

APPLIKATIONSBERICHT

INLINE – ANALYTIK BEI ALKOHOLFREIEN GETRÄNKEN

Einsatzgebiet:	Nahrungs- und Genußmittelindustrie
Einsatzbereich:	Alkoholfreie Getränke
Stoffsystem:	Limonaden, Fruchtsäfte und Fruchtsaftkonzentrate
Messungen:	Februar / März 2004 Labor Kunde / MAT

1. Zielstellung

Zielstellung bei zahlreichen Produzenten von alkoholfreien Getränken ist eine Prozessoptimierung bei der Produktion von Konzentraten, Säften und Limonaden. Der Einsatz von Prozessanalysenmesstechnik soll vor allem den zeitlichen Ablauf der Mischprozesse verbessern und Aussagen über Qualität zeitlich schneller ermöglichen.

Bisher erfolgen sehr oft noch keine Analysenmessungen im Prozeß. Die Kontrolle erfolgt ausschließlich durch Probenahme und Messung im Labor. Das Ergebnis liegt deshalb erheblich zeitverzögert vor. Dazu kommt, dass die Ergebnisse von Labormessungen grundsätzlich mit subjektiven Fehlern behaftet sind. Die Vorteile von Inline – Messungen sind:

- Das Messergebnis liegt kontinuierlich und ohne Zeitverzögerung vor
- Messpunktabstand ist in der Regel 1 bis 2 Sekunden, d.h. es werden bis zu **85 000 Meßwerte pro Tag** erhalten !
- Das Messergebnis ist sehr genau
- Das Messergebnis ist reproduzierbar und ohne subjektive Fehler

Bei der Lösung von Aufgabenstellungen aus dem Bereich Inline – Analytik arbeiten die Firmen LEITEC und MAT aus Kassel eng zusammen. Gemeinsam können durch LEITEC und MAT Möglichkeiten der Inline – Analytik beim Kunden vorgestellt werden. MAT nutzt ausschließlich integrale Messverfahren (Brechzahl, Dichte, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, Viskosität), die diese in der Regel robuster und preisgünstiger als spezifische Messverfahren (IR / NIR, UV, GC, LC u.a.) sind. Das Schallgeschwindigkeitsverfahren, das für die Lösung zahlreicher Aufgabenstellungen voraussichtlich am geeignetsten ist, steht in der Regel im Mittelpunkt des Interesses. Die Effekte können am Beispiel von Konzentraten und Fertigprodukten dargestellt werden. In den Diskussionen werden ausführlich chemische und physikalische Einflussfaktoren diskutiert. Fazit der Beratungen ist es sehr oft, dass die Aufgabenstellungen sehr kompliziert und komplex sind und die Lösungen eine effektive Herangehensweise erfordern.

Die Herangehensweise und die Lösungsmöglichkeiten werden am Beispiel von Testmessungen beim Anwender aufgezeigt.

2. Grundlagen der Prozeßanalysenmeßtechnik

Insgesamt stehen an Prozessmessverfahren folgende Anforderungen: **sie müssen kontinuierlich und in Echtzeit messen, sie müssen direkt im Prozess messen, sie müssen langzeitstabil sein, sie müssen robust sein, sie müssen wartungsarm sein.**

Die Zielgrößen Temperatur, Druck, Durchfluss und Niveau werden in der Regel direkt gemessen, eine Abhängigkeit vom zu messenden Stoff und den verfahrenstechnischen Bedingungen besteht im allgemeinen nicht oder ist gering. Es stehen bewährte und eingeführte Messverfahren und Messtechniken zur Verfügung, die von einer Vielzahl von Herstellern angeboten werden.

Für die Zielgröße Zusammensetzung / Konzentration und Eigenschaften ist charakteristisch, dass sie **nicht** direkt gemessen werden kann. Die physikalische Messgröße muss über mehr oder minder komplizierte Kalibrierzusammenhänge mit der Zielgröße verknüpft werden, eine Einbeziehung der Temperatur und Temperaturkompensation ist in jedem Falle erforderlich. Das hat dazu geführt, dass die Zielgröße Zusammensetzung / Konzentration diejenige ist, welche mit Abstand im Prozess am wenigsten gemessen wird. Viele Prozesse werden nach wie vor auf der Grundlage von Erfahrungswerten geführt. Aber gerade die Messung der Zusammensetzung / Konzentration bietet die grössten Möglichkeiten von Kostensenkungen. Für die Bestimmung der Zielgröße Zusammensetzung müssen Informationen über den zu messenden Stoff, über den Prozess und die Verfahrenstechnik sowie über die Physik der Messgröße miteinander verknüpft werden.

Es stehen zwei grosse Gruppen von Analysenverfahren zur Verfügung: die **direkten und spezifischen Methoden** und die **indirekten und integralen Methoden**. Beide Gruppen haben **Gemeinsamkeiten** und **Unterschiede**, die letztlich die Auswahl und die Anwendung bestimmen.

Gemeinsamkeiten

- A** Die jeweiligen physikalischen Messgrößen hängen alle von den **gleichen** physikalisch – chemischen Parametern ab :
- **Chemische Konstitution der Komponenten in reinen Stoffen und in Stoffgemischen**
 - **Physikalischer Zustand - Temperatur , Druck**
 - **Zusammensetzung von Stoffgemischen**
 - **Wechselwirkungen der Komponenten untereinander in Stoffgemischen**

Die Art und Weise und die Wichtung der Abhängigkeiten ist jedoch unterschiedlich.

- B** Es sind **alles** vergleichende Messverfahren, d.h. die **Zielgröße** ist mit der physikalischen **Messgröße** nicht identisch.

