

NEUES SPEKTROMETRISCHES VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR IN SITU WEIN- UND BIER ANALYSE

Georg Gutt¹, Sonia Gutt¹, Rodica Sturza²

¹„Ștefan cel Mare” University of Suceava, Faculty of Food Engineering, Str. Universitatii, no. 13, 720229, Suceava, Romania, e-mail: g.gutt@usv.ro

²Technical University of Moldova, 168 Stefan cel Mare bldv., Chisinau, MD 2004, Republic of Moldova, e-mail: sturzar@yahoo.com

Abstract: *Wine and beer are two alcoholic drinks which are under narrow food settlements regarding the purity and falsification. In the paper is presented a spectrometric proceeding and the proper equipments, developed in the instrumental analysis laboratory of Faculty of Food Engineering from Suceava. Using this equipment and proceeding became possible a quickly analyze in situ and on-line on atomic and molecular species concentration and composition from these two alcoholic drinks.*

Keywords: *wine, beer, spectrometric, atomic, molecular, species*

Einführung in die Spektrometrische Analyse von Getränken

Die chemische Analyse von Getränken bezieht sich auf den Reinheitsgrad und auf die Feststellung und Quantifizierung von Fälschungen. Dank der Tatsache dass sowohl Wein als auch Bier durchsichtige klare oder klarmachbare Getränke sind wird Spektrometrie wegen derer Vorteile gegenüber anderen Analyseverfahren bevorzugt.

Die qualitative atomare oder molekulare Zusammensetzung dieser Getränke kann relativ leicht aus UV-VIS-NIR absorbtion Spektrogrammen aufgrund der spezifischen Wellenlängen festgestellt werden [GC94], [SA96]

Die Bestimmung des prozentuellen Gehaltes aller Spezies aus diesen Getränken kann semiquantitativ erfolgen indem der Summe der Höhe, aller signifianten Peaks über eine speziell entwickelte Software der Prozentsatz 100% zugeordnet wird um dann aus diesem die prozentuelle Beteiligung der chemischen Spezies mit der Proportionalitätsregel automatisch zu

berechnen. Das oben beschriebene Verfahren verläuft automatisch und ist hoch informativ da es in Sekundenschnelle ein Bild der prozentuellen Beteiligung verschiedener Spezies in den Getränken zeigt. Das Verfahren es ist aber zugleich auch Fehler behaftet darum wird es auch als ein semiquantitatives Berechnungsverfahren definiert und entsprechend eingestuft.

Eine etwas genauere Bestimmung des prozentuellen Gehaltes einer gewissen chemischen Spezies aus diesen Getränken kann mit Hilfe der sogenannten „Einpunktkalibrierung“ mit einer Referenzlösung durchgeführt werden indem bei der spezifischen Absorbtiionswellenlänge sowohl die Referenzlösung der Spezies bekannter Konzentration als auch die analysierte Wein oder Bierprobe fotometriert wird, entsprechend erhält man für die Referenzlösung, nach dem Lambert Beerschen Gesetz eine Absorbanz A_r :

$$A_r = a \cdot d \cdot c_r \quad (1)$$

und für die real gemessene Probe eine Absorbanz A_p :

$$A_p = a \cdot d \cdot c_p \quad (2)$$

wobei:

a - Absorptionskoeffizient

(Extinktionskoeffizient), [$L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$]

d - Schichtdicke [cm^{-1}]

c_r - Konzentration der Referenzlösung
[$g \cdot L^{-1}$]

c_p - Konzentration der Probe [$g \cdot L^{-1}$]

ausgehend von der Tatsache dass die Schichtdicke d und der Absorptionskoeffizient a sowohl bei der Referenzlösung als auch bei der gemessenen Lösung gleich sind erhält man durch Reduzierung :

$$\frac{A_r}{A_p} = \frac{c_r}{c_p} \quad (3)$$

und Umstellung :

$$c_p = \frac{c_r \cdot A_p}{A_r} \quad (4)$$

Obwohl diese Arbeitsweise eine schnelle Bestimmung der Konzentration erlaubt kann sie im Bereich hoher Konzentrationen bedeutende Fehler einführen weil sie die Unliniarität zwischen Absorbanz und Konzentration nicht berücksichtigt .

