

LIF(t) to process

Zeitintegrierende, laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie für die Inline-Prozessanalytik



► Dr. Heribert Hohmann,
Vertriebsleiter Systemum



► Dr. Jens Bublitz,
Entwicklungsleiter Systemum

Kontavisor – hinter diesem Produktnamen verbirgt sich ein in-situ Analysesystem zum quantitativen Spurennachweis in und auf flüssigen, pulverförmigen sowie festen Medien, das auf der Grundlage der laserinduzierten, zeitintegrierenden Fluoreszenzspektroskopie (LIF(t)) basiert. Die optische Anregung der nachzuweisenden Substanzen erfolgt überwiegend mit ultravioletter Laserstrahlung über Quarzlichtleiter direkt im Prozess, so dass keinerlei aufwändige Probenaufbereitung erforderlich ist. Auf der Basis eines statistischen Einzelphotonen-Zählverfahrens werden die Messwerte als Ergebnis von bis zu 10.000 Einzelmessungen ermittelt und im Sekundentakt angezeigt.

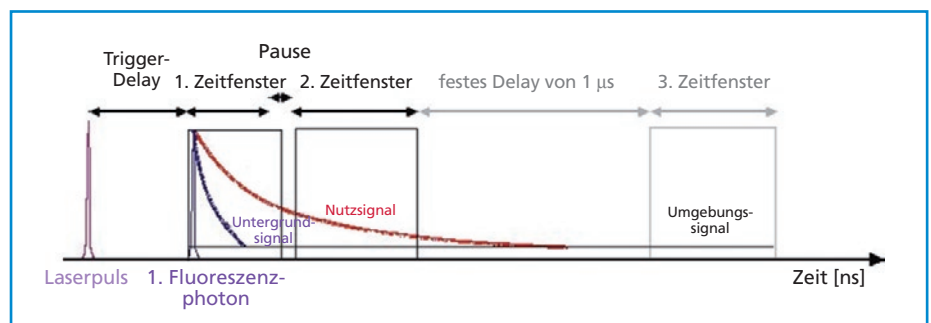


Abb. 1: Kontavisor Messverfahren

Der folgende Artikel gibt einen Überblick über die physikalischen und technischen Grundlagen des Messverfahrens und zeigt die Leistungsfähigkeit bei der Anwendung in unterschiedlichsten Bereichen der Online- und Inline-Prozessanalytik. Das Verfahren der zeitintegrierenden LIF(t) ist patentrechtlich geschützt und verfügt damit über ein echtes Alleinstellungsmerkmal im Markt prozessanalytischer Instrumente.

Physikalische und technische Grundlagen:

Das Grundprinzip der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) ist die Absorption der anregenden Laserstrahlung durch die nachzuweisende Substanz. Die dabei von den Molekülen aufgenommene Strahlungsenergie wird im Nanosekundenbereich (10^{-9} s) wiederum in Form von Licht, der sogenannten Fluoreszenz, abgegeben. Diese Wechselwirkung erfolgt, in Abhängigkeit von den beteiligten Substanzen,

mit messbar unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dieses Verfahren eignet sich im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden wegen seiner hohen Empfindlichkeit besonders zum Nachweis sehr geringer Stoffmengen. Bei der Verwendung von Anregungswellenlängen im ultravioletten Spektralbereich werden in den meisten Fällen neben den gewünschten Fluorophoren auch noch Moleküle der umgebenden Matrix, wie zum Beispiel Kunststoffe oder andere organische Substanzen, zur Fluoreszenz angeregt. Eine Registrierung ausschließlich der spektralen Intensitätsverteilung der Fluoreszenz führt daher in vielen Fällen nicht unbedingt zu einer signifikanten Trennung der Spektren der nachzuweisenden Substanzen vom störenden Untergrundsignal. Deshalb wird in dem hier vorgestellten Verfahren eine zeitintegrierende Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenzsignale bei geeignet gewählten Beobachtungswellenlängen durchgeführt. Nach jeder Anre-