Unterschiede

- Der **Hauptunterschied** ist, dass bei den integralen Verfahren alle Informationen in einem einzigen Messwert enthalten sind, während bei den spezifischen Methoden mehrere Informationen nebeneinander (Spektren) vorliegen.
- **Vorteil** der spezifischen Verfahren ist es deshalb, dass mehrere Zielgrößen, z.B. Konzentrationen, nebeneinander gemessen werden können. **Nachteil** ist es, dass diese Verfahren ohne ein Mindestmass an mathematischer Verarbeitung **nicht** eingesetzt werden können.

Bei den integralen Verfahren ist es genau umgekehrt.

- **Nachteil** ist es, dass nur eine einzige Zielgröße ermittelt werden kann. Welche, das ist egal. Ein großer **Vorteil** ist es jedoch, dass bei Einsatz dieser Messverfahren sofort Messwerte zur Verfügung stehen, und das in Echtzeit und mit einer hohen Messpunktdichte (Abstand in der Regel 1 Sekunde). D.h. beim Einsatz des Verfahrens im Labor, Technikum oder Prozess steht sofort eine **Trendkurve** bereit. Der Prozeß wird lückenlos abgebildet. Das führt in der Regel dazu, dass die Prozesse sofort besser verstanden und damit optimiert werden können. Genau das hat allerdings auch dazu geführt, dass oftmals die in den Messwerten enthaltenen Informationen gar nicht genutzt werden – ja z.T. gar keine Temperaturkompensation durchgeführt wird.

- Bei den spezifischen Verfahren ist es selbstverständlich, dass ein mehr oder minder grosser Kalibrierungsaufwand betrieben werden muss – der oft in die Kostenbereiche des Messgerätes geht. Bei den integralen Verfahren ist dies für den Anwender bisher **nicht** selbstverständlich !

Durch **Kombination** von integralen Messverfahren kann Prozessanalytik auch in Mehrkomponentensystemen betrieben werden. Folgende Kombinationen sind möglich und wurden auch schon eingesetzt: Ultraschall – Dichte, Ultraschall – Brechzahl, Ultraschall – Leitfähigkeit, Brechzahl – Leitfähigkeit. Diese Kombinationen sind in der Regel deutlich **kostengünstiger** als spezifische Messverfahren.

Vor dem Einsatz eines Messverfahrens muss immer die Entscheidung getroffen werden, welches Messverfahren zur Lösung der vorgegebenen Aufgabenstellung optimal geeignet ist. Und diese Entscheidung ist nicht immer einfach. Sie wird durch drei Faktoren beeinflusst: durch **physikalische Faktoren**, durch **verfahrenstechnisch – technologische Faktoren** und nicht zuletzt durch **Kostenfaktoren**.

Ob ein Verfahren aus **physikalischer Sicht** geeignet ist, kann man im Vorfeld durch die Untersuchung entsprechender Proben oder durch die Verfolgung einer Reaktion im Labormassstab entscheiden. Viel schwieriger ist die Einschätzung der **technologischen Randbedingungen** – diese kann man in der Regel erst durch Einsatz des Verfahrens im realen Prozess ermitteln. Und das wiederum führt nicht selten dazu, dass entweder ein Verfahren im Prozess nicht geeignet ist oder dass der Prozess selbst technologisch verändert werden muss, um die entsprechenden Bedingungen zu schaffen. Die Entscheidungsfindung, ob das Meßverfahren zur Lösung der jeweiligen Aufgabenstellung geeignet ist, kann deshalb immer nur über Testmessungen erfolgen.

3. Durchführung der Testmessung

Die Messung wurde mit einem Labor – Meßsystem, bestehend aus Ultraschall – Laborsensor, Elektronik und Auswerteeinheit (Notebook) durchgeführt. Eine entsprechende Anordnung zeigt Abbildung 1 :



Abbildung 1 Ultraschall - Labormeßplatz

Gemessen wurde Multivitaminkonzentrat. Der Einfluß von Turbulenz (Rühren), Verdünnung mit Wasser und Zugabe von Zitronensäurelösung (50%ig) wurde untersucht. **Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Untersuchungen unter solchen Bedingungen nur eine qualitative Aussage – und dies u.U. auch nur bedingt – zulassen.** Genaue quantitative Aussagen erhält man nur unter definierten Bedingungen und unter Einsatz eines Thermostaten. Aus diesem Grunde wurden im Labor MAT auch weitergehende Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend mit dargestellt werden. Die Messergebnisse beim Kunden zeigt die nachfolgende Abbildung 2 :

