

Fasergekoppelte Sonden und Spektrometer für On-line-Analytik im UV-Bereich

Uwe Gothe, Armin Richter, Ralf Arnold, Eberhard Unger

Die in den letzten Jahren entwickelte optische Fasertechnik erlaubt die praktische Nutzung in der analytischen Spektroskopie. Die Verbindung dieser Fasern mit speziell dafür entwickelten Sonden bietet die Möglichkeit von Echtzeitmessungen von gelösten Substanzen im UV-Bereich ohne Verwendung von Nachweis-Chemikalien. Für On-line-Analysen im Trink- und Oberflächen-Wasserbereich, z. B. zur Bestimmung von Nitrat, bietet diese Technologie neue umweltfreundliche Meßmethoden. Die Gerätetechnik und Methodik wird im Artikel beschrieben.

Der Trend der Analysensysteme der Zukunft wird von On-line-Meßgeräten mitbestimmt.

Faseroptische Sonden erlangen als Meßköpfe für Spektrometer immer größere Bedeutung, weil der Meßkopf in seiner Funktion einer offenen Küvette entspricht und direkt in das zu messende Medium eingebracht wird. Dadurch können Pumpsysteme für den Analytenwechsel wie z. B. Fließ-Injektions-Analysensysteme (FIAS) eingespart werden.

On-line-Messungen werden damit technisch sehr vereinfacht. Die Sonden des Kooperationspartners O.K.Tec GmbH sind fasergekoppelt. Durch ihren stabförmigen Aufbau (s. Bild 3) lassen sie sich mit kleinen Durchmessern bis zu 12 mm herstellen und damit sowohl in freien Räumen (z. B. Gewässern), als auch in Tank- und Rohrsystemen einsetzen. Der Probenraum ist bis zu 25 mm Länge ausführbar. Damit lassen sich optische Pfadlängen bis 25 mm (Bild 1, links) bzw. bis 50 mm (Bild 1, rechts) realisieren. Das Sondenmaterial kann Edelstahl oder Keramik sein. Die Ausführung in Keramik ist besonders für Messungen in aggressiven Substanzen geeignet.

Zur Aufnahme und Auswertung der optischen Informationen benötigen alle fasergekoppelten Sonden ein geeignetes Spektrometer. Als Standard des Prozeßbereichs sind hier Filterphotometer oder Spektrometer mit fest eingestelltem Monochromator etabliert. Sie stellen über eine Elektronik ein meist analoges Auswertesignal zur Verfügung. Es eignet sich zur Weiterleitung in übergeordnete Steuerhierarchien. Das optische Signal hierfür wird dabei in einer im Gerät eingebauten Durchflußzelle gewonnen (Bild 2). Alternativ, aber nicht on-line fähig, gibt es

weiterhin noch die traditionellen Küvettenspektrometer mit oder ohne Durchflußküvette.

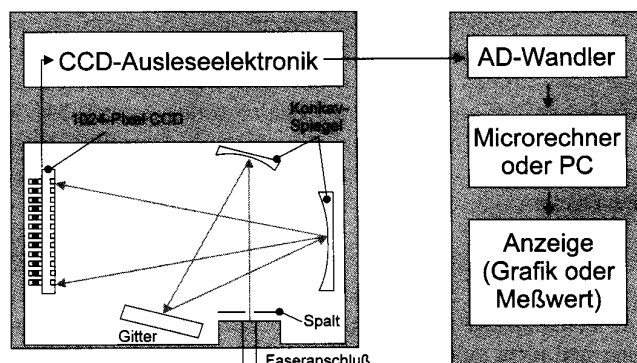


Bild 2: CCD-Spektrometer mit Mikro-Monochromator und Auswertelektronik (Größe 7 cm x 4 cm)

Der gegenwärtige Trend geht in Richtung der On-line-Nutzung der Sondentechnologie. Fasergekoppelte Spektrometer stehen in den verschiedensten Bauarten kommerziell zur Verfügung. Spektrometer für den nahen Infrarotbereich sind noch recht teuer (60 ... 100 TDM). Sie finden daher für Umweltmessungen, zumindest für Einzelmeßstellen, selten Verwendung. Ökonomisch wird ihr Einsatz erst als zentrale Meßstelle, an die mehrere Sonden multiplex angeschlossen sind. Da Sonden mit Faserlängen bis zu 50 m betrieben werden können, lassen sich mehrere Meßstellen an verschiedenen Orten störfrei (d. h. ohne Beeinflussung durch elektromagnetische Felder) miteinander verbinden.

Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich sind unter Verwendung moderner Zeilendetektoren preisgünstige und vor allem robuste Minispektrometer herstellbar. Der Mikro-Monochromator und die Detektorelektronik sind hierbei auf einer gemeinsamen Leiterplatte miteinander verbunden.

