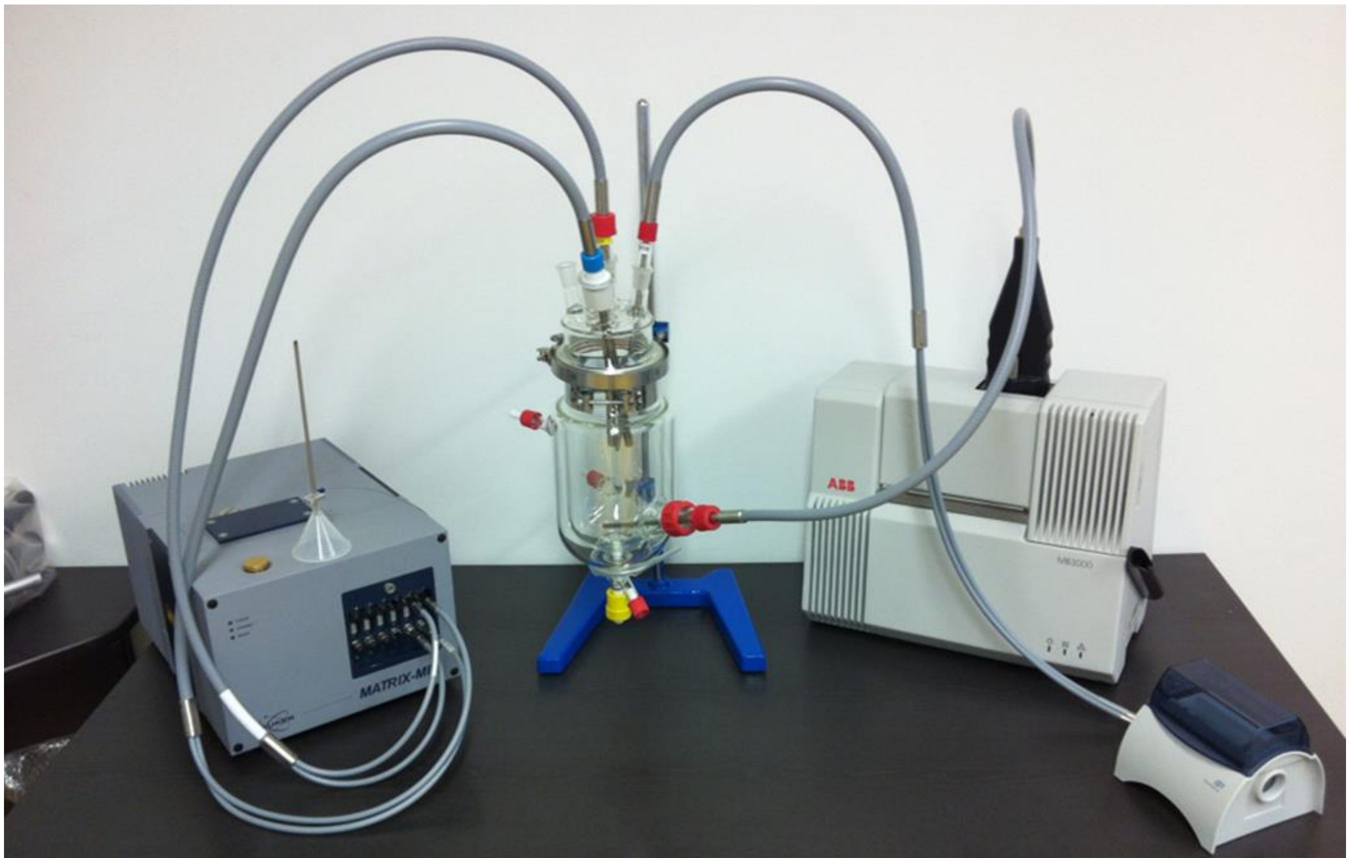
art photonics

URAY唯锐

在线研讨会:光纤探头应用于过程分析（PAT）



art photonics 的FlexiSpec®产品系列包含光纤探头和光纤耦合器，应用于宽光谱，从紫外到中红外(550cm-1到55550cm-1)的在线分析。
FlexiSpec®产品系列中浸没式探头家族，包括ATR、透射、半透射、荧光和漫反射光纤探头。所有探头均适配市面任何一款FT-MIR 和FT-NIR傅里叶光谱仪，以及色散分光计，过程分析光度计，或IR-LED和QCL半导体光源光谱仪等。光纤探头可用在线分析PAT中过程监控。

FlexiSpec®光谱仪光纤探头耦合器（FPC）可适配市面任何一款光谱仪，可匹配各样式的光纤探头，探头提升光谱仪设备使用性能，采用在线反应监控技术，替换离线检测样品技术。光纤耦合器高耦合效率可用于ATR吸收光谱，透射和漫反射等宽光谱过程分析技术，从紫外到中红外波段。提供的耦合器不仅可使用于液氮制冷探测器，也可用于非制冷探测器。

FlexiSpec®产品系列中探头设计成可拆卸清洗，因为在大多数反应过程中，探头前端可能被介质污染。探头工业设计结构可适配过程分析接口，比如SensoGate-FOS和Ceramat-FOS等接口，并配备了经过认证的配件，确保在半自动或全自动整个过程控制系统中使用。探头可在化学反应过程中被回收，清洗和校准。从而实现在恶劣环境条件下对任何液体、气体或固体混合物的远程过程控制。
探头连接上FTIR光谱仪或UV/Vis分光光度计，可用于产物定性和定量分析，并能够测定特定物质的化学和物理性质。

FlexiSpec®提供两类型产品：标准产品和定制产品。
标准产品包括市面常规通用探头和光纤耦合器，可用在实验室，试验工厂，和产品生产中。
定制化产品允许客户依据其特定工艺及结构自定义探头和耦合器。

Part I
中红外光谱分析技术：
ATR光纤探头& 光纤耦合器

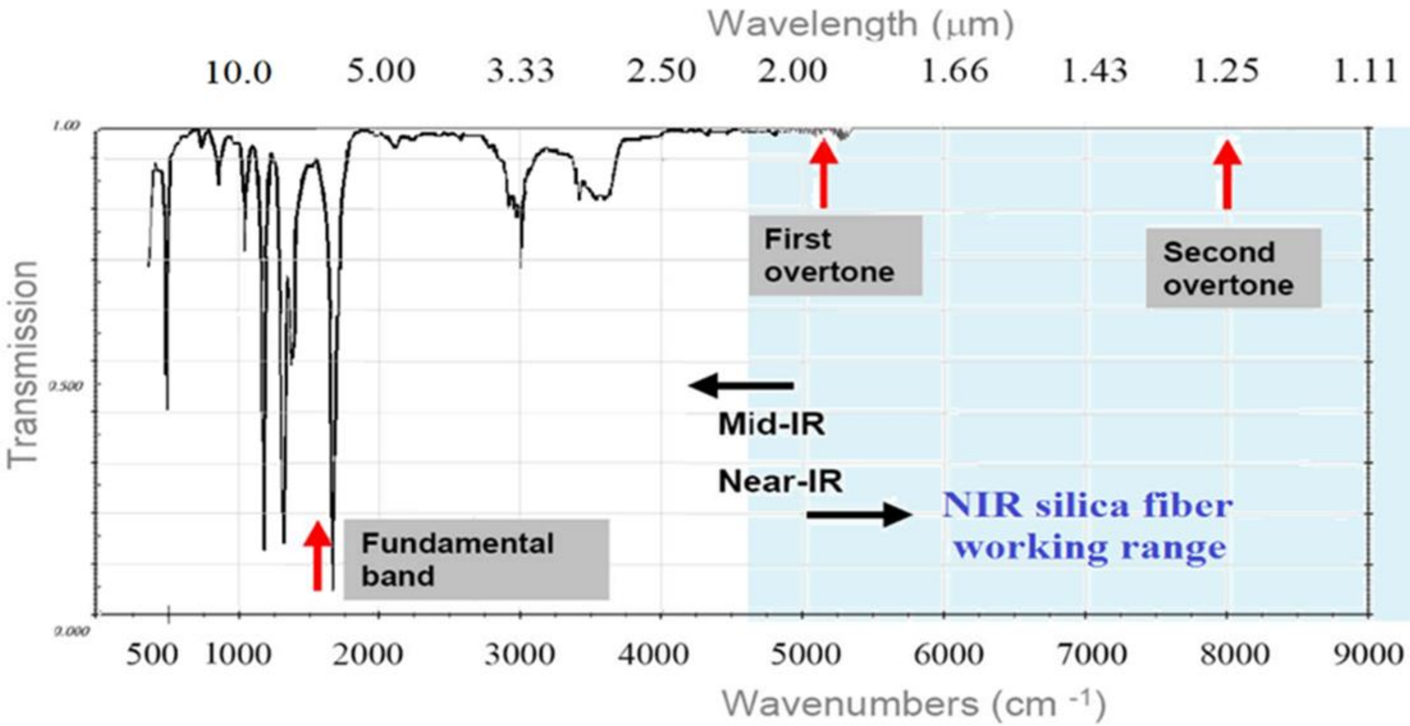
为什么采用中红外光谱分析技术?

从二十世纪五十年代以来，红外光谱分析技术被广泛用于各类物质分析。红外光谱类似于人体指纹，有明显指纹区吸收峰，吸收峰位置对应于组成物质原子键间振动频率。

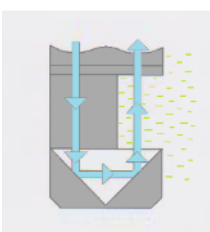
由于每一种物质都是原子键间唯一组合，所以没有两种化合物具有完全相同红外光谱。因此，红外光谱分析技术可对各种物质进行鉴别（定性分析），而光谱中峰值数值是物质数量直接体现（定量分析）。随着现代科学技术发展，红外分析技术已是物质定量分析中一个优秀工具。

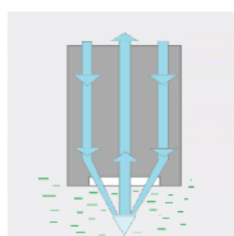
最强烈的基本振动吸收波段主要存在名为“指纹波段”中红外光谱区域中，近红外光谱技术主要分析本征波段弱泛音区。因而，近红外光谱需要更长光程中获取物质光谱信息-光程达到20mm，相反中红外光谱只需5～50μm超短光程便可获得物质光谱信息。

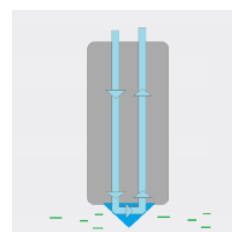
为什么采用中红外光谱分析技术?



