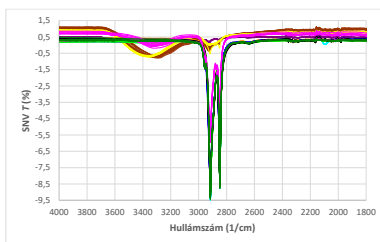
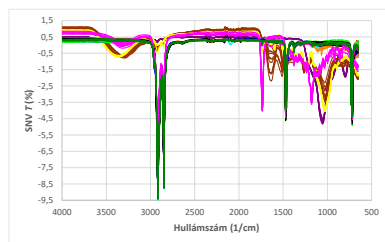


Scatterplot of Factor 4 against Factor 2; categorized by Group
coordinates of the variables, based on correlations (%T SNV in makro ATR.stw)
in makro ATR teljes.stw 26v25c



Bevezetés előtt: mikropolimerek

Nem csak
(színezett)
PE...



BA_fehér

BE_barna

BE_fehér

C_fehér

C_kék

F_sárga

G_fehér

G_kék

M_fehér

NR_fehér

NZ_fehér

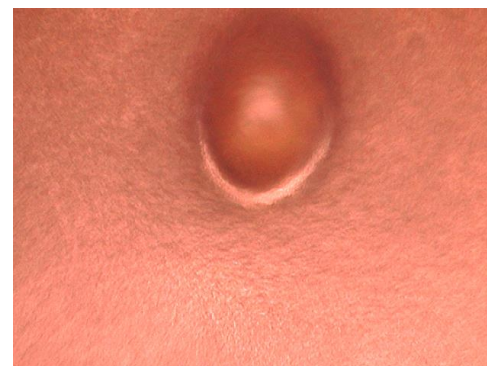
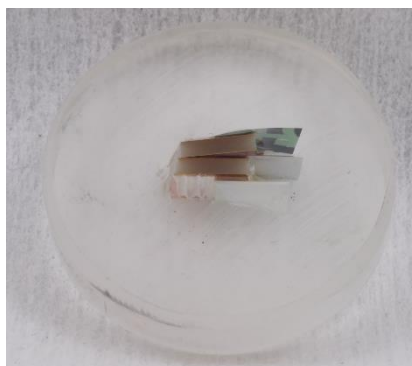
NZ_zöld

Bevezetés helyett: *in medias res*

Mérnök
ember révén
híd a tudomá-
ny és az
ipar közt.



- Élelmiszer- és gyógyszeripari **alapanyagok** polimer **csomagoló-
anyagon keresztül** való vizsgálata **közeli infravörös (NIR)
spektroszkópiával**
- **Többrétegű** polimer alapú **csomagolóanyagok** vizsgálata...
- ... és polimer csomagolóanyag **technológiai probléma** feltárása
**közép (analitikai) infravörös (IR) spektroszkópiai és
mikroszkópiai módszerekkel**



A molekulák rezgései

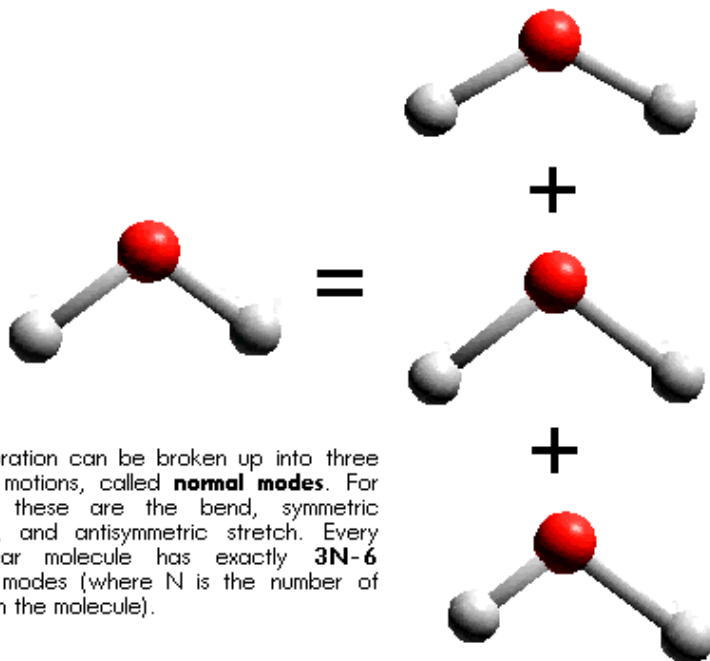
NIR és (M)IR:
molekula /
rezgési
spektrosz-
kópia

☺ : idő ▼, ron-
csolás ▼, min-
takezelés ▼,
mérési \$ ▼,
info ▲, fejlő-
dés ▲

☹ : közve-
tett ▲, adat-
feldolgozás ▲
(„betanítás”),
mátrixhatás ▲



Theory of Infrared Spectroscopy



The vibration can be broken up into three simpler motions, called **normal modes**. For water, these are the bend, symmetric stretch, and antisymmetric stretch. Every non-linear molecule has exactly $3N-6$ normal modes (where N is the number of atoms in the molecule).

- deformációs rezgés
változás a **kötésszögben**
- szimm. vegyértékrezgés
változás a **kötéshosszban**
- aszimm. vegyértékrezgés
változás a **kötéshosszban**

PERKIN ELMER
IR Tutor Copyright © 1992-3 Charles B. Abrams

Main Menu

Help

Quit



Paradigma-
váltás
(kb.
évezred-
váltással).

A spektrum a molekuláris állapotváltozások összessége:
kémiai ÉS fizikai „ujjlenyomat”.

||: kémiai ÉS fizikai „ujjlenyomat” :||

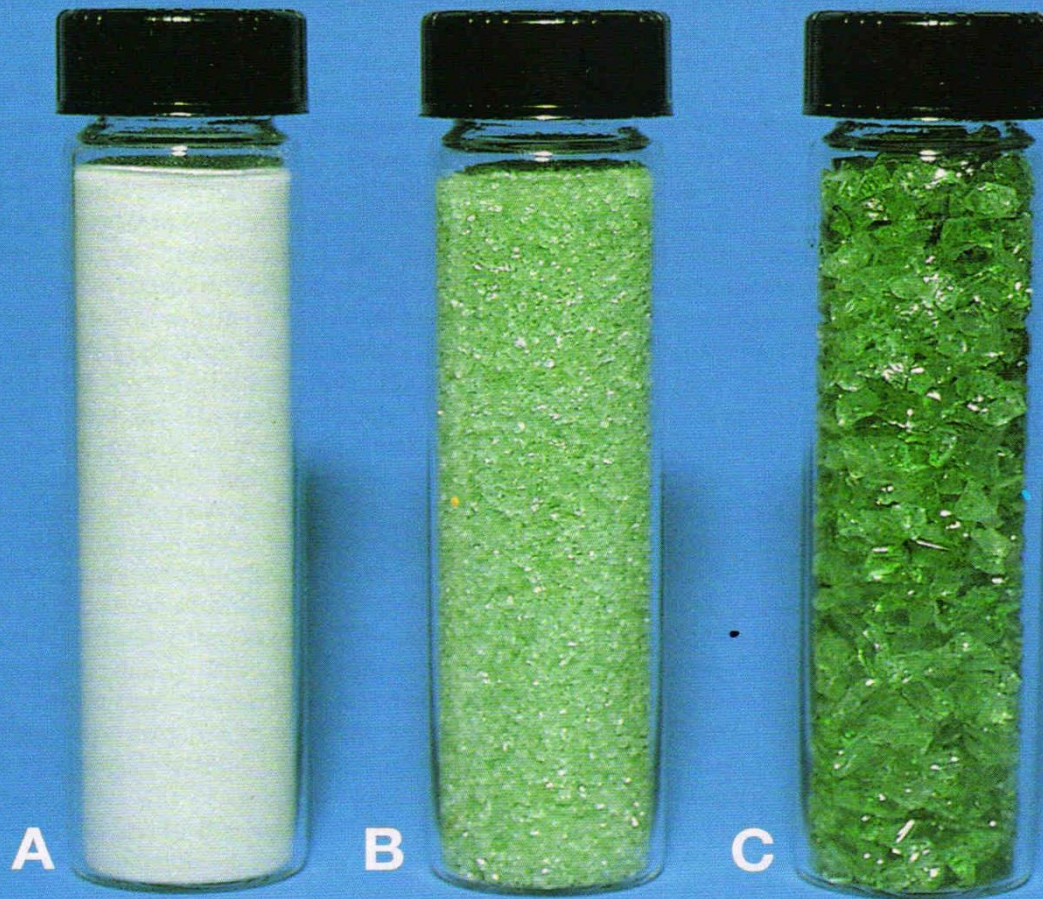
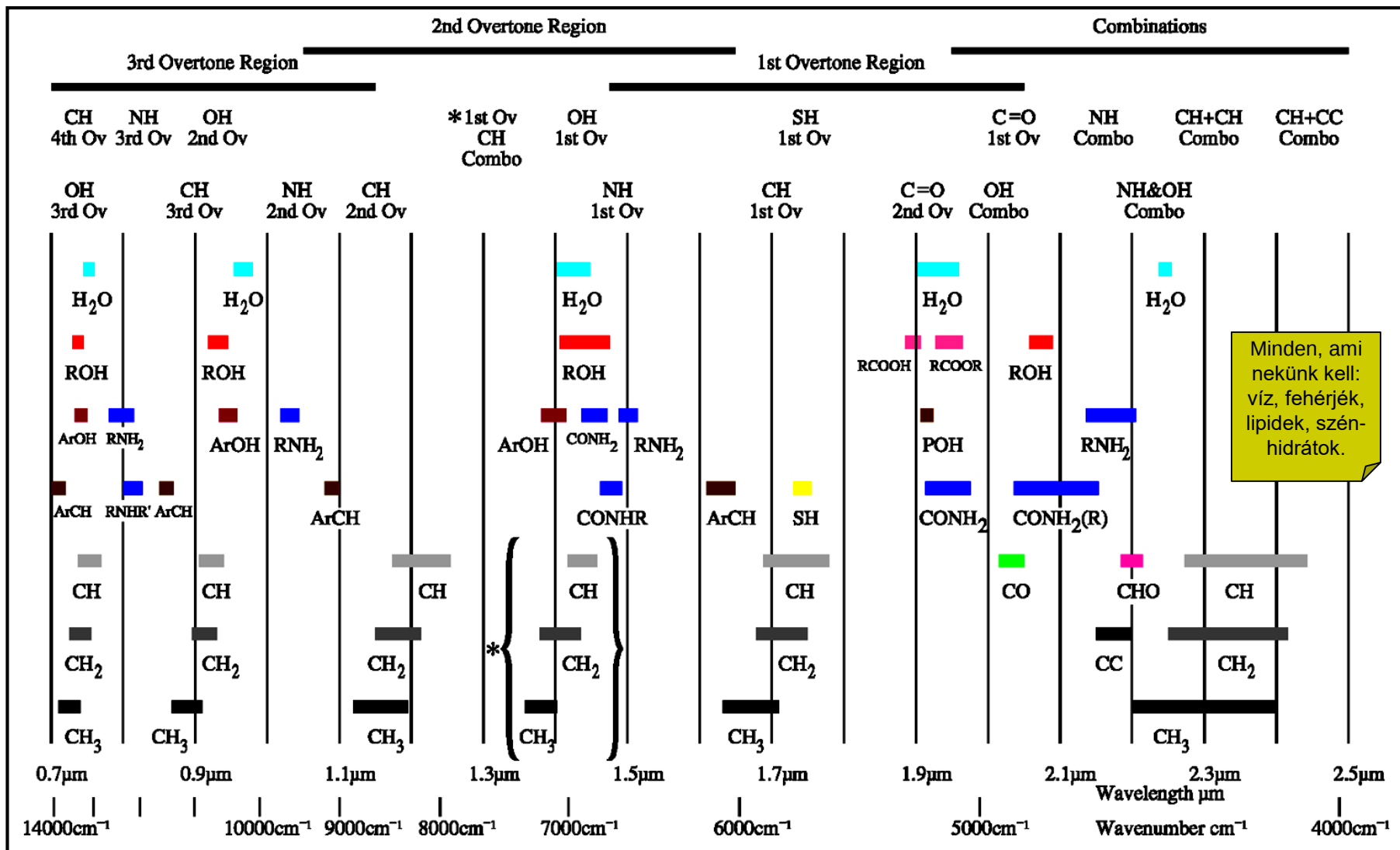


Plate 1. Pulverized green bottle glass. Particle sizes in the respective containers are A, less than 0.125 mm; B, 0.25–0.50 mm; and C, 1.0–2.0 mm.

