



Universität Potsdam

Hans-Gerd Löhmannsröben, Zoltan Kantor,
Michael U. Kumke, Elmar Schmälzlin, Oliver Reich

OPQS - optische Prozess- und Qualitäts-Sensorik

first published in:

GIT : Labor-Fachzeitschrift - 9 (2005), p. 714-717

ISSN: 0016-3538

Postprint published at the institutional repository of Potsdam University:

In: Postprints der Universität Potsdam :

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe ; 28

<http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2007/1320/>

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-13205>

Postprints der Universität Potsdam

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe ; 28



OPQS – Optische Prozess- und Qualitäts-Sensorik

Zur Kontrolle von chemischen und pharmazeutischen Prozessen und Produkten besteht ein stetig steigender Bedarf an online- bzw. in-line-fähigen analytischen Methoden, die die Messungen der relevanten Parameter schnell und ohne aufwendige Probenpräparation erlauben. Bislang eingesetzte Verfahren werden noch überwiegend im batch- bzw. offline-Modus betrieben, wobei noch erschwerend hinzukommen kann, dass die Analytik der Proben außer Haus durchgeführt wird. Dies kann zu Verzögerungen in der Produktion selbst oder zur Produktion von minderwertigen Produkten führen, die dann große zusätzliche Kosten (z. B. durch Rückrufaktionen) verursachen können. Optische Messverfahren stellen in vielen Fällen eine Alternative dar, da sie hohe Sensitivität, Selektivität und das Potential zur Fernerkundung und Integration – auch in anspruchsvollen Umgebungen, wie z.B. bei Hochtemperaturprozessen – besitzen sowie schnelle Datenerfassung und Bildgebung ermöglichen.

Im vorliegenden Beitrag wird an Hand dreier Beispiele der Einsatz von optischer Sensorik zur Produktcharakterisierung dargestellt, nämlich Untersuchungen zum O₂-Gehalt in Fruchtsäften, zur Isotopiesignatur von CO₂ in Mineralwässern und zu Lichtstreuungseigenschaften eines Sonnenschutzmittels. In der Auswahl sind die drei fundamentalen Wechselwirkungen von Licht und Materie – Absorption, Streuung, und

Emission von Licht – als physikalische Methodengrundlage berücksichtigt. Weitere Beispiele unserer Arbeiten zum Einsatz von OPQS in biotechnologischen (Bierbrauen, Ethanol- und Biomassebestimmung) und chemischen (Polyurethanschäume) finden sich in Refs. 1, 2. Wir tragen der Rolle von OPQS als einem wichtigen Teilgebiet der Prozessanalytik auch dadurch Rechnung, dass wir dazu im Herbst erstmals einen GDCh-Fortbildungskurs anbieten:

Bestimmung von O₂ mit Lumineszenzsonden

In vielen Fällen ist die Haltbarkeit von Lebensmitteln und Getränken durch die Sauerstoffkonzentration limitiert. Die Bestimmung von O₂ in Lebensmittelproduktionsprozessen, etwa beim Bierbrauen, oder beim Abfüllen und Abpacken ist daher von großer Bedeutung. In vielen Produktionsketten ist eine in-line O₂-Bestimmung mit der herkömmlichen elektrochemischen Methodik durch Einsatz von Clark-Elektroden nicht möglich. Zum Einen sind der Miniaturisierung Grenzen gesetzt und zum Anderen sind invasive Analysemethoden in bestimmte Produktionsschritte, wie beispielsweise das Abfüllen von Getränken, oft nicht integrierbar. Als Alternative bieten sich schnelle und empfindliche optische Analysemethoden an, die auf dem Einsatz von Lumineszenzsonden und der Auswertung der Lumineszenzlöschung beruhen. Die Sondenfarbstoffe, meist immobilisiert in Polymeren, können sich als Sensoren am Ende von eingetauchten Lichtwellenleiter (LWL), aus Kunststoff oder Glas, oder in Getränkeflaschen selbst befinden, so dass es sich um