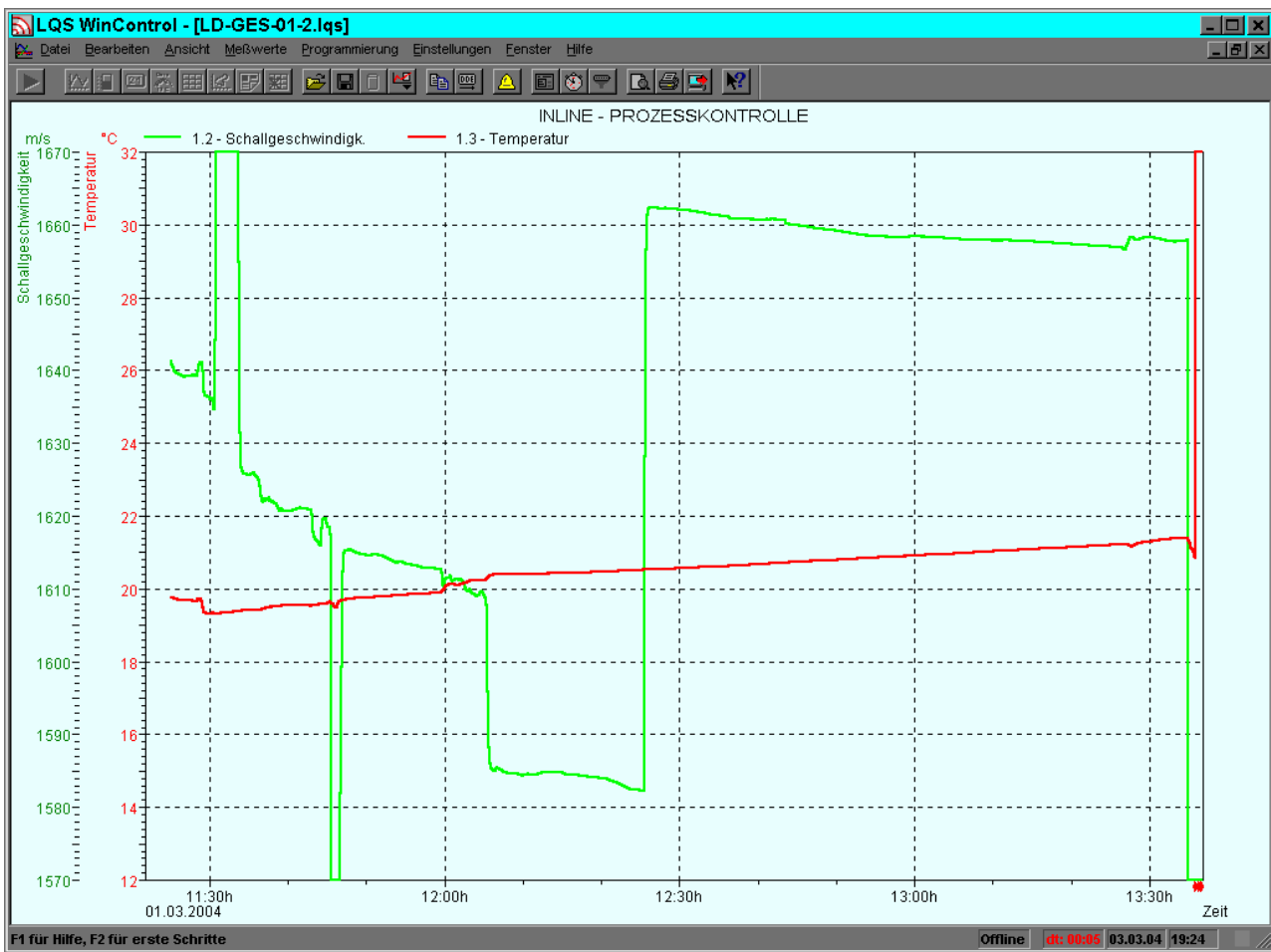


Abbildung 2 Schallgeschwindigkeitsmessung an Multivitaminkonzentrat und Limonenzkonzentrat

Die Messungen zeigten, dass das Schallgeschwindigkeitsverfahren grundsätzlich zur Lösung der vorgegebenen Aufgabenstellung geeignet ist. Sie zeigten aber auch die Probleme: durch die hohe Komplexität der zu messenden Stoffsysteme ist eine eindeutige Aussage mit nur einem Messverfahren sehr schwierig. Ein zweites Messverfahren ist notwendig.

Das Problem bei der Messung von Konzentraten ist, dass die im Labor eingesetzten Messverfahren – refraktometrische Brix - Bestimmung und titrimetrische Säurebestimmung – im Prozeß mit Sicherheit nicht eingesetzt werden können. Neben der Schallgeschwindigkeitsmessung ist u.U. eine Leitfähigkeitsmessung (induktiv) einsetzbar.

Für Fertigprodukte niedrigerer Konzentration ist mit Sicherheit ein Prozeßrefraktometer (Durchlichtrefraktometer) einsetzbar.

4. Ergänzende Messungen im Labor MAT

Eine Eigenschaft der integralen Messverfahren ist es, dass eine summarische Information über alle Einflussfaktoren und in Mehrkomponentensystemen über alle Einzelkomponenten vorliegt. Bei der Brix – Messung bildet sowohl beim Refraktometer als auch bei der Schallgeschwindigkeit die Kennlinie der Saccharose die Grundlage für die Messung. Wird dann Saccharose gemessen, ist bei beiden Messverfahren

$$\text{Brix} = \text{Masse \%} = \% \text{ Trockensubstanzgehalt (Gesamt - Feststoffgehalt)}$$

Werden **Stoffgemische**, z.B. Saccharose + Fructose + Glucose + Säuren gemessen, **so gilt dieser Zusammenhang nicht mehr!** Für diesen Fall gibt es bei der refraktometrischen Brix – Messung

entsprechende Korrekturtabellen, z.B. für Säuren.

Die Brechzahl- und Schallkennlinien von **Saccharose** zeigen die Abbildungen 3 und 4 :