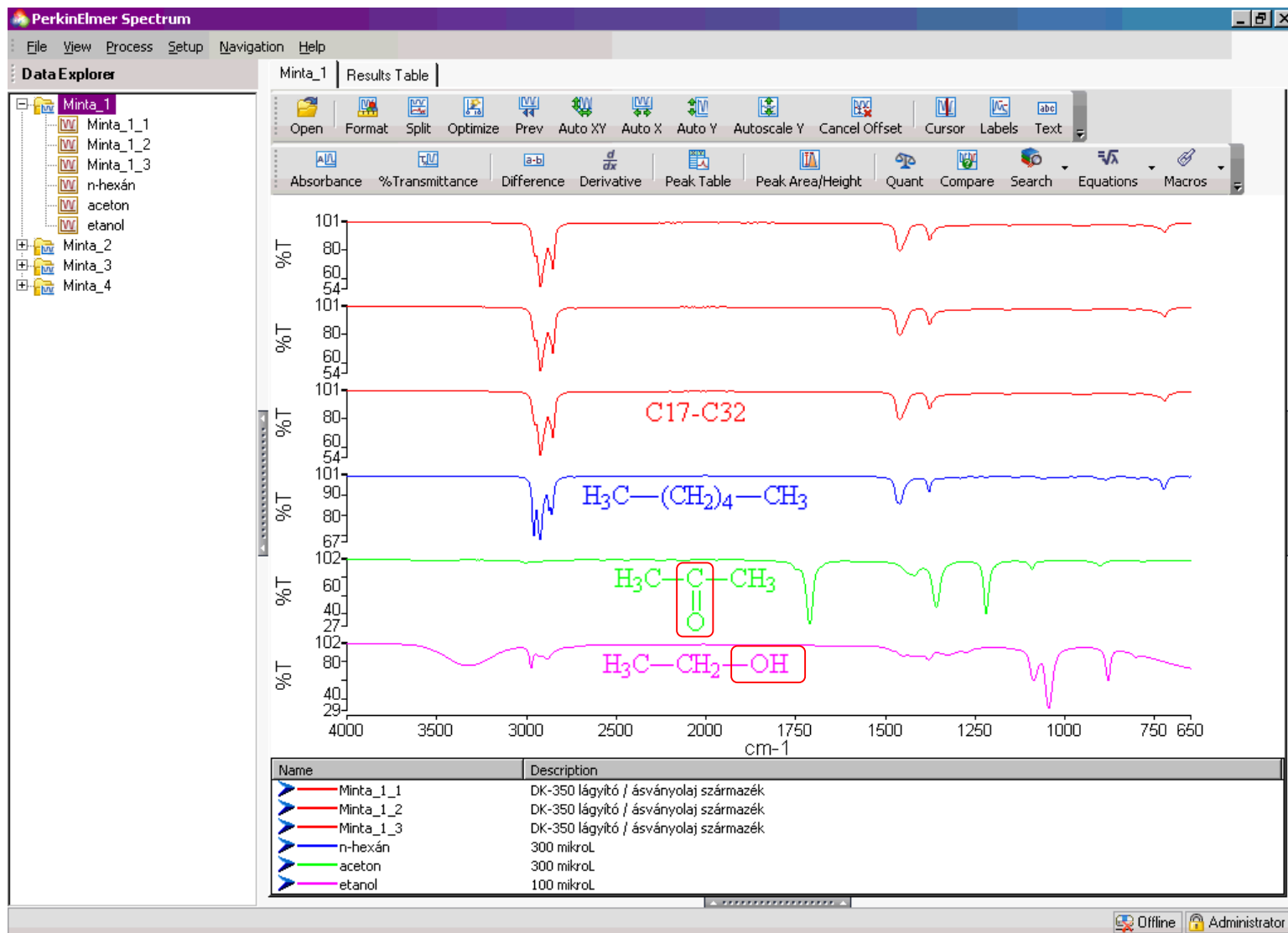
Jellemző NIR elnyelési sávok



Egy gyors példa a (M)IR-re

NIR : IR
1 : 100

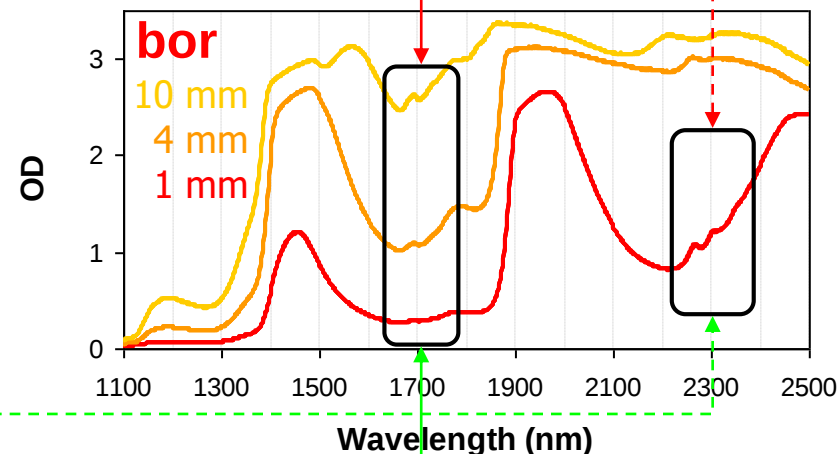
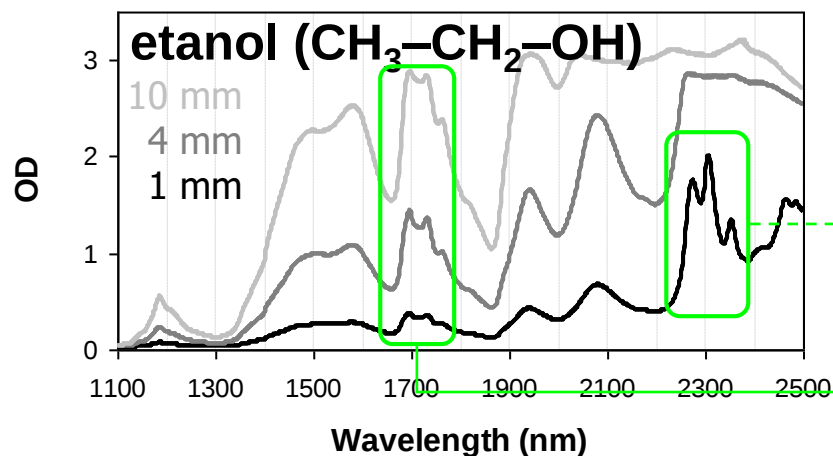
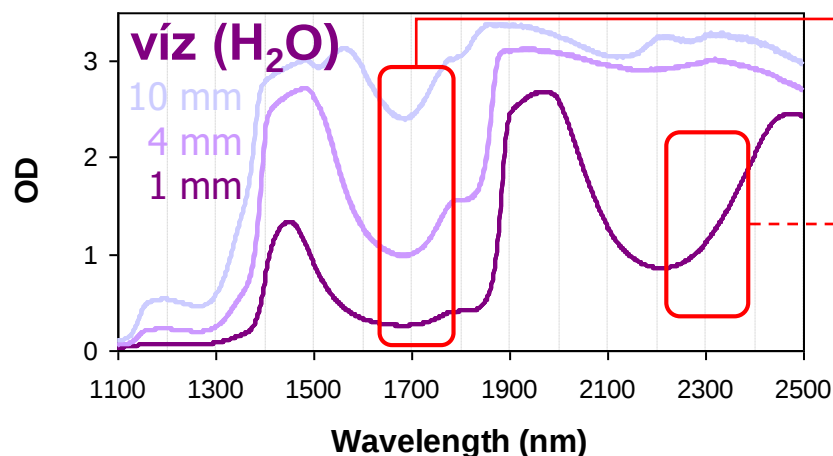
De ATR előtt
gond a vizes
(pl. biológiai)
rendszerek-
kel...



És egy másik gyors példa NIR-re

OBI,
Villány,
Mór,
Pannon-
halma...

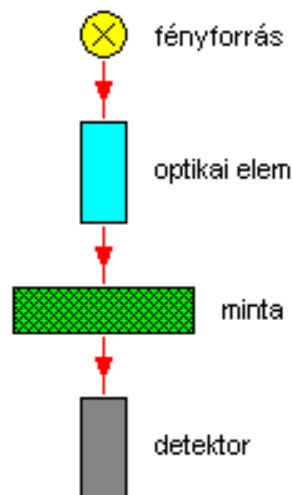
Sok változó,
kicsi
különbségek
▼
kemometria.



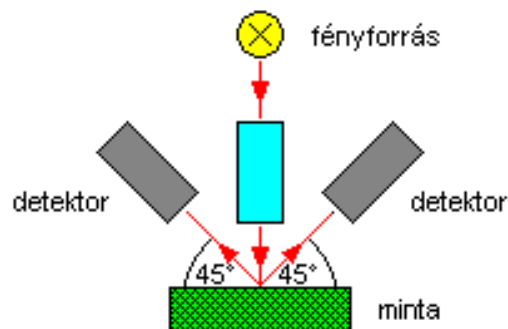
Hogyan mérjük? – elmélet...



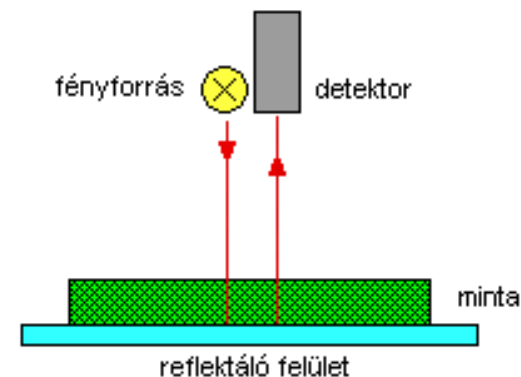
transzmisszió (T)



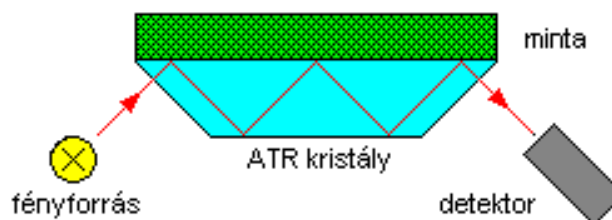
(diffúz) reflexió (R)



transzflexió (TR)



gyengített teljes reflexió
(attenuated total reflectance, ATR)

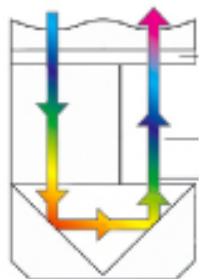


Hogyan mérjük? – ... és gyakorlat

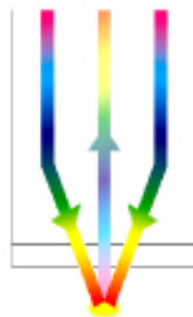
Száloptika:
az in-/on-line
eszköze.



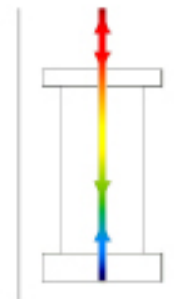
transzmisszió (T)



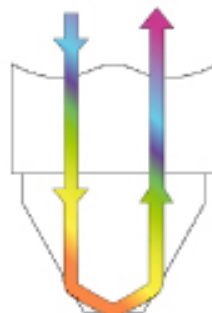
(diffúz) reflexió (R)



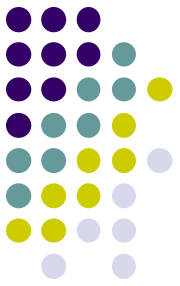
transzflexió (TR)



gyengített teljes reflexió
(attenuated total reflectance, ATR)



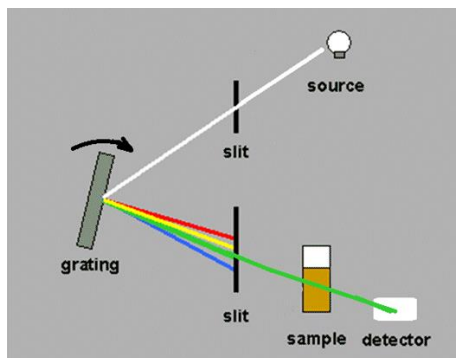
Alapanyagok ellenőrzése



- Mintavétel → elemzés → visszacsatolás
 - a csomagolást meg kell bontani a mintavételezéshez
- Hátrányok:
 - nő az alapanyag szennyeződésének kockázata
 - olykor csak speciális laboratórban engedélyezett
 - időigényes
 - reklamációk kezelését befolyásolja

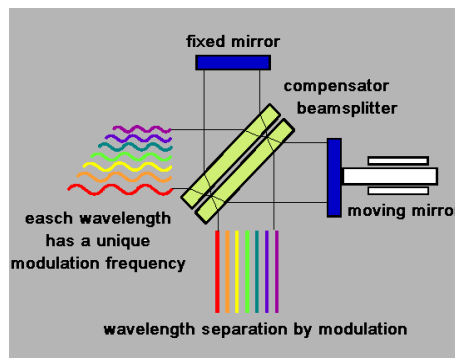


Készülék működési elve



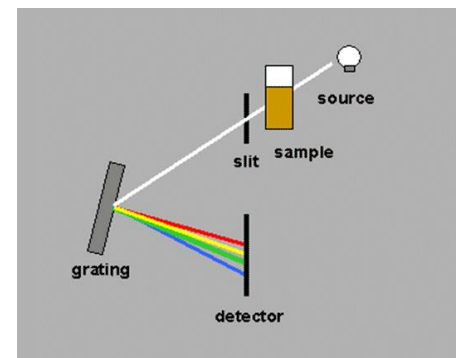
diszperziós (DS)

- + a legjobb jel-zaj arány
- + széles hullámhossz-tartomány (VIS + NIR)
- + prediszperzív
→ felmelegedés csekély
- belső standardok letapogatása
→ hosszabb mérés
- kis felbontás



Fourier- transzformációs (FT)

- + a legjobb hullámhossz pontosság
- + nagy felbontás
- rázkódásra a legérzékenyebb
- kis hullámhosszaknál rosszabb jel-zaj arány
- posztdiszperzív
→ felmelegedés

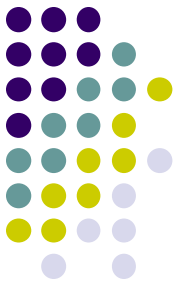


diódasoros (DA)

- + rázkódásra érzéketlen
- + rövid idejű spektrumfelvétel
- szűkebb mérési tartomány
- posztdiszperzív
→ felmelegedés

DS:
Si + PbS /
FT:
InGaAs
DA:
256 InGaAs

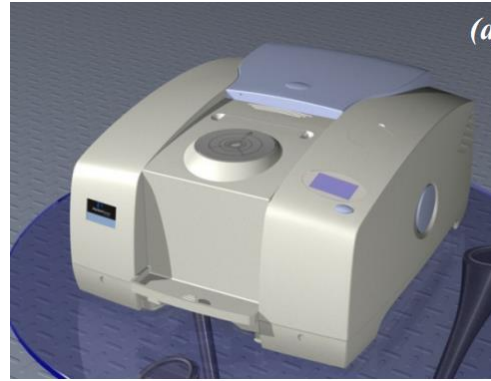
Alkalmazott készülékek



Foss
NIRSystems 6500

DS

400–1098 nm
1100–2500 nm



Perkin-Elmer
Spectrum 400

FT

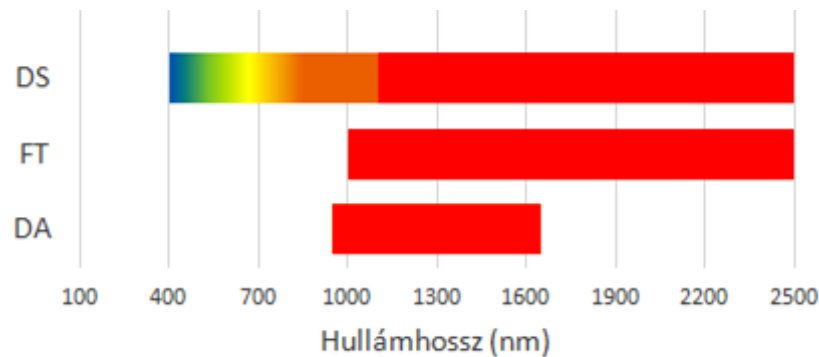
10000–4000 cm^{-1}
(1000–2500 nm)



Perten
DA 7250

DA

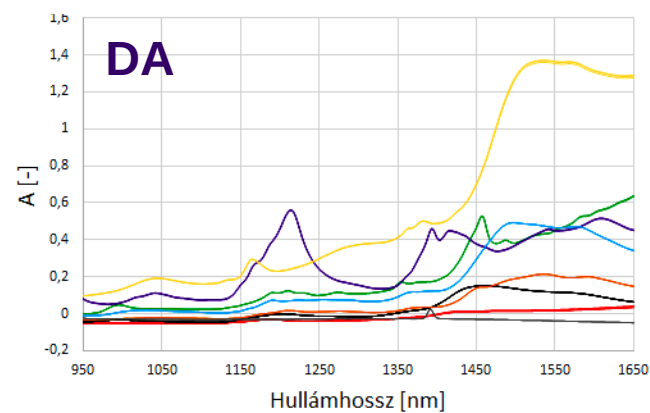
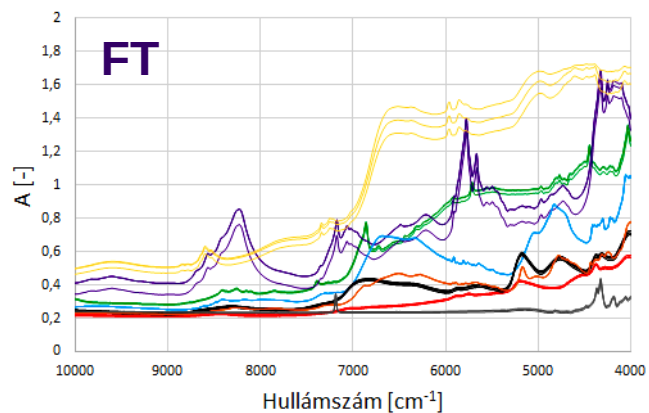
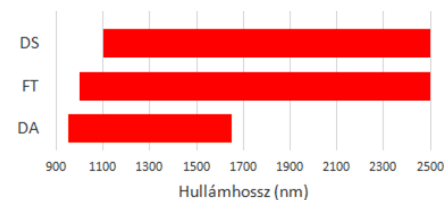
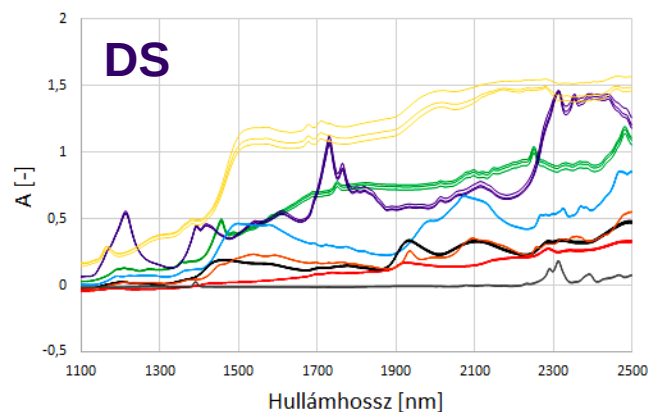
950–1650 nm



NIR spektrumok – alapanyagok PE fólia nélkül



ANYAGOK:
aszcorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum

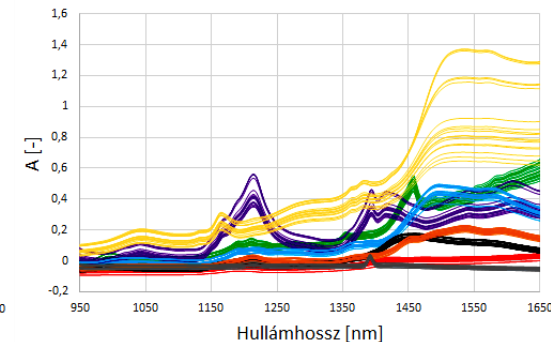
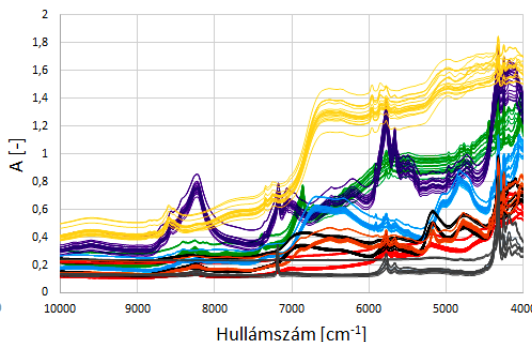
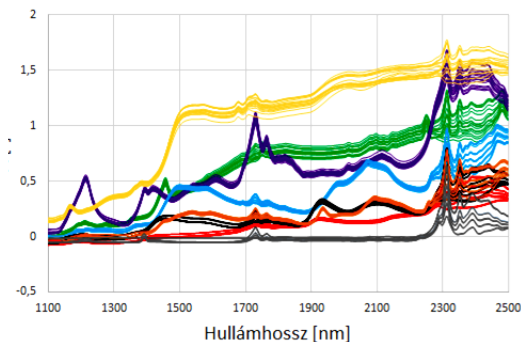