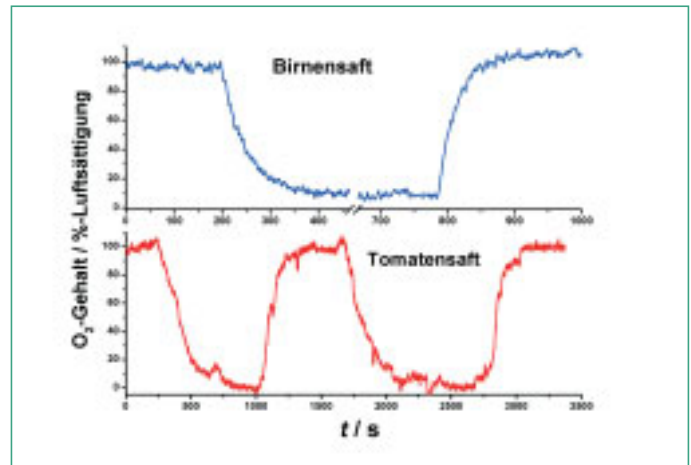


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der O₂-Konzentration in Birnensaft und Tomatensaft unter dem Einfluss der Begasung mit N₂ und technischer Luft. Zur Messung wurden das Ende von LWL mit einem Sensorspot versehen. Ru(II)-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)perchlorat wurde in Polystyrol immobilisiert und als Lumineszenzsonde eingesetzt. Die Modulationsfrequenzen betrug 25 und 40 kHz. Zur Anregung wurde eine LED mit $\lambda = 455$ nm verwendet.

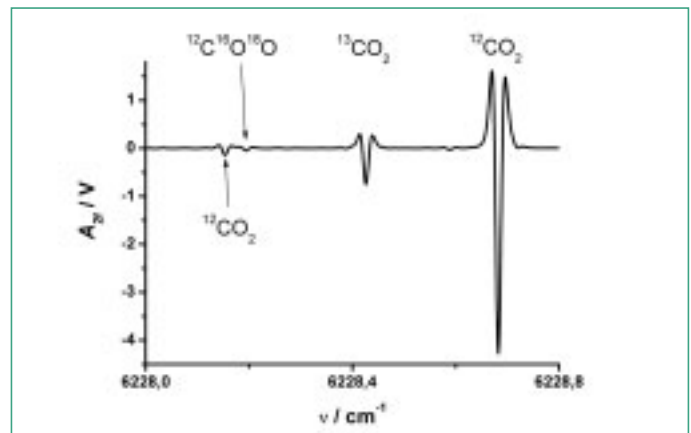


Abb. 2a: 2f-Absorptionsspektrum von einer aus Mineralwasser stammenden CO₂-Probe. Die Linienbreiten der Absorptionsbanden sind druckabhängig, daher wird möglichst bei reduzierten Drücken gearbeitet. Zur Messung wurde hier ein Endruck von 60 mbar eingestellt, wobei die CO₂-Probe ca. 6fach mit Argon verdünnt wurde.

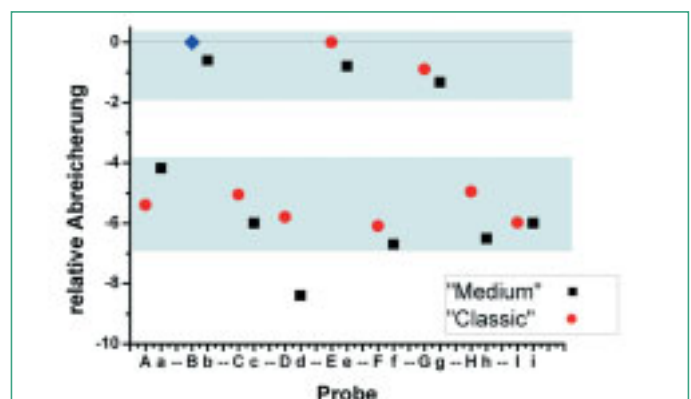


Abb. 2b: Abreicherung von 17 Mineralwässern relativ zu einem beliebig ausgewähltem Referenzwasser (u).