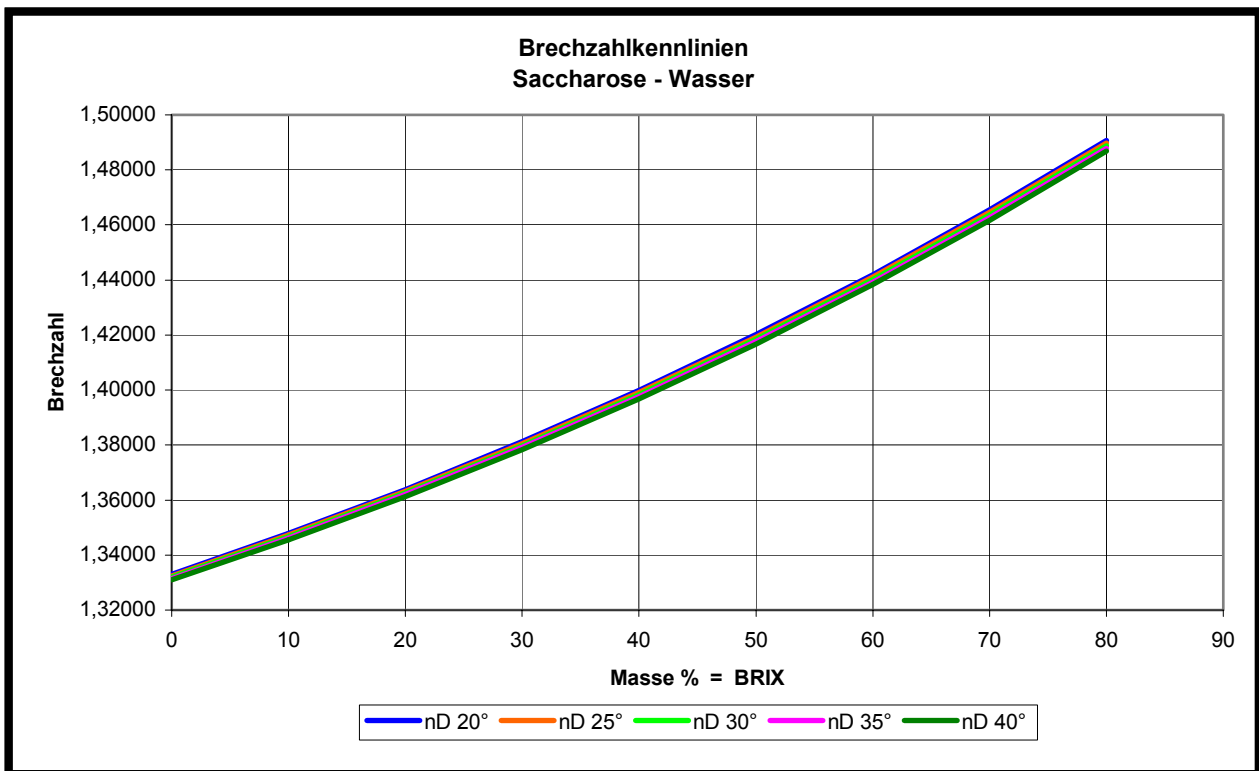


Abbildung 3 Brechzahl – Kennlinien von Saccharose Quelle: *Icumsa*

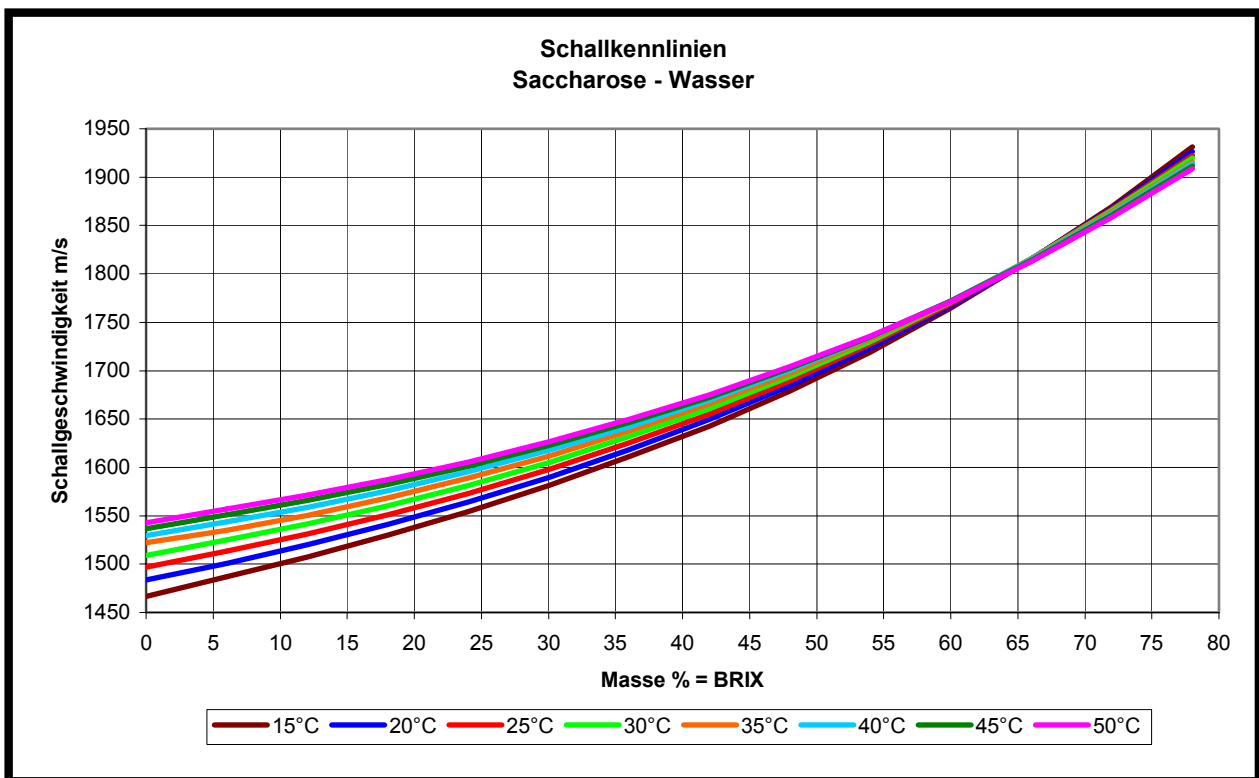


Abbildung 4 Schall – Kennlinien von Saccharose Quelle: *Messungen Dinger 1995*

Es wird deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit insgesamt wesentlich höher ist

als die der Brechzahl – insbesondere im Konzentrationsbereich von 0 bis 55 Masse %. Das hat Konsequenzen für die Einsatzmöglichkeiten im Prozeß. Treten dort relativ große Temperaturänderungen innerhalb kurzer Zeit auf, so ist der Einsatz eines Refraktometers zu empfehlen. Eine sehr genaue Temperaturkompensation wird zwar bei beiden Verfahren durchgeführt, das Problem der Temperaturmessung ist es jedoch, dass sie **nicht verzögerungsfrei** gemessen werden kann.

