

## 7.5 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Termschemata für Infrarot-Absorption (links), Fluoreszenz (mitte) und Raman-Streuung (rechts), Stokes (a) und Anti-Stokes (b).....	4
Abb. 2: Probengläser und Meßanordnung.....	5
Abb. 3: Änderung der Polarisierbarkeit (links) und des Dipolmomentes (rechts) am Beispiel von CO <sub>2</sub> .....	7
Abb. 4: Schematischer Aufbau des kombinierten NIR/Raman-Spektrometers (Monochromator: mitte, NIR-Detektor: links, Raman-Detektor und Laser: oben rechts, Autosampler: unten rechts).....	11
Abb. 5: Ablaufschema einer Bibliothekserstellung.....	18
Abb. 6: Distanz DA,B zwischen zwei 2-dimensionalen Vektoren.....	21
Abb. 7: Ramanspektrum und der resultierende Binärstring als Balkendarstellung ( $\Delta\nu=20\text{ cm}^{-1}$ ).....	22
Abb. 8: Binärstring-Erstellung und Distanzberechnung. ....	23
Abb. 9: Kodierungsfehler durch geringfügige Verschiebung der Bandenlage an der Intervallgrenze.....	24
Abb. 10: Variable Intervallgröße, Bestimmung einer Wahrscheinlichkeit für die Übereinstimmung. ....	24
Abb. 11: Darstellung von zweidimensionalen Daten als Vektoren.....	25
Abb. 12: Transformation eines zweidimensionalen Bezugssystems.....	25
Abb. 13: Wavelet-Zerlegung eines Signals nach S. Mallat mit Hoch- und Tiefpassfilter. ....	29
Abb. 14: Wavelet-Zerlegung eines Beispiel-Spektrums (Bänder von links oben nach rechts unten).....	31
Abb. 15: Einfaches Kugelmodell für die Validierung mit Mittelwertspektren („Check Average Spectra“, links) bzw. Einzelspektren („Check Original Spectra“, rechts). ....	40
Abb. 16: Doppelkugelmodell für die Validierung mit Mittelwertspektren („Check Average Spectra“). ....	41
Abb. 17: Punktmatrix von Validierungsergebnissen.....	44
Abb. 18: Histogramm (NIR, Standard-Methode mit Vektornormierung und 1. Ableitung).....	46
Abb. 19: Histogramm und Punktmatrix (NIR, Standard-Methode mit Vektornormierung und 2. Ableitung).....	47
Abb. 20: Mittelwert über alle NIR-Spektren.....	51
Abb. 21: Validierungsergebnis der Standardmethode (Vektornormierung, 1. Ableitung, Fixed Algorithm). ....	53
Abb. 22. Validierungsergebnis der Faktormethode (65 Faktoren, Vektornormierung, 1. Ableitung).....	57
Abb. 23: Abhängigkeit des Fehlers von der Faktoranzahl (NIR, Validierung mit Mittelwertspektren). ....	60
Abb. 24: Abhängigkeit des Fehlers von der Faktoranzahl (NIR, Validierung mit Einzelspektren).....	60
Abb. 25: Mittelwert über alle Raman-Spektren. ....	62