Eine genaue und eine gute Sensibilität der Messung des prozentuellen Gehaltes einer gewissen chemischen Spezies kann erst mit Hilfe einer Kalibriergeraden durchgeführt werden. In diesem Zweck werden mehrere Lösungen aus hochreiner bekannter Konzentrationen der zu analysierenden Substanz vorbereitet , dabei sollte der Konzentrationsbereich dieser Proben die erwartete Konzentration der analysierten Spezies einschliessen. Nach Fotometrierung dieser Lösungen wird ein Diagramm aufgestellt in dem durch die Verbindung der die Absorbanzwerte A_r und der entsprechenden Konzentrationswerten c_r eine sogenannte „Kalibriergerade“

entsteht. Nach der Messung der Absorbanz A_p der unbekanntenen Probe wird diese auf der Kalibrierkurve extrapoliert und die Konzentration c_p der verfolgten Spezies bestimmt. Bei EDV Verwendung werden die Messpaare A_r und c_r in EEPROM Tabellen gespeichert , die Extrapolation erfolgt automatisch , und dass Resultat wird elektronisch als Konzentrationswert auf einem Display angezeigt.

Aus verschiedenen Gründen [RJ05],[SW00] aber hauptsächlich wegen der Unliniarität zwischen den Absorbanzwerten A_r und der Konzentrationswerten c_r , sind die Messwerte mit Fehlern behaftet und man muss zur statistischen Datenbearbeitung und Interpretation der Messergebnisse greifen um Bestimmen zu können welche Korrelation der Meesergebnisse mit einer Geraden besteht. Diesbezüglich wird die Methode der linearen Regression verwendet die es erlaubt die Kalibrierfunktion nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate zu beschreiben [ML95]. Eine liniare Kalibrierfunktion mit Ausgang aus dem Nullpunkt hat den Ausdruck :

$$y = k \cdot x \quad (4)$$

und eine Kalibrierfunktion mit Blindwert den Ausdruck :

$$y = k \cdot x + b \quad (5)$$

wobei b der Blindwert ist .

Durch die lineare Regression ist es möglich mit einer relativ kleinen Anzahl von Wertepaaren Absorbanz A – Konzentration c , die Erste gemessen bei einer bestimmten Konzentration einer Standardlösung , die Steigung k :

$$k = \frac{\sum x \cdot \sum xy - \sum x^2 \cdot \sum y}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2} \quad (6)$$

und den Blindwert b :

$$b = \frac{\sum x \cdot \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2} \quad (7)$$

zu berechnen. Weiterhin kann aus den Messwerten der Korrelationskoeffizient r berechnet werden welcher das Mass der Linearität der Kalibrierkurve beschreibt. Der Wert des Korrelationskoeffizienten r kann zwischen -1 und +1 liegen. Desto näher der Wert

an -1 oder +1 ist liegen die Messwerte auf oder sehr nahe der berechneten Geraden und das Verhalten ist linear. Geht der Wert von r in Richtung Null ist eine Unlinearität vorhanden und diese ist desto prägnanter desto näher sich der Korrelationskoeffizient am Nullwert befindet.

Beiträge zur Entwicklung von Gerätetechnik zur spektrometrischen in situ Analyse von Wein und Bier.

Miniaturspektrometer der letzten Generation mit einer Masse im 100 Gramm - Bereich ermöglichen hochauflösende Spektrometrie, Fotometrie und Fluorometrie im Milisekunden Tempo. Die Tatsache dass diese Geräte kleine Dimensionen und Masse haben sind zwar wichtige Argumente in der mobilen in situ Labortechnik, leider sind aber die Handhabungen und die Vorgehensweise dieselben wie bei der klassischen Spektrometrie und Fotometrie. Durch das vorgeschlagene Konzept bringen wir das Spektrometer zur analysierten Lösung und nicht die Lösung zum Spektrometer. Das Konzept ist nicht nur eine Veränderung der Vorgehensweise sondern eine andere Philosophie der Spektralanalyse von Lösungen die ähnlich Folgen, wie die Verwendung der

modernen Dispenser an Stelle der klassischen Pipetten, hat. Es ist so einfach: man saugt eine Wein- oder Bierprobe in eine Dosierspritze und bekommt automatisch deren chemische qualitative und quantitative Zusammensetzung und das Ganze unter Verwendung eines preiswerten Miniaturspektrometers, zwei optischen flexiblen Lichtleitern und einer entsprechenden EDV.