Wird Saccharose gemessen, sind die Brechzahl- und Schallgeschwindigkeitsmessung vergleichbar. Werden Stoffgemische gemessen, so können Abweichungen auftreten. Um herauszufinden, wie groß diese Abweichungen sind, wurden im Labor **MAT** Lösungen von Saccharose, Fructose, Glucose und Zitronensäure gemessen. Die Konzentration betrug einheitlich 20 Masse %. Gemessen wurde mit einem Ultraschall – Laborgerät, einem Labor – Refraktometer, einem Prozeß – Refraktometer (Bypaß – Sensor) und einem Labor – Konduktometer. Umgewälzt wurde mit einer Membranpumpe. Die Messanordnung zeigt Abbildung 5 :

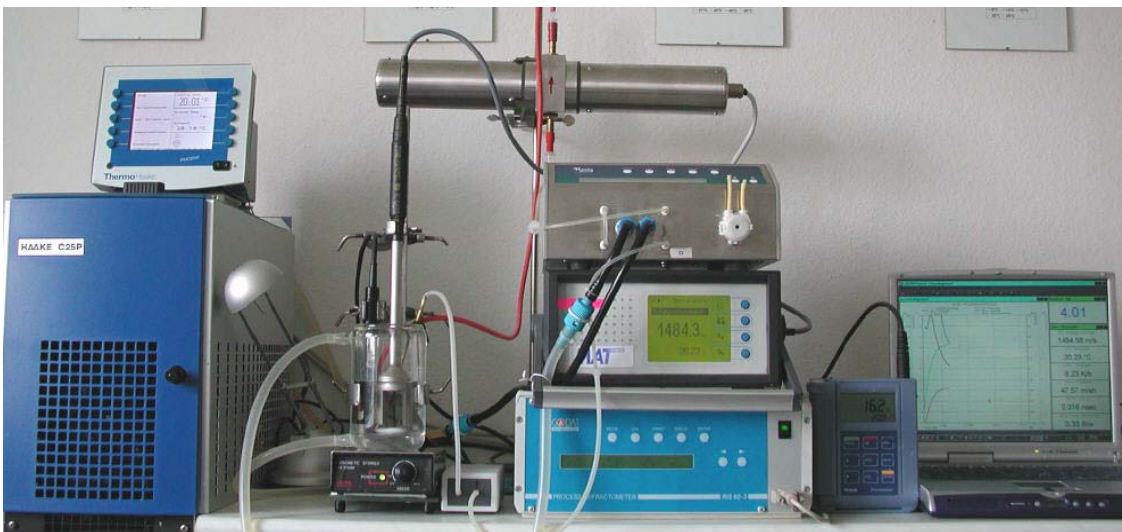


Abbildung 5 Messung von Schallgeschwindigkeit, Brechzahl und Leitfähigkeit

Abbildung 6 zeigt die Messwerte Schallgeschwindigkeit (hellgrün), Temperatur (rot) und Brix (blau):

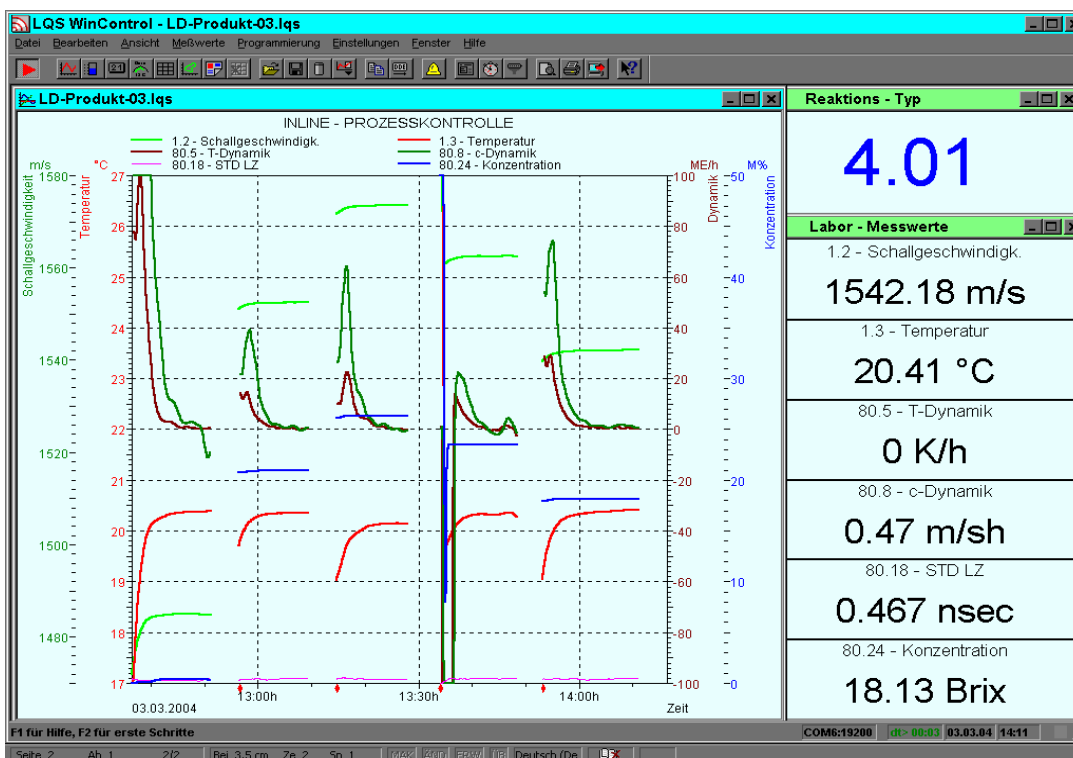


Abbildung 6

Zuerst wurde Wasser gemessen, danach Saccharose, Fructose, Glucose und Zitronensäure. Es zeigt sich, dass sich die Schallgeschwindigkeit aller Produkte deutlich unterscheidet. Die Schallgeschwindigkeits- und Brechzahlkennlinien bei 20°C zeigt Abbildung 7 :