In der Prozeßkinetik sind diese microcomputergesteuerten, in 19"-Racks montierten Geräte komplett fernsteuerbar. Sie besitzen eine digitale, serielle RS-232 Schnittstelle oder liefern wahlweise analoge Spannungs- oder Stromsignale, die der Extinktion und damit der Stoffkonzentration proportional sind. Außerdem stehen programmierbare Schwellwertschalter zur Verfügung. Durch den modularen Aufbau im 19"-System (3HE, 84 TE) können diese Spektrometer mit verschiedenen UV-Lam-

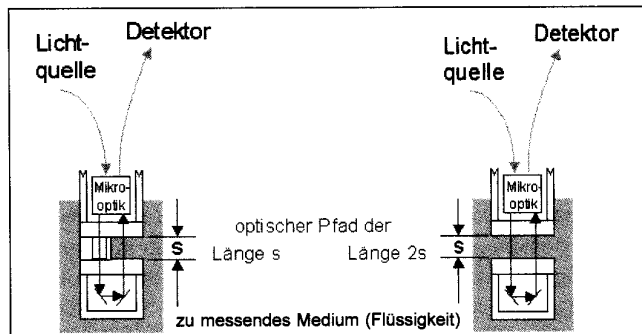


Bild 1: Optischer Pfad in Sonden mit einfacher (links) und doppelter (rechts) Pfadlänge

pen (Xenonblitz-, Deuterium- oder Halogenlampe) ausgerüstet werden. Außerdem stehen viele, für alle Anwendungszwecke geeignete Gehäuse zur Verfügung. Als Beispiel sei hier die portable, akkumulatorgestützte und UV-fähige Version „PortSpec 2X“ der Firma O.K.Tec aufgeführt (Bild 3), die mit Akkumulator 8 bis 10 Stunden netzfrei betrieben werden kann. Für den Laborbetrieb sind PC-gekoppelte Varianten im Einsatz. Sie enthalten den gleichen optischen Baustein, verzichten aber auf die Mikrokontrollersteuerung. Diese Funktion übernimmt der PC, der gleichzeitig als Gehäuse zum Einbau des Spektrometers dient. Die Spektrometer werden in die Laufwerkschächte montiert.

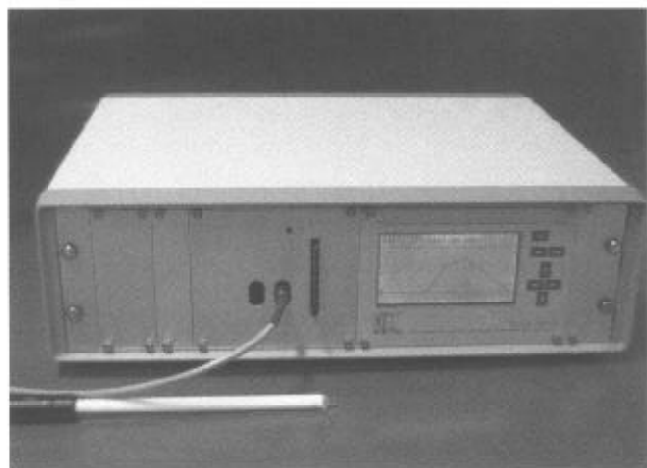


Bild 3: Mobiles Akku-Spektrometer „PortSpec 2X“ auf Basis eines 3 HE-, 64 TE-Racks.

Allen Geräten ist, verglichen mit klassischen, mechanisch scannenden Monochromatorgeräten, die extrem hohe Datenerfassungsrate eigen. Sind mit klassischen Geräten Aufnahmen von 10 Spektren pro Minute möglich, so erfassen CCD-Spektrometer bis zu 50 Aufnahmen in der Sekunde. Das ist die notwendige technische Basis, um Prozesse und deren Parameter kontinuierlich zu überwachen und zu steuern. Gleichzeitig sind sie auch mechanisch robuster und damit weniger stör anfällig.

Arbeitsziel der Projektgruppe ist die Erschließung von Einsatzgebieten für fasergekoppelte Sonden in der Umweltmessung, und hier vor allem in der Analytik von Oberflächengewässern einschließlich Trinkwasser. Erster Zielanalyt ist Nitrat, der mit einer Nachweisgrenze bis zu 0,1 mg/Liter bestimmbar ist. Die Trinkwasserverordnung verlangt nur 0,5 mg/Liter als Nachweisgrenze.

Meßbeispiel für Transmissionsmessungen

An Meßbeispielen von Natriumnitratgehalt in Wasser sollen die Möglichkeiten und Grenzen der faseroptisch-spektroskopischen On-line-Analytik im UV-Bereich dargestellt werden.