gung mit einem einzelnen Laserpuls für eine Dauer von ca. 1 ns wird dabei das Abklingverhalten der Fluoreszenzstrahlung in zwei geeignet positionierten Messfenstern zeitintegriert als Intensitätswerte I_1 und I_2 erfasst. Der Verhältniswert der beiden Größen I_2/I_1 hängt empfindlich von der Menge (Konzentration, Schichtdicke, usw.) der nachzuweisenden Substanz ab und ermöglicht gleichzeitig eine signifikante Trennung von störenden Untergrundsignalen. Darüber hinaus hat die Auswertung dieses differenziellen Wertes den Vorteil, dass Störungen oder systembedingte Schwankungen, die sich auf das gesamte Abklingverhalten der Fluoreszenzintensität in gleicher Weise auswirken, keinen Einfluss auf das Analyseergebnis haben.

Die optische Anregung erfolgt mit einem speziell entwickelten passiv-güteschalteten UV-Microchip-Laser, der mit einer Wiederholrate im Bereich von 10 kHz einzelne Laserpulse mit einer Emissionswellenlänge von 266 nm

bzw. 355 nm und einer Pulsleistung von typisch 250 μ W erzeugt. Diese werden über eine Quarzglasfaser von bis zu 30 m Länge und einen für die jeweilige Anwendung spezifischen Messkopf direkt in den Prozess übertragen. Über eine zweite Quarzfasern erfolgt die Aufnahme und Übertragung der Fluoreszenzsignale zum Detektor. Der Messkopf enthält also keinerlei aktive Bauelemente und ist damit für den Einsatz in rauen bzw. anspruchsvollen Umgebungsbedingungen, speziell auch in explosionsgefährdeten Bereichen, geeignet.

Das Detektorsystem besteht aus einem Photomultiplier, der über eine entsprechend der jeweiligen Anwendung ausgewählten Kombination optischer Filter, wellenlängenselektiv die einzelnen Fluoreszenzsignale (Photonen) registriert. Mittels eines statistischen Zählverfahrens, abgesichert durch Einzelphotonennachweis, werden die Detektorpulse zeitintegriert ausgewertet, über eine Kalibrierfunktion in die jeweilige Messgröße umgerechnet und im Sekundentakt ausgegeben.

Verfahren der optischen Spektroskopie sind zwar überwiegend bei Laboranwendungen etabliert und weit verbreitet, können inzwischen aber vielfach auch bei Suche nach prozessanalytischen Fragestellungen eingesetzt werden. Die Fluoreszenzspektroskopie nimmt jedoch im Vergleich mit anderen spektroskopischen Verfahren in punkto Empfindlichkeit und durch die Möglichkeit der Ortsauflösung eine Sonderstellung ein. Im Gegensatz zum klassischen Einsatz, beispielsweise von UV- oder Infrarotstrahlung, bei der eine Konzentrationsbestimmung aus dem Transmissions bzw. Absorptionsverhalten abgeleitet wird (Lambert-Beer-Gesetz) und damit immer eine Bezugsgröße I_0 (Anfangsintensität) einbeziehen muss, arbeitet die Fluoreszenzspektroskopie auf Grundlage der Registrierung einer direkten Strahlungsemission. Ein anschauliches Beispiel soll diesen Unterschied deutlich machen:

Man stelle sich ein gefülltes Stadion mit einigen 10000 Zu-

schauern vor. Es ist stockfinster und jeder Zuschauer entzündet eine Wunderkerze. Die dabei insgesamt abgestrahlte Lichtmenge kann man sich leicht vorstellen. Nun löscht nur ein Zuschauer seine Wunderkerze und es soll festgestellt werden, wie groß der Unterschied vor dem Hintergrund der Gesamtintensität ist (Absorption). Eine Aufgabe, die sehr anspruchsvoll ist. Dem Fluoreszenzexperiment hingegen entspricht nun die Situation, dass in dem ganzen Stadion nur ein einziger Zuschauer seine Wunderkerze entzündet. Die Intensität dieser einzelnen Wunderkerze kann vor dem dunklen Hintergrund sehr signifikant wahrgenommen werden. Hiermit wird sehr „einleuchtend“ verdeutlicht, warum die Fluoreszenz die weitaus höhere Empfindlichkeit hat. Darüber hinaus zeigt das Beispiel die Möglichkeit der Ortsauflösung, d. h. die Feststellung „wo“ das Signal im Stadion lokalisiert ist.