Im Labor für Instrumentalanalyse der Fakultät für Lebensmittelwesen der Universität Suceava wurden mehrere Verfahren, Geräte und Vorrichtungen entwickelt [GS08], [GS07] welche dem online und in - situ Analysekonzept entsprechen. In dieser Arbeit wird ein Verfahren und die entsprechende Vorrichtung zur Bestimmen des Reinheitsgrades und der Feststellung von Fälschungen bei diesen beiden Getränken gezeigt.

Verfahren und Einrichtung zur schnellen Wein und Bieranalyse

Die gebrachte Entwicklungs- und Bauleistung bezieht sich auf ein spektrometrisches System zur schnellen und genauen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration verschiedener chemische Spezies aus einer flüssigen Lösung, inklusive von trüben Lösungen sowohl in Labor- als auch in situ Bedingungen, Wein und Bieranalyse stellen dabei zwei wichtige Anwendungen dar. Zu diesem Zweck wird eine modulare Struktur

verwendet die aus einer polychromatischen Lichtquelle (1) im UV-VIS-NIR Spektralbereich, einem Paket (2) austauschbarer Lichtfilter zur quantitativen Konzentrationsbestimmung, zwei langen optischen Zwischenschaltungs Lichtleiter (3) und (4), einer fotometrischen Vorrichtung besteht, Letztere wird unterseits an für eine Ansaugnadel (6) und oberseits an eine Dosierspritze (7) gekoppelt. Im Körper (5) der fotometrischen Vorrichtung befinden sich noch zwei eingegossene entgegengesetzte kurze

optische Lichtleiter (8) und (9) deren Terminale sich genau in der Wand des zylindrischen Kanals (c) befinden und am Ausgang standardisierte optische

Licht Leiter Koppler des Types SMA 905 bilden. Zum Messsystem gehören noch ein miniatur Spektrometer (10) mit festem Gitter und Diode.

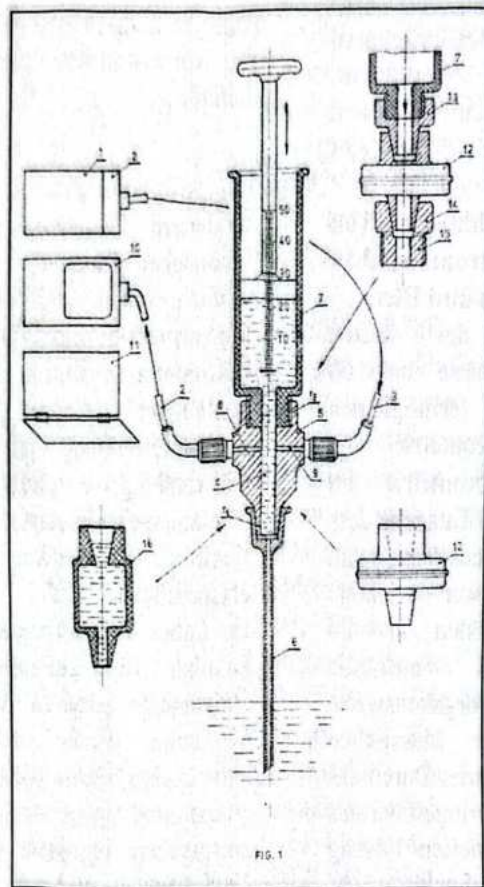


Abb.1 Prinzipschema des spektrometrisches Systems zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration verschiedener chemischen Spezies aus Wein und Bier [GS07], 1- Lichtquelle , 2- Paket austauschbarer optischer Filter, 3,4 - optische Lichtleiter, 5-Körper der fotometrischen Einrichtung, c- zylindrischer Kanal, r_1, r_2 - Anpassungskörper, 6 -Nadel, 7- Dosierspritze, 8,9 – kurze optische Lichtleiter, 10-gekapseltes Miniaturspektrometer, 11-EDV, 12- Einwegfilter, 13,14,15 - Anpassungskörper bei der Arbeit mit vorgefüllten Spritzen

Array Detektor , eine EDV Einheit (11) , ein standard Einweg - Filter (12) mit Spritze/Nadel Koppler zur Filterung trüber Lösungen, ein gekapseltes chemisches Kit (16) zur Hervorrufung von Farbreaktionen bei der Konzentrationsbestimmung von farblosen Spezies oder bei solchen wo die spektroskopischen Peaks zu niedrig sind um eine befriedigende Sensibilität des Messverfahrens zu sichern. Die