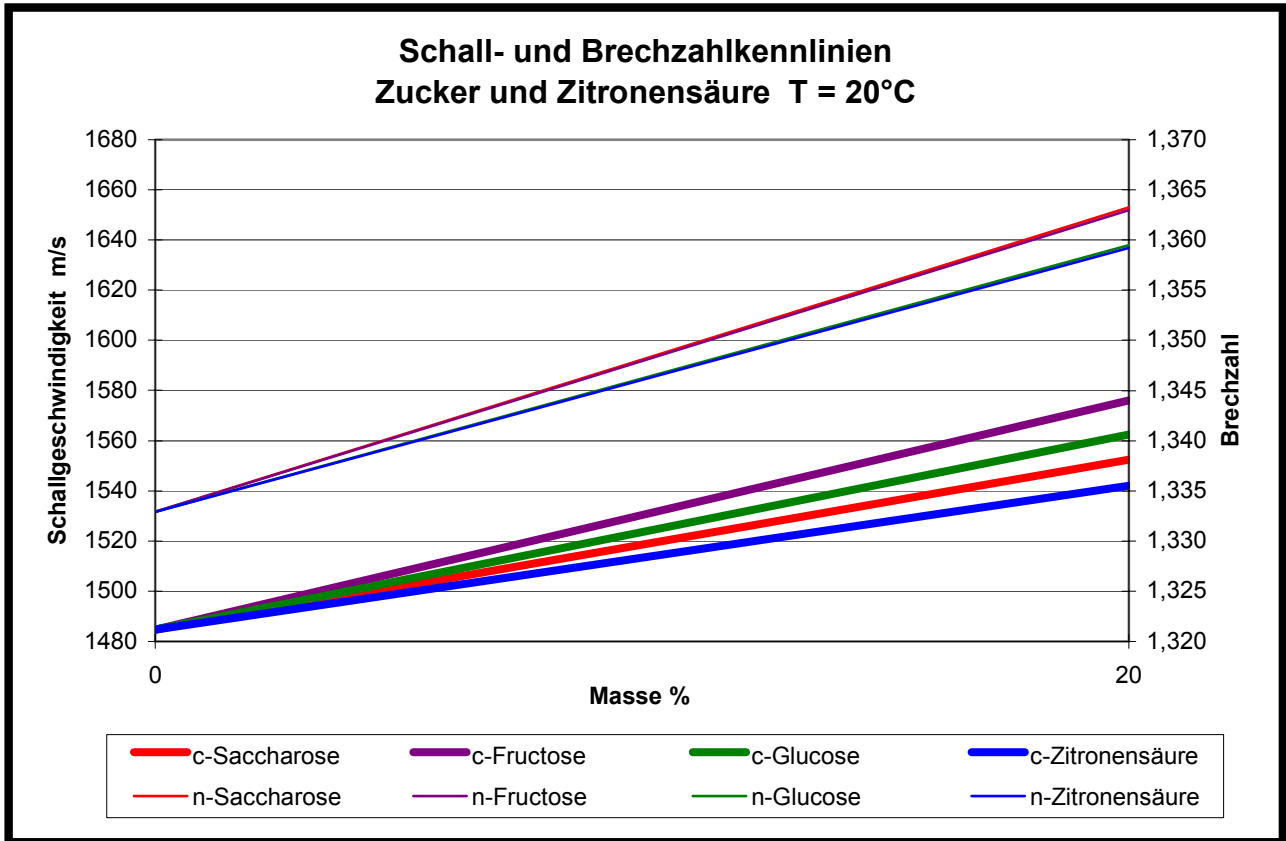


Abbildung 7 Messeffekte bei Schallgeschwindigkeit c und Brechzahl n

Brechzahl und Schallgeschwindigkeit verhalten sich völlig unterschiedlich. Bei der **Brechzahl** (dünne Kurven) haben Saccharose und Fructose nahezu den gleichen Messeffekt, d.h. sie können beide mit der Saccharose – Kennlinie (BRIX – Skala) richtig gemessen werden. Glucose und Zitronensäure haben ebenfalls nahezu den gleichen Messeffekt, aber deutlich kleiner. D.h. beide können mit der BRIX – Skala **nicht** richtig gemessen werden.

Bei der **Schallgeschwindigkeit** (dicke Kurven) verhalten sich die Stoffe völlig anders. Die Messeffekte sind **alle** unterschiedlich. Die Messeffekte von Fructose und Glucose sind höher als bei Saccharose, der Messeffekt von Zitronensäure ist niedriger als bei Saccharose. Dieser Sachverhalt lässt die Schlussfolgerung zu, dass ein Gemisch aller Stoffe bei der Messung der Brechzahl und der Messung der Schallgeschwindigkeit mit der BRIX – Skala unterschiedliche BRIX – Werte liefert. Um dies zu bestätigen, wurde für eine Mischung der Gesamt – Konzentration 20 Masse % (= Gesamt – Feststoffgehalt oder Trockensubstanzgehalt) die Schallgeschwindigkeit, Brechzahl und Leitfähigkeit mit der gleichen Anordnung gemessen. Die Konzentration der 4 Einzelkomponenten Saccharose, Fructose, Glucose und Zitronensäure betrug jeweils 5 Masse %.