Prozessanwendungen in Flüssigkeiten

Die Analytik von Öl in Wasser gehört von jeher zum Standardrepertoire von Umweltlaboratorien. Methode der Wahl zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex ist hierbei die Gaschromatographie nach EN ISO 9377-2 (früher DIN EN 38409-H53). Das Verfahren erfordert eine qualifizierte Probenahme und Probenvorbereitung durch Extraktion und Clean-up im Labor. Im industriellen Produktionsumfeld wird aber in steigendem Maße ein Überwachungsbedarf hinsichtlich möglicher Öleinträge in das unmittelbare Produktionsumfeld und die Prozessströme gefordert, wobei im Falle einer Leckage ein zeitnahes Eingreifen ermöglicht werden muss, um die Produktionsanlagen zu schützen. Derartige Überwachungsmaßnahmen betreffen beispielsweise Kühlkreisläufe oder prozessbedingte Kondensatströme. Die oben geschilderte Laboranalytik kann hier zwar eingesetzt werden, benötigt aber bedingt durch Probennahme und Extraktion zu viel Zeit.

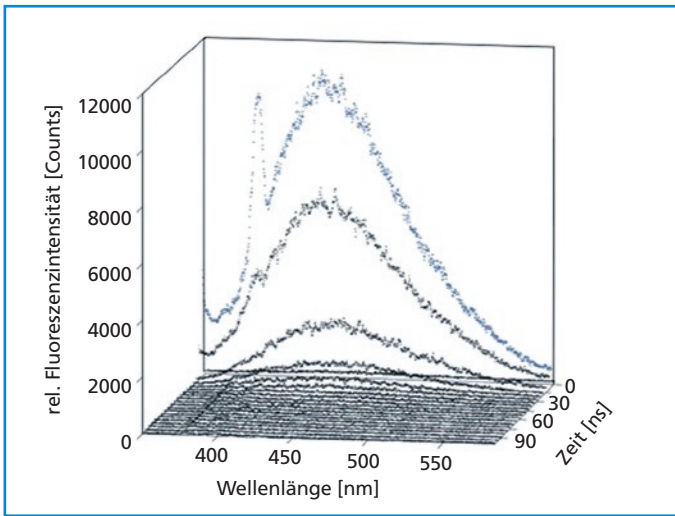


Abb. 2: Fluoreszenzspektrum von reinem Wasser mit Zeitachse

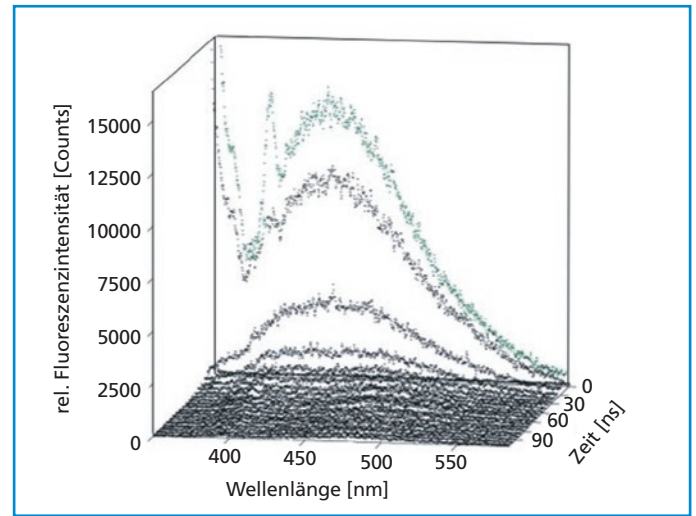


Abb. 4: Fluoreszenzspektrum einer Motorenöl-Wasser-Emulsion (10 mg/l).

