

# Tècnica NIRS: aplicació en el control de qualitat

Gemma de la Cruz Almeida i Francesc Jordi Tomàs, Laboratori Central, Cargill España SA (Divisió de Nutrició Animal)

**L**a tècnica NIRS (*near infrared spectroscopy*) ha demostrat ser un mètode analític ràpid, fiable i amb un cost de manteniment baix. Això ha contribuït a fer que la seva utilització s'hagi estès durant les dues últimes dècades i que actualment sigui un mètode rutinari per efectuar controls de qualitat tant al laboratori com en la fabricació (*on-line*) de molt

diversos productes. És important recordar que aquesta tècnica ha anat evolucionant de forma paral·lela als instruments i especialment a la matemàtica a utilitzar. La tècnica NIRS gaudeix d'una infinitat d'utilitats i de múltiples avantatges quant a rapidesa d'obtenció de resultats; això sí, previ pagament del peatge que representa la seva calibració.

## Introducció

La radiació infraroja va ser descoberta el 1805 per l'optometrista Herschel a partir del seu conegut experiment. Aquest mostrava l'augment de temperatura a la zona contigua a l'ocupada pel color roig en difractar la llum blanca solar mitjançant un prisma de vidre. Aquesta radiació, invisible a l'ull humà però capaç de provocar un augment de temperatura en un termòmetre, va rebre, per la seva situació a l'espectre (sota el roig), el nom de radiació infraroja. De la mateixa manera l'experiment va inferir l'existència de radiacions més enllà de l'altre extrem de l'espectre visible, el color blau, que es van anomenar radiació ultraviolada.

La radiació infraroja ha estat extensament utilitzada com a eina d'anàlisi en la seva regió del mig infraroig, ja que provoca salts quàntics fonamentals en els enllaços objecte d'estudi. Aquests

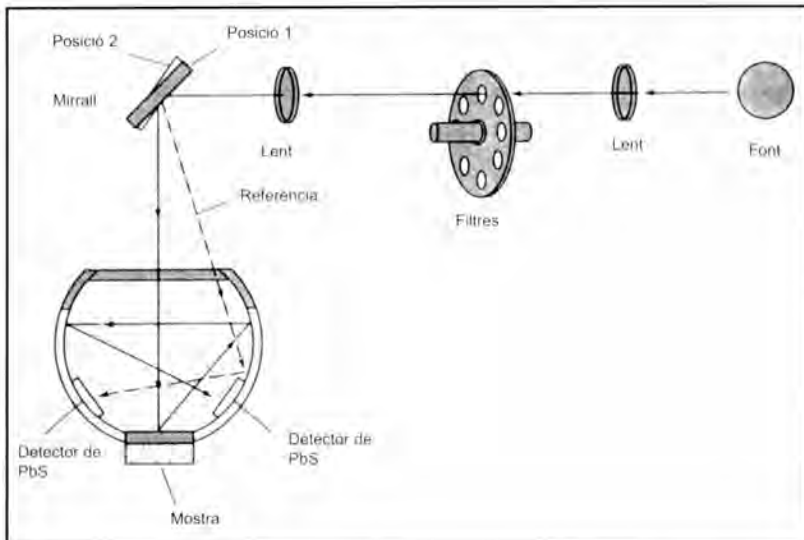
salts característics de cada enllaç presenten una elevada intensitat i en conseqüència són fàcilment mesurables. Però la radiació de l'infraroig proper, entre 750 i 2.500 nm, provoca l'aparició de bandes de combinació i sobretons molt més febles, bastants factors d'escala i menys específics per a la quantificació dels quals es fa necessari disposar de detectors amb una més gran sensibilitat que puguin mantenir la relació senyal/soroll a nivells acceptablement alts.

A més d'això, per fer-nos una correcta composició de lloc, hem de tenir en compte la necessitat, cada vegada més evident, de desenvolupar mitjans d'anàlisi ràpids i no destructius de la mostra, que permetran avaluar les característiques de productes concrets abans del seu ús en processos industrials de naturaleses molt diverses. La primera aplicació del NIRS va ser en l'anàlisi de la humi-

tat d'àcid nítric fumant *in situ*, que, a causa de la seva gran higroscopicitat, requeria fer l'anàlisi sense extreure la mostra del dipòsit, essent aquesta la solució aportada per l'espectrofotometria NIR.