Keywords

Sensorik, Prozesskontrolle, Absorption, Lumineszenz, Lichtstreuung, Isotopie

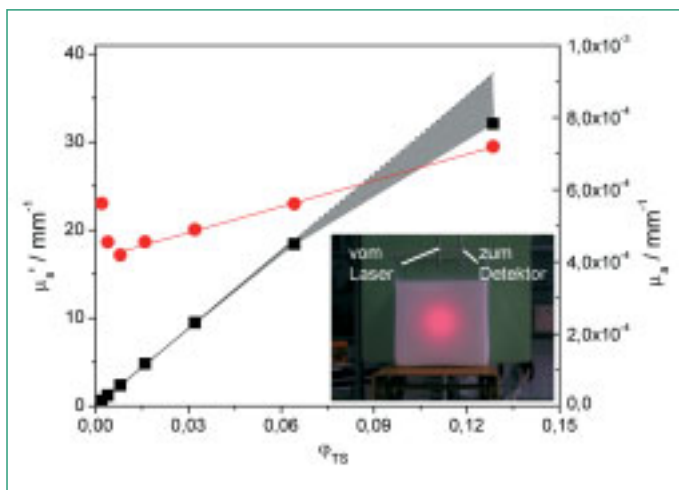


Abb. 3: Absorptions- und der effektive Streukoeffizient (μ_a und μ_s') von TS in Abhängigkeit vom Volumenanteil φ_{TS} . Das Photo illustriert den experimentellen Aufbau und eine Photonendichtewelle.

eine echte *in-situ* Messtechnik handelt. Diese optische Sauerstoffdetektion erlaubt eine extrem hohe Miniaturisierung und ermöglicht z.B. die *in-vivo* Bestimmung von O_2 in Tier- und Pflanzenzellen [3].

Wie wohl bei den meisten *in-situ* Messmethoden ist die Handhabung von Matrixeffekten die wesentliche experimentelle Herausforderung bei der optischen O_2 -Bestimmung. Für verschiedene Fruchtsäfte und Biere konnten wir zeigen, dass die wichtigsten Matrixeffekte, nämlich Eigenfluoreszenz von natürlichen Inhaltsstoffen und deren Adsorption an die Sensoren, durch Messung bei zwei Modulationsfrequenzen und durch Inkubation der Sensoren in Proteinlösungen erfasst werden können. Damit steht eine Methode zur *in-situ* Bestimmung von Sau-

erstoff in Getränken zur Verfügung. Beispielhaft dafür ist in Abbildung 1 der O_2 -Konzentrationsverlauf in Birnensaft und Tomatensaft unter dem Einfluss von Begasung gezeigt.

Isotopenselektive Bestimmung von $^{12/13}CO_2$ mit TDLAS

Die stabilisotope Zusammensetzung einer Substanz liefert wertvolle Hinweise auf ihre Beteiligung an bio- und geochemischen Prozessen und Kreisläufen [4]. Im Zuge des Zusammenwachsens des europäischen Binnenmarktes kommt es zu immer komplexeren Warenflüssen. Besonders bei Lebensmitteln sind mittlerweile ausgedehnte Netzwerke entstanden, in denen bei der Produktveredelung Bestandteile aus verschiedenen europäischen Ländern zusammenfließen.

Damit besteht ein großer Bedarf an analytischen Methoden,

Optische Prozess- und Qualitäts-Sensorik (OPQS) in Chemie, Pharmazie und Biotechnologie

•Moderne Laserspektroskopie und -analytik für Labor, Diagnostik und Produktion – Institut für Chemie, Universität Potsdam, 26.–28. September 2005, Potsdam-Golm

(weitere Informationen unter www.gdch.de/vas/fortbildung/kurse/1598.pdf)

die eine Rückverfolgbarkeit von Produktbestandteilen zum jeweiligen Erzeuger erlauben. Hier kann die Bestimmung der Isotopensignatur von Lebensmittelbestandteilen als ein „Fingerabdruck“ genutzt werden [5]. Wir bestimmen die Isotopie von Gasen durch Absorptionsmessungen mit durchstimmbaren Diodenlasern (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) im NIR-Spektralbereich und haben den Einsatz empfindlicher Wellenlängenmodulationsspektroskopie zur Untersuchung von Bodengasen beschrieben [6,7]. Die Isotopensignatur wird am Beispiel des $^{12}C/^{13}C$ -Verhältnisses von CO_2 in verschiedenen kommerziellen Mineralwassern gezeigt. Natürliche Mineralwässer unterliegen nach der Mineral- und Tafelwasserverordnung einer amtlichen Anerkennung, d.h., sie müssen von ursprünglicher Reinheit sein und dürfen in ihren wesentlichen Bestandteilen nicht verändert werden.