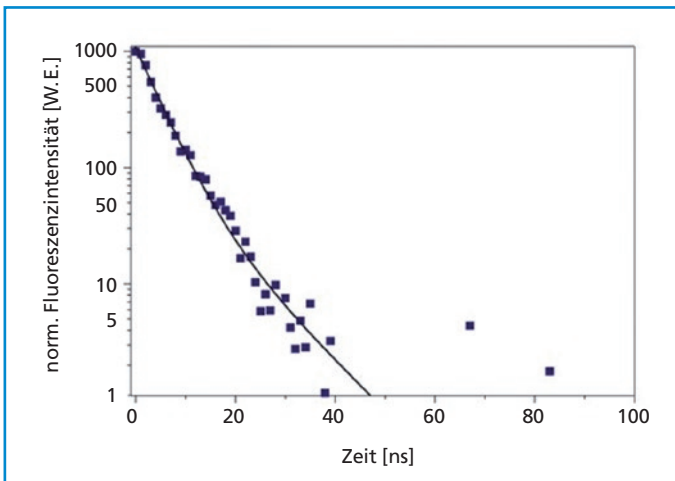


Abb. 3: LIF(t)-Abklingkurve von Trinkwasser

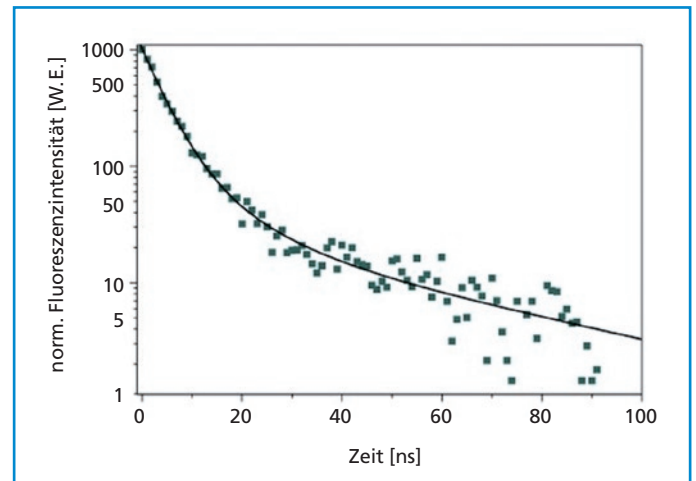


Abb. 5: LIF(t)- Abklingkurve einer Motorenöl-Wasser-Emulsion (10 mg/l)

Beim Einsatz der LIF(t) als schnellstes Inline-Verfahren wird der Messkopf mit faseroptischer Kopplung unmittelbar in den Prozessstrom eingebracht dort überwacht es selektiv und kontinuierlich die zuvor einkalibrierten Mineralöle oder Kohlenwasserstoffe.

Die Abbildung 2 zeigt das typische Fluoreszenzspektrum von Trinkwasser und dessen Intensitätsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit. Neben dem Peak der Raman-Streuung des Moleküls H_2O erscheint eine sehr breite Bande, die im Wesentlichen von den immer vorhandenen Huminstoffen hervorgerufen wird. Bei Anwesenheit von Mineralöl (10 ppm) ergeben sich zunächst Spektren (Abb. 4) mit sehr ähnlicher Bandenkontur wie von Trinkwasser, so dass nicht unmittelbar auf einen Öleintrag geschlossen werden kann. Der Unterschied offenbart sich signifikant bei der Auswertung des entsprechenden zeitaufgelösten Ver-

haltens der Fluoreszenzintensität (Abklingkurve) für eine feste Beobachtungswellenlänge von 400 nm (Abb. 3, Abb. 5). Hier ist die signifikante Zunahme des zeitlichen Abklingverhaltens der Fluoreszenzintensität bei der Anwesenheit von Mineralöl im Wasser sichtbar (Abb. 5). Durch die Erfassung der Abklingkurve in den zwei Zeitfenstern I_1 und I_2 lässt sich die Konzentration unmittelbar errechnen und erlaubt damit eine schnelle und zuverlässige Analytik.