例:
丙酮的吸收带







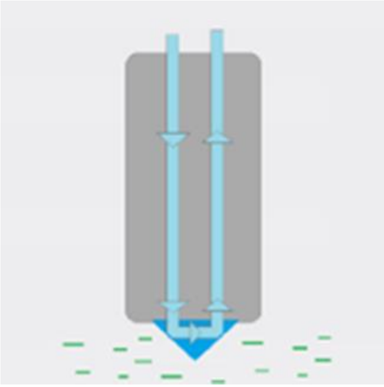
最优光程选择取决于物质的吸收系数

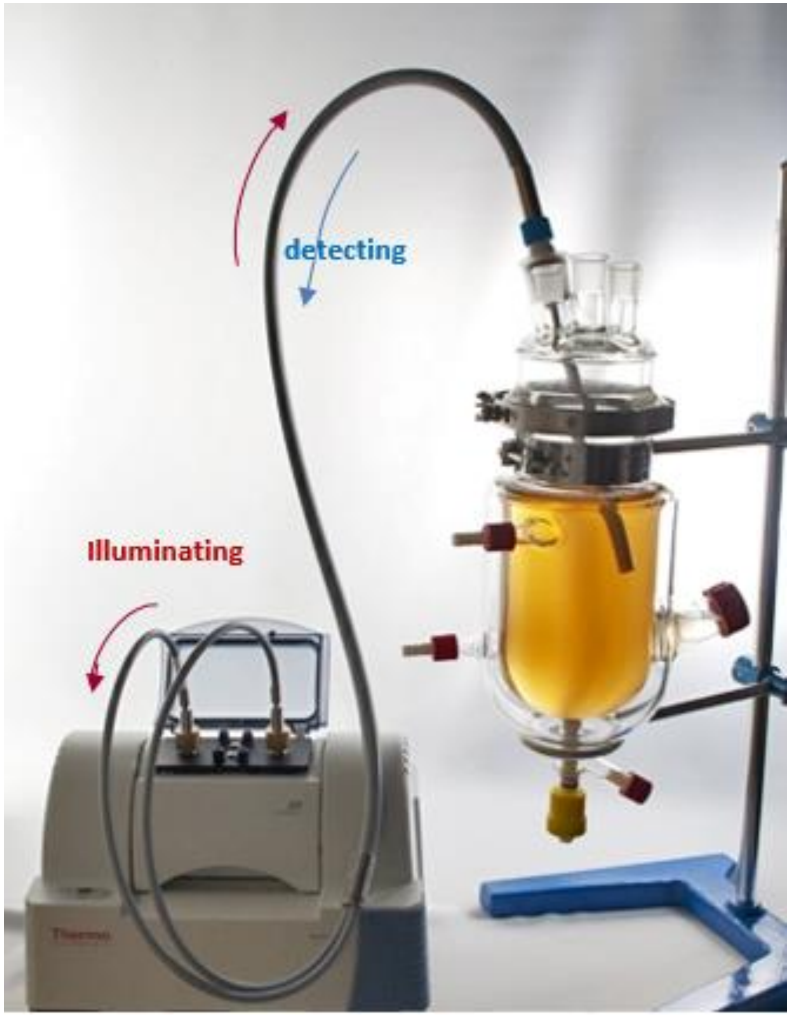
近红外光谱-透射和漫反射探头，
分析所需光程1-20mm

中红外光谱- ATR探头、
分析所需光程1-10µm

什么是FT-IR?

FT-IR（红外傅里叶变换），是首选红外光谱分析方法。在红外光谱中，红外辐射样品，一部分红外辐射被样品吸收，一部分被透射出去。采集到光谱表征分子的吸收和透射，获得样品的特定分子指纹。就犹如指纹，没有两种唯一的分子结构能产生相同的红外光谱。这使得红外光谱技术可以用于多种类型的分析。





光路是非常简单-辐射光从光纤输入端到ATR晶体，并在内部产生反射到光纤输出端。ATR晶体固定在探头尖端表面，探头轴材质为金属或聚合物，用聚合物密封圈，不会脱落。

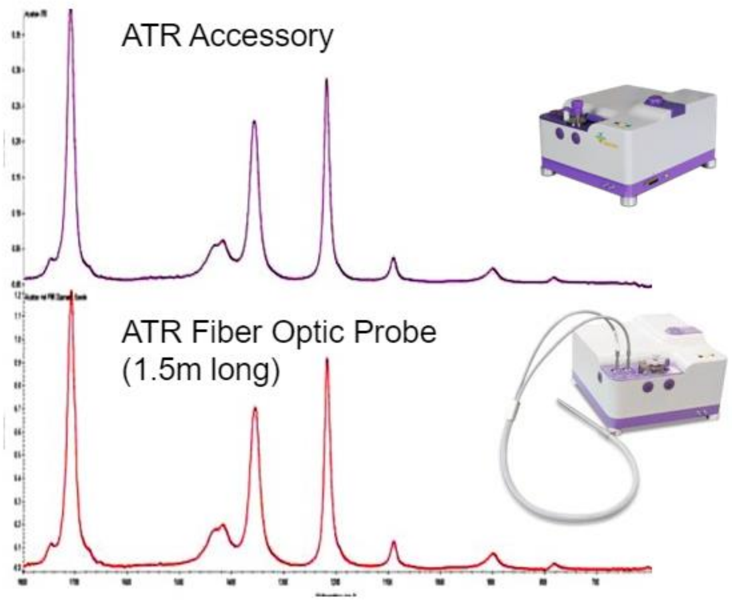
art photonics

URAY唯锐

为什么要用光纤传输?

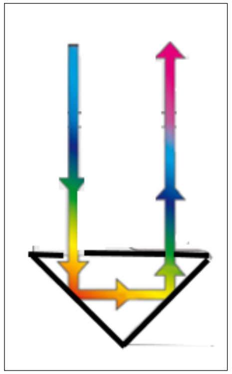
柔性光纤探头可实时进行远程原位光谱分析，而无需准备样品并放入样品室，即可查看所有关键光谱波段。

例如:使用FTIR光谱仪中ATR附件上的液体样品与光纤ATR探头，在同一光谱仪测得的光谱没有很大区别。



选择合适的ATR光纤探头

红外光谱分析技术中最重要的问题是ATR光纤探头选型。选取最好探头取决于样品特性和环境条件。无论采用何种光纤探头，基本原理是一样的——FT-IR光谱仪输出光经光纤传输照射到样品上，经过样品后产生吸收光谱，经回收光纤传输至探测器端，由光谱仪进行采集并分析。

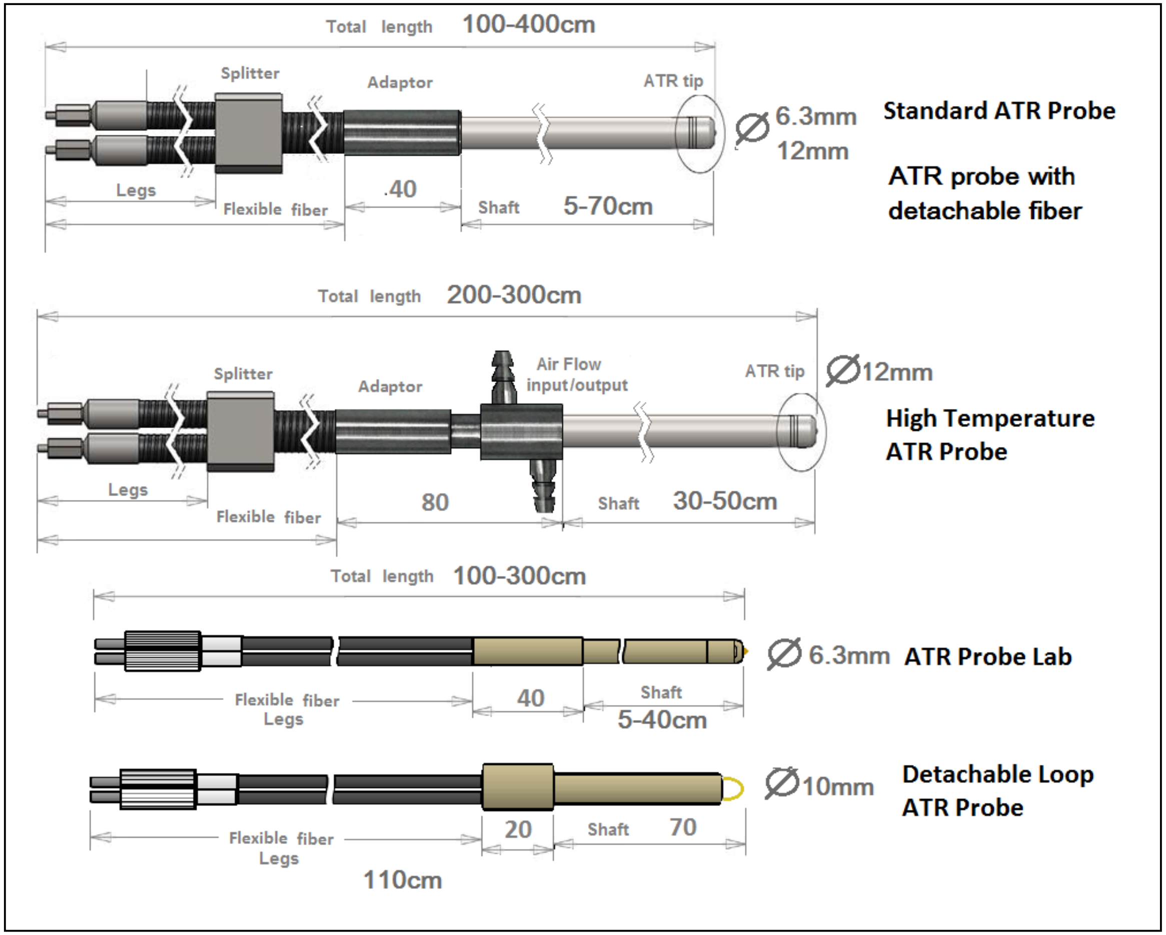


光纤ATR探头:概览

中红外ATR光纤探头	PIR 光纤900/1000, 30cm 轴长 Hastelloy哈氏合金C22, 150cm 总长, LTP 导管带有SMA 905 接头		PIR 光纤900/1000, PEEK材料15cm 轴长, 150cm 总长, PEEK 保护套管带有 SMA 905 接头	PIR 光纤900/1000, 30cm 轴长Hastelloy 哈氏合金C22, 200cm 总长, LTP 导管带有 SMA 905 connectors, 空气冷却	PIR 光纤900/1000, 30cm 轴长, 150cm总长, LTP 导管带有SMA 905 接头, detachable fiber 可拆卸光纤探头	
类型	标准		PEEK 实验室	高温环境	可灭菌型	
轴径 ø / ATR 晶体	6,3mm直径	12mm直径	6,3mm 直径	12mm 直径	6,3mm 直径	12mm 直径
Diamond, 5.2~16μm 600-1900cm^{-1}	200Bar, -150°C +140°C	200Bar, -150°C +140°C		200Bar, -150°C +250°C	200Bar, -150°C +140°C	200Bar, -150°C +140°C
Si, 3.2~16μm 600-3100cm^{-1}	100Bar, -150°C +140°C	100Bar, -150°C +140°C	7Bar, -100°C +140°C	100Bar, -150°C +250°C	100Bar, -150°C +140°C	100Bar, -150°C +140°C
Ge, 3.2~16μm 600-3100cm^{-1}	10Bar, -150°C +80°C	10Bar, -150°C +80°C	7Bar, -100°C +80°C		10Bar, -150°C +80°C	10Bar, -150°C +80°C
ZnSe, 3.2~16μm 600-3100cm^{-1}		10Bar, -150°C +140°C	7Bar, -100°C +140°C	10Bar, -150°C +250°C		
ZrO2, 1.1~6.5μm 采用CIR500/550 光纤, 1550-9000cm^{-1}	100Bar, -150°C +90°C	100Bar, -150°C +90°C	7Bar, -100°C +90°C	100Bar, -150°C +200°C	100Bar, -150°C +90°C	100Bar, -150°C +90°C
可拆卸环形探头	PIR 光纤 900/1000, 10cm 轴长PEEK, 110cm 总长 PEEK 套管带有SMA 905 connectors, 600-2500cm^{-1}, -50°C +90°C 可随意处置ATR-环形顶端					
	CIR 光纤 500/550, 10cm 轴长PEEK, 110cm 总长, PEEK 套管带有SMA 905 connectors, 1550-6500cm^{-1}, -50°C +90°C 可随意处置 ATR-环形顶端					