Nitrat ist einer der am häufigsten zu überwachenden Abwasserparameter. Bisher werden dazu nach DIN-Vorschriften klassische chemische Analyseverfahren unter Verwendung von Che-

mikalien zur Nachweisreaktion angewendet. Die Nachweisreaktion endet mit einer Farbreaktion, deren Intensität in einem Küvettenspektrometer gemessen und quantifiziert wird. Mit der fasergekoppelten UV-Analytik ist ein direkter Nachweis des Nitrats möglich, wenn andere Stoffe, die bei gleicher Wellenlänge absorbieren nicht in bekannter und konstanter Konzentration oder nur in sehr hoher Verdünnung vorliegen. Die Nachweisempfindlichkeit hängt dabei innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen direkt proportional von der Schichtdicke (Länge des Lichtwegs) der gewählten Sonde ab. Die untere Grenze der Konzentration liegt bei etwa 0,1 mg Nitrat pro Liter Wasser. Die mittels der faseroptischen Tauchsonde „TS-EM2/UV“ mit 50 mm optischer Weglänge (vergl. Bild 1) und des CCD-Spektrometers „LabSpec“ (beide Firma O.K.Tec) gewonnenen Spektren zeigt Bild 4, die zugehörigen Kalibrierkurven Bild 5.

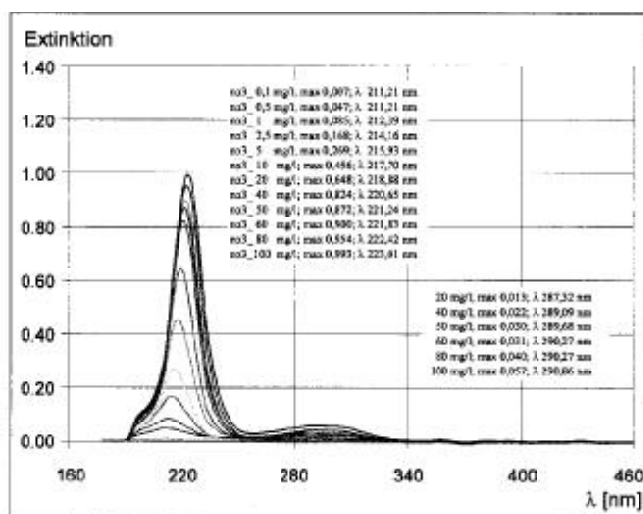


Bild 4: Extinktionskurven von NO_3^- (mg/Liter), Extinktionsmaxima bei $\lambda = 220 \text{ nm}$; NO_3^- als NaNO_3 ; 99,5 % Reinheit

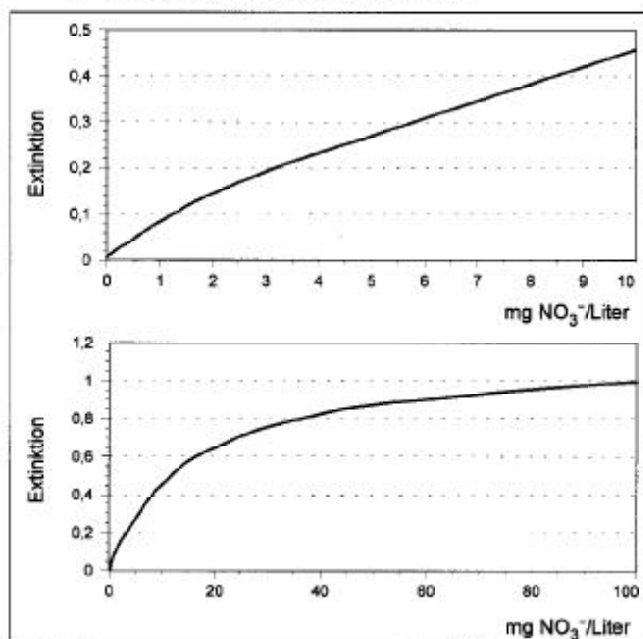


Bild 5: Kalibrierkurven zur Bestimmung des Nitratgehalts

Der zulässige Trink- und Abwassergrenzwert für Nitrat beträgt 50 mg/Liter. Die geforderte Nachweisgrenze liegt bei 0,5 mg/Liter. Beide Eckwerte sind gut meßbar, wie in Bild 4 ersichtlich. Auch die Reproduzierbarkeit ist gegeben, so daß ein photometrischer Nitratsnachweis unter den oben genannten Voraussetzungen möglich ist.