Es war nach den dargestellten Ergebnisse zu erwarten, dass bei der Brechzahlmessung mit der BRIX – Skala (nD) ein zu niedriger Wert angezeigt wird, während bei der Schallgeschwindigkeitsmessung mit der BRIX – Skala (c) ein zu hoher Wert angezeigt wird. Die Messung erfolgte über einen Zeitraum von ca. 1,5 Stunden. Das Ergebnis der Messung der Schallgeschwindigkeit zeigt Abbildung 8 :

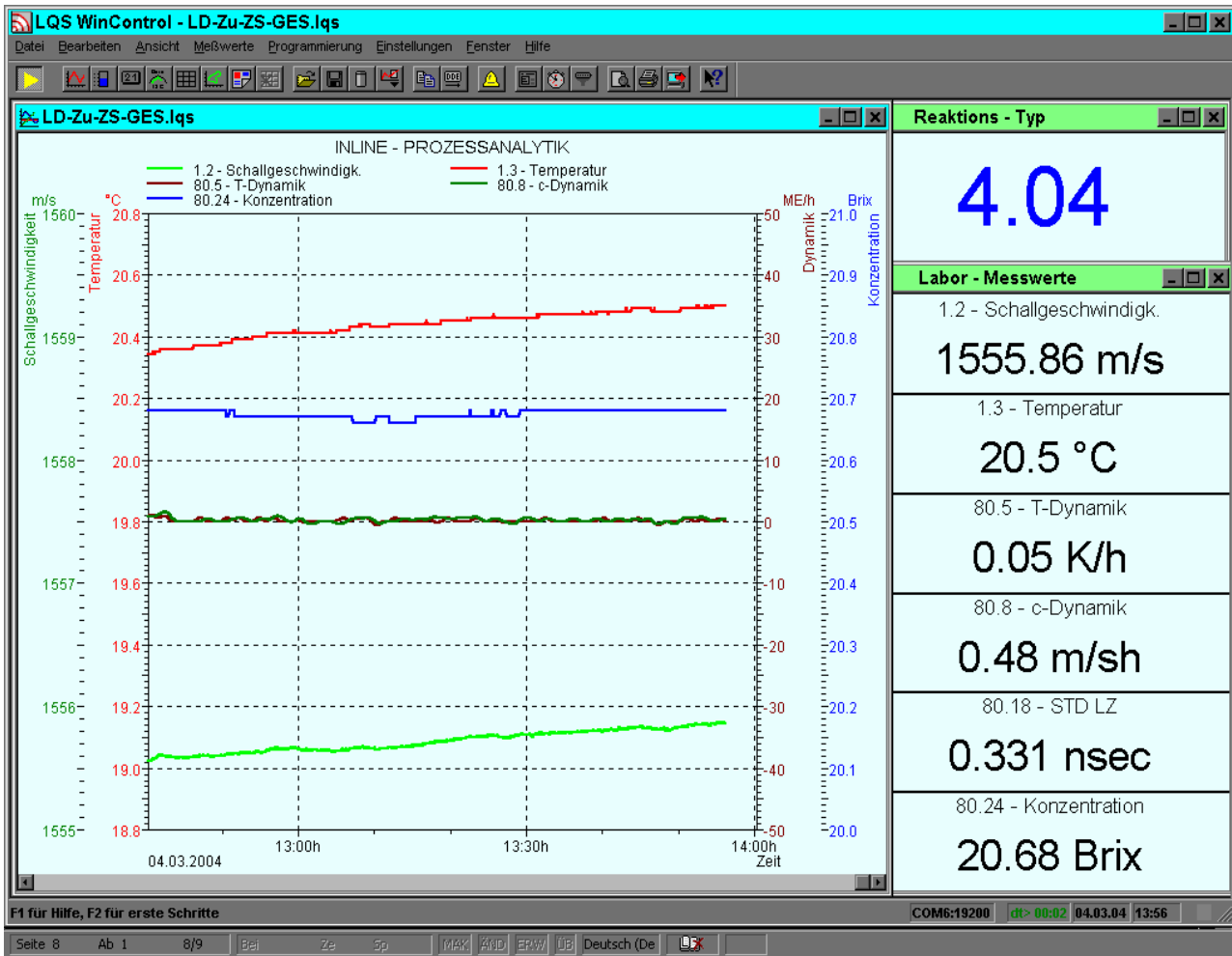


Abbildung 8 Schallgeschwindigkeitsmessung des Stoffgemisches

Die Skala wurde sehr stark gespreizt, so dass bei dieser Darstellung gleichzeitig die **sehr hohe Genauigkeit** und Stabilität des Schallgeschwindigkeitsverfahrens deutlich wird. Die Messung brachte das vorhergesagte und erwartete Ergebnis – der BRIX - Wert ist deutlich höher als die tatsächliche Konzentration. Auch bei der Brechzahlmessung trat das erwartete Ergebnis ein :

Tatsächliche Konzentration:	20,04 Masse %
BRIX – Wert Schallgeschwindigkeit:	20,68 BRIX
BRIX – Wert Brechzahl:	18,04 BRIX

Zusammenfassend kann man eindeutig sagen, dass

- **bei der Messung von Stoffgemischen mit der BRIX – Skala Schallgeschwindigkeit und Brechzahl unterschiedliche Werte liefern !**

In dieser Aussage liegt gleichzeitig eine Lösungsmöglichkeit für die Aufgabenstellung.

In der nachfolgenden Tabelle sind alle Messergebnisse für die Lösungen und für Wasser dargestellt.

Messergebnisse Schallgeschwindigkeit – Brechzahl – Leitfähigkeit

Meßwert		Wasser	Saccharose	Fructose	Glucose	Zitronensäure	Mischung
c	m/s	1484,71	1552,43	1576,03	1562,44	1542,05	1555,77
T (c)	°C	20,38	20,35	20,36	20,32	20,37	20,47
BRIX	Bx	0,00	19,91	25,52	22,37	17,24	20,67
n	-	1,33292	1,36323	1,36299	1,35950	1,35921	1,36053
T (n)	°C	20,77	20,76	20,41	20,87	20,93	20,74
BRIX	Bx	0,00	19,78	19,62	17,41	17,25	18,04
LF	µS / cm	17,9	21,9	314,0	21,0	7110,0	3130,0
T (LF)	°C	20,2	20,2	20,2	20,1	20,1	20,1

5. Lösungsmöglichkeiten

A BRIX - Messung

Möglichkeit A 1

Im Prozeß wird die **Schallgeschwindigkeit** gemessen. Eine „Konzentration“ wird mit der Saccharose – Kennlinie (BRIX - Skala) berechnet. Der BRIX - Wert Schallgeschwindigkeit wird mit dem im Labor aus der Brechzahl ermittelten BRIX - Wert korreliert – beide stimmen ja nicht überein.