ATR晶体的耐化学性:
金刚石 – any medium, limitations could be because of sealing material PEEK only. Silizium - pH = -1÷10
Germanium – pH= 1÷14 (without oxidizing agents in alkalies)
ZnSe - pH = 5÷9, cannot withstand some complexing agents
ZrO2 - any medium, limitations could be because of sealing material PEEK only. Check the chemical compatibility of ATR crystals with medium if you have some doubts.

ATR 光纤探头 – 总体设计



标准产品材料:

传输光纤 - 多晶卤化银（4~18μm）
- 硫系玻璃（1~6μm）
- 石英（180nm~2500nm）

ATR 晶体 - Diamond
- Silicon
- Germanium
- ZnSe
- Cubic Zirconia (ZrO_2)
- Sapphire可提供

探头轴 - PEEK (poly-ether-ether-keton),
- Hastelloy C-22

保护套 - PEEK,
- Liquid Tight tube with limited bending radius
- KOPEX industrial applic.

密封方式 – 激光焊接,
- PEEK, PTFE, FKM 密封圈
- gold可提供

接头与转接件 - S. Steel
- Titanium
- Brass

art photonics

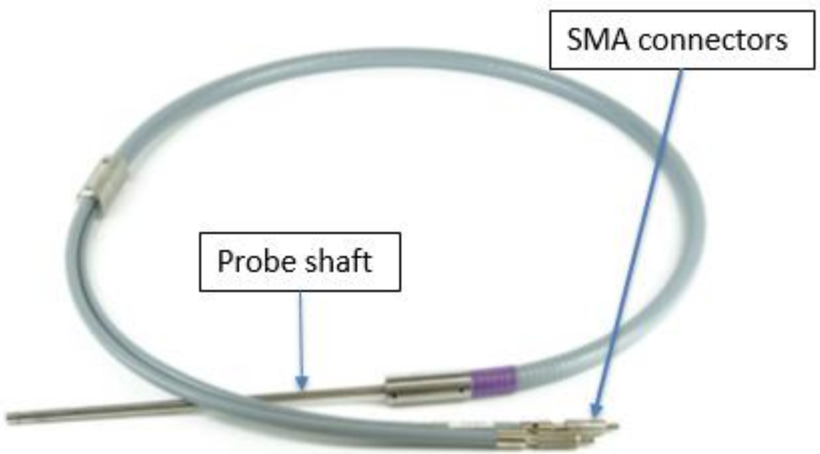
ATR 光纤探头 – 总体设计 (持续改进中…)

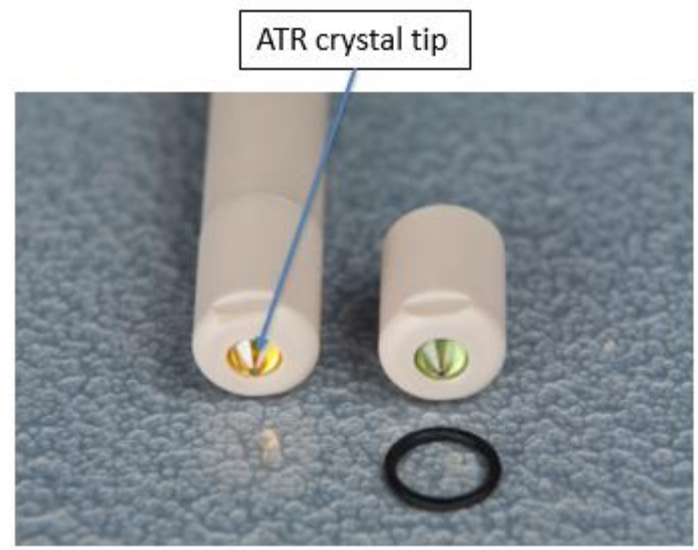
ATR光线探头包括两部分：浸没部分（探头轴）末梢处ATR晶体尖端和中红外传输光纤，光缆分叉设计两端接有SMA接头。

ATR晶体和中红外传输光纤是探头最重要组成部份。

探头轴采用金属设计，以及坚固的不锈钢保护套管，使得探头广泛用于工厂和实验装置中反应釜反应监测。

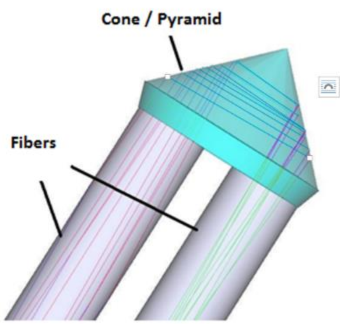
采用聚合物设计探头轴以及可更换ATR晶体适用于实验室





art photonics
URAY唯锐

ATR探头尖端– 总体设计

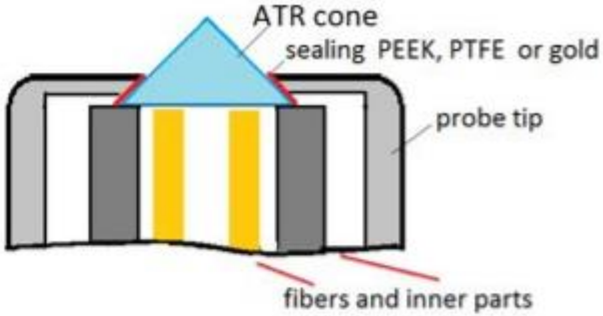


标准设计

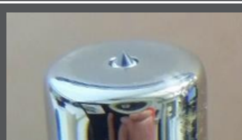
– 在ATR 晶体中实现两次衰减全反射输入和输出
– ATR 晶体采用锥面和金字塔形状设计
– 特殊结构设计可承受外部高压
– ATR晶体通过选取最优发射系数设计，可提供最佳灵敏度

实验室场景特殊设计

- 前端可替换ATR晶体
- 低成本



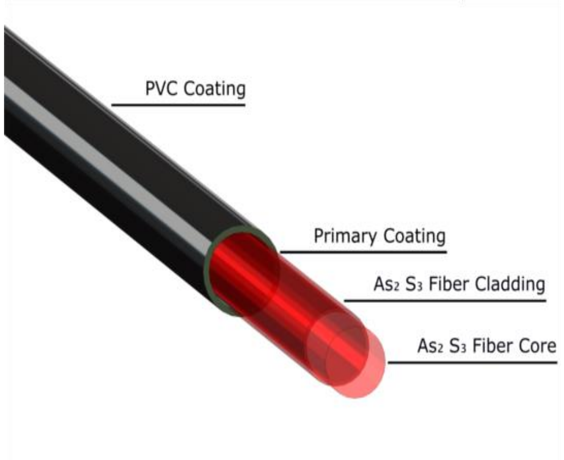
ATR 探头尖端– 总体设计

ATR 晶体选择						
材料	锥面角度	折射率	反射光路数目	光谱范围	耐化学性	机械强度/耐久性
 Diamond	90°	2.4	2	600-1900cm-1	最高-可用于任何液体	最好
 ZnSe	90°	2.4	2	600-3100cm-1	pH 范围: 5-9 Complexing agents (ammonia and EDTA)会侵蚀表面	低
 Si & Ge	120°	Si - 3.4 Ge - 4	2	600-3100cm-1	Si: pH 范围 0-10 Ge: pH r范围 1-12	中等 中等
 ZrO_2	60°	1.9	3	1550-9000cm-1	pH range: 0-14 Do not use with strong acids and alkalies	高
 可拆卸环形 探头	没定义	2.1	多路	600-2500cm-1 or 1550-6500cm-1 取决采用什么类型光纤传输	pH 范围: 5-9 Complexing agents和SO2离子也会腐蚀表面	低

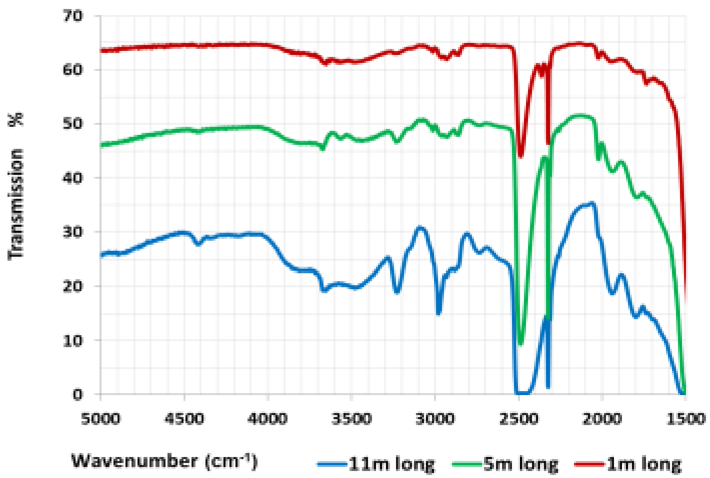
中红外光纤探头

硫化物红外光纤

硫系As-S玻璃光纤传输光谱范围为1.1 ~ 6.5μm。高性能CIR纤芯/包层光纤的纤芯直径跨度从8 ~ 500μm。
采用先进的二次涂覆聚合物涂层拉丝工艺，为CIR纤维提供了优异的机械强度和高柔韧性。
在上述光谱范围内，低损耗和小吸收峰确保了光纤得到广泛成功运用。



光谱传输范围	9000 – 1550cm-1
纤芯/包层 材料	As2S3/As-S
纤芯/包层/ 涂层　尺寸，μm	500/550/690
涂层材料	Double polymer
纤芯折射率	2.4
数值孔径	0.3
工作温度，°C	-200 < T < 90
最小弯曲半径，mm	120