La tècnica NIRS, gràcies a la millora dels equips òptics, l'evolució dels ordinadors, i, com a conseqüència d'això, l'evolució dels mètodes estadístics disponibles per obtenir models matemàtics que permetin calibrar els equips, ha demostrat ser un mètode analític ràpid, fiable i amb un cost de manteniment baix.

El seu ús s'ha estès àmpliament durant les dues últimes dècades fins a convertir-se en un mètode rutinari per efectuar control de qualitat, tant al laboratori com en la fabricació (*on-line*), en sectors molt diversos: farmàcia, química, agricultura (farratges, pinsos, llavors, greixos, olis, formatges, carns...) i un llarg etcètera que creix cada dia.



Fotòmetre de reflectància difosa.

## Equips disponibles

Sense cap dubte, la tecnologia NIR ha evolucionat gràcies a la millora dels espectrofotòmetres capaços d'efectuar les mesures.

Tot espectrofotòmetre ha de disposar de dos elements bàsics: generador de radiacions de longitud d'ona discretes i detectors de la interacció entre radiació i mostra.

Els primers equips, la tecnologia dels quals porten encara avui incorporada alguns equips destinats a determinats camps de treball, com per exemple la indústria agropecuària, incorporen com a generador de radiacions de longitud d'ona discreta els anomenats filtres d'interferència. Aquests filtres són dispositius òptics sobre els quals incideix la llum blanca però que només permeten el pas d'un rang molt estret de longituds d'ona. El seu inconvenient és el nombre limitat en què es troben en els equips, habitualment no més de vint, amb els quals s'hauran de fer les mesures sense poder recórrer a longituds d'ona que no estiguin prèviament predisposades. El seu gran avantatge és l'estabilitat en el temps i la reproductibilitat.

Posteriorment, va aparèixer l'alternativa del monocromador, que consisteix en un dispositiu mecànic o electrònic irradiat amb llum blanca, que permet l'obtenció d'un

nombre més gran de longituds d'ona discretes mitjançant un moviment de desplaçament. Aquest sistema supera l'inconvenient de l'equip de filtres en disposar d'un nombre molt més gran de longituds d'ona discretes, però la seva estabilitat i reproductibilitat són pitjors. Els seus avantatges són clars, però a la vegada els seus inconvenients també són motiu de l'aparició de nous sistemes per superar-los. Les dues alternatives sorgides són: NIRS optoacústic (AOTF) i NIRS per transformada de Fourier (FT).

El NIRS optoacústic o AOTF obté les radiacions de longitud d'ona discretes gràcies a l'excitació d'un cristall d'òxid de tel·luri mitjançant una font de radiofreqüències. Segons a quina radiofreqüència s'exciti aquest cristall, deixarà passar únicament determinades longituds d'ona discretes, de manera que es pot arribar a obtenir un escombrat de longituds d'ona. L'inconvenient d'aquesta tècnica és el seu preu i la seva reproductibilitat, i en són avantatges la inexistència de parts mòbils i la seva velocitat, que permet obtenir espectres complets en 200 mil·lisegons.

El NIRS FT obté les seves radiacions de longituds d'ona discretes mitjançant una làmpada de Michelson. Es tracta de la tecnologia més nova, encara amb problemes de resolució, però que apunta a

resoldre un gran problema de la tecnologia NIRS: la capacitat d'introduir un làser YAG en els equips que sigui emprat com a patró per aconseguir que equips diferents ofereixin lectures espectrofotomètriques idèntiques.

Pel que fa als detectors disponibles, cal indicar que, clàssicament, s'opta per detectors de sulfur de plom, tot i que s'estan estudiant detectors formats per sulfurs de metalls semiconductors com el gal·li i el germani. El problema d'aquests últims és la seva elevada sensibilitat a la temperatura, havent-los d'introduir en medis termostatitzats a baixes temperatures. Detectors d'última generació que poden revolucionar la tecnologia NIRS podrien ser els de diode de barres, on cada diode de la barra detectarà la resposta a una longitud d'ona determinada. Així es podria fer incidir llum blanca sobre la mostra, tot permetent que l'equip no tingués la necessitat d'emprar cap sistema que generés longituds d'ona discretes. L'inconvenient d'aquest dispositiu està en el fet que els díodes disponibles només cobreixen una part molt petita de la regió de l'infraroig proper.