NIR spektrumok – alapanyagok PE fóliákon keresztül



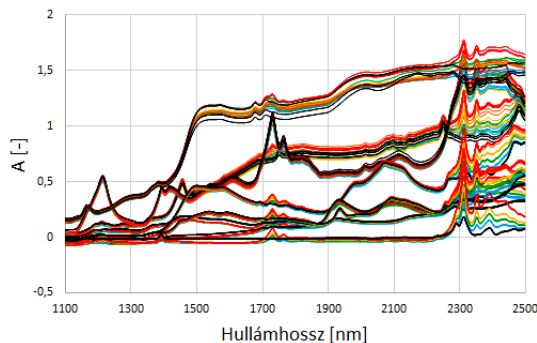
ANYAGOK:

aszkorbinsav
 carbopol
 cet.-szt.-
 alkohol
 citromsav
 glükóz
 keményítő
 laktóz
 Talkum

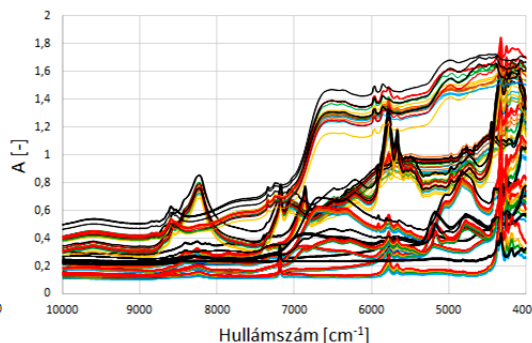


FÓLIÁK:

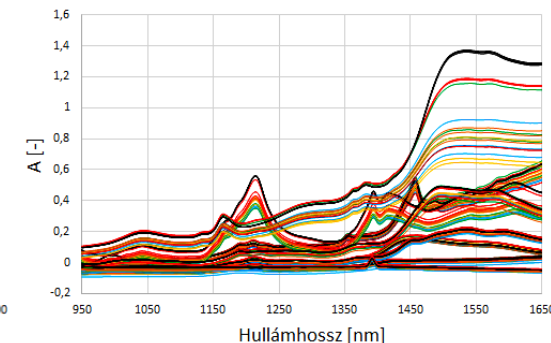
nincs
 19 μm
 30 μm
 35 μm
 60 μm
 70 μm



DS



FT



DA

NIR spektrumok – laktóz PE fóliákon keresztül



- **DS** : 1100–2500 nm → 1100–2270 nm
- **FT** : 10000–4000 cm^{-1} → 10000–4400 cm^{-1}
- **DA** : 950–1650 nm

FÓLIÁK:

nincs

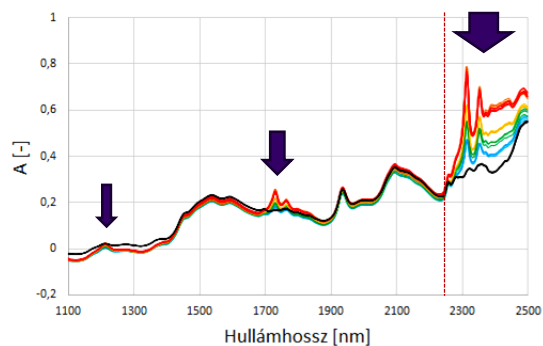
19 μm

30 μm

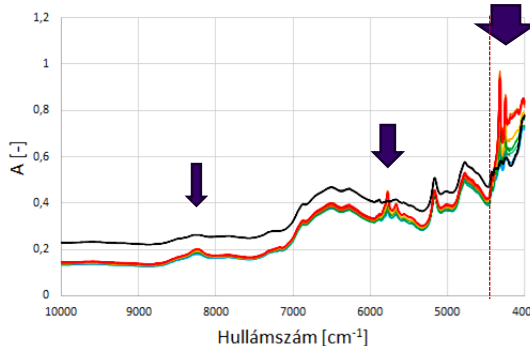
35 μm

60 μm

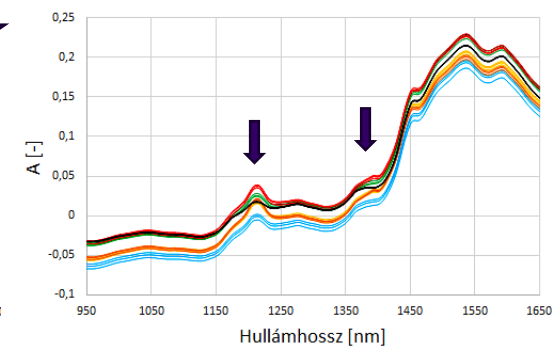
70 μm



DS



FT



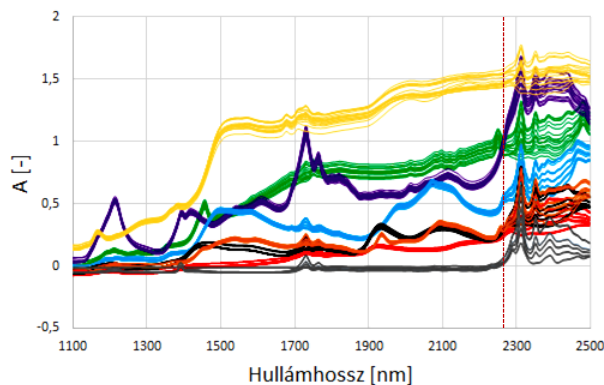
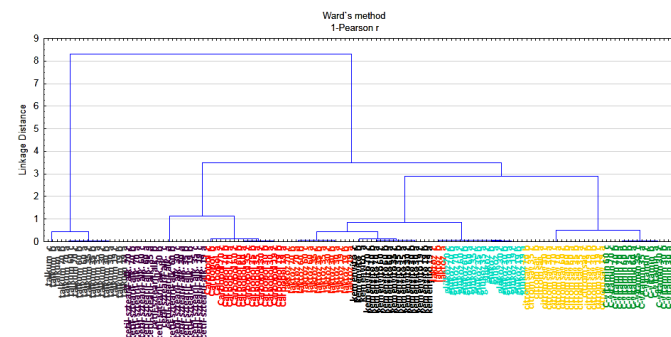
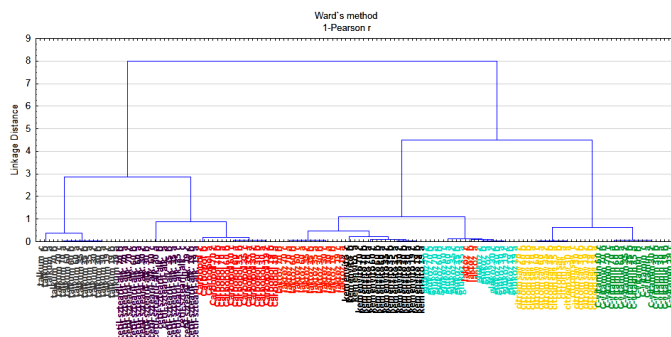
DA

CA – DS és FT alapspektrumok: teljes mérési tartomány

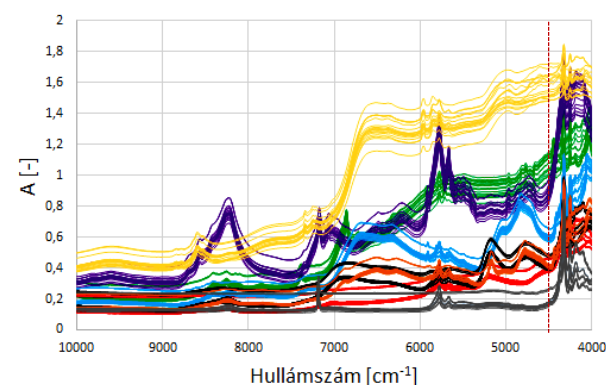


ANYAGOK:

aszorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum

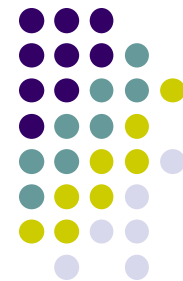


DS



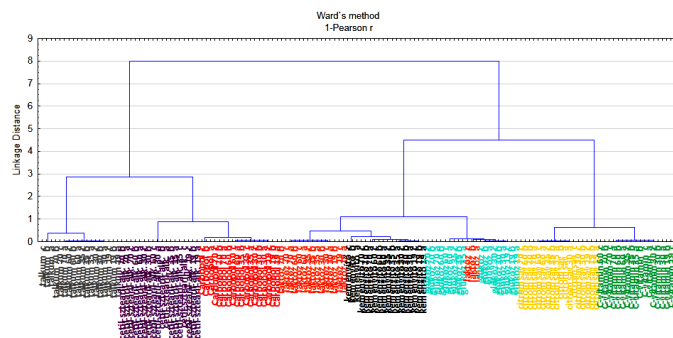
FT

CA – DS és FT alapspektrumok „kombinációs” PE régió nélkül

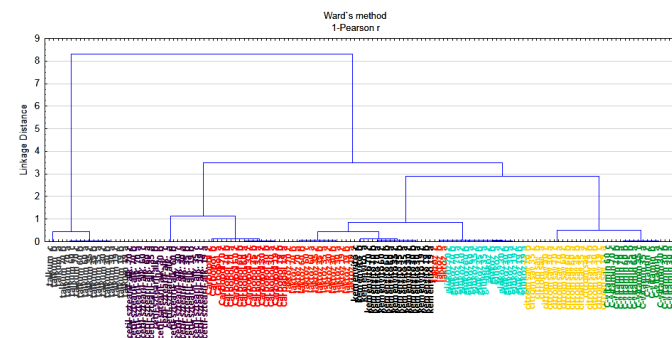


ANYAGOK:

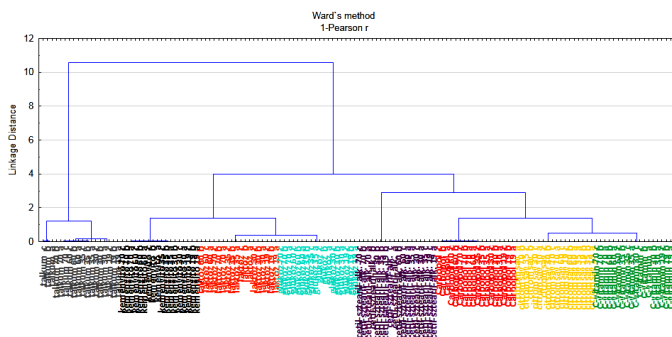
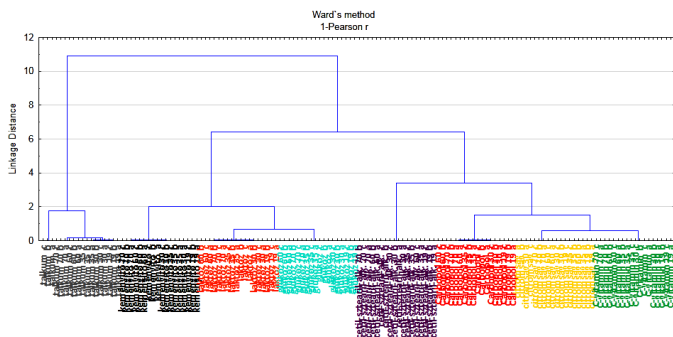
aszorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum



DS



FT

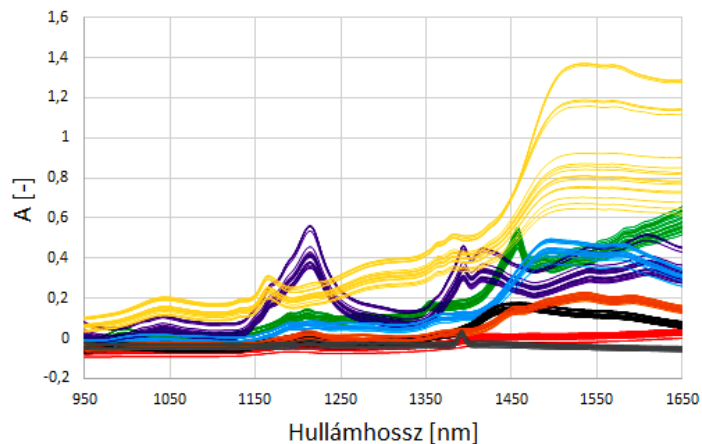
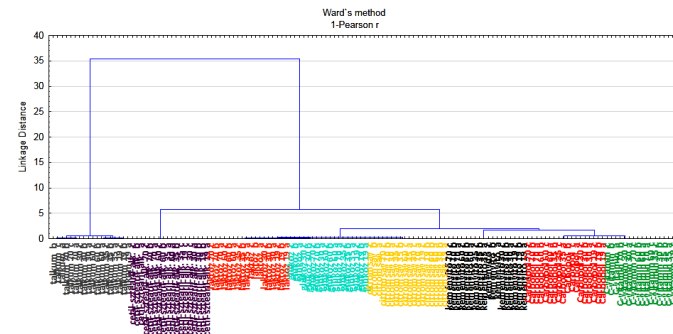
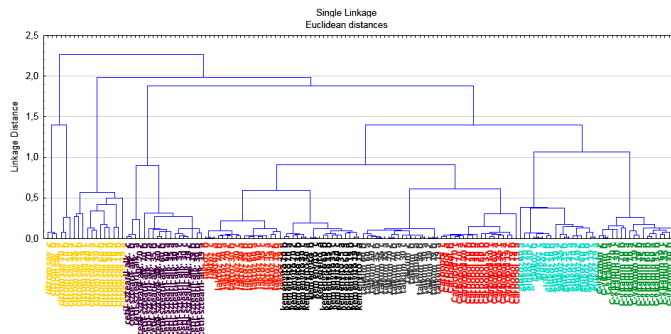


CA – DA alapspektrumok



ANYAGOK:

aszorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum

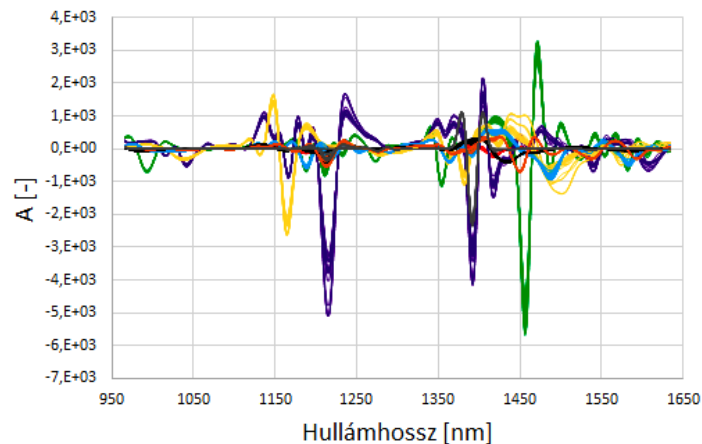
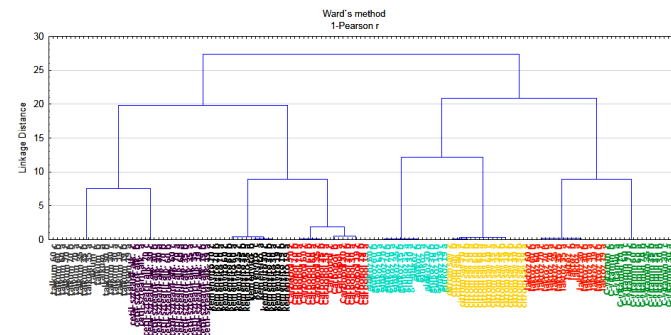
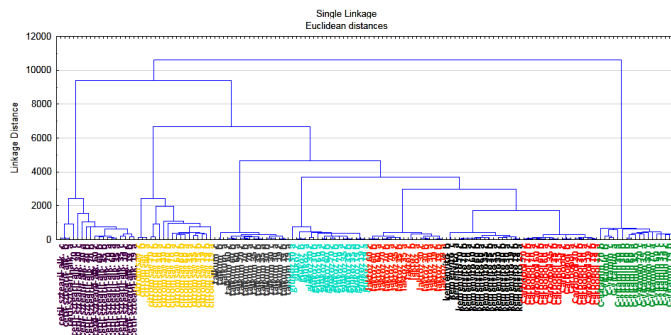


CA – DA 2. derivált spektrumok

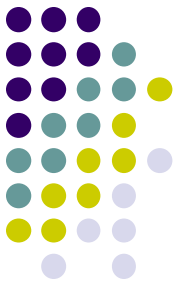


ANYAGOK:

aszorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum

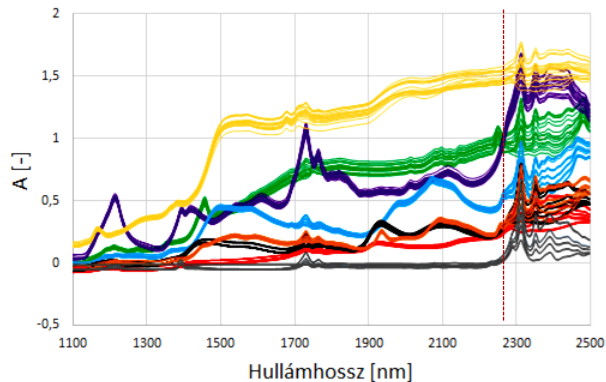
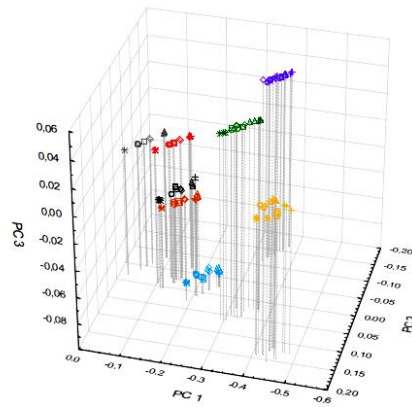