Transmission vs Wavenumber in As-S CIR fiber of different length

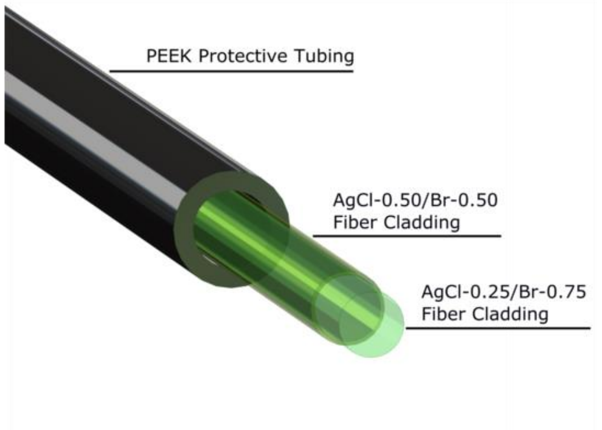
art photonics

URAY唯锐

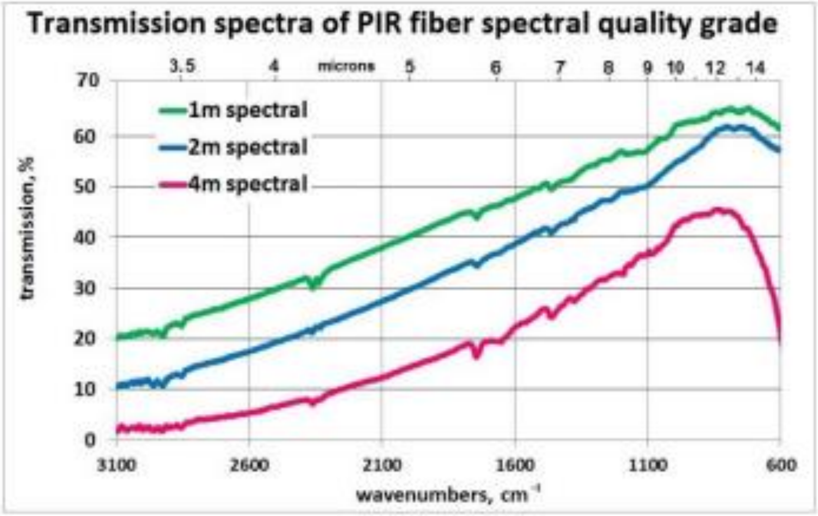
中红外光纤探头

多晶卤化银光纤

art photonics公司拥有独特生产技术——批量生产纤芯/包层多晶红外（PIR-）光纤，传输范围覆盖3～18μm。
高性能PIR纤芯/包层光纤通过挤压成型技术，纤芯直径跨度从240μm到860μm。不断改进的挤压工艺使得PIR光纤具有优秀光学性能和机械强度。由于在3~18μm范围内较低光损和没有吸收峰，使得PIR光纤被广泛运用。



光谱传输范围	3100- 600 cm-1
纤芯/包层 材料	AgClBr
纤芯/包层 直径, μm	900/1000
无涂覆层	
纤芯折射率	2.15
数值孔径	0.5
工作温度, °C	-270 < T < 140
最小弯曲半径，mm	150



art photonics
URAY唯锐

标准 ATR 光纤探头

art photonics提供近红外&中红外光纤探头，适配市面任何一款光谱仪，FT-NIR和FT-IR傅里叶光谱仪，以及其它红外光谱仪，光度计，和IR-LED，QCL光源光谱传感器。
ATR浸没式光纤探头适用于实验室反应监控，工厂试验室和自动化全控制过程反应系统。

特点
•近红外中红外光谱高透光率
浸没式ATR晶体尖端设计用于流体环境而无死区
•灵活和坚固探头设计适用于工厂恶劣环境
兼容市面所有光谱仪系统和自动化过程分析接口

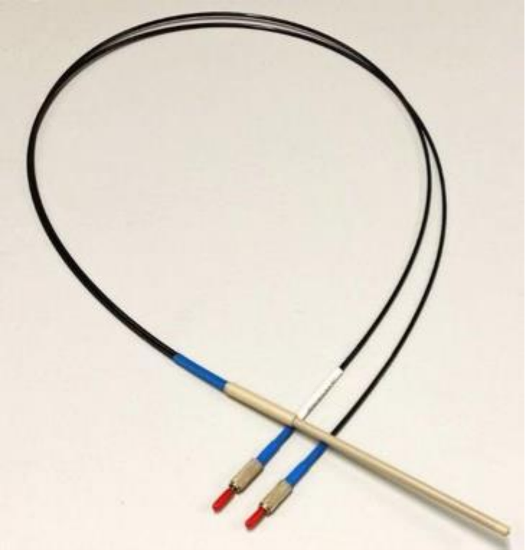
应用
•实时监控反应过程
•过程分析技术 (PAT)
•远程监控聚合反应过程l
•用于化学、石油化工、原子、生物制药和食品行业的PAT原位监控结晶过程

特种ATR光纤探头

用于恶劣环境ATR光纤探头适用于近红外和中红外光谱范围，在线监控反应，工作温度从-100℃到+250℃，可承受高达200Bar高压，连接于FTIR傅里叶光谱仪或任何其他红外光谱仪以及光谱传感器实现全过程自动化反应过程监控。探头内置热电偶监控探头温度，配有气冷装置避免探头轴内光纤发生过热现象。
高温探头轴径为12mm。

触碰探头采用扁平的ATR尖端，用于测量微小固体、聚合物、粉末等。与锥形ATR晶体相比，这种探头尖端更易于清洗。

特种ATR光纤探头



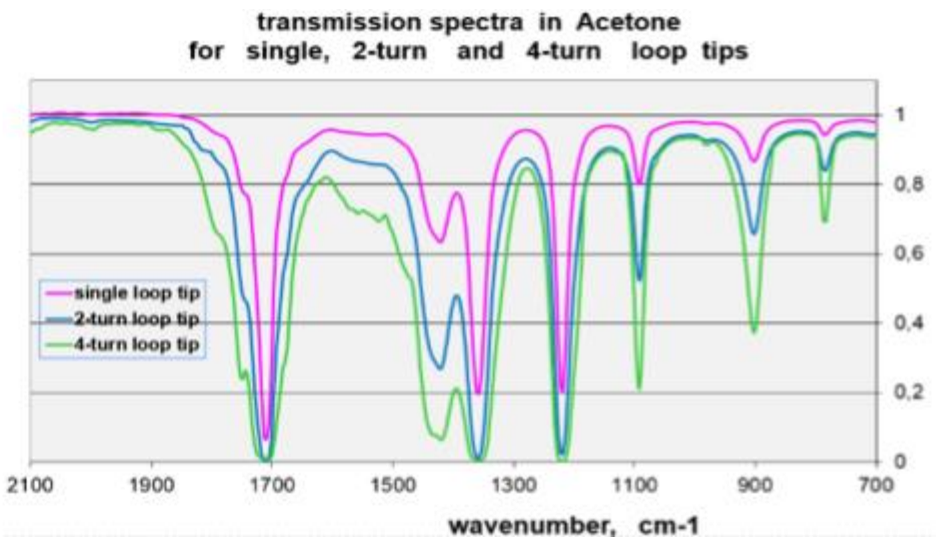
采用外径3mm设计的ATR光纤探头用于微型反应釜。
高温探头轴外径12mm

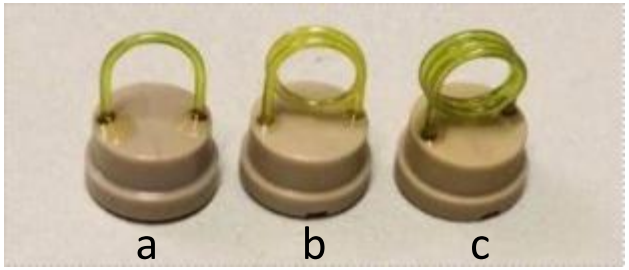
采用PEEK材料设计ATR光纤探头，是具有经济效益低成本探头，可用于小型实验室反应釜，或开放反应容器。探头不含有任何金属部件，可用于监控电化学，电池电位 以及高电磁场环境下反应。
可根据客户要求提供定制PTFE材料探头。

特种ATR光纤探头

可拆卸 ATR环形光纤探头

ATR环形PIR光纤探头非常适合对液体、浆料和柔软表面的成份进行远程在线分析，而无需制备离线样品。ATR晶体采用多晶卤化银光纤制作，设计成可拆卸更换结构。可以单独购买5个或10个ATR晶体，后端探头轴可重复性使用。
提高前端环状多晶卤化银光纤圈数，可以提高ATR灵敏度。





Detachable PIR-Loops
a) single b) dual c) triple

特种ATR光纤探头

可灭菌型 ATR光纤探头

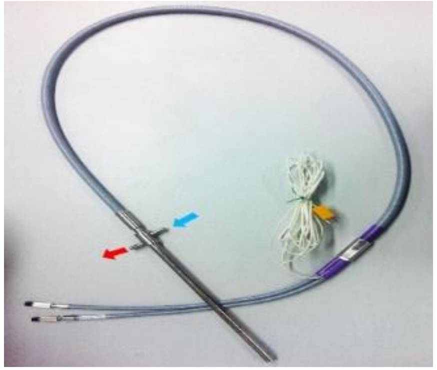
可灭菌型ATR光纤探头制作工艺与其它类型ATR探头类似，同样也适配与市面任何一款FTIR光谱仪。特殊轴中轴设计，可用在监控整个生物发酵过程中，使得中红外光谱在发酵过程中得到运用，整个过程灭菌是必要的。

特点

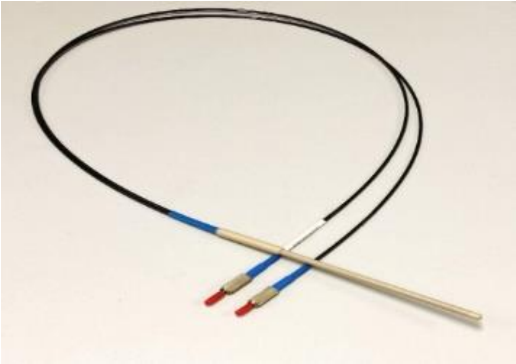
- 光纤组件易拆卸
- 无需将整个探头从发酵罐中抽出，只需将光纤组件从操作轴中拉出并单独存放
- 密封的操作轴可用于杀菌、清洗、失活或其他任何处理

