

Plattformen zu schnellen Datenerfassung

Prototypenplattform zur optischen Flüssigkeitsanalyse zeigt den Weg zur allgemein einsetzbaren mobilen Messwerterfassung

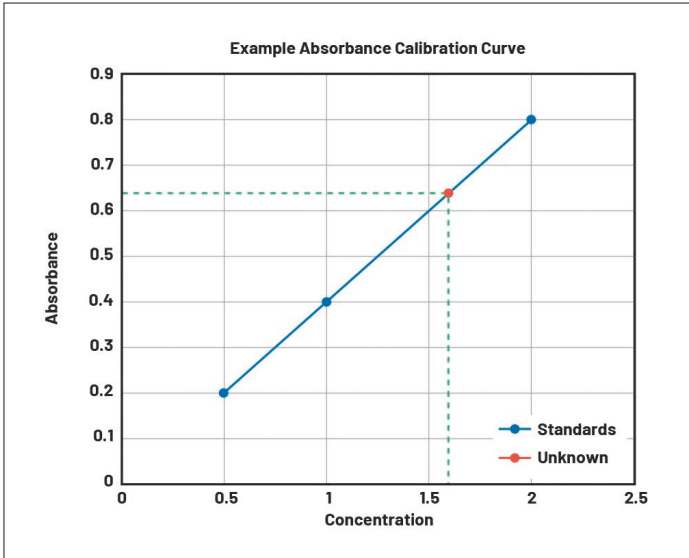


Bild 1: Beispiel einer Kalibrierkurve für die Absorption

Kurzfassung

Die Überwachung der Umwelt in Echtzeit ist wichtig, um global die Nachhaltigkeit zu verbessern. Die Fähigkeit eine Probe zu analysieren und ein Problem zu identifizieren ist der Schlüssel zur raschen Beilegung dieses Problems mit minimalen Auswirkungen auf das Ecosystem. Dieser Trend zur allgegenwärtigen Datenerfassung in Echtzeit hat die Anforderungen an Flüssigkeitssensoren erhöht. Sie müssen ihre Ausmaße verkleinern, ihre Robustheit erhöhen und ihren Stromverbrauch senken und dabei aber nach wie vor qualitativ hochwertige Messergebnisse liefern. Da sich die Industrie weiterentwickelt, sind intelligente Plattformen für die mobile Messdatenerfassung nötig. Diese Plattformen müssen sehr vielseitig sein und die besonderen Bedürfnisse für einen weiten Bereich an Applikationen abdecken, angefangen bei Gewässerproben bis hin zur Prozesssteuerung. Dieser Artikel stellt eine tragbare Echtzeit-Messlösung und Prototypenplattform zur schnellen Messwerterfassung in Flüssigkeiten vor.

Eine allgemeine Technik zur Flüssigkeitsanalyse

Für den Test von Flüssigkeiten gibt es verschiedene Methoden,

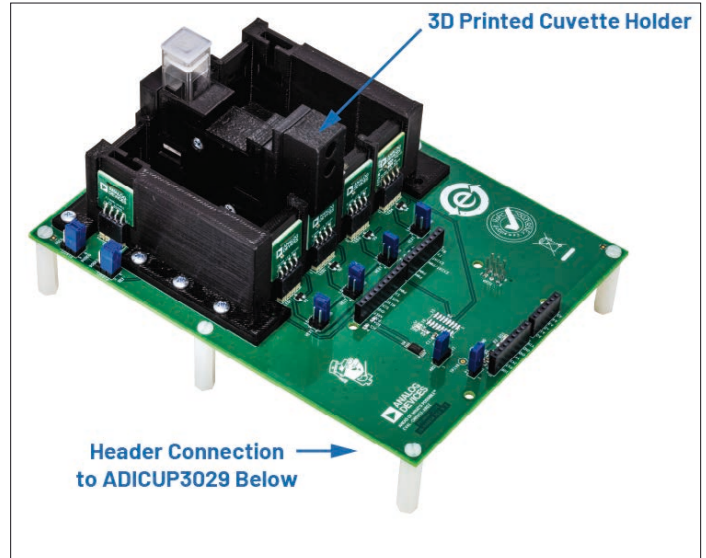


Bild 2: Das Evaluierungs-Board CN0503

deren Aufgabe es ist, die Konzentration eines unbekanntes Parameters in einer Flüssigkeitsprobe zu messen, wie den pH-Wert, die Fluoreszenz oder die Trübung. Eine populäre Methode dazu ist die optische Untersuchung der Flüssigkeit, da sie nicht-invasiv ist und stabile und genaue Messergebnisse liefert. Eine präzise optische Flüssigkeitsmessung erfordert jedoch übergreifend gute Kenntnisse in den Bereichen Elektronik, Optik, Medizin und

Chemie. Einfach ausgedrückt, die Analyse beginnt damit, eine Probe mit Licht aus einer Quelle, wie einer LED, zu bestrahlen. Nach der Interaktion mit der Probe wird das resultierende Licht mit einer Fotodiode verarbeitet. Die erfasste Antwort wird dann mit den gemessenen Ergebnissen verschiedener Standardproben mit bekannten Konzentrationen verglichen. Dies ist als die Kalibrierkurve bekannt und mit ihr kann der unbekannte Messwert