PCA – DS és FT alapspektrumok

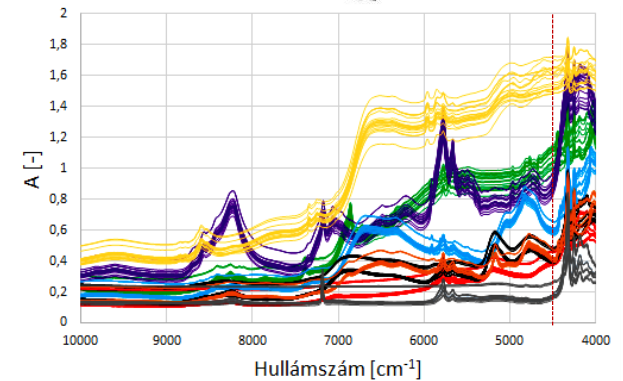
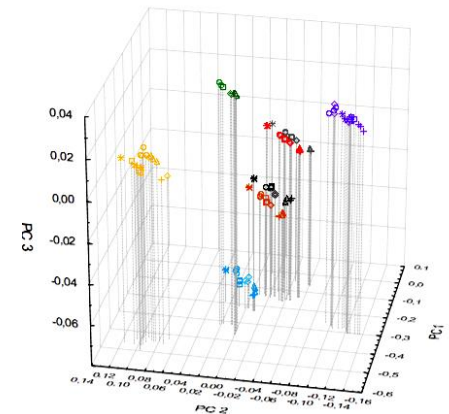


ANYAGOK:

aszcorbinsav
carbopol
cetil-sztearil-alkohol
citromsav
glükóz
keményítő
laktóz
talkum



DS



FT

(Rész)összefoglalás és kitekintés



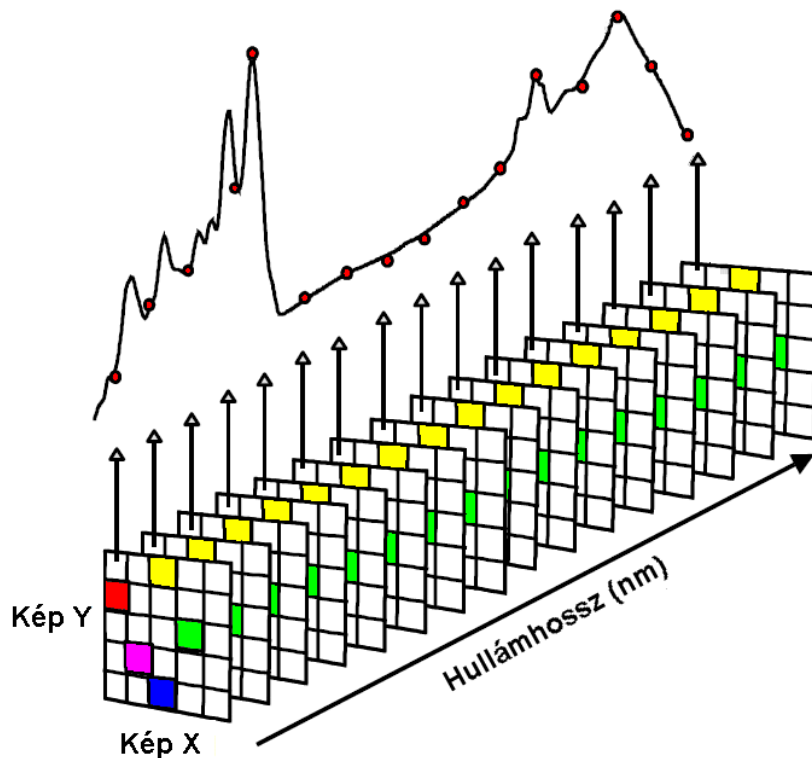
- Alapanyagok polietilén (PE) fólián keresztüli megkülönböztetése – OK
- Spektrométerek összehasonlítása – OK
- Spektrumkönyvtár bővítése
- Vastagabb PE, ill. más anyagú fóliák kipróbálása
- Többféle sokváltozós adatelemzési módszer alkalmazása
- Ipari megoldások tesztelése



Spektrális hiperkocka vs. tudomány



- Spektrális hiperkocka



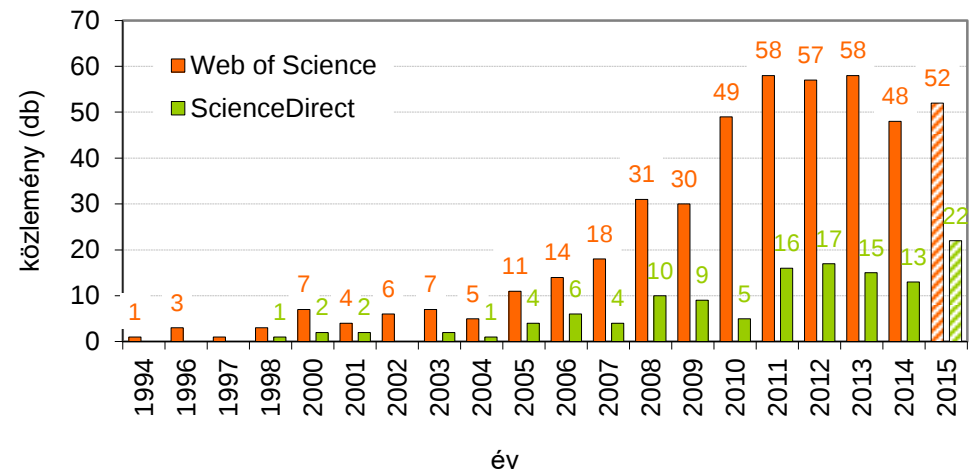
- „near-infrared AND imaging AND pharma” kulcsszóra történő keresés

• Web of Science

• ScienceDirect



- Progresszív fejlődés



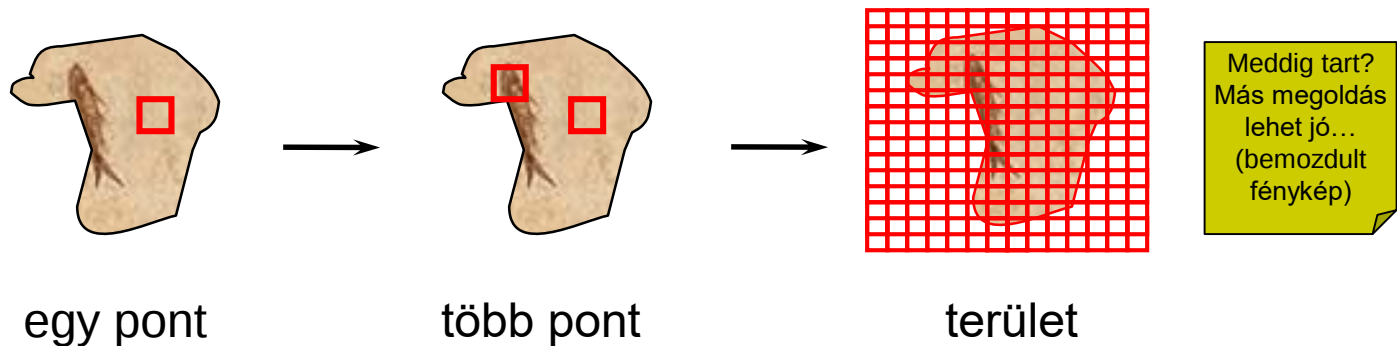
De mi volt
1994 előtt?

Gyilkos.

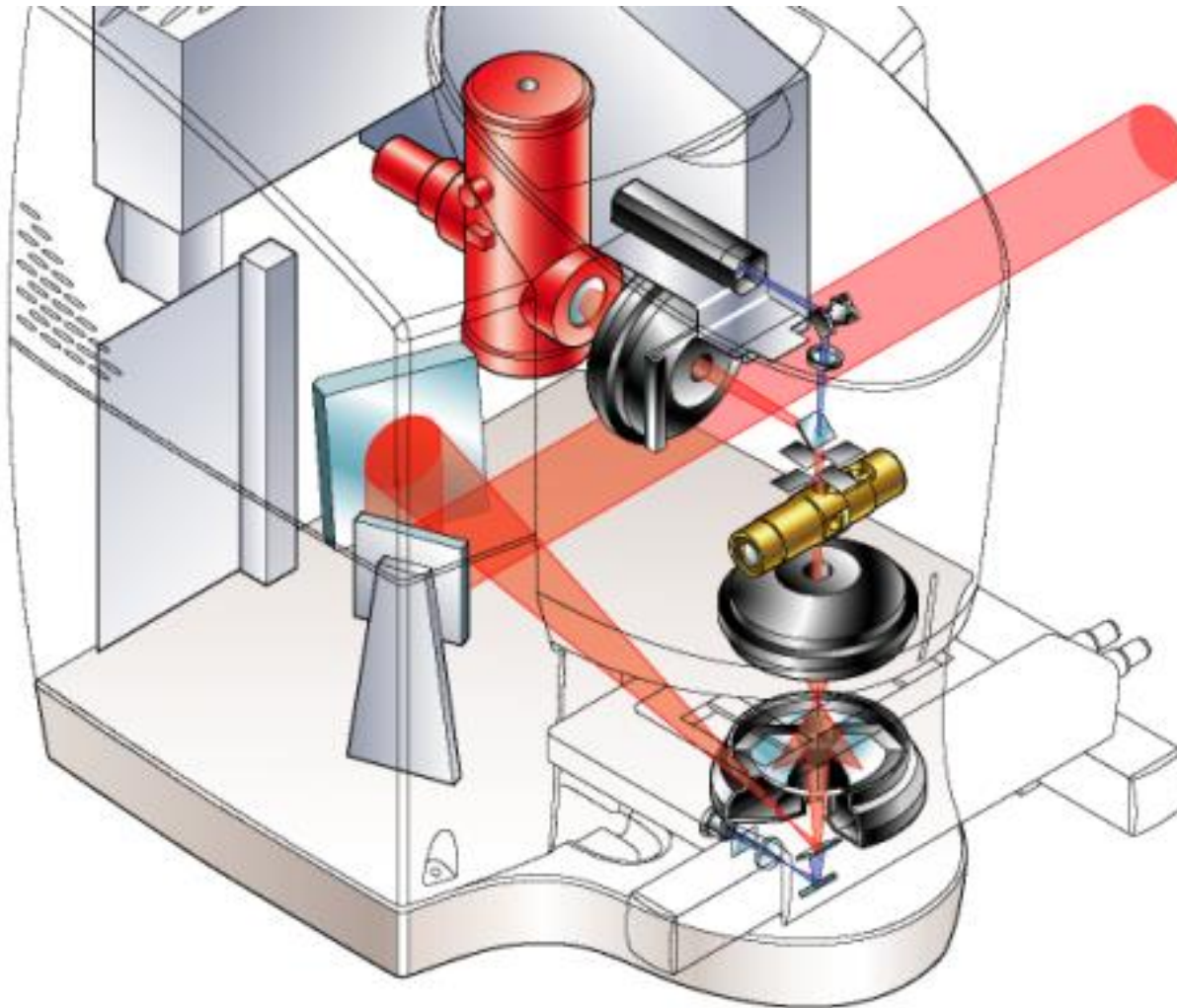
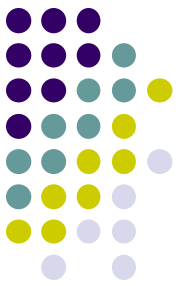
Mikro/makroszkópos képalkotás – fő pontokban



- Pár/tíz mikrométeres nagyságrendek(től) pár centiméterig
- Látható kép: vizsgálandó terület megkeresése, majd (N)IR mérés
- Nem, vagy csak „kis” mintaelőkészítést igényel: rutin...
- Különböző mérési módok: heterogén minták könnyebb vizsgálata



Mikro/makroszkópos képalkotás – T

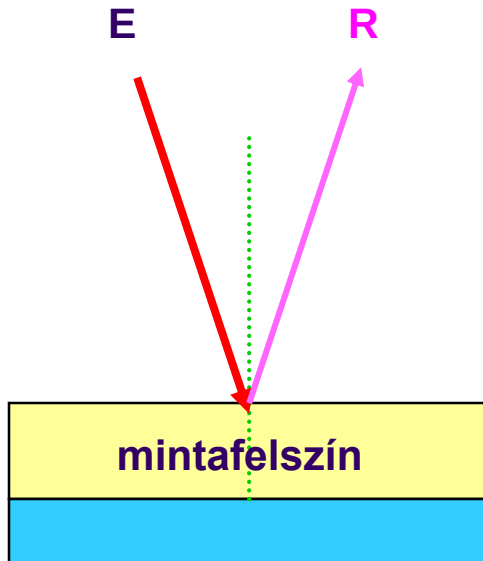


T
(transz-
misszió)

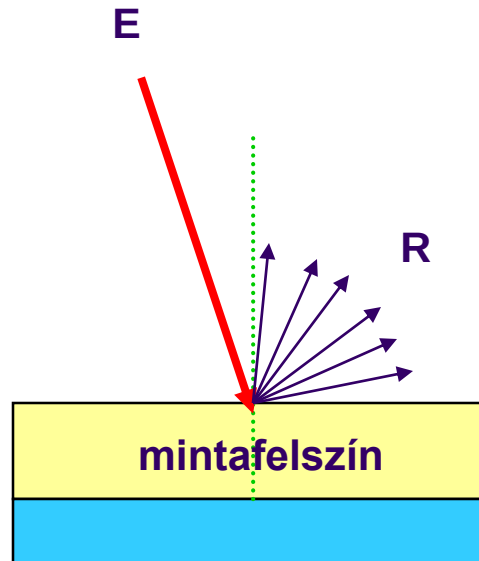
Mikro/makroszkópos képalkotás – R-ek



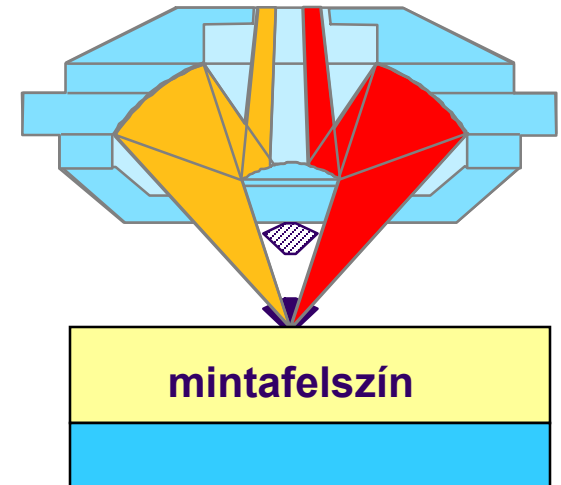
spekuláris
reflexió



diffúz
reflexió

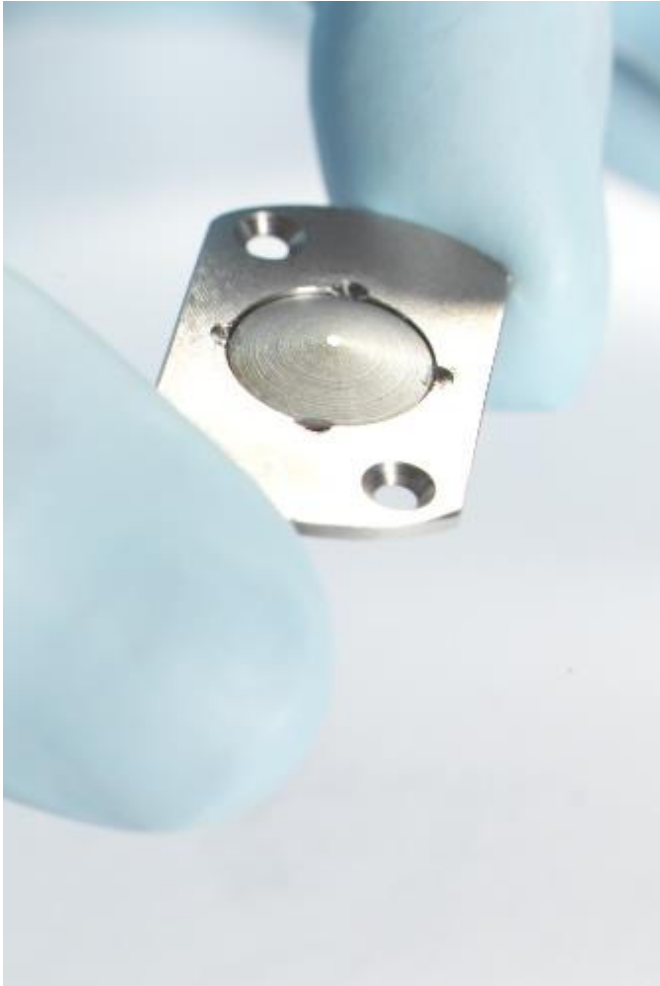
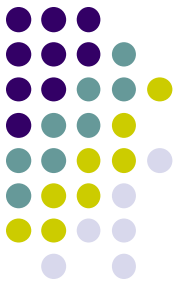


gyengített
teljes reflexió
(ATR)