Positionen (13),(14),(15) sind Adapter um in in-situ Bedingungen vorgefüllte Spritzen zu spektrofotometrieren. Unsere Entwicklungsleistungen materialisierten wir im Labor für Instrumentelle Analytik der Fakultät für Lebensmittelwesen Suceava unter der Form des in Abbildung 2 gezeigten spektrometrischen Mess- und Dosiersystem. Wir versuchten

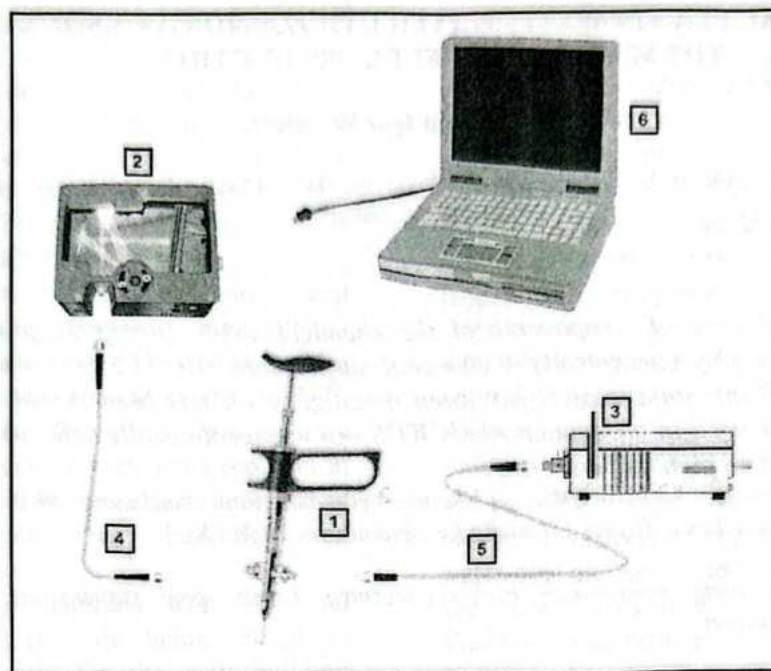


Abb.2. Spektrometrisches System zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration verschiedener chemischer Spezies aus Wein und Bier mit Hilfe von miniatur Spektrometeroptik der Firma Ocean Optics- USA [OO08] und einer modifizierten Dosierspritze der Schweizer Firma SOCOREX.[SO08] 1- Dosierspritze, 2- Miniaturspektrometer des Types USB 4000, 3- Tungsten Halogen- Lichtquelle , 4,5 Lichtfaserleiter, 6- Laptop mit SPECTRASUITE Software [OO08]

unser Konzept in kommerzielle Produkte namhafter Firmen wie SOCOREX – Schweiz und OCEAN OPTICS – USA einzubauen , Vorhaben

dass uns perfekt gelungen ist, zur Zeit verfügen wir über ein spektrometrisches und ein fluorometrisches Messsystem diese Types.

References

- [SA, 96] Skoog. D.A., Leary J.,J. - Instrumentelle Analytik, Grundlagen , Geräte , Anwendungen, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1996, S. 151-177
- [GC, 94] Gary D., Ch. -. Analytical Chemistry, fifth Edition, John Wiley & Sohns , Inc., New York, 1994, S. 414-422
- [RJ, 05] Robinson J., u.a. - Undergraduate Instrumental Analysis , sixth Edition, Marcel Dekker, New York, 2005, S. 364-383
- [SW, 00] Schmidt W- Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences, Wiley VCH, Weinheim, 2000, S. 129-160

- [ML, 95] Matter L. – Lebensmittel – und Umweltanalytik mit der Spektrometrie, VCH - Weinheim, 1995, S. 129-130
- [GS, 08] Gutt S., Gutt G., Gutt A., Spektrofotometrische Sonde, Patentvorschlag, 2008, Offenlegungsschrift Nr. A/00288. OSIM, Bucuresti
- [GS, 07] Gutt S.- Fotometrische Sonde, Patentvorschlag, 2007, Offenlegungsschrift Nr. A/00707, OSIM Bucuresti.
- [SO, 08] www.SOCOREX.ch
- [OO, 08] www.OCEANOPTICS.com