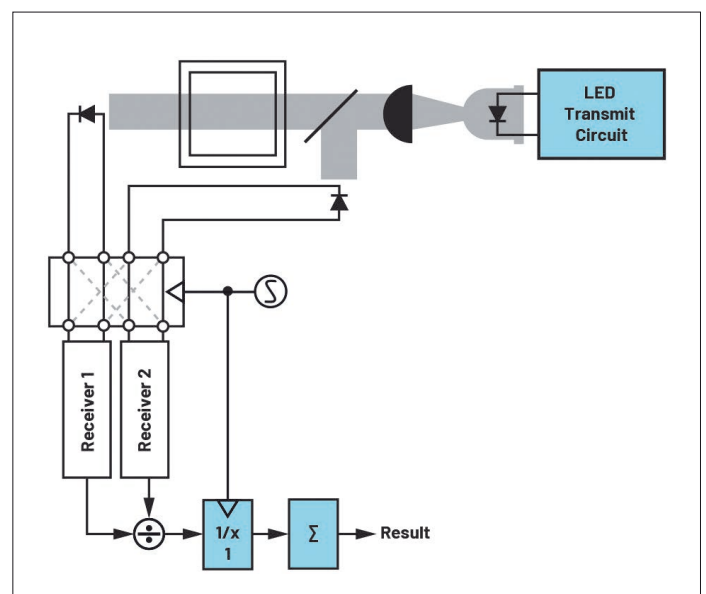


Bild 3: Ein optischer Lichtpfad zur Absorptionsmessung

Autoren:
 Sydney Wells
 Applications Engineer
 Scott Hunt
 Systems Applications Engineer
 Analog Devices Inc.
 www.analog.com

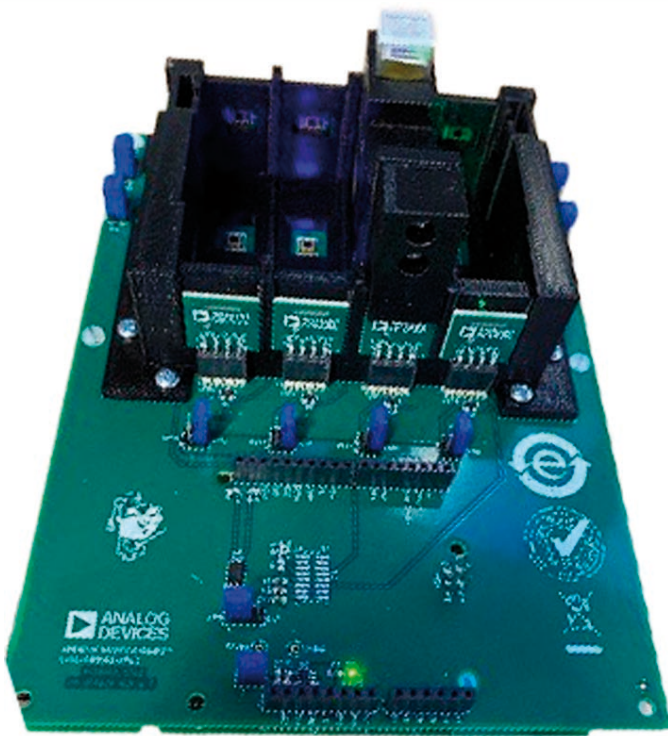


Bild 4: Das Evaluierungs-Board CN0503 bei einer pH-Messung

bestimmt werden. Dies beschreibt die gängige Vorgehensweise für analytische Messungen im Labor. Damit diese Methode aber die Anforderungen einer allgemein einsetzbaren mobilen Messwerterfassung erfüllt, muss sie für unterschiedliche Flüssigkeitsproben und Messtechniken skaliert werden und insbesondere auch kleine Ausmaße aufweisen, was alles zusammen die Komplexität der Entwicklung und der Evaluierung steigert.

Modulare Lösung zur schnellen Flüssigkeitsmessung

Der ADPD4101 von Analog Devices ist ein optisches Analog-Front-End (AFE), das LEDs treiben sowie Signale von Fotodioden synchron empfangen und verarbeiten kann, um hochpräzise optische Messungen auszuführen. Er ist vielseitig konfigurierbar und hat einen großen Signal-Rauschabstand von bis

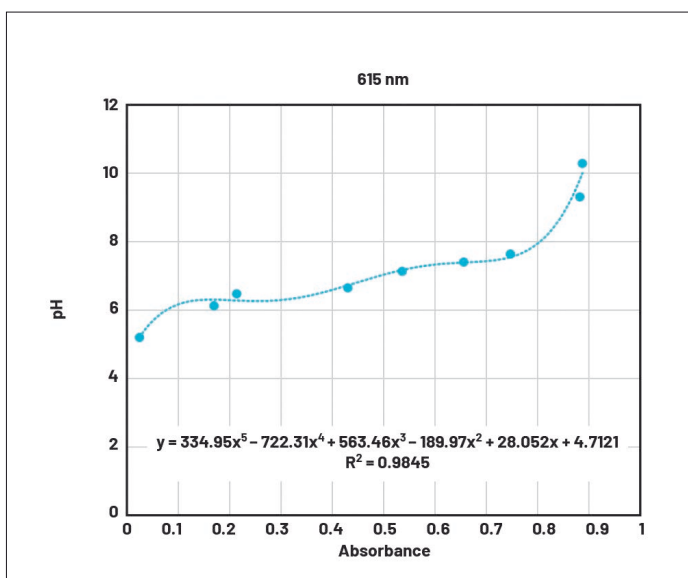


Bild 6: Kalibrierkurve der pH-Absorbierung bei 615 nm