R
(reflexió)

Mikro/makroszkópos képalkotás – Ge

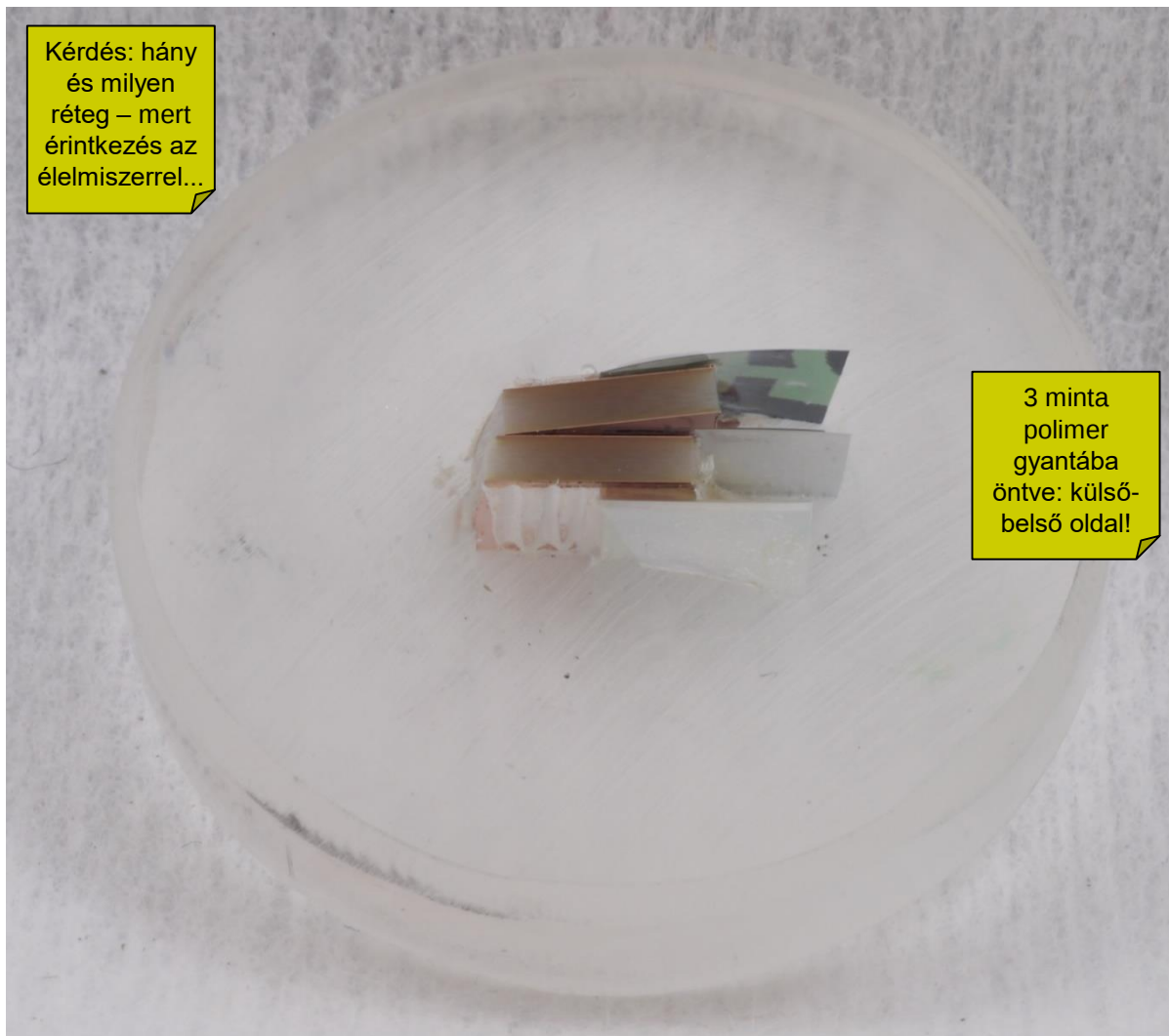


Csomagolóanyag – „as is”

Lehetne
biológiailag
lebomló
csomagoló
anyag is, de...

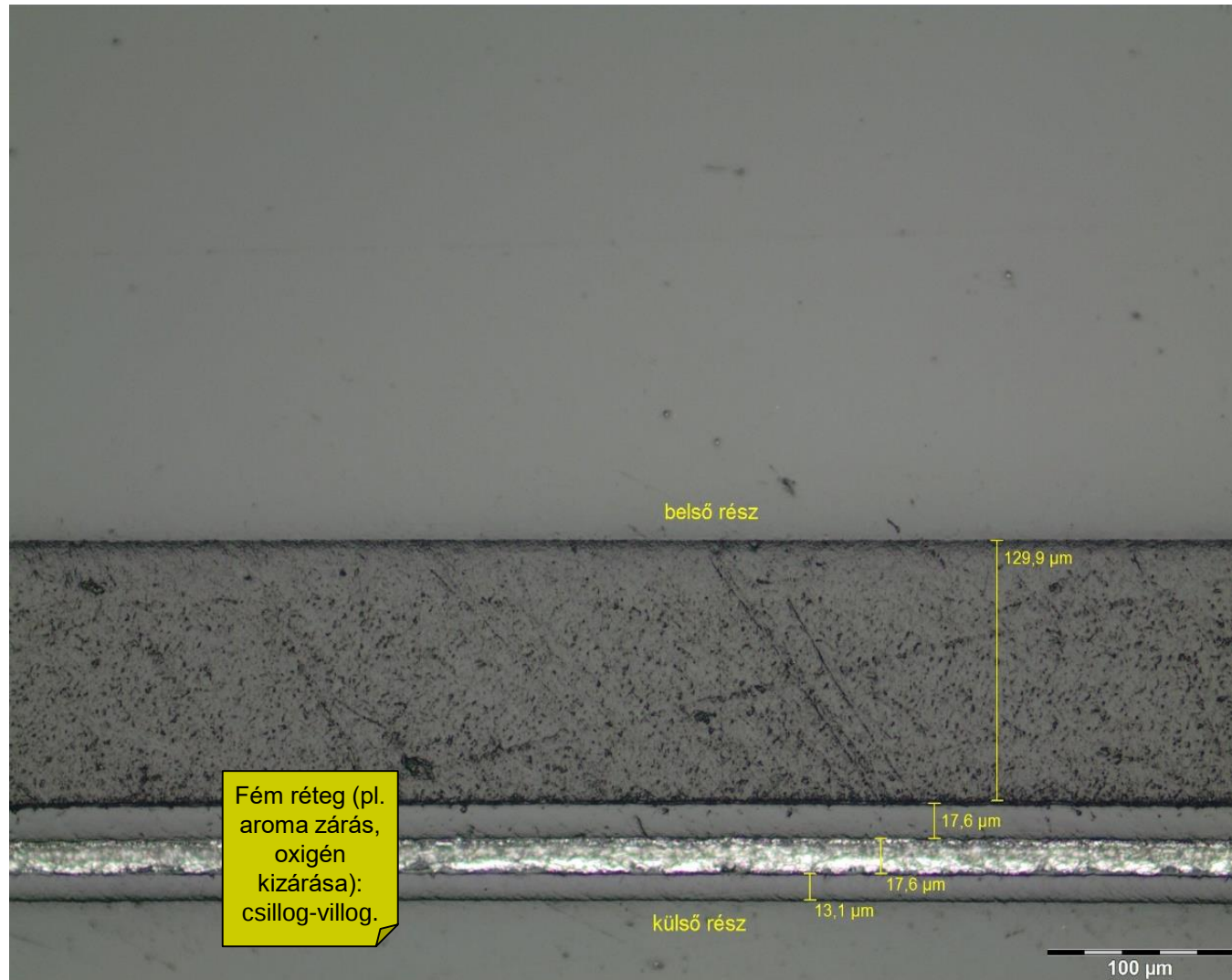
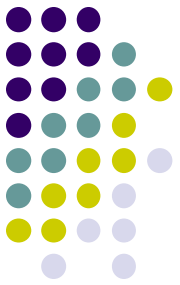


Kérdés: hány
és milyen
réteg – mert
érintkezés az
élelmiszerrel...

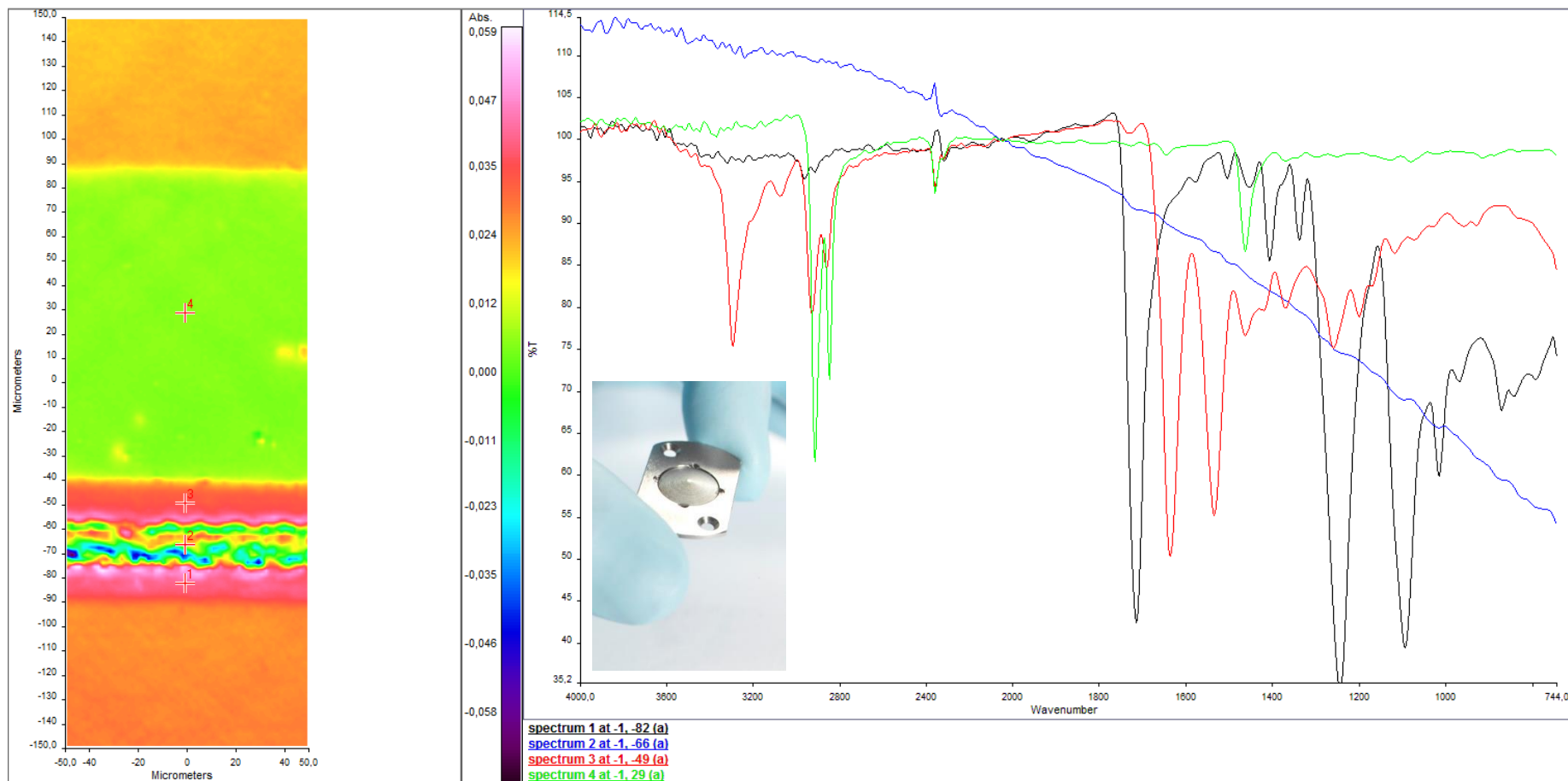


3 minta
polimer
gyantába
öntve: külső-
belső oldal!

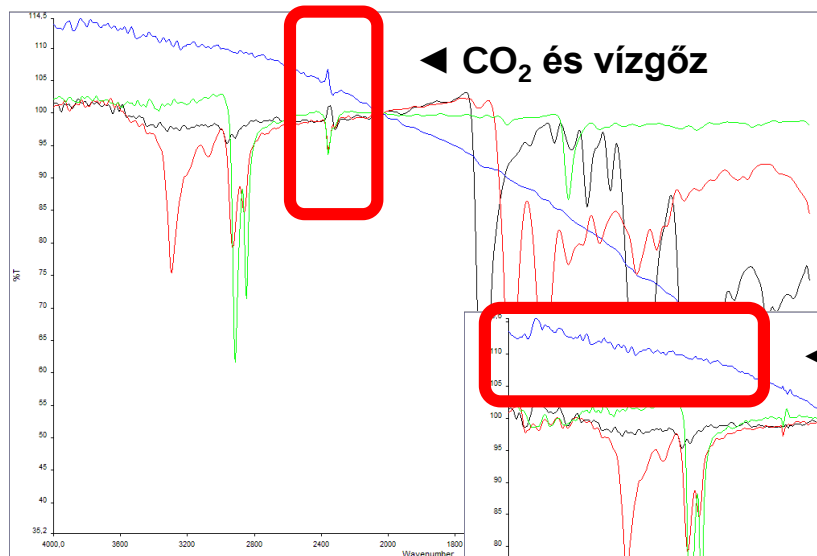
Csomagolóanyag – fénymikroszkóp



Csomagolóanyag – IR mikroszkóp



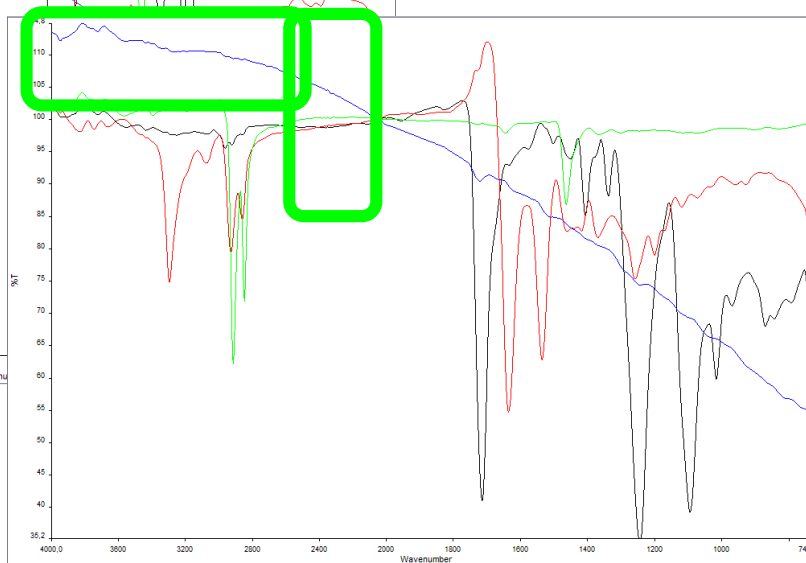
Csomagolóanyag – előkezelések



spectrum 1 at -1.82 (a)
spectrum 2 at -1.56 (a)
spectrum 3 at -1.49 (a)
spectrum 4 at -1.29 (a)



spectrum 1 at -1.82 (a - [atmospheric correction])
spectrum 2 at -1.56 (a - [atmospheric correction])
spectrum 3 at -1.49 (a - [atmospheric correction])
spectrum 4 at -1.29 (a - [atmospheric correction])

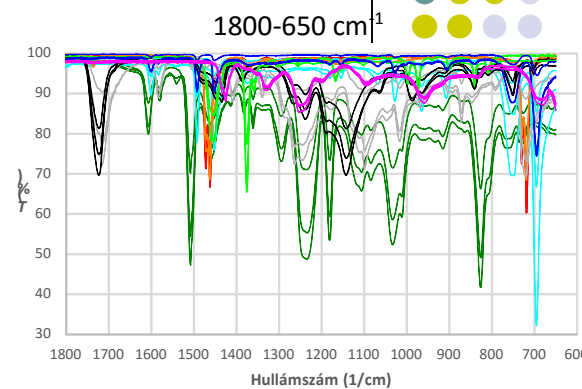
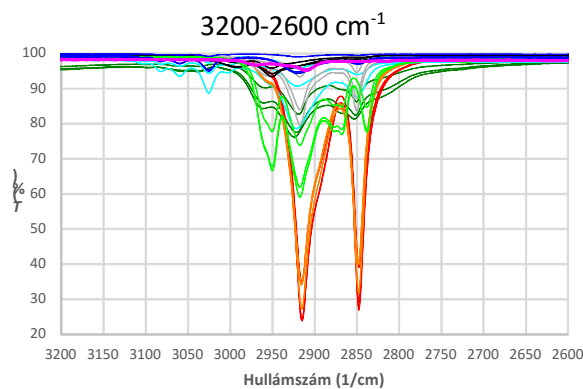
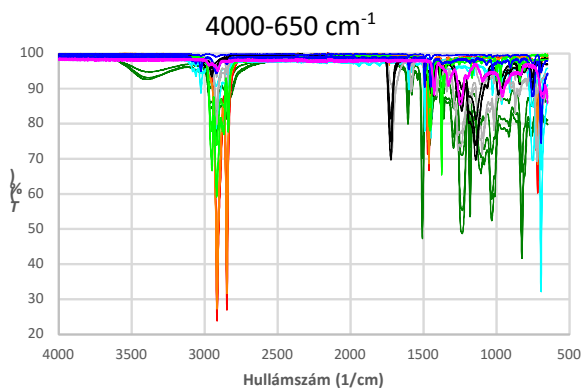


spectrum 1 at -1.82 (a - [atmospheric correction] [noise reduced])
spectrum 2 at -1.56 (a - [atmospheric correction] [noise reduced])
spectrum 3 at -1.49 (a - [atmospheric correction] [noise reduced])
spectrum 4 at -1.27 (a - [atmospheric correction] [noise reduced])