Die zur CO_2 -Bestimmung verwendete zentrale Laseremission lag bei $6.228,4 \text{ cm}^{-1}$ (ca. $1,6 \mu\text{m}$) mit einem Durchstimmbereich von ca. $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 2a ist exemplarisch das sogen. 2f-Absorptionsspektrum von $^{13}CO_2$ und $^{12}CO_2$ dargestellt, welches die 2. Ableitung des Bandenprofils mit der Amplitude A_{2f} liefert. Das CO_2 wurde dabei direkt ohne weitere Probenvorbereitung aus der Mineralwasserflasche in die Messzelle überführt. Die extrem scharfen, hochauflösten Absorptionsbanden erlauben die simultane und direkte Bestimmung der verschiedenen CO_2 -Isotope. Aus der Messung ist sehr gut zu erken-

nen, dass keine Querempfindlichkeit gegenüber Wasser besteht. Abbildung 2b zeigt die relative Abreicherung von 17 Mineralwassern. Klar erkennbar liegen hier zwei Gruppen vor, von denen eine geringfügig, die andere stark abgereichert ist. Zwar kann die TDLAS-Methode nicht mit massenspektrometrischen Verfahren in Punkto Nachweisempfindlichkeit konkurrieren, ist aber immer dann attraktiv, wenn *in-situ* und nicht-invasive Messungen durchzuführen sind.

Optische Charakterisierung stark streuender Materialien mit Photonendichtewellen

Für eine Vielzahl von chemischen Produkten ist die genaue Kenntnis der Absorptions- und Lichtstreuungseigenschaften von sehr großem Interesse. Die zentralen Parameter dafür sind der Absorptions- und der effektive Streukoeffizient (μ_a und μ_s') eines Materials. Während μ_a Rückschlüsse auf die Konzentrationen absorbierender Spezies gestattet, erlaubt μ_s' eine Bestimmung der Größe bzw. Konzentration der streuenden Teilchen. Zudem ist bei vielen Produkten nicht zuletzt der visuelle Eindruck des potenziellen Konsumenten ein wichtiges Kriterium für die Kaufentscheidung (z.B. Lebensmittel, Kosmetika). Daher ist eine Bestimmung der dafür entscheidenden Parameter μ_a und μ_s' zur Qualitätskontrolle bzw. -optimierung naheliegend. Die quantitative Bestimmung der optischen Eigenschaften von hochkonzentrierten Emulsionen, Suspensionen oder Pasten gestaltet sich mit klassischen Verfahren der Lichtstreuung oft schwierig. Vor der eigentlichen Analyse



müssen die Proben meist stark verdünnt werden (oftmals um viele Größenordnungen), wodurch sich die relevanten Eigenschaften, wie z. B. Tropfengrößen, ändern können und falsche Rückschlüsse auf die ursprüngliche Probe gezogen werden. Außerdem ist dabei eine Berücksichtigung der Absorption nicht möglich. Als Alternative bieten sich Photonendichtewellen (PDW) für die Untersuchung von Materialien dieser Art an. In der PDW-Spektroskopie wird die zeitliche und räumlich Ausbreitung von intensitätsmoduliertem Licht bestimmt. Aus der Analyse der Intensitätsabnahme und Phasenverschiebung der dabei erzeugten PDW können dann μ_a und μ_s' unabhängig und kalibrierfrei von einander bestimmt werden. Die Modulation des Lichts erfolgt im MHz- bis GHz-Frequenzbereich. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der PDW-Methode ist eine starke Mehrfachstreuung des Lichts und eine relativ zur Streuung schwache Absorption.

Zur Messung werden zwei Lichtwellenleiter verwendet, von denen einer das intensitätsmodulierte Licht eines Diodenlasers (z.B. mit der Wellenlänge $\alpha_{\text{Laser}} = 639 \text{ nm}$) in die Probe führt und der zweite das von der Probe re-emittierte Licht sammelt (Photonendichtewelle) und zum Detektor leitet. Der Abstand r der beiden Lichtwellen-

leiter kann dabei variiert werden (siehe Photo in Abb. 3). Aus der Intensitätsabnahme und Phasenverschiebung der Photonendichtewellen in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz werden ein Intensitäts- und ein Phasenkoeffizient bestimmt, aus denen auf Basis der Strahlungstransporttheorie μ_a und μ_s' erhalten werden (Abb. 3). Wir untersuchen mit PDW-Spektroskopie Tinosorb (TS, Ciba SC Inc.), ein neues Produkt im Bereich von UV-Absorbern für den Hautschutz [8]. Die Wirksamkeit von TS beruht auf einer Kombination aus organischen UV-Licht absorbierenden Stoffen und lichtstreuenden Pigmenten.