Gleichzeitig zeigt Bild 4 eine Veränderung des Absorptionsmaximums über der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Konzentration. Sie kennzeichnet ebenfalls das im gegebenen UV-Licht vorhandene Wellenlängenlimit der Fasersondenanalytik. Das Maximum der spektralen Absorption von Nitrat liegt tatsächlich bei ca. 202 nm Wellenlänge. Diese Ursache der in Bild 4 zu sehenden Abweichungen liegt vermutlich in den Eigenheiten der Sondenanalytik, da Messungen im Küvettenspektrometer diese Abweichungen nicht zeigen. Unseren Vermutungen zufolge liegen die Ursachen in Streulichteeffekten an den Fenstern im in der Sondenspitze sitzenden Reflektor, in der Substratlösung und im Monochromator-Baustein. Bei kürzer werdenden Wellenlängen steigen die Streueffekte in der vierten Potenz! Durch diese Streuung wird im tiefen UV eine Transmission vorgetäuscht, die so nicht vorhanden ist. Da dieser Effekt reproduzierbar auftritt, kann er im Rahmen der Kalibrierung berücksichtigt und damit eliminiert werden.

Auswerte-Software

Zur Auswertung der Meßwerte wurde ein eigenes Programm erstellt, das unter Windows arbeitet. Der grundsätzliche Vorteil liegt in der anwenderspezifischen Anpassung der Meßdatenauswertung. Alle Daten werden als ASCII Dateien abgespeichert und lassen sich somit in beliebige andere Programme, wie z. B. Excel laden und weiter bearbeiten. Alle Konfigurationsdaten werden in einer INI Datei erfaßt und bei jedem Start automatisch geladen. Gleichzeitig ermöglicht es die Speicherung verschiedener Konfigurationen, die wahlweise geladen werden können. Meßreihen können über einen Experimentnamen erfaßt werden, der einem Unterverzeichnis entspricht. Die einzelnen Messungen werden fortlaufend nummeriert und in dem jeweiligen Experimentverzeichnis abgelegt. Über das Programm werden auch die Parameter für die Spektrometereinstellung erfaßt.

Für die grafische Auswertung stehen im On-line-Betrieb verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Es kann zwischen der Anzeige eines Kanals oder zweier Kanäle ausgewählt werden, wenn diese vorhanden sind. Für die Anzeige der Meßwerte ist ein Mitteln über mehrere Pixel, Korrektur des Dunkelstroms und Anzeige im Energie-, Absorbance- oder Transmissionsmodus möglich. Eine Zoomfunktion über dem x-Bereich (Wellenlängen) und dem y-Bereich (Meßwerte) bietet genauere Anzeigen für wichtige Meßabschnitte. Besonders bei der Anzeige von Ableitungen ist diese Einstellung vorteilhaft.

Verschiedene Menüpunkte gestatten es, Meßwerte über längere Zeit an bestimmten Wellenlängen zu beobachten. Dazu besteht die Möglichkeit, eine feste Wellenlänge auszuwählen, das Maximum in einem Bereich suchen zu lassen, oder die Positionen kleinerer Maxima (Peaks) zu bestimmen.

Messungen über längere Zeiträume können mit Hilfe des Prozeßrecorders oder über Episoden durchgeführt werden. Während der Prozeßrecorder drei auswählbare Wellenlängen über einen Zeitraum ermittelt und anzeigt, zeigen Episoden das gesamte Spektrum an. Die Kurven werden alle im gleichen Fenster angezeigt, so daß Peakverschiebungen deutlich sichtbar werden.

Ergänzend zu diesen Grundfunktionen bietet die Software die Erstellung von Kalibrierkurven und die daraus resultierende Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung unbekannter Konzentrationen für einen Stoff. Datenübertragung über eine serielle Schnittstelle zu externen Geräten oder DDE zu Tabellenkalkulationen (z. B. Excel) oder Drucken von Kurven ergänzen die Ausgabe oder Weiterbearbeitung der ermittelten Meßergebnisse. Verschiebbare Gitterlinien für x- und y- Werte erleichtern die Kontrolle der Über- bzw. Unterschreitung an festgelegten Positionen. Die Eingabe verschiedener Steuerungen über ein Toolboxfenster bietet ein interaktives Arbeiten, bei dem die Änderung unmittelbar in der Ausgabe sichtbar wird und somit eine optimale Einstellung der Meßergebnisse ermöglicht.

Für die technische Assistenz bedanken sich die Autoren herzlich bei Frau Barbara Beyer, PEZ, Projektgruppe W4.

Autoren:

Dr. Uwe Gothe, Dipl. Math. Armin Richter
Projektgruppe W4, Jena
Projekt-Entwicklungs-Zentrum in Thüringen (PEZ) e. V.
Magdeburger Alle 134, 99086 Erfurt

Dipl. Phys. Ralf Arnold
Optik-Keramik-Technologie (O.K.Tec.) GmbH Jena
Wildenbruchstr. 15, 07745 Jena

Prof. Dr. habil. Eberhard Unger
Institut für Molekulare Biotechnologie Jena e.V. (IMB)
Beutenbergstr. 11, 07745 Jena
AG Molekulare Zytologie und Elektronenmikroskopie