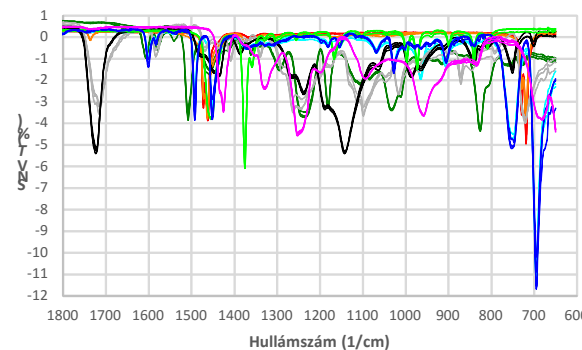
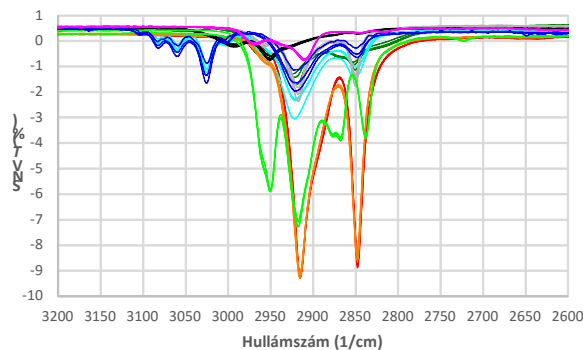
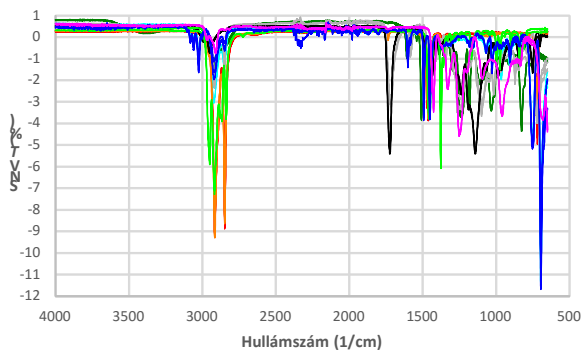
„Saját” spektrumkönyvtár felépítése



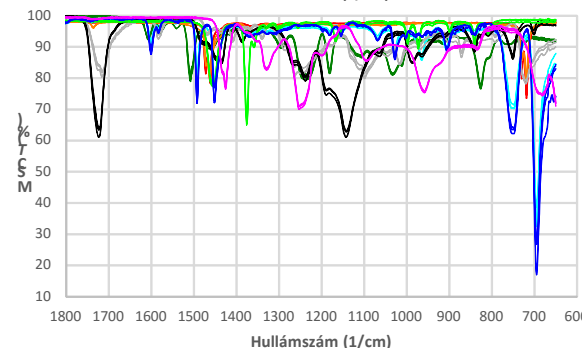
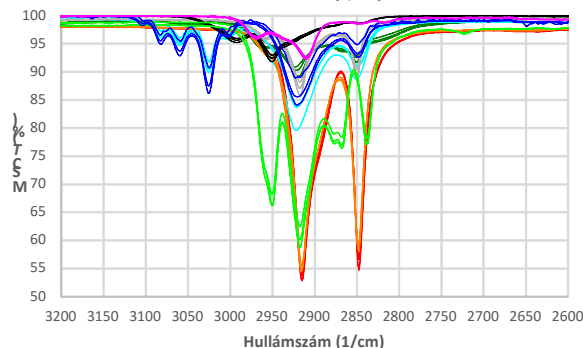
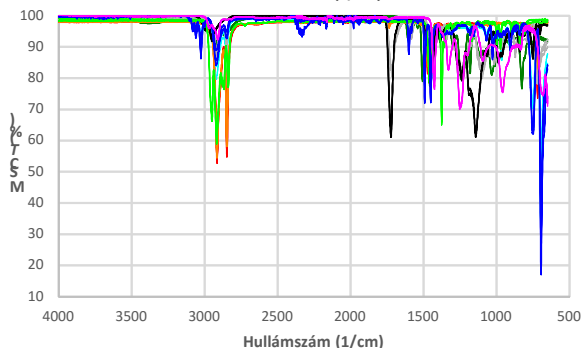
„as is”



SNV

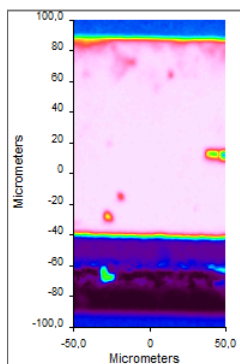


MSC

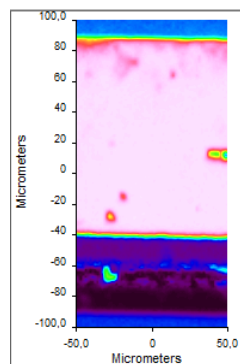


Polimerek kezeletlen (*fent*), SNV (*középen*) és MSC (*lent*) transzformált ATR FT-IR spektrumai
(HDPE, LDPE, PP, PVC, PS, HIPS, PET, PMMA, epoxigyanta)