Das Verfahren wird seit Jahren störungsfrei bei der Ölförderung in der Nordsee zur Inline-Überwachung des entölten Lagerstättenwassers eingesetzt. Als Besonderheit verfügen die dort eingesetzten LIF(t)-Systeme über eine automatische Reinigungseinrichtung des Messkopfes, da das zu überwachende sog. „produced water“ stets auch große Mengen Mineralien und Salze enthält, die sehr schnell zu einer Belegung des

Messfensters führen. Die örtlichen Überwachungsbehörden haben neben der verbindlich vorgeschriebenen Oskar modified EN ISO 9377-2 Analyse zu Berichtszwecken das LIF(t) – Verfahren anerkannt.

Die Methode eignet sich darüber hinaus zur Überwachung von Oberflächenwasser von Produktionsanlagen oder in Ölabscheidern und Absetzbecken. Hierbei können auch Ölfilme auf Wasser mit geeigneten Messköpfen zuverlässig überwacht werden.

Prozessanwendungen an Festkörpern und auf Oberflächen

Auch bei diesen Medien liefert die Methode zuverlässige Überwachungsinformationen direkt aus dem Prozess. Da die Fluoreszenz intrinsische Signale liefert, arbeitet sie beispielsweise weit-



Abb. 6: Traversiereinheit/Laboraufbau

gehend unabhängig von der Geometrie der zu untersuchenden Oberflächen. Außerdem müssen, anders als bei Reflexionsverfahren, keine einheitlich spiegelnden Oberflächen sichergestellt werden, bzw. können auftretende störende Reflexionen durch einfache Maßnahmen wirksam eliminiert werden.

Ein interessantes und vielfältiges Anwendungsfeld ist die Beölung oder Aufbringung von Prozesshilfsstoffen auf jeder Art von Blechen oder Platten in der verarbeitenden Industrie. Diese Verfahrensschritte dienen zur Vorbereitung des Materials für funktionelle Beschichtungen oder zur Verschleissminimierung an Maschinen und Anlagen. Sie stellen somit nicht selten ein sehr wesentliches Qualitätskriterium im Hinblick auf das Endprodukt dar und die angewandte Prozessanalytik trägt wesentlich zur Effizienzsteigerung und Wertschöpfung des Produktionsprozesses bei.

Beispiel Walzprozesse

Hier wird zur Schmierung und Kühlung ein Öl oder eine Emulsion auf das Walzgut aufgesprüht. Wichtig ist hierbei einerseits eine gleichmäßige, aber nicht übermäßige Beölung und homogene Verteilung. Das Walzblech mit Breiten von bis zu 1,6 m wird dabei mit Geschwindigkeiten von bis zu 1.000 m/min durch die Walzstraße befördert. Gleichzeitig wird der Messkopf des Kontavisor mittels einer Traversiereinheit mit Geschwindigkeiten von 0,5–1 m/s über die gesamte Breite des Bleches geführt. (Abb. 6 Traversiereinheit/Laboraufbau) Dabei wird nicht nur die An- bzw. Abwesenheit des Ölfilms detektiert, sondern darüber hinaus auch dessen Dicke. Die Ergeb-

