

LIF(t): Inline-Fluoreszenzspektroskopie für die Prozessanalytik

LIF(t): inline fluorescence spectroscopy for process analytics

Dipl.Chem. Dr. Heribert Hohmann, Systektum GmbH, Flensburg/Datteln
Dipl.Phys. Dr. Jens Bublitz, Systektum GmbH, Kiel

Kurzfassung

Abstract

The requirements for achieving best product quality are increasing within the last years in nearly all industrial sectors and branches and process analytic methods provide an effective tools to control and monitor corresponding manufacturing steps. Especially, inline monitoring methods with fast data acquisition in combination with high sensitivity, accuracy and reliability are required. Hence, laser-induced fluorescence spectroscopy, which is one of the most sensitive techniques based on the interaction between light and matter, is particularly dedicated for inline analytics. Beyond the standard spectral-resolved intensity detection, an optical excitation with short laser pulses of typically 10^{-9} s duration, leads in most cases to significant time integrated fluorescence signals (LIF(t)) with efficient discrimination between target species and background signals.

In the present contribution, the fundamentals of the LIF(t)- technique as an inline analysis system are presented. Application of LIF(t) can be performed in liquid streams and on solids (powders, granulates) as well as on metallic or polymer surfaces.

1. Prozessanalytik

Verfahren der Prozessanalysetechnik (PAT) dienen der messtechnischen Erfassung von Größen, die während eines Produktionsprozesses erforderlich sind, um diesen zu überwachen oder zu steuern. Dabei kommen die unterschiedlichsten physikalischen und physikalisch-chemischen Messprinzipien zum Einsatz. Da die Anforderungen an die Produktqualität insgesamt stetig steigen, liegt es nahe, nicht nur das Endprodukt selbst zu prüfen, sondern bereits im Verlauf des Produktionsprozesses durch geeignete Maßnahmen unmittelbar die einzelnen Verfahrenabläufe enger zu überwachen, zu optimieren und um Kosten- bzw. Ressourceneffizienz realisieren zu können.

Im Hinblick auf eine besonders zeit- und prozessnahe Analytik unterscheidet man verfahrenstechnisch nach Online- und Inline-Verfahren.

Bei den Inline-Verfahren werden die Messgrößen unmittelbar und in Echtzeit in dem jeweiligen Prozessmedium ermittelt; Systemkomponenten für die Probennahme, Probenvorbereitung und Entsorgung können entfallen. Wegen des direkten Prozesskontaktes und infolge der schnelleren Ermittlung der Zielgrößen eignen sich Inline-Methoden besonders zur Prozessregelung.

Ein guter Überblick über die Prozessanalytik allgemein und neueste Entwicklungen im Bereich der Inline-Verfahren ist der Literatur [1-4] zu entnehmen.

Die Fluoreszenz-Spektroskopie gehört seit Jahrzehnten zum etablierten und verlässlichen Gerätepark der instrumentellen Analytik und ist gleichermaßen in Forschungs- als auch Betriebslaboratorien zur Beantwortung anspruchsvoller Fragestellungen und bei Überwachungsaufgaben anzutreffen. Die Weiterentwicklung der Microchip-Laser und von Faseroptik mit der Möglichkeit der Fluoreszenzanregung durch Laserlicht (laserinduzierte Fluoreszenz, LIF) hat den Weg der Fluoreszenzspektroskopie in die Prozessanalytik als Inline-Verfahren geebnet. Massgeblich war dabei besonders die konsequente Entwicklung und Umsetzung der zeitintegrierenden, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF(t)) [5] [7]. Damit eröffnet sich heute vielfach ein Zugang zur Beantwortung ungelöster Fragestellungen bei Anwendungen in Flüssigkeiten, an/auf Feststoffen und Oberflächen in den unterschiedlichsten Produktions- und Industriebereichen, der in Echtzeit bislang weder analytisch noch verfahrenstechnisch möglich war.

LIF(t) leistet damit einen entscheidenden Beitrag zur Effizienzsteigerung, Wertschöpfung und Kosteneinsparung in den zugrundeliegenden Produktionsprozessen.

2. Fluoreszenz und LIF(t) – Verfahren

Das Grundprinzip der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie beruht auf der Absorption anregender Laserstrahlung durch die nachzuweisende Substanz. Die dabei von den Molekülen aufgenommene Strahlungsenergie wird nach einer kurzen Verzögerungszeit im Nanosekundenbereich (10^{-9} s) wiederum in Form von Licht, der sogenannten Fluoreszenz, emittiert. Diese Wechselwirkung erfolgt, in Abhängigkeit von den beteiligten Substanzen und Untergrundmedien, mit messbar unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Durch die Verwendung von Anregungswellenlängen im ultravioletten Spektralbereich werden auch Moleküle der umgebenden Matrix, vorwiegend organisch-chemischer Natur, zur Fluoreszenz angeregt. Zur signifikanten Trennung der Spektren der nachzuweisenden Substanzen vom Untergrundsignal wird daher eine zeitintegrierende Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenzsignale in einem geeignet gewählten Wellenlängenbereich durchgeführt.