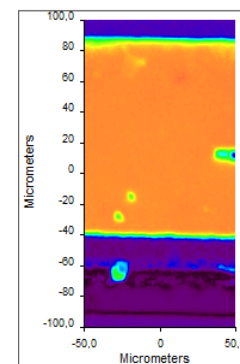
Korrelációs térképek



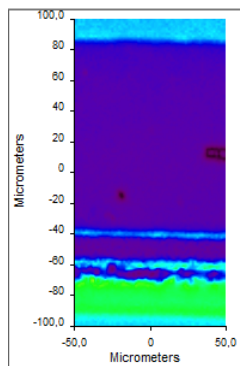
HDPE



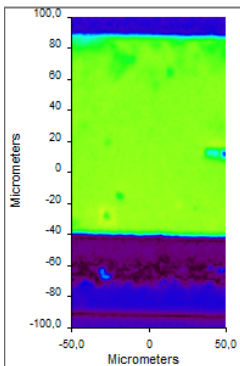
LDPE



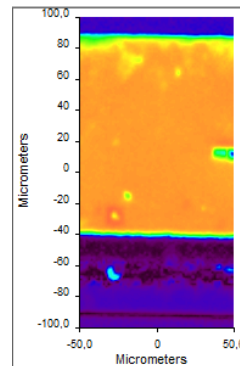
PP



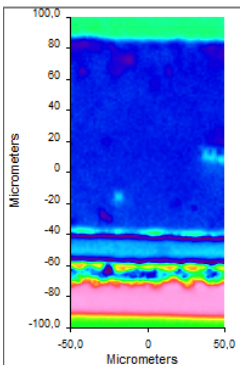
PVC



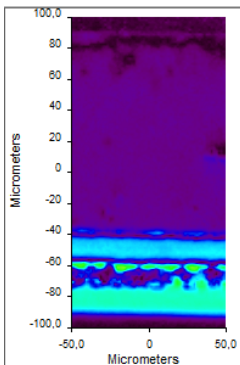
PS



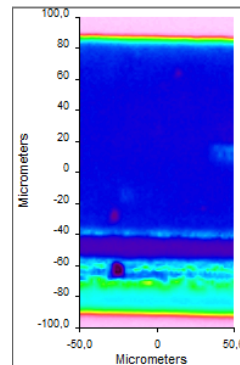
HIPS



PET

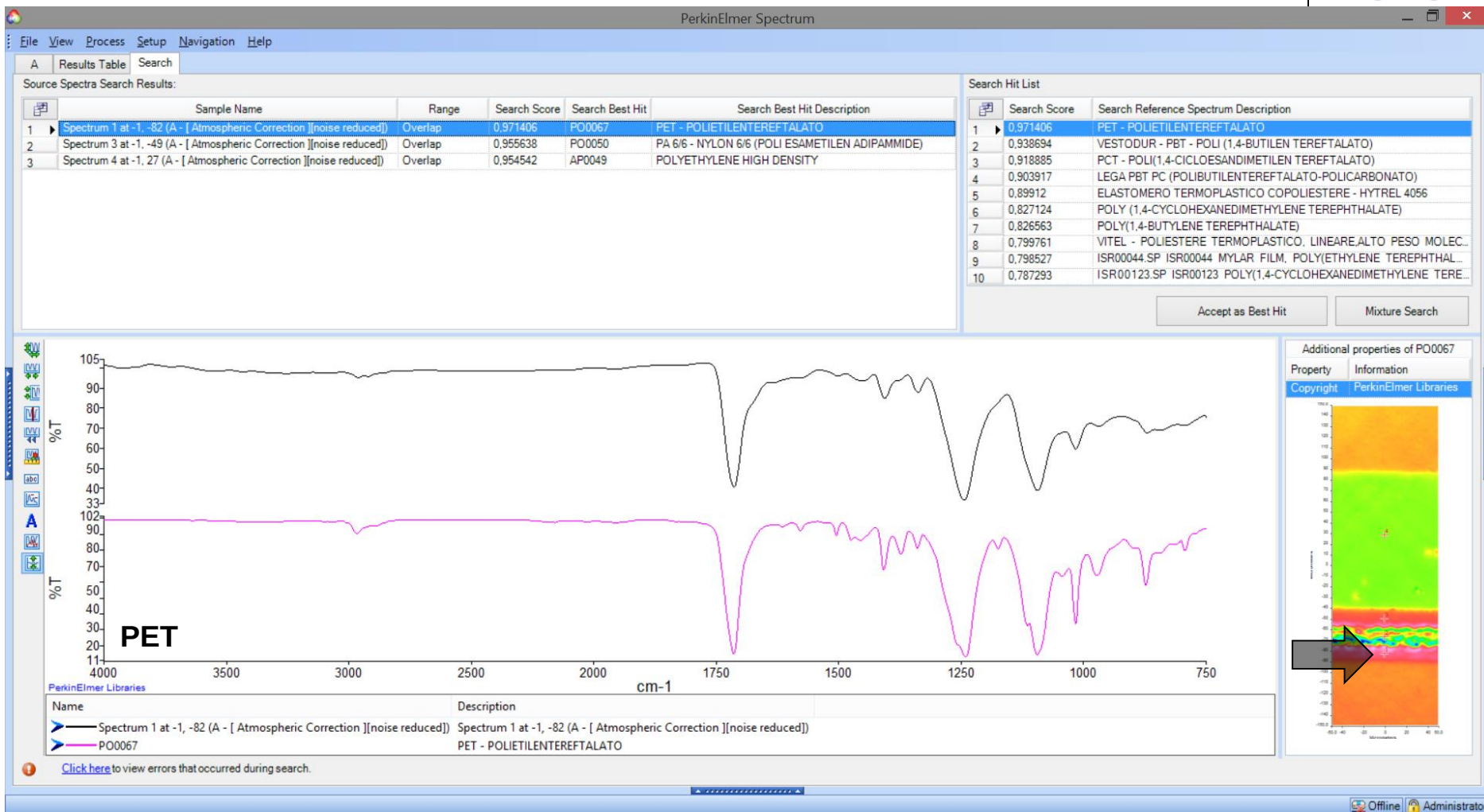


PMMA

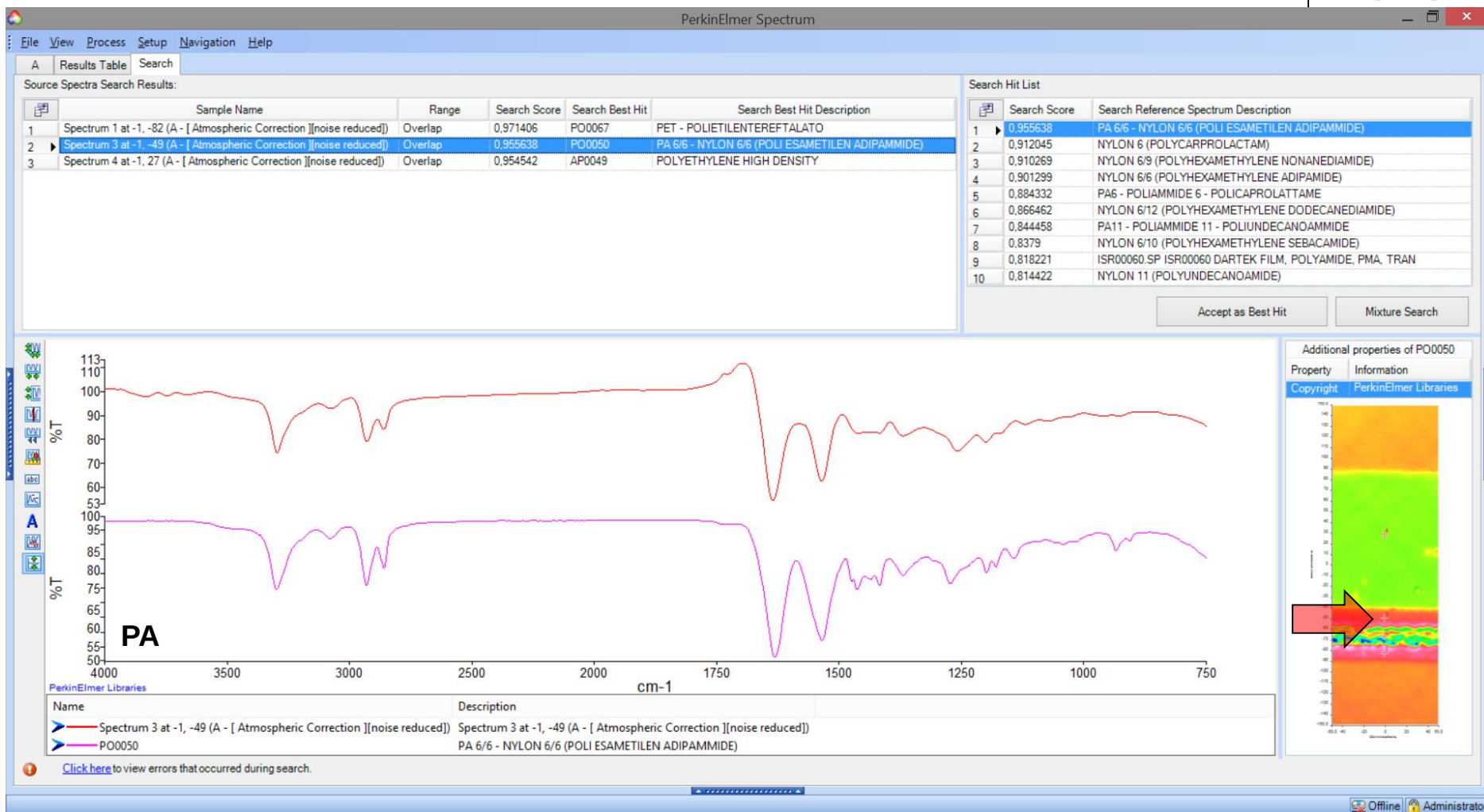


epoxigyanta

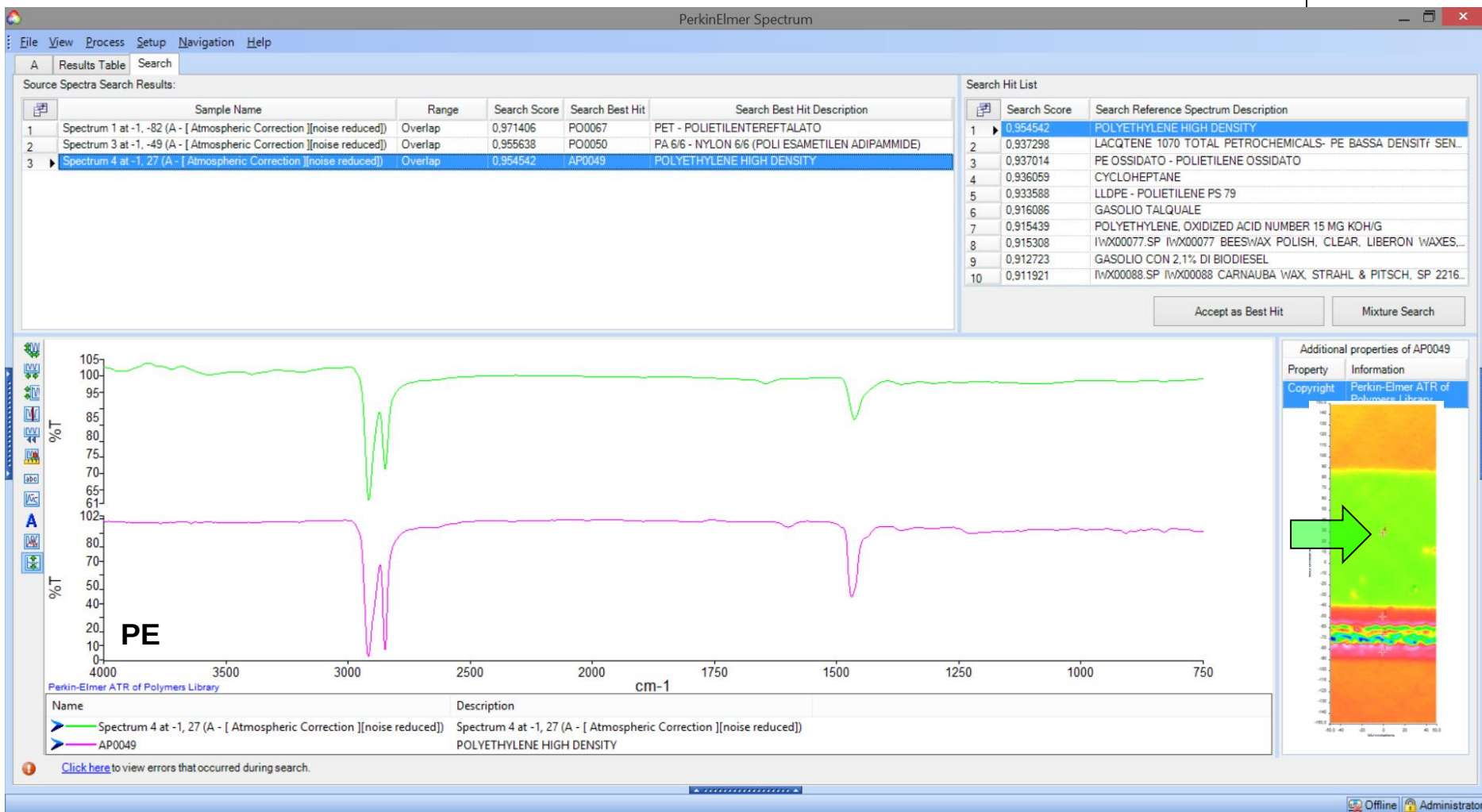
Csomagolóanyag – azonosítás I.



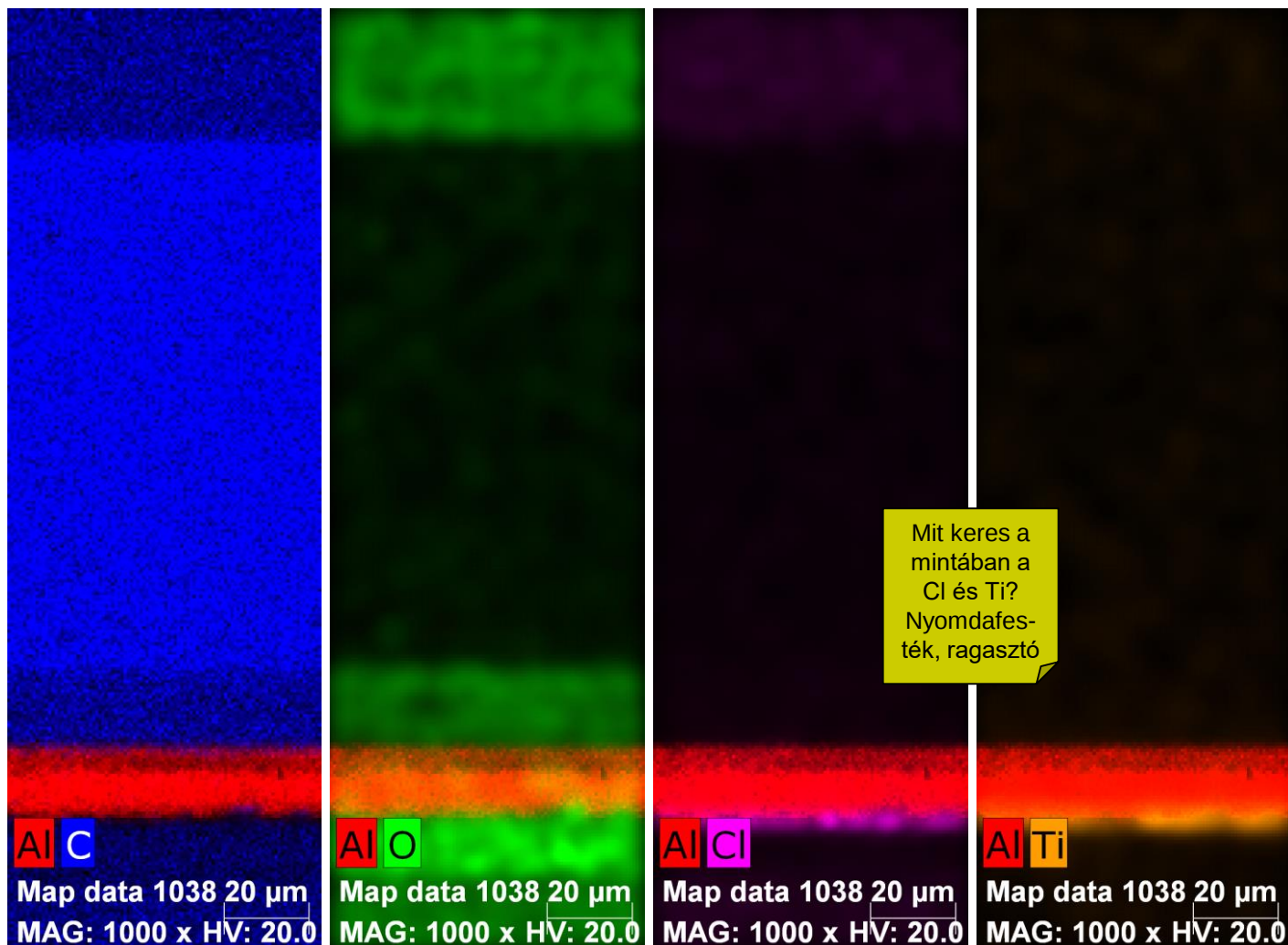
Csomagolóanyag – azonosítás II.



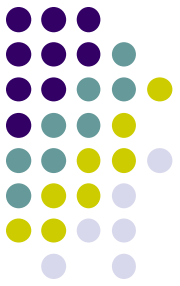
Csomagolóanyag – azonosítás III.



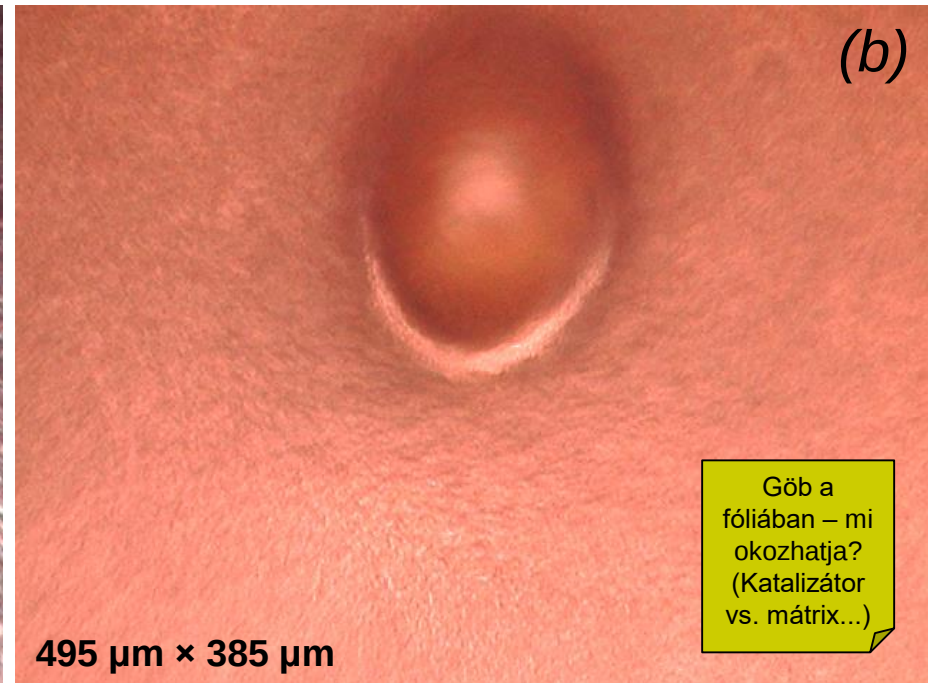
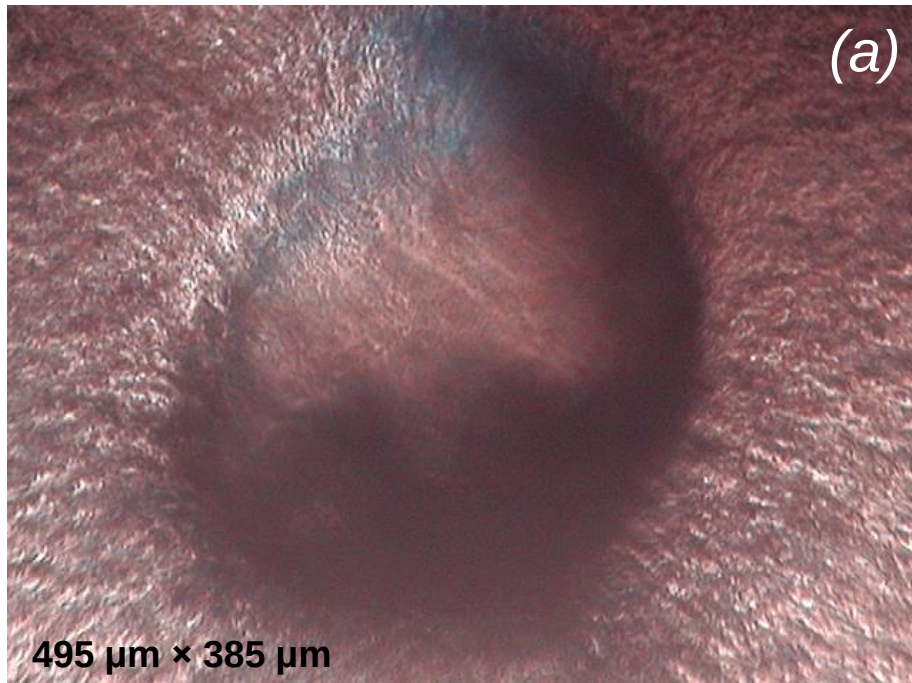
Csomagolóanyag – SEM



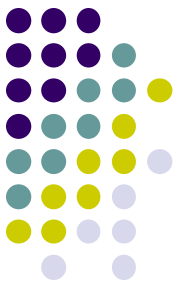
Technológiai probléma vs. imaging



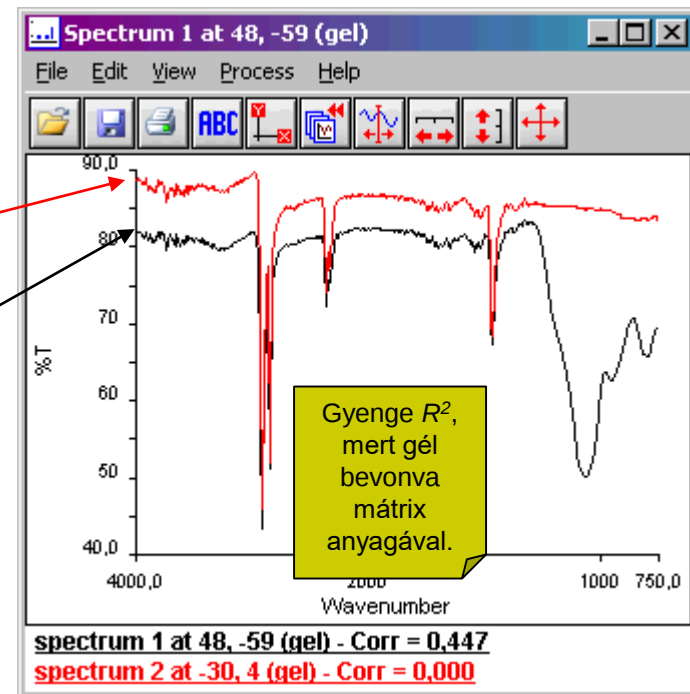
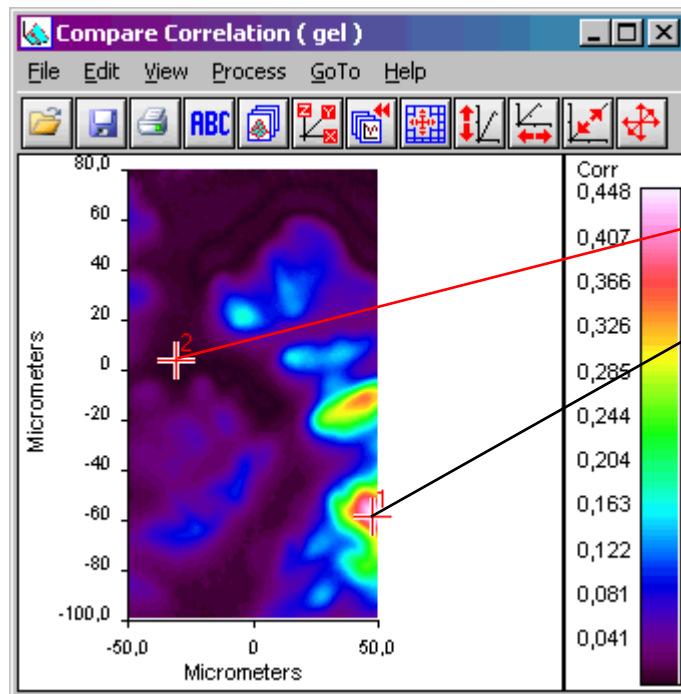
- transzmissziós kép (a) a transzmissziós, ill. reflexiós kép (b) a mikro ATR felvétel előtt



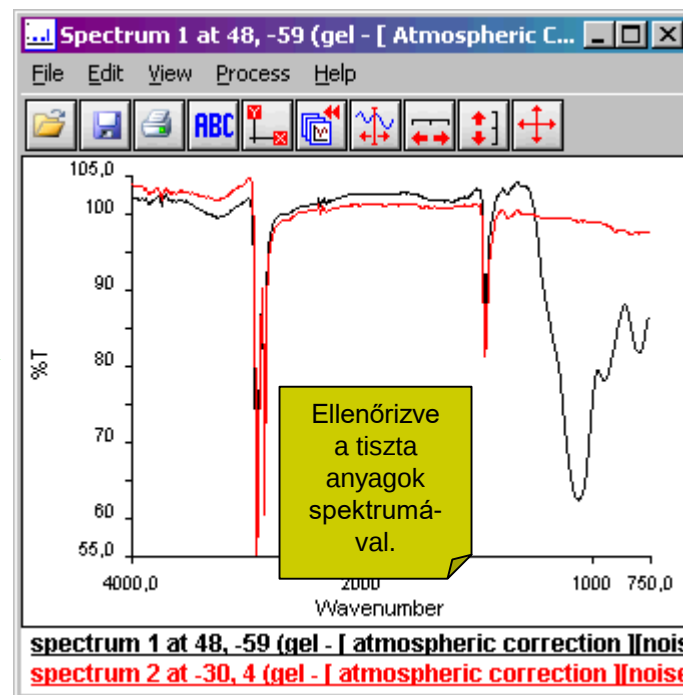
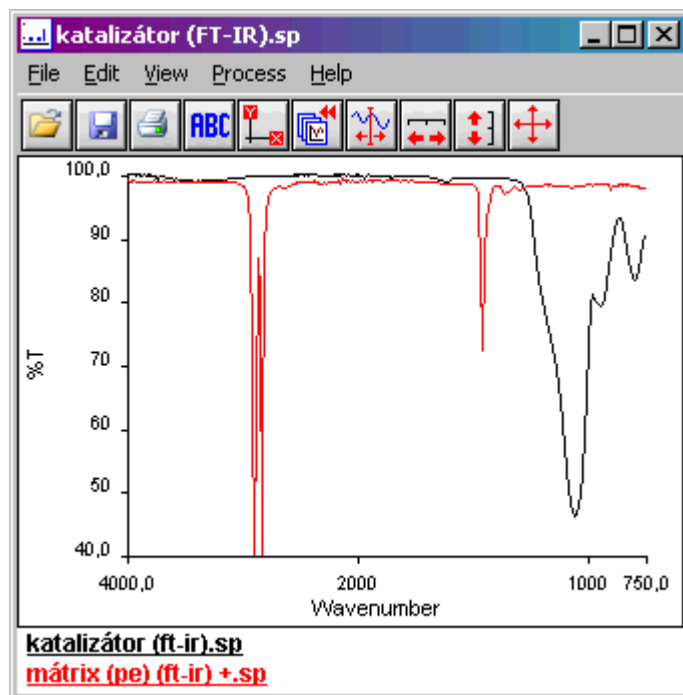
Technológiai probléma vs. imaging II.: korrelációs térkép: min. vs. max. R^2



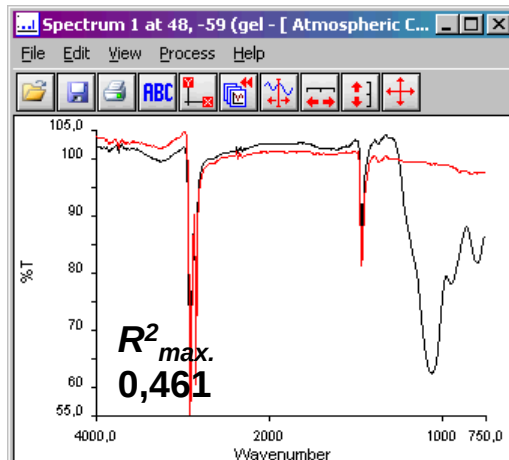
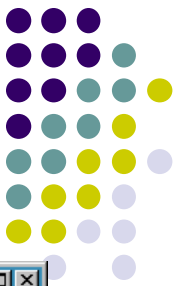
- R^2 (min.) = 0,000 : képen **2** (-30;4) ► **spektrum 2** —
 R^2 (max.) = 0,447 : képen **1** (48;-59) ► **spektrum 1** —



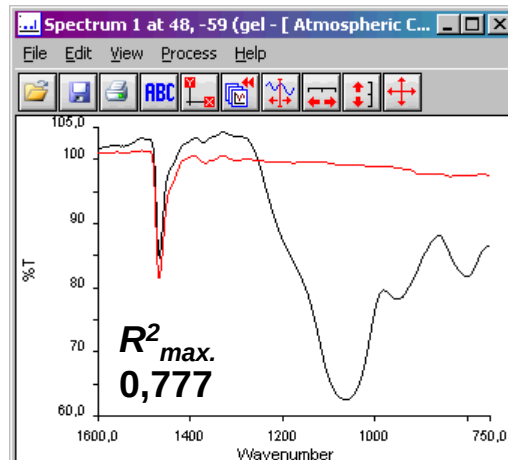
Technológiai probléma vs. imaging: Makro ATR (UATR) vs. mikro ATR (im.)