Es gilt dann :

Die Korrelation muß eindeutig und reproduzierbar sein !
Für verschiedene Stoffsysteme können unterschiedliche Korrelationen gelten !
Für jedes Stoffsystem muß ein Sollwert festgelegt werden !

Möglichkeit A 2

Im Prozeß wird die **Schallgeschwindigkeit** gemessen. Es ist zu prüfen, ob die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit für die zu messenden Stoffsysteme annähernd gleich ist. Ist dies der Fall, kann eine **temperaturnormierte Schallgeschwindigkeit** berechnet werden. Da dieser Wert sehr hoch ist, wird ein Wert von 1500 abgezogen (ähnlich wie bei der Oechsle – Skala mit der Dichte). Es wird dann der **TNC – Wert** erhalten. Dieser Wert wird mit dem im Labor aus der Brechzahl ermittelten BRIX - Wert korreliert – beide stimmen ja auch nicht überein.

Es gilt auch hier :

Die Korrelation muß eindeutig und reproduzierbar sein !
Für verschiedene Stoffsysteme können unterschiedliche Korrelationen gelten !
Für jedes Stoffsystem muß ein Sollwert festgelegt werden !

Möglichkeit A 3

Im Prozeß wird die **Schallgeschwindigkeit** gemessen. Es wird eine neue Schallkennlinie erstellt mit einem Stoffsystem, das die Gesamtheit der zu messenden Stoffe gut repräsentiert. Man erhält dann die **FRUX – Skala (FRUcht – MiX)**. Der FRUX – Wert wird mit dem im Labor aus der Brechzahl ermittelten BRIX - Wert korreliert – beide stimmen ja wiederum nicht überein.

Es gilt auch hier :

Die Korrelation muß **eindeutig** und **reproduzierbar** sein !
Für verschiedene Stoffsysteme können unterschiedliche Korrelationen gelten !
Für jedes Stoffsystem muß ein Sollwert festgelegt werden !

B Säure - Messung

Möglichkeit B 1

Es wird eine **Leitfähigkeitsmessung** eingesetzt. Es ist zu prüfen, welchen Beitrag Säure – Bestandteile und Nichtsäure – Bestandteile zur Gesamt – Leitfähigkeit liefern. Ist der Beitrag der Säure sehr hoch gegenüber dem Beitrag der übrigen Bestandteile, so kann aus der gemessenen Leitfähigkeit **direkt** auf die Konzentration der Säure geschlossen werden.

Möglichkeit B 2

Diese Möglichkeit ist eine technologische Möglichkeit für den Fall, dass Möglichkeit 1 nicht funktioniert. Alle Stoffe, die einen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern und keine Säure sind, werden im ersten Schritt dosiert. Danach wird der Messwert ermittelt und die Konzentration dieser Stoffe wird eingestellt. Im zweiten Schritt wird dann die Säure dosiert. Aus der Differenz der Messwerte kann auf die Säurekonzentration geschlossen werden.

Diese Möglichkeit bietet den Vorteil, dass man mit nur einem Messverfahren auskommt, z.B. der Schallgeschwindigkeitsmessung !

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

- Beim Kunden wurden Aufgabenstellungen und Lösungsmöglichkeiten für eine Inline – Analysenmessung diskutiert.
- Aus Sicht von MAT kommen für die Lösung der Aufgabenstellungen die drei Messverfahren Schallgeschwindigkeitsmessung, Brechzahlmessung (mit einem Durchlichtrefraktometer), und Leitfähigkeitsmessung in Frage.
- Die Schallgeschwindigkeitsmessung ist für die Lösung aller Aufgabenstellungen grundsätzlich gut geeignet. Einzige Einschränkung für dieses Messverfahren ist immer die Anwesenheit von Gasblasen.
- Es stehen dafür geeignete Sensoren zur Verfügung, auch in Lebensmittel – Ausführung. Einen einsetzbaren Ultraschall – Sensor zeigen die Abbildungen 9 und 10 :



Abbildung 9 Sensor VARIVENT

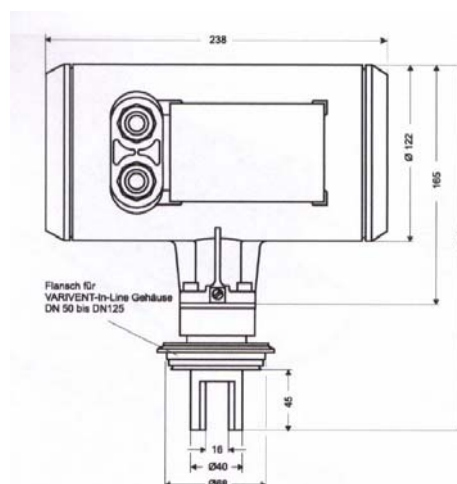


Abbildung 10 Maßzeichnung

- ❑ Der Einsatz eines Refraktometers scheidet für die Messung hochkonzentrierter Stoffsysteme (Konzentrate) definitiv aus.
- ❑ Für niedrigkonzentrierte Fertigprodukte ist der Einsatz eines Refraktometers grundsätzlich möglich.
- ❑ Der Einsatz einer pH – Messung scheidet aus Sicht vom *MAT* aus.
- ❑ Es ist einzuschätzen, dass die Lösung der Aufgabenstellungen sehr schwierig ist und die Lösung eine kooperative und vertrauensvolle Zusammenarbeit erfordert.
- ❑ Aus Sicht von *MAT* könnte der nächste Schritt die Durchführung von Labormessungen sein. Dabei kann zum einen ein technischer Prozeß genau nachgebildet werden und dabei gemessen werden. Die entsprechende Ausrüstung steht bei *MAT* zur Verfügung (siehe Abbildung 5). Zum zweiten könnten dabei die Untersuchungen entsprechend A 2, A 3 und B 1 durchgeführt werden.

Dr. Frank Dinger