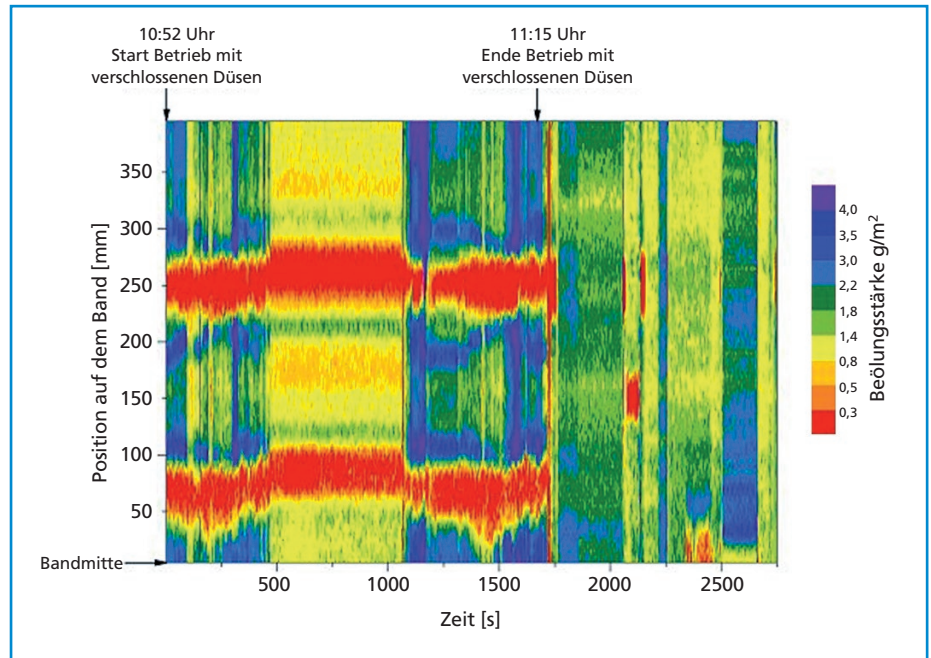


Abb. 7: Messergebnisse als mehrfarbige 2D-Graphik

nisse werden alle 10 ms erfasst und können in einer 2D-Graphik dargestellt werden. In Abbildung 7 wurde in einem Anwendungsfall ein Teil der Beölung zu Testzwecken unterbrochen und die dadurch entstehenden trockenen Streifen farblich sichtbar gemacht.

Neben der Überwachung von Beschichtungen ist das kontinuierliche Monitoring von Oberflächen zur Feststellung und Beurteilung der Oberflächenreinheit von großem Interesse. Die Einsatzbereiche sind hier sehr vielfältig und erstrecken sich über viele Industriebereiche und Branchen, von der verarbeitenden chemischen Industrie über Automotive bis hin zur Medizintechnik.

Obwohl die eigenen Erfahrungen aus der langjährigen Beschäftigung mit der Fluoreszenzspektroskopie zu einem tiefen und praxisnahen Verständnis über die molekularen Voraussetzungen hierfür geführt hat, ist eine sichere Vorhersage darüber, in welchen Grenzen ein zu untersuchender Stoff analytisch und signifikant zugänglich ist, nicht in allen Fällen immer leicht zu treffen. Deshalb bietet Systekum allen Interessierten die Durchführung einer kostenlosen Machbarkeitsstudie an. Wir legen hierbei die Anregungswelle und optimale Beobachtungsparameter fest und prüfen den Einsatz unter diesen Bedingungen anhand möglichst prozessnaher Proben, d.h. im Idealfall unter Einbeziehung aller bekannten Prozesseinträge.

Ausblick

In den vielverzweigten Bereichen der chemischen Industrie gehören die unterschiedlichsten prozessanalytischen Anwendungen heute

zum Tagesgeschäft; echte in-situ-Verfahren stehen jedoch nur für einen eng begrenzten Anwendungsbereich, z.B. für die Gasanalytik zur Verfügung. Daher findet das LIF(t)-Verfahren reges Interesse. Gerade wegen der vielseitigen Anwendbarkeit in flüssiger Phase (Lösemittel) oder auf/an Festkörpern (Pulver/Granulate) sehen wir immer neuen und interessanten Herausforderungen entgegen.

Obwohl die Prozessanalytik in der Bio- und Pharmaindustrie, bedingt durch sehr eng anzuwendende Regularien und spezifische Besonderheiten der dortigen Produktionstechnik, bisher nur vereinzelt anzutreffen ist, findet besonders die Fluoreszenzspektroskopie, vorwiegend als offline-Methode hier bereits heute ein sehr breites Anwendungsfeld. Insofern ist zu erwarten, dass die hier vorgestellte Methode, sicher dazu beitragen wird, diese Anwendungsfelder auch für die Prozessanalytik zu erschließen und entscheidende Beiträge zur Produktqualität und Wertschöpfung zu leisten.

► KONTAKT

Dr. Heribert Hohmann
Systekum GmbH, Datteln
Tel.: 02363/728619
h.hohmann@systekum.de

Dr. Jens Bublitz
Entwicklungsleiter
Systekum GmbH, Kiel
Tel.: 0431/5606655
j.bublitz@systekum.de
www.systekum.de