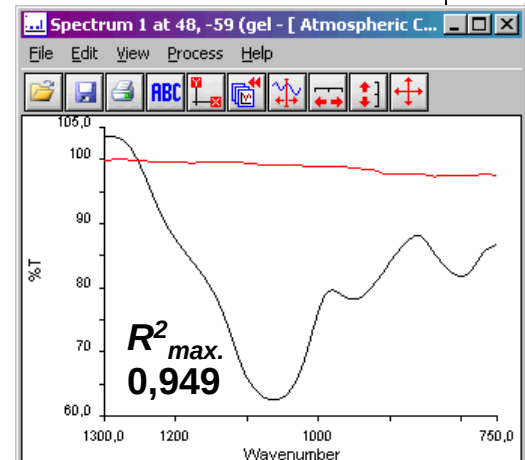
Technológiai probléma vs. imaging: változékony tartomány kiválasztása



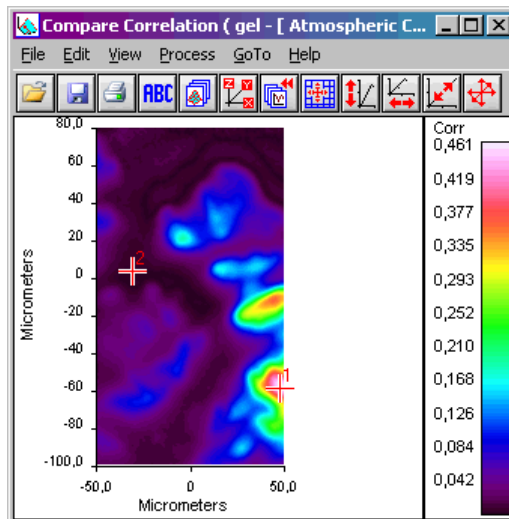
spectrum 1 at 48, -59 (gel - [atmospheric correction] [noise
spectrum 2 at -30, 4 (gel - [atmospheric correction] [noise



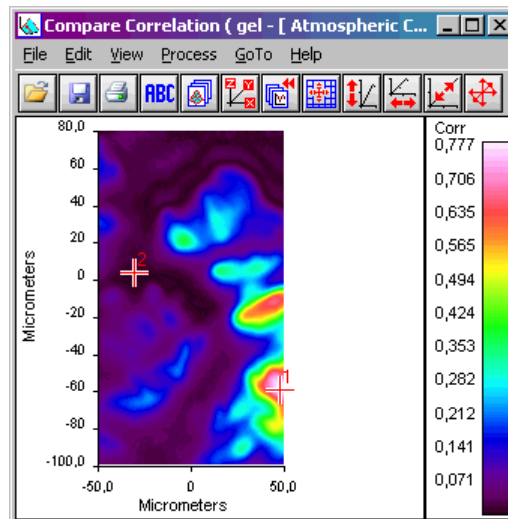
spectrum 1 at 48, -59 (gel - [atmospheric correction] [noise
spectrum 2 at -30, 4 (gel - [atmospheric correction] [noise



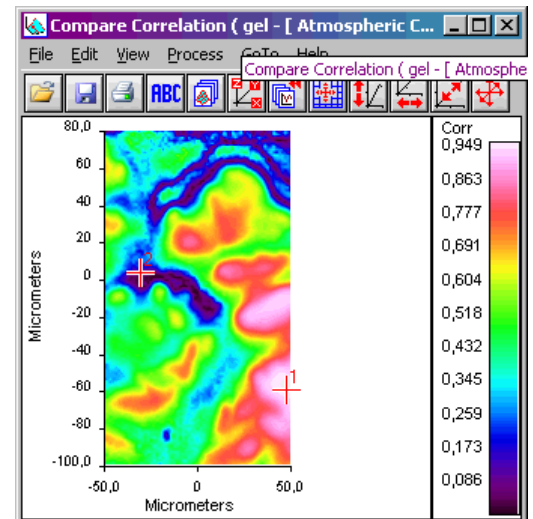
spectrum 1 at 48, -59 (gel - [atmospheric correction] [noise
spectrum 2 at -30, 4 (gel - [atmospheric correction] [noise



4000-750 cm⁻¹

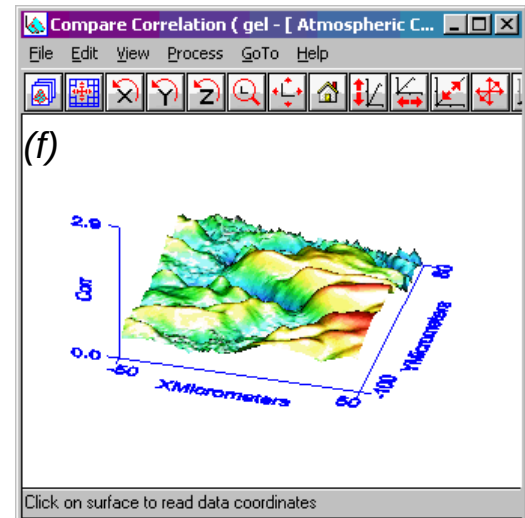
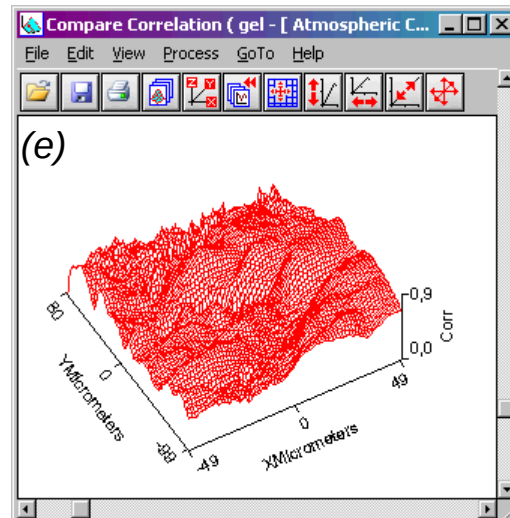
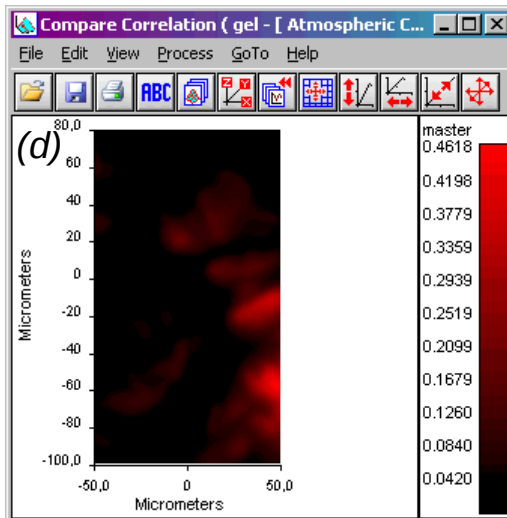
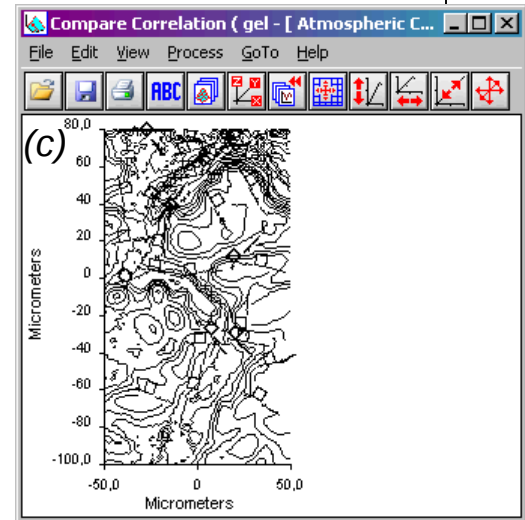
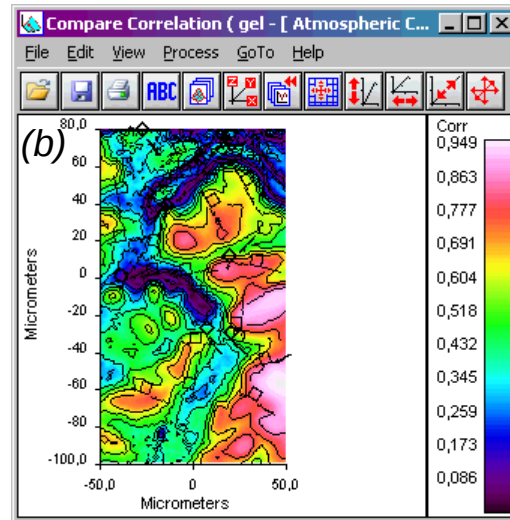
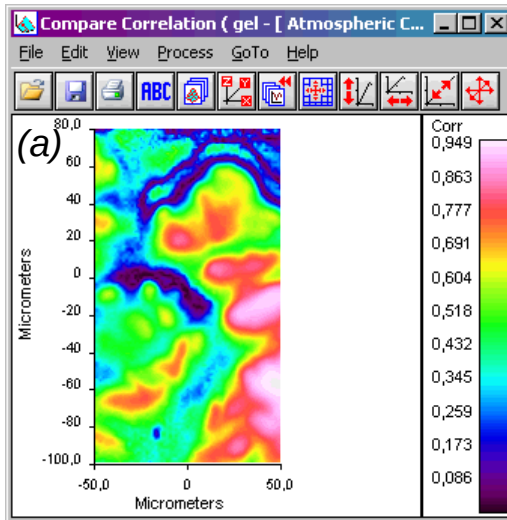
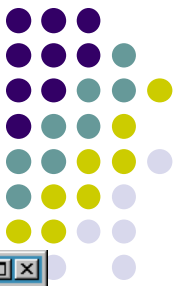


1600-750 cm⁻¹



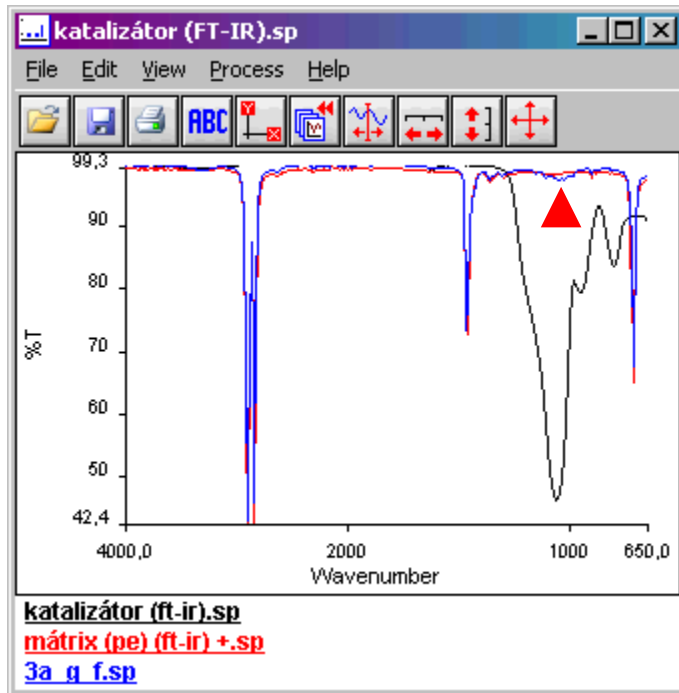
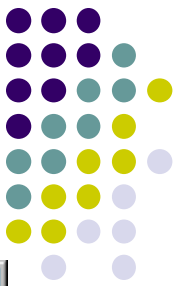
1300-750 cm⁻¹

Technológiai probléma vs. imaging: megjelenítési lehetőségek

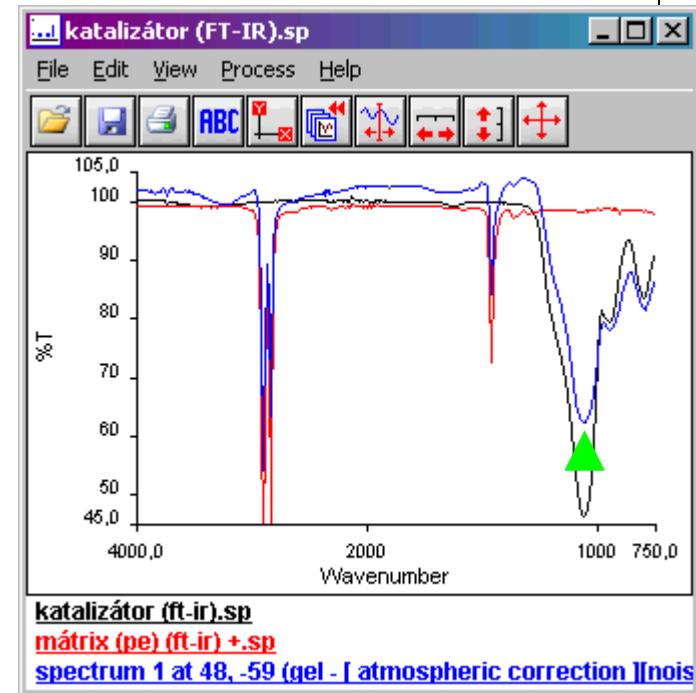


(a) False Color Image, (b) False Color Image with Contours, (c) Contour Map, (d) Overlay Image, (e) Wire Surface Projection, (f) 3D Surface Projection

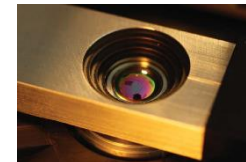
Technológiai probléma vs. imaging: előnyök és hátrányok



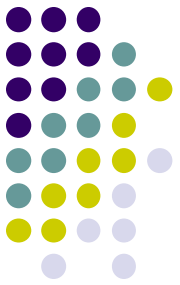
- Makro ATR (UATR)
- gyors mérés (~percek)
- csak kvázi átlag sp. (~mm²)
- kis katalizátor jel



- Mikro ATR (imaging)
- lassabb mérés (~óra)
- képpontonkénti sp.-ok (~μm²)
- nagy katalizátor jel



Összefoglalás helyett: az IR technikáról / képalkotásról



- Roncsolásmentes (sok esetben, ha nem...)
- Relatív gyors (jelsorozatok ma már órás helyett perces nagyságrendben képezhetők)
- Rengeteg rejtett információ megfejthető (adatbányászat, oknyomozások)
- Visszacsatolás a technológiába, minőségellenőrzésbe, minőségbiztosításba
- Tudásintenzív módszerek (ami a módszerfejlesztést illeti)
- Nem olcsó (de nem az LN2 miatt drága)

Köszönöm a megtisztelő figyelmüket!

**Gergely Szilveszter *, Slezsák János, Szabó Éva,
Kondákor Annamária, Salgó András**

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME)
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék (ABÉT)**



HUNGALIMENTARIA 2017

2017. április 26.