---

Abb. 26: Mittelwert über alle vektornormierte Raman-Spektren.....	62
Abb. 27: Validierungsergebnis der Standardmethode (Vektornormierung, 1. Ableitung). ....	65
Abb. 28: Abhängigkeit des Fehlers von der Faktoranzahl (Raman, Validierung mit Mittelwert- spektren). ....	68
Abb. 29: Abhängigkeit des Fehlers von der Faktoranzahl (Raman, Validierung mit Ein- zelspektren).....	68
Abb. 30: Häufigkeitsverteilung der Raman-Banden in Abhängigkeit von der Wellenzahl. ....	70
Abb. 31: Validierungsergebnis der binären Raman-Bibliothek. ....	71
Abb. 32: Grafische Darstellung der Binärstrings für Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan- und Dodecan-1-sulfonsäure Natriumsalz (v. unten nach oben, $\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$ ). ....	73
Abb. 33: Häufigkeitsverteilung der NIR-Banden in Abhängigkeit von der Wellenzahl.....	74
Abb. 34: Validierungsergebnis der binären NIR-Bibliothek.....	76
Abb. 35: Validierungsergebnis der binären kombinierten NIR/Raman-Bibliothek. ....	78
Abb. 36: Ergebnis der Validierung mit rekonstruierten Spektren.....	80
Abb. 37: Ergebnis der Validierung mit Wavelet-Koeffizienten.....	81
Abb. 38: NIR-Spektren von Ammoniumsulfat (unten) und Ammoniumnitrat (oben). ....	85
Abb. 39: Raman-Spektren von Ammoniumsulfat (unten) und Ammoniumnitrat (oben).....	85
Abb. 40: NIR-Spektren von Adonit (o), Beta-Cyclodextrin (m) und Gummi Arabicum (u). ....	87
Abb. 41: Raman-Spektren von Adonit (u.), Beta-Cyclodextrin (m.) und Gummi Arabicum (o.). ....	87
Abb. 42: NIR-Spektren von Adonit (Einzelspektren). ....	88
Abb. 43: Raman-Spektren von Adonit (Einzelspektren). ....	88
Abb. 44: NIR-Spektren von Lactose-Monohydrat (o.), Vitamin D3-Trockenpulv.(m.) und Saponin (u.). ....	89
Abb. 45: Raman-Spektren von Lactose-Monohydrat (u.), Vitamin D3-Trockenpulv.(m.) und Saponin (o.). ....	89
Abb. 46: NIR-Spektren von Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan- und Decansulfonsäure- Natriumsalz.....	91
Abb. 47: Raman-Spektren von Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan- und Dodecansulfonsäure- Natriumsalz.....	91
Abb. 48: Details der NIR-(oben) und Raman-Spektren (mitte und unten) von Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan- und Dodecansulfonsäure-Natriumsalz. ....	92
Abb. 49: NIR-Spektren von Kristallviolett (Einzelspektren). ....	93
Abb. 50: Raman-Spektren von Kristallviolett (Einzelspektren).....	93
Abb. 51: NIR-Spektren von Süßholzextrakt (Einzelspektren). ....	95
Abb. 52: Raman-Spektren von Süßholzextrakt (Einzelspektren).....	95

## NIR-Bibliothek:

### Methodenoptimierung

Methode	Abbildung	Seite	Methode	Abbildung	Seite
S	N1	119	F65	N7	125
SN	N2	120	F65N	N8	126
SD19	N3	121	F65D19	N9	127
SD29	N4	122	F65D29	N10	128
SND19	N5	123	F65ND19	N11	129
SND29	N6	124	F65ND29	N12	130
			F30ND19	N13	131
			F45ND19	N14	132
			F55ND19	N15	133
			F90ND19	N16	134
			F120ND19	N17	135

### Variation des Spektralbereiches

Methode	[cm <sup>-1</sup> ]	Abbildung	Seite
SND19S3	12000 - 4500	N18	136
SND19S2	12000 - 4300	N19	137
SND19S6	12000 - 4100	N20	138
SND19S9	11000 - 4150	N21	139
SND19S10	10000 - 4150	N22	140
SND19S5	10000 - 4100	N23	141

### Variation der Thresholdberechnung

Methode		Abbildung	Seite
Einf. Kugelmodell	konst. Konfidenzniveau 95 %	N24	142
	konst. Konfidenzniveau 99 %	N25	143
Doppelkugelmodell	Fixed Algorithm	N26	144
	konst. Konfidenzniveau 95 %	N27	145
	konst. Konfidenzniveau 99 %	N28	146

## Raman-Bibliothek:

### Methodenoptimierung

Methode	Abbildung	Seite	Methode	Abbildung	Seite
S	R1	147	F65	R7	153
SN	R2	148	F65N	R8	154
SD19	N3	149	F65D19	R9	155
SD29	R4	150	F65D29	R10	156
SND19	R5	151	F65ND19	R11	157
SND29	R6	152	F65ND29	R12	158
			F5ND19	R13	159
			F20ND19	R14	160
			F35ND19	R15	161
			F45ND19	R16	162
			F55ND19	R17	163
			F65ND19	R18	164
			F90ND19	R19	165
			F120ND19	R20	166

### Variation des Spektralbereiches

Methode	[cm <sup>-1</sup> ]	Abbildung	Seite
SND19S1	3500 – 100	R21	167
SND19S2	3500 – 110	R22	168
SND19S3	3500 – 150	R23	169
SND19S4	3500 – 200	R24	170
SND19S5	3300 – 100	R25	171
SND19S6	3200 – 100	R26	172
SND19S7	3200 – 150	R27	173

---

**Binärstrings:**

	Intervallgröße	Abbildung	Seite
<b>Raman:</b>	2 cm <sup>-1</sup>	B1	174
	5 cm <sup>-1</sup>	B2	175
	20 cm <sup>-1</sup>	B3	176
	50 cm <sup>-1</sup>	B4	177
<b>NIR:</b>	2 cm <sup>-1</sup>	B5	178
	20 cm <sup>-1</sup>	B6	179
	50 cm <sup>-1</sup>	B7	180
<b>NIR/Raman:</b>	2 cm <sup>-1</sup>	B8	181
	20 cm <sup>-1</sup>	B9	182
	50 cm <sup>-1</sup>	B10	183