概要: ATR光纤探头家族

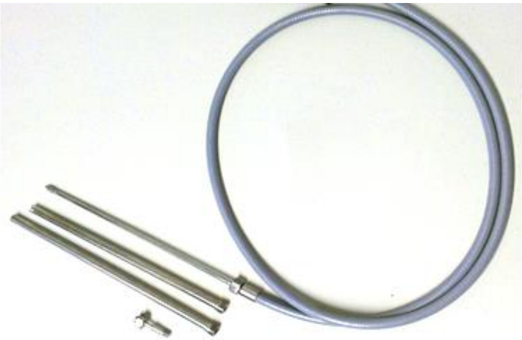
标准ATR光纤探头



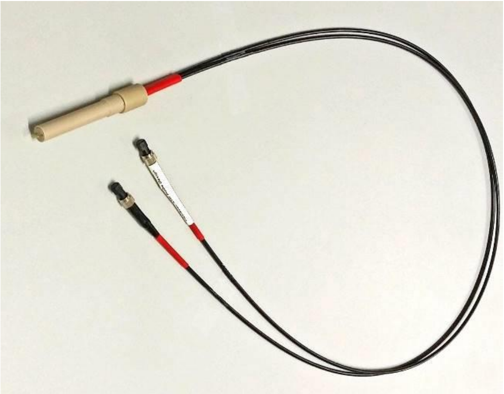
高温ATR 光纤探头



标准实验室ATR光纤探头



可灭菌ATR光纤探头



ATR-环形光纤探头

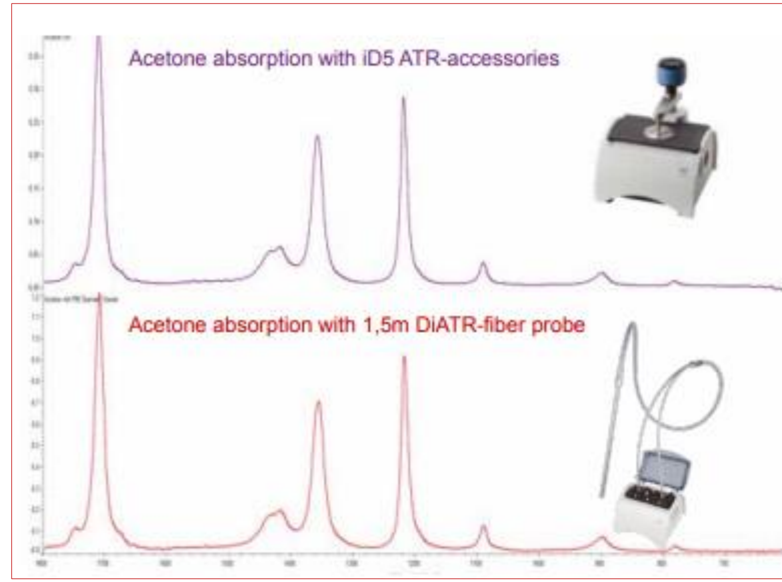
光纤探头耦合器

art photonics GmbH公司FlexiSpec®光纤探头耦合器，可将光纤探头与任何FTIR光谱仪轻易连接。FlexiSpec®探头与FT光谱仪的连接无需样品制备以及将样品放入样品室的需要，就能实现远程在线监测和分析分子反应

光纤探头耦合器

耦合器FPC-2M

光纤探头耦合器FPC-2M将探头与iS5 (Thermo最小的FTIR光谱仪)有效耦合。FPC-2M耦合器设计是基于标准附件iD1尺寸，内置两个离轴抛物面镜，且可进行调整，以达到最优信号输出，光纤接头为SMA。

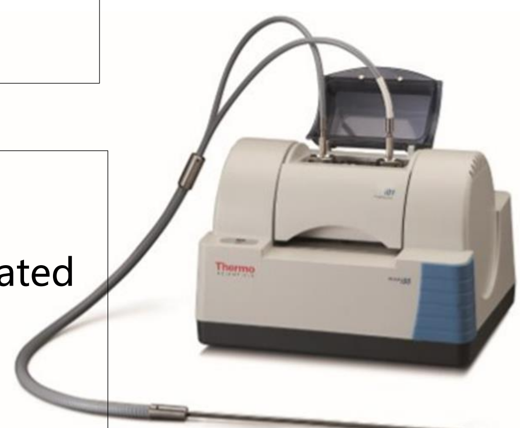


适配Nicolet iS5N光纤耦合器

- In/Out ports made compatible with SMA-terminated fiber probe
- Able to be purged
- Ready to install (iD form factor)
- ***Only for use in Near-IR Region***

适配Nicolet iS5光纤耦合器

- In/Out ports made compatible with SMA-terminated fiber probe
- Able to be purged
- Ready to install (iD form factor)
- ***Only for use in Mid-IR Region***



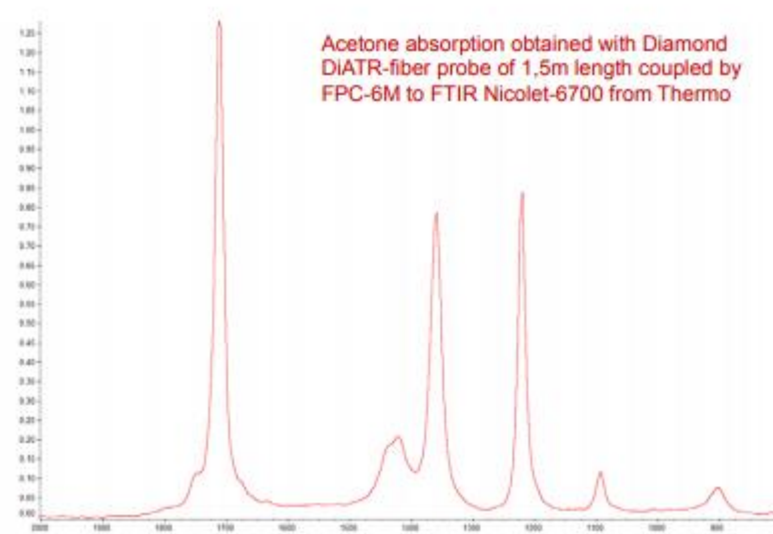
光纤探头耦合器

耦合器FPC-6M

光纤探头耦合器FPC-6M放置在样品室，可以为台式FTIR光谱仪的光纤探头提供高耦合效率。所以，FPC-6M可以在实验室进行在线反应监测，或者通过工业FTIR光谱仪和特殊定制工业探头实现工艺过程控制。

适配Nicolet iS10/iS50耦合器

- Compatible with Nicolet 5700/6700, and Avatar 360
- In/Out ports made compatible with SMA-terminated fiber probe
- Able to be purged
- Mounted on standard baseplate
- For use in Mid-IR and Near-IR regions



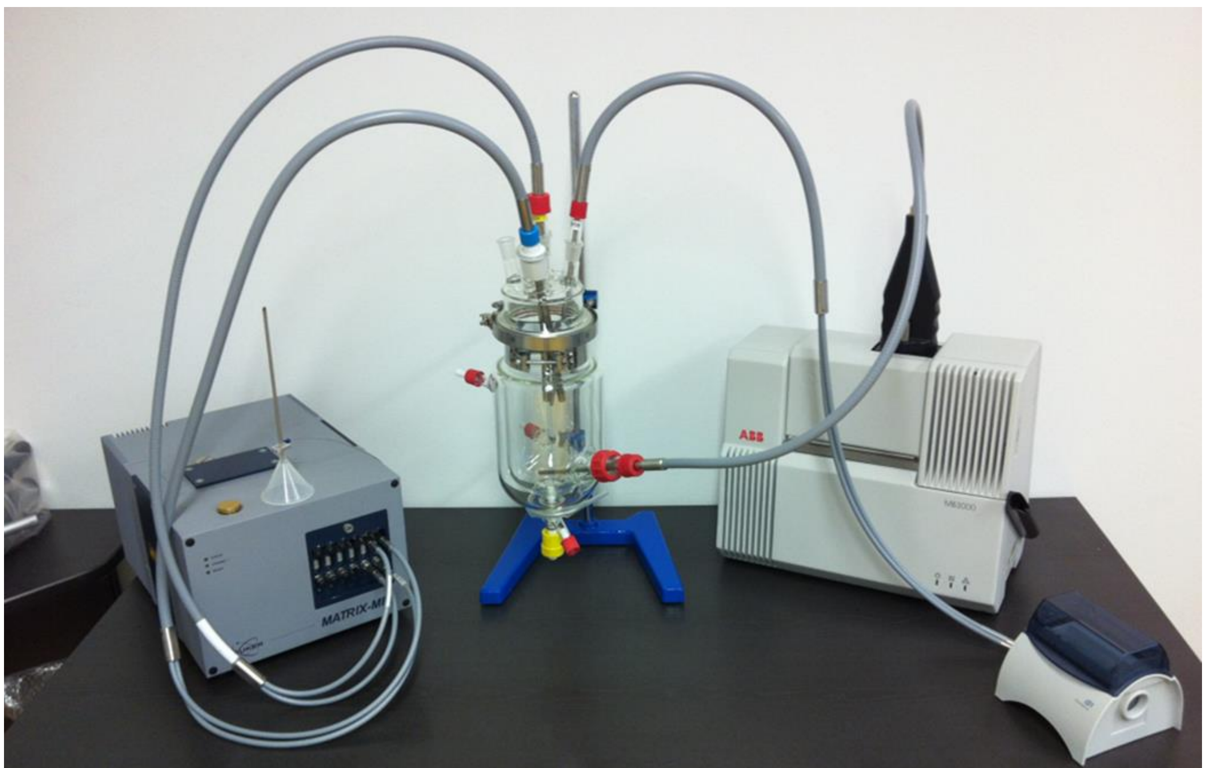
光纤探头耦合器

通用型光纤探头耦合器

- Compatible with any FTIR spectrometer
- Mounted on customized baseplate
- In/Out ports made compatible with SMA-terminated fiber probe
- Able to be purged
- For use in Mid-IR and Near-IR regions

光纤探头应用于过程分析（PAT）

Part II 中红外光谱分析: 应用案例分享

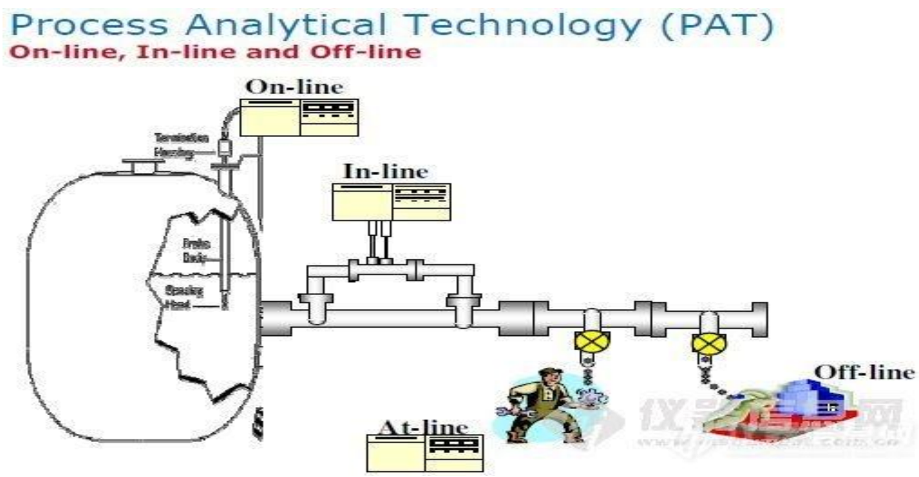


过程分析技术分类: offline, atline, online, inline

online和inline与atline和offline分析方法本质区别在于，获取有关过程或物质属性信息的时间要短于这些属性产生变化的时间。（见下图）
这意味着online和inline在线分析可用于连续变化的过程控制。另一方面，atline和offline离线分析的特点是人工取样，然后进行不连续的离线的样品制备、测量和评价。