## Calibració dels equips NIRS

Actualment s'estan obtenint resultats excel·lents tant en la identificació de productes com en la quantificació d'analits d'interès. Però els equips NIRS, ràpids i precisos, presenten de moment un peatge de cost molt elevat: la seva calibració.

Es denomina calibració el procés que ens permet establir un model matemàtic a partir de mostres amb resultats coneguts per a la seva posterior aplicació a mostres de resultat desconegut.

Qualsevol procés de calibració presenta tres etapes:

a) *Establiment del model matemàtic* a partir de mostres de resultat analític conegut, quantitatiu i qualitatiu, i dels seus resultats espectrofotomètrics. Amb aquesta

matriu de resultats establirem una equació matemàtica que, emprant com a variables les lectures espectrals, generi els resultats analítics amb el mínim error possible.

b) *Validació del model obtingut*, de forma que s'aplica el model obtingut a l'etapa anterior sobre mostres de les quals també es disposarà dels resultats analítics esperats. D'aquesta manera s'aprecia la bondat del model per a mostres no incloses en el conjunt de calibració.

c) *Explotació del model amb mostres desconegudes*. Només després de d'haver desenvolupat satisfactòriament les dues fases anteriors podrem aplicar el model a mostres desconegudes per predir-ne els resultats.

La matemàtica emprada per establir aquests models ha experimentat un notori desenvolupament als últims anys. Ajudada al seu torn pels avenços informàtics, ha permès un gran avenç en l'ús de la tècnica gràcies a la seva capacitat d'establir models més robustos i fiables en el temps.

La singular característica de l'espectre en la regió de l'infraroig proper, és a dir, la no-especificitat de les longituds d'ona a molècules concretes sinó la variació simultània de múltiples variables, va obligar a desenvolupar calibracions multivariants que permetessin avaluar una variable, no de forma independent, sinó com a conjunt de

moltes altres. Alguns dels algorismes emprats són: MLR (regressió lineal multivariant), PCR (regressió per components principals), PLS (quadrats mínims parcials)...

En els casos més complexos es recorre a tractaments de l'espectre obtingut per eliminar sorolls, efectes de dilució, mida de la partícula, etc., mentre que en altres casos l'algorisme més senzill, el MLR, és suficient per aconseguir un bon model capaç de predir adequadament.

En aquest punt s'ha d'incidir en un aspecte que moltes vegades ha estat oblidat: tot l'artifici matemàtic és constituït a partir d'uns resultats analítics i serà comparat amb ells, obtenint així un model matemàtic que imitarà els valors analítics de partida i que, en el millor dels casos, serà tan bo com aquests.

### Transferència de calibracions

L'objectiu actual és la transferència de calibracions entre equips. La idea de transferir calibracions consisteix a ser capaços de crear una matemàtica o equip que permeti establir el model matemàtic en un aparell determinat i després traslladar-lo a d'altres equips.

La part més costosa del treball amb NIRS és l'elaboració dels seus models matemàtics. Si fóssim capaços de transferir aquestes calibracions aconseguiríem:

a) compartir els costos entre diversos usuaris, i

b) que usuaris diferents donessin el mateix resultat analític.

S'està estudiant molt en aquest respecte, però encara no s'ha aconseguit l'objectiu final de transferir les calibracions entre equips sense més ajusts que els purament matemàtics.

Algunes solucions són:

a) Crear la calibració en un aparell determinat i remetre els altres equips a transferir mostres físiques de resultat conegut, l'espectre del qual serà obtingut en l'equip de destinació. Posteriorment es procedirà a l'ajust del model en funció de les diferències obtingudes.

b) Clonació d'equips disposant d'un *pack* de mostres perfectament estables i segellades que seran passades pels equips als quals es pretén fer la calibració. L'equip patró desenvoluparà una calibració i obtindrà una matriu on es presentaran els factors de correcció a emprar en cada equip per obtenir la mateixa resposta espectral.

c) Establiment de respostes iguals mitjançant l'ús d'un patró de làser YAG, aplicat només en equips amb transformada de Fourier.

d) Establiment de models complexos de calibració que permetin determinar les diferències entre equips de manera matemàtica a partir d'un nombre petit de mostres.

Tots aquests intents, que si s'aconsegueixen poden revolucionar la tècnica, encara no han donat els fruits desitjats.