In Abbildung 3 sind μ_a und μ_s' für eine UV-Absorber Suspension aus TS als Funktion des Volumenanteils φ_{TS} dargestellt. Der effektive Streukoeffizient kann bis zu einem Volumenanteil von 0,06 mit einer linearen Funktion angepasst werden, aus deren Steigung sich der spezifische effektive Streukoeffizient zu 294 mm^{-1} ergibt. Unter Vernachlässigung der beiden Werte bei den geringsten φ_{TS} , wird für den spezifischen Absorptionskoeffizienten ein Wert von $0,0024 \text{ mm}^{-1}$ gefunden. Damit zeigt sich, dass bei $\alpha = 639 \text{ nm}$ die Streuung um einen Faktor von 10^5 stärker ist als die Absorption. Bemerkenswert ist, dass μ_s' ab einem Volumenanteil φ_{TS} von ca. 0,06 schwächer zunimmt als erwartet (graue Fläche in

Abb. 3). Offensichtlich kommt es mit steigendem Volumenanteil von TS zu einer verstärkten Interaktion der suspendierten Partikel, wodurch sich die Streueigenschaften der Suspension verändern. Der mit der PDW-Spektroskopie zugängliche Konzentrationsbereich liegt im Vergleich zu anderen Standardverfahren um einige Größenordnungen höher. So würde die Extinktion der Probe mit $\varphi_{\text{TS}} = 0,12$ in 1cm Schichtdicke etwa 80 betragen.

Zusammenfassung

Der Einsatz von optischer Sensorik zur Kontrolle von Lebensmitteln bzw. von Fertigungsprozessen wird an drei Beispielen dargestellt. Besonders die Vielfältigkeit der optischen Techniken und der daraus resultierenden Flexibilität für die Anwendung in *in-situ* und nicht-invasiven Methoden soll demonstriert werden. Daher wurden bei der Auswahl der Beispiele die drei fundamentalen Wechselwirkungen von Licht mit Materie – Streuung, Absorption und Emission – als Methodengrundlage berücksichtigt.

Literatur

- [1] Engelhard, S.; Löhmannsröben, H.-G.; Schael, F.: *Appl. Spectroscopy* 58, 1205–1209 (2004)
- [2] Engelhard, S.; Kumke, M.U.; Löhmannsröben, H.-G.: *Anal. Bioanal. Chem.*, zur Veröffentlichung angenommen (2005)

- [3] Schmäzlin, E.; van Dongen, J.T.; Klimant, I.; Marmodée, B.; Steup, M.; Fisahn, J.; Geigenberger, P.; Löhmannsröben, H.-G.: *Biophys. J.* 89, im Druck (2005)
- [4] Hoefs, J.: *Stable Isotope Geochemistry* (5th Ed.), Springer-Verlag 2004
- [5] Schmidt, H.-L.; Rossmann, A.; Stöckigt, D.; Christoph, N.: *Chem. Unserer Zeit* 39, 90–99 (2005)
- [6] Hörner, G.; Lau, S.; Kantor, Z.; Löhmannsröben, H.-G.: *Analyst* 129, 772–778 (2004).
- [7] Hörner, G.; Lau, S.; Löhmannsröben, H.-G.: *Proc. SPIE* 5544, 47–54 (2004)
- [8] Herzog, B.; Quass, K.; Schmidt, E.; Müller, S.; Luther, H.: *J. Colloid Interface Sci.* 276, 354–363 (2004)

Prof. Dr. Hans-Gerd Löhmannsröben

Prof. Dr. Zoltan Kantor (University of Veszprém, H)

Dr. Michael U. Kumke

Dr. Elmar Schmäzlin

Dr. Oliver Reich

Universität Potsdam
Institut für
Chemie/Physikalische Chemie
Karl-Liebknecht-Str. 24–25
14476 Potsdam-Golm
kumke@chem.uni-potsdam.de