在取样和可用性结果之间的时间内，物质特性可能会发生改变，因此无法进行直接过程控制。检测和功能之间的关系对于选择适合任何反应的过程分析方法至关重要。通过某些物理和化学参数，以预定义精度和准确性描述了原物质，中间产物和最终产物的适用性和工作性能。
为了满足要求，不仅需要识别基本物质属性，而且还必须要确定生产过程中的采用技术方法。

inline/online在线分析除了在过程中用于反馈与目标值进行比值参数外，还包含前馈功能，即将目标值与预期瞬时值关联在一起，以便甚至是在性能发生变化或产生故障之前就已经采取纠正措施。这意味着过程分析现在已经远远超出了质量控制范围，可以优化产品过程，且可选择性地调整产品性能。

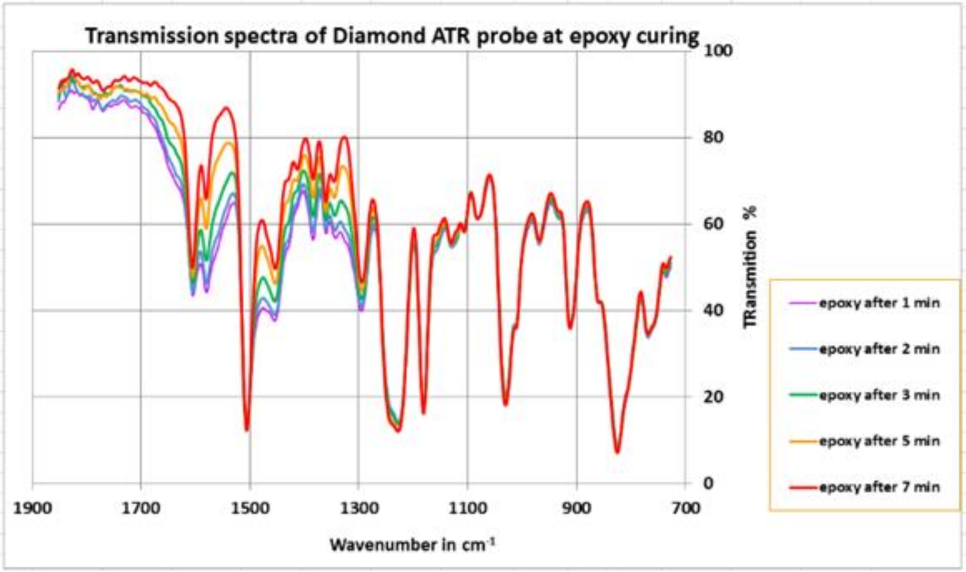


光纤探头是工业和实验室用于online、inline类型在线分析解决方案的强大工具。例如你想要在过程控制中看到某些物质且需要知道它的混合物，又或者想要知道成型物质时候，光纤探头是你最佳选择。
现在，行业中谁会用到FTIR技术?
基本上每个人都会：聚合物生产商，因为他们需要知道基础物质
搅拌设备在形成混合物过程时需要用到FTIR技术，它可以准确提供物质属性，可视为搅拌设备中组成部分。
Mid-IR中的成型机和挤出机功能非常强大，因为您可以看到它的在线/在线状态。
Mid-IR中红外技术对成型机和挤压机来说是强有力工具，因为可以通过online/inline实时在线监视过程状态。

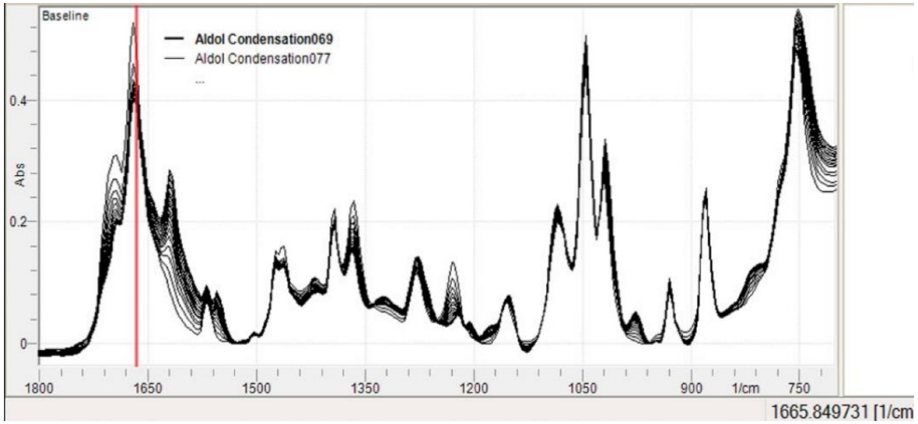
下面展示几个领域里典型应用案例
越来越多领域采用了Mid-IR中红外FTIR技术，我们可以依据你的需求提供解决方案以及分享相应的应用案例

例：on-line在线反应过程监控

- 化学合成
- 提取、溶解、结晶
- 油脂裂解和污染
- 低温反应，冷沉淀物
- 污泥测量
- 多元醇的羟值的测定
- 监控反溶剂结晶
- 溶剂混合物的分析



锥形尖端设计ATR晶体易于从固化的环氧树脂中回收。
采用Thermo的FTIR光谱仪iS5和DTGS探测器，在1600-1900cm-1范围内的透射可以明显看到C = O组的吸收带。



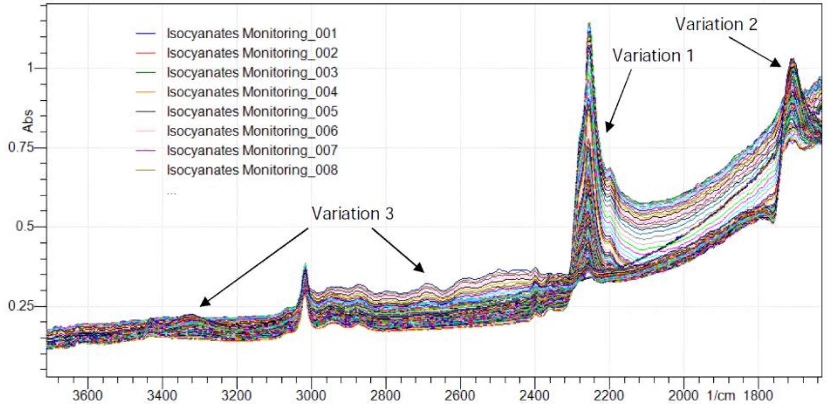
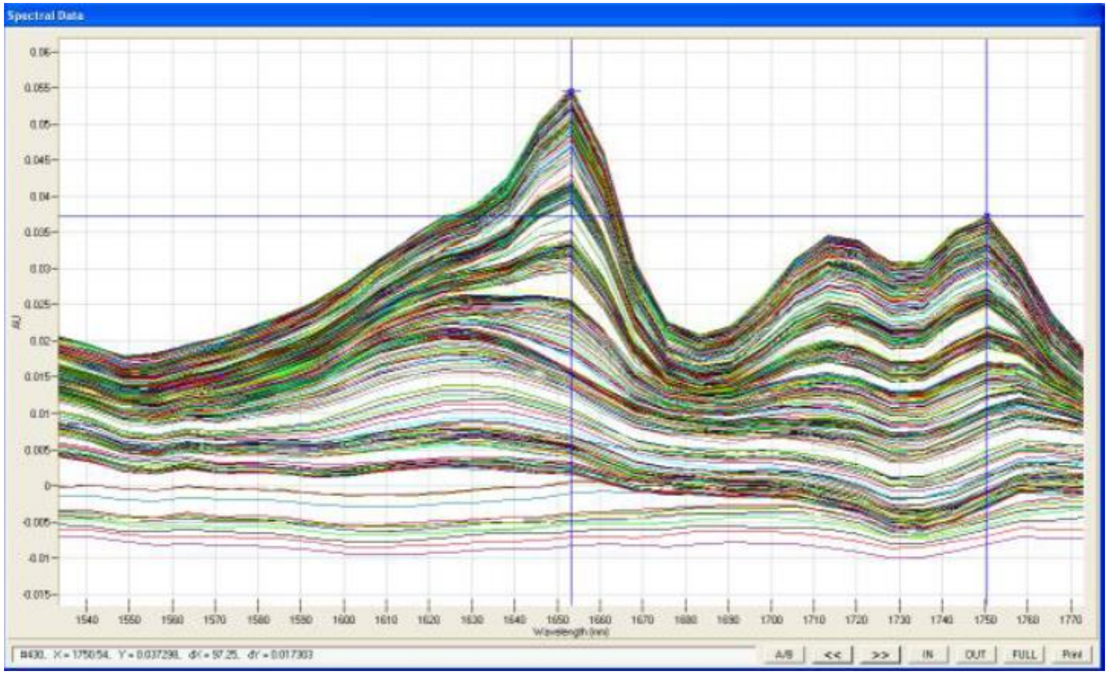
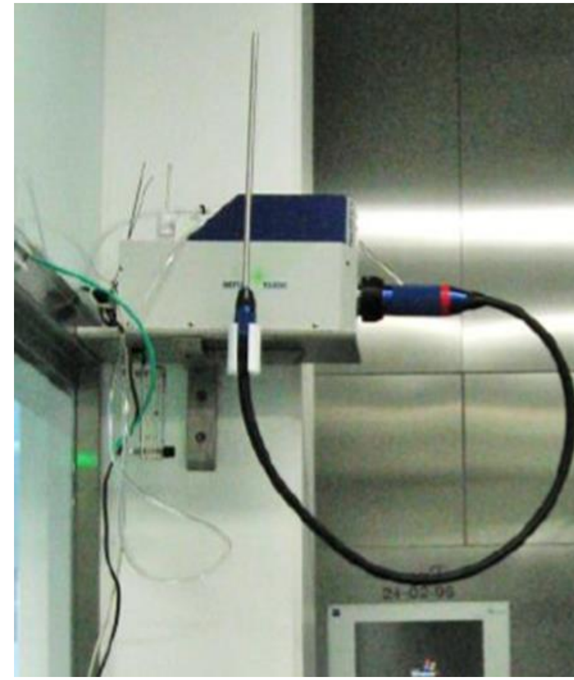