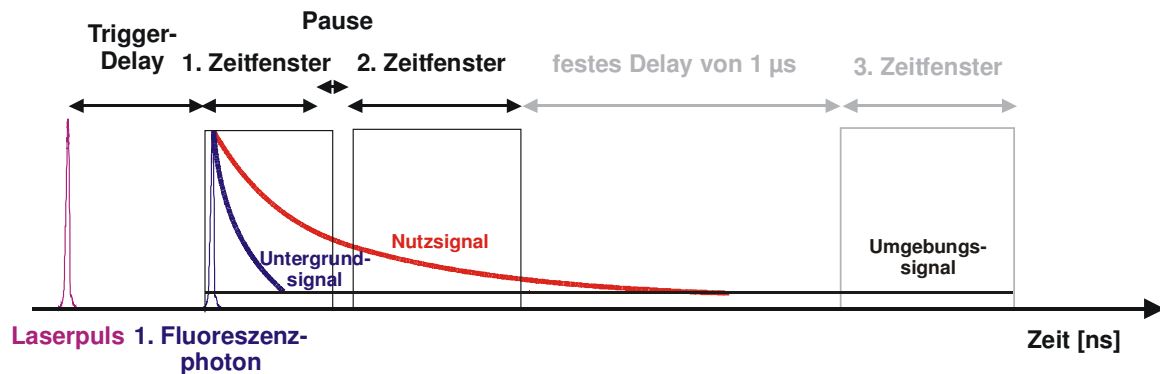


Bild 1 : Prinzip der zeitintegrierenden Fluoreszenzspektroskopie am Beispiel Öl in Wasser.

Nach jeder Anregung mit einem einzelnen Laserpuls (Pulslänge etwa 1 ns, bei Pulswiederholraten um 10 kHz) wird dabei das Abklingverhalten der Fluoreszenzstrahlung in zwei geeignet positionierten Messfenstern zeitintegriert als Intensitätswerte I_1 und I_2 erfasst. Die Auswertung als differenzielle Größe (I_2/ I_1) hat zudem 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. Diesem Aspekt kommt bei prozessanalytischen Inline-Anwendungen besondere Bedeutung zu. Das LIF(t)-Verfahren ist patentrechtlich geschützt [6].

3. Prozessanwendungen

LIF(t) kann durch eine entsprechende verfahrenstechnische Auslegung der verwendeten Messköpfe mit Faseroptik in Flüssigkeiten, an Pulvern oder, zur Reinheits- und Beschichtungsüberwachung, an metallischen und polymeren Oberflächen eingesetzt werden.

Bei den Flüssiganwendungen nehmen die Fragestellungen zur Überwachung von Lösemitteln oder Öleinträgen in Prozess-, Kühl-, oder Abwasserströmen einen breiten Raum ein. Ausführliche Berichte zu diesen Anwendungen sind in einschlägigen Fachmagazinen erschienen [8,9]. Inline-Messungen können auch an Feststoffen und Pulvern vorgenommen werden. So wird bei der Herstellung eines Pestizidpulvers das Lösemittel Toluol eingesetzt und haftet dem fertigen Produkt an. LIF(t) wird hier herangezogen um die Produktspezifikation hinsichtlich der Restfeuchte Toluol nach einem Trocknungsschritt zu überwachen. Interessante Anwendungsbereiche existieren auch bei der Polymerherstellung und -verarbeitung. An Polyamidgranulat (Nylon) haben Feldversuche, abgesichert durch Laboranalytik gezeigt, dass sich hier auch Materialeigenschaften des Polymers mit LIF(t)-Ergebnissen korrelieren lassen. Dabei werden qualitätsrelevante Parameter wie die

Lösungsviskosität (Molekulargewichtsverteilung) sehr zuverlässig, genau und unmittelbar im laufenden Produktionsprozess ermittelt.

Oberflächenreinheit und funktionelle Beschichtungen:

Das Interesse an einer summarischen oder spezifischen Erfassung von Kontaminationen auf Produktoberflächen oder Halbprodukten und Bauteilen aus Metall und Kunststoff findet ebenso steigendes Interesse. Ziel ist hier meist die Prüfung der Abwesenheit von Produktionshilfsstoffen als verfahrenstechnische Vorbereitung für nachfolgende Funktionsbeschichtungen [9-11].

Die Anwendungsvielfalt, die sich mit der LIF(t) als prozessanalytische Inline-Methode erschließen, ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Aktuelle Projekte beschäftigen sich beispielsweise mit der Echtzeit-Konzentrationsüberwachung während der Abfüllung von Insulinen direkt in Glaskarpulen oder von Bitterstoffen in Bier, unmittelbar im Brauprozess.

Literatur

- [1] Stiehler, S.: Definition und Aufgaben der Prozessanalysenmesstechnik
atp, 46.2004, Heft 8, 68-73
- [2] Kloska, M.: Das innovative Spektrum der Prozessanalytik
GIT Labor-Fachzeitschrift 10/2006, 910-913
- [3] Kasten, W.: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Inline-Prozesstechnik
atp, 9.2008, 58-68
- [4] Trendbericht Nr. 14, Prozessanalysetechnik, DECHEMA e.V. Januar 2009
- [5] Bublitz, J.: Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzmessungen zur quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in mineralölbelasteten Wasserproben
CAU Kiel, Diss 1996
- [6] DE 195 07 119
- [7] Oberhausen, M.: Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenz zur Detektion geringster organischer Belegungen auf Oberflächen, Saarbrücken, Diss. 2007
- [8] Hohmann, H.; Bublitz, J.: LIF(t) to process, GIT 12/2007, 1014-1017
- [9] Inline Process Analysis with LIF(t) Fluorescence Spectroscopy
Process Control News Europe, September 2008, page 16-17
- [10] Bublitz, J.; Hohmann, H.: Kontaminationen von Oberflächen erfassen
MO Metalloberfläche, Jahrgang 62(2008), 11,
- [11] Hohmann, H.; Bublitz, J.: Fluoreszenzspektroskopie für die Inline-Reinheitsüberwachung
VDI Ingenieur Forum, 4-2008, 42-43