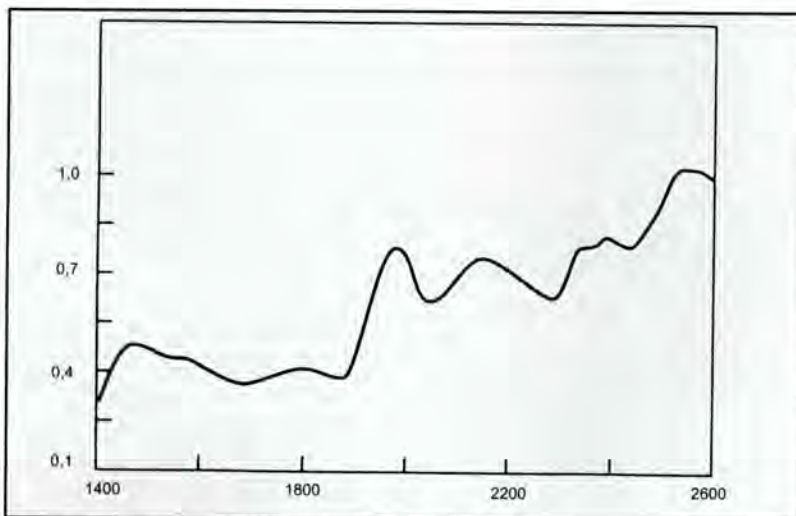
### Aplicació NIRS

Sense cap dubte, l'inconvenient de la tècnica NIRS és la seva calibració i manteniment, que haurà de fer-se per a cada producte i cada analític. Però també cal destacar els avantatges:

— Ràpida, típicament menys d'un minut.

— Poca o nul·la preparació de la mostra, consistent, quan convé, en la seva mòlta.

— Tècnica no destructiva.



Espectre de reflectància difosa d'una mostra de blat.

— Possible ús rutinari per personal poc qualificat.

— Realització simultània de diversos analits (tots aquells que s'hagin calibrat).

La tècnica NIRS s'aplica actualment a una multitud de camps diferents i cada dia n'apareixen noves aplicacions. En molts casos es tracta d'aplicacions considerades impossibles de realitzar i de les quals es desconeix l'explicació fisicoquímica.

A tall d'exemple, s'indiquen a continuació els camps d'aplicació on els resultats no deixen de ser sorprenents:

— Indústria petroquímica: determinació de l'índex d'octà.

— Indústria agropecuària: determinació de nutrients (proteïna,

greix, fibra...) en matèries primeres i pinsos.

— Indústries alimentàries: determinació d'alcohols en vins.

— Indústries farmacèutiques: identificació i composició píndola a píndola

— Indústria de reciclat de plàstics: identificació del tipus de plàstic envàs per envàs per efectuar-ne la classificació

— Indústries biogenètiques: avaluació de bacteris totals i viables en reactors de fermentació.

I, cada vegada més, un llarg etcètera que aprofita la rapidesa de l'anàlisi i la no destrucció de la mostra per introduir aquesta tecnologia en els departaments de control de qualitat i també en els processos de fabricació.

## Conclusions

Els laboratoris que han aconseguit èxits amb la tècnica NIRS han actuat introduint totes les mostres per via tradicional en la base de dades de l'instrument per calibrar-lo més tard. Habitualment s'han obtingut resultats molt satisfactoris, fins i tot sense el suport d'explicacions quimiofísiques del procés.

Cal destacar que la majoria dels tècnics que hem tingut l'oportunitat de treballar amb NIRS i d'obtenir resultats satisfactoris hem arribat a la mateixa conclusió: «NIRS *no limits, only your imagination*».

Pel que fa a la formació, comparació i divulgació de la tècnica, se celebra cada dos anys un congrés mundial sobre el tema. El proper tindrà lloc a Verona (Itàlia) l'estiu del 1999.



**BOIX & DOMÈNECH**

**PRODUCTES TÈCNICS PER A LA INDÚSTRIA ALIMENTÀRIA**

**Aromes i essències**  
**Preparats d'additius**  
**Matèries primeres**

***Fabricació i fórmules pròpies. Productes especials***

**C/ Navarra, 12-14, Manresa (Barcelona)**

**Tel. 93 872 92 44**  
**Fax: 93 875 30 58**

**Adreça electrònica: [boix-domenech@mx2.redestb.es](mailto:boix-domenech@mx2.redestb.es)**