Figure 2. Reaction run FT-IR spectra acquired during the reaction and major variations observed

制药行业采用PIR光纤探头FTIR光谱仪用于API生产控制





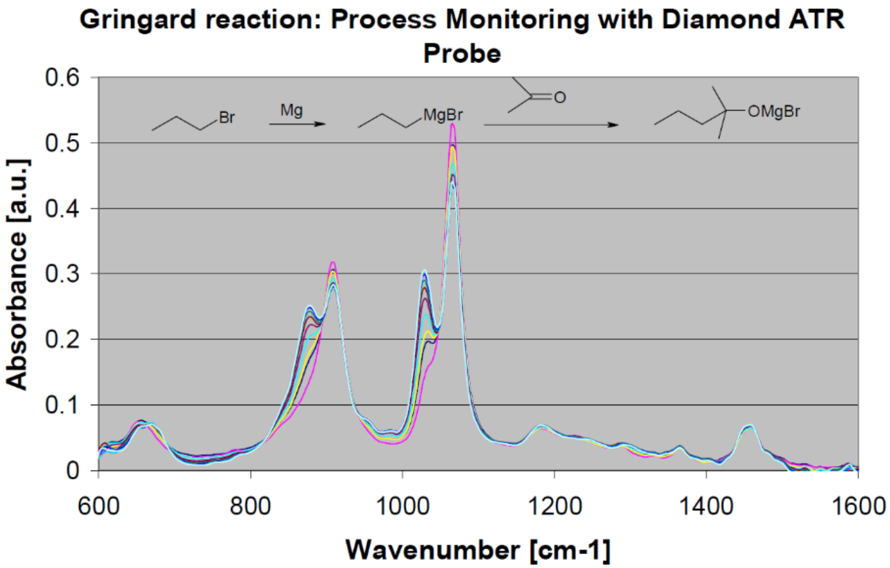
iC10FTIR（MTAC梅特勒）光谱仪搭配ATR金刚石晶体光纤探头，用于监控热聚合物过程API光谱

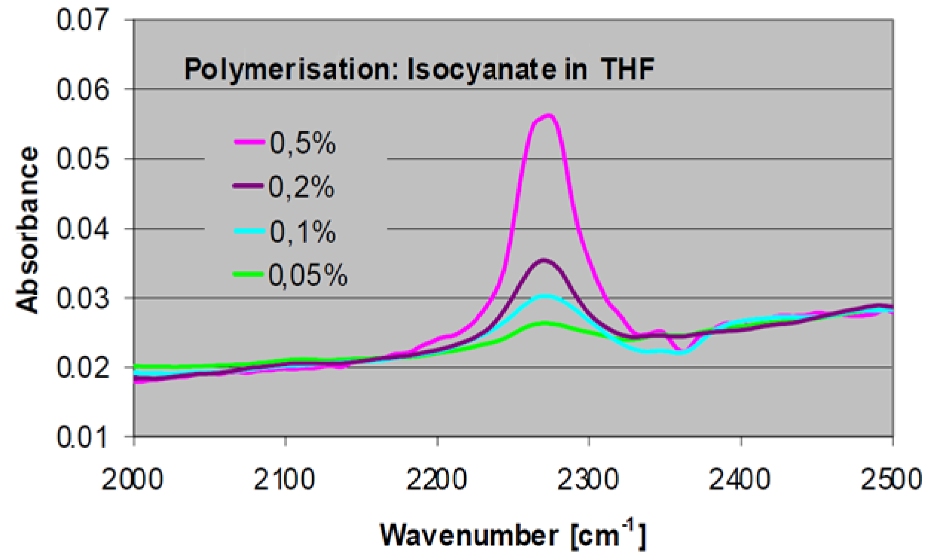
客户反馈
…系统正在按预期工作，灵敏度约为OEM探头的3倍。 光谱数据（丙酮在整个光谱范围内）的采集体现了探头的性能……

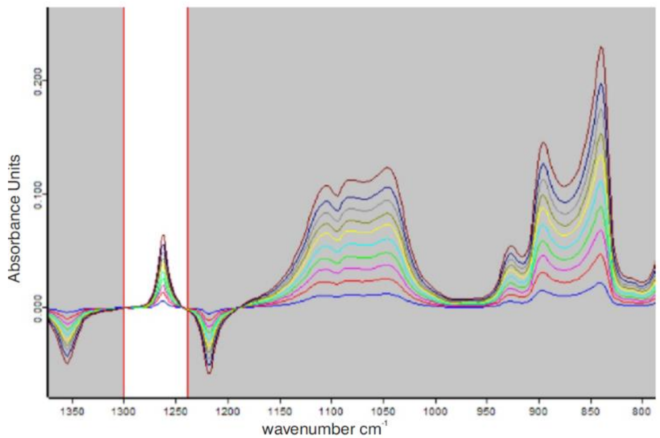
art photonics

URAY唯锐

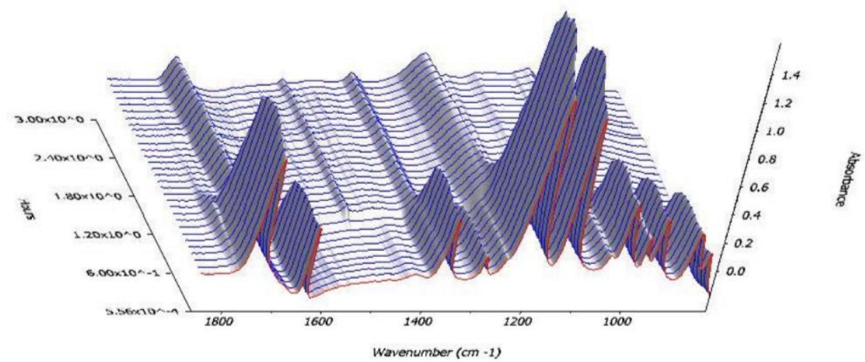
监控：聚合，萃取，合成







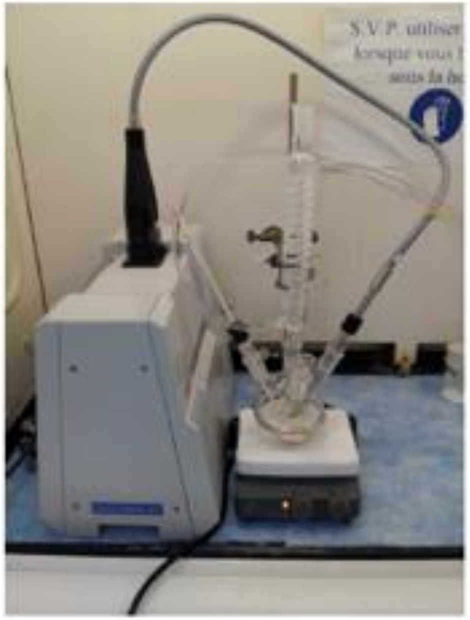
Online monitoring of extraction process (silicon oil by aceton)

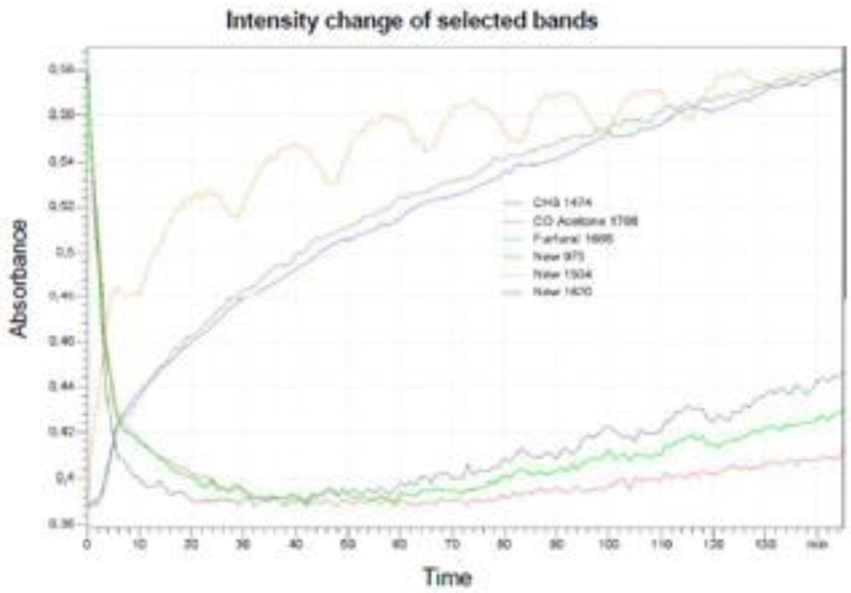


对聚乙烯醇聚合反应的监测表明，聚乙烯醇浓度的变化是突然的，而不是渐进的.

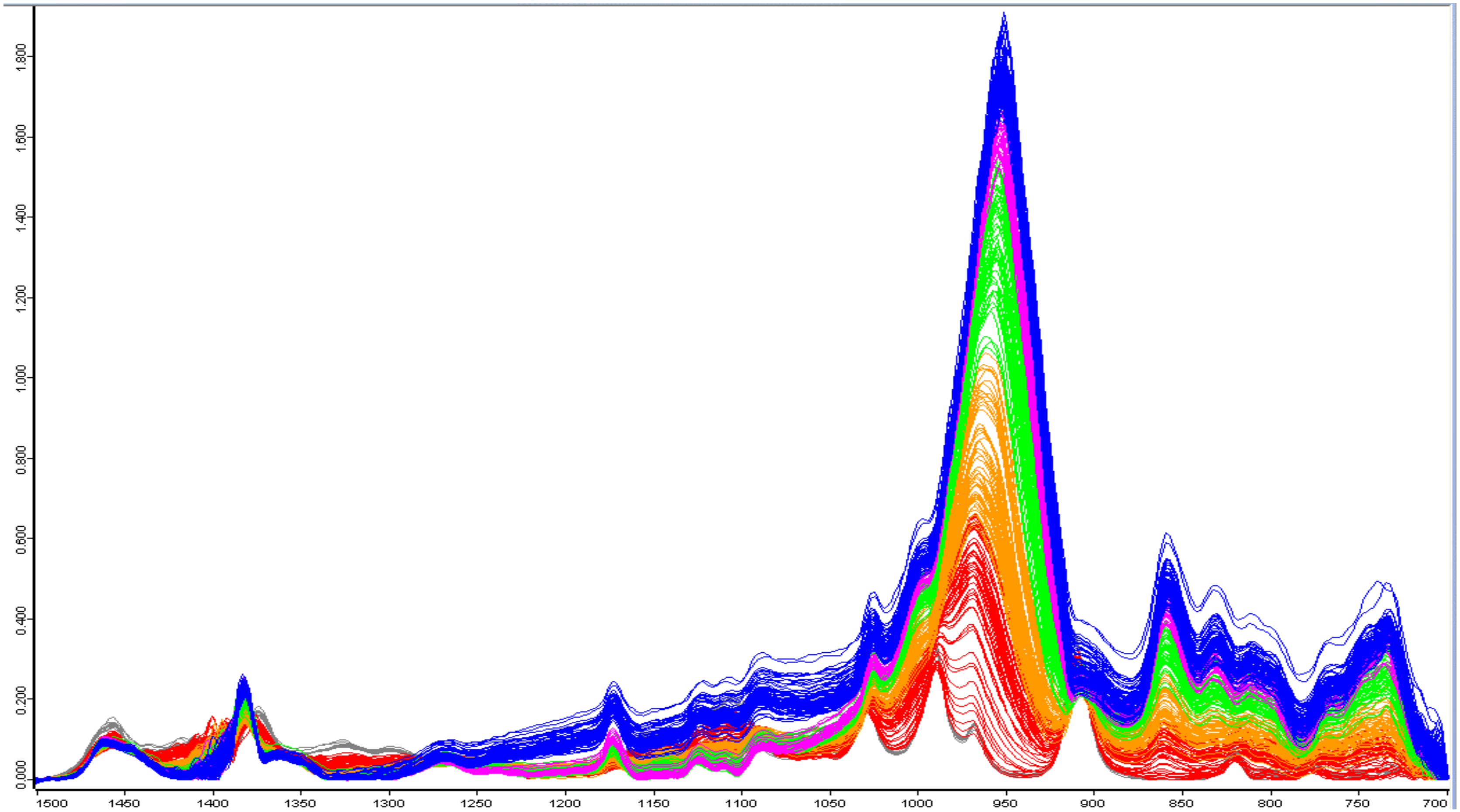
Laboratory reaction monitoring

- Real-time monitoring of the condensation reaction of furfural on acetone to produce 4-(2-furyl)-3-buten-2-one using a MB-Rx Reaction Monitor with DTGS detector, fiber optic launcher, polycrystalline fibers, ZnSe ATR probe

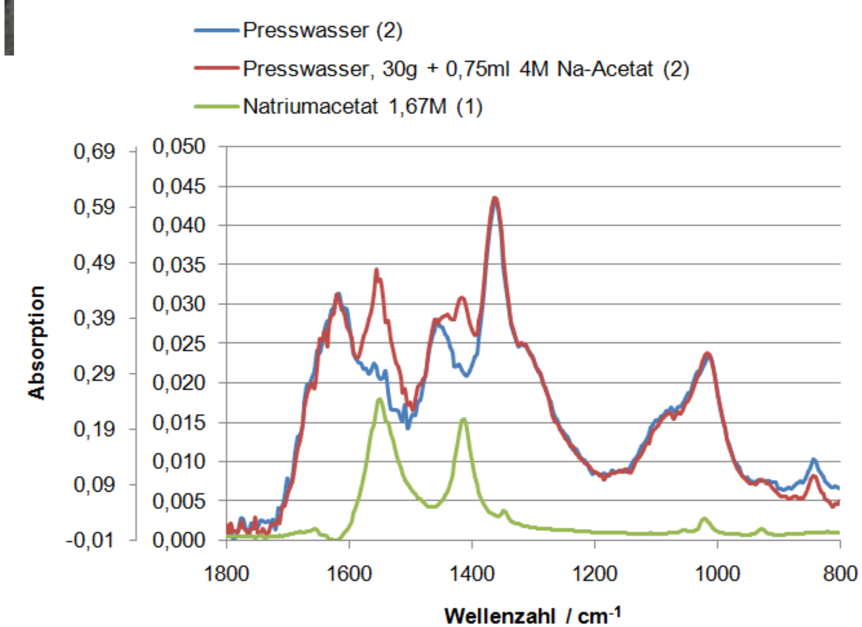




220°C环境监控产品成型



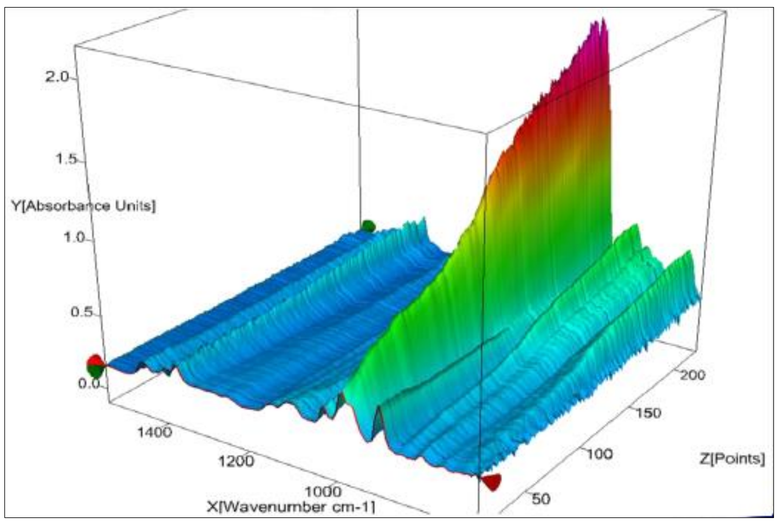
on-line：厌氧消化过程在线控制



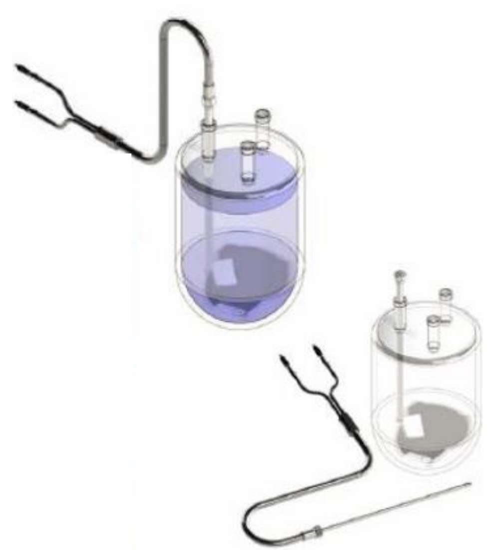
ATR光纤探头浸入具有过程接口的生物发酵罐中，连接FTIR光谱仪可以在线控制发酵过程-提高沼气产量并预防过程失败

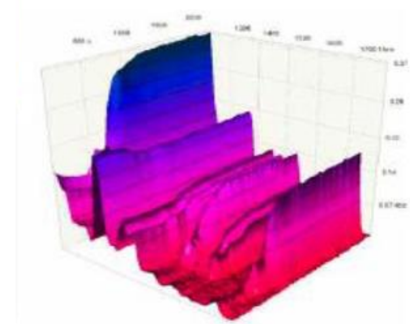
ATR-PIR光纤探头用于石化领域中高温PAT
&SIS- ATR探头用于生物反应容器

HT-ATR-Probe (gas cooled) for <250°C



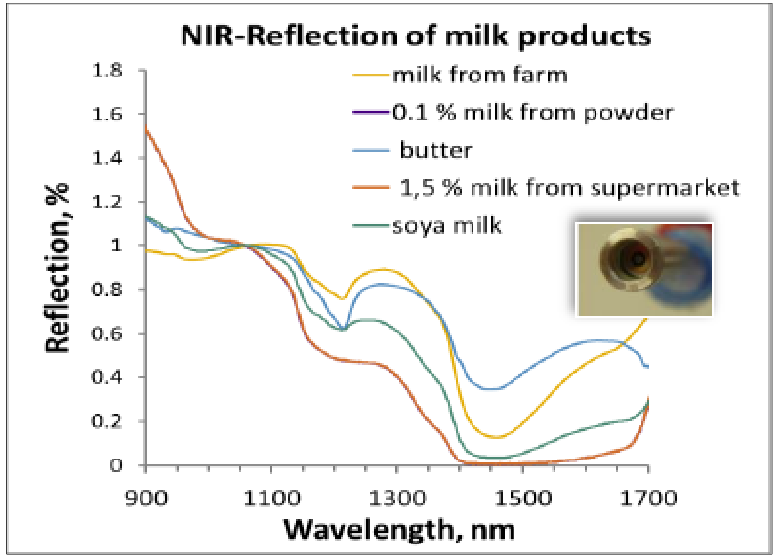
Shaft-in-Shaft ATR-Probe enables to sterilize Biorector with detachable Shaft

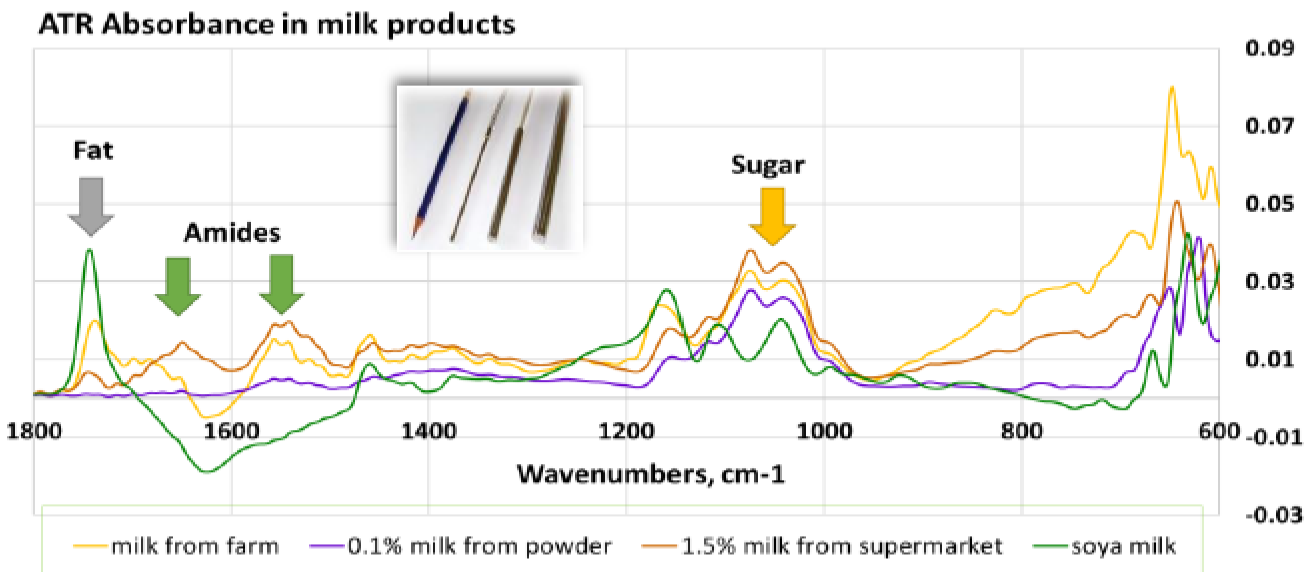




乳制品的多光谱分析

不同的光谱分析方法实时提供了乳制品有关成分和质量的特性信息





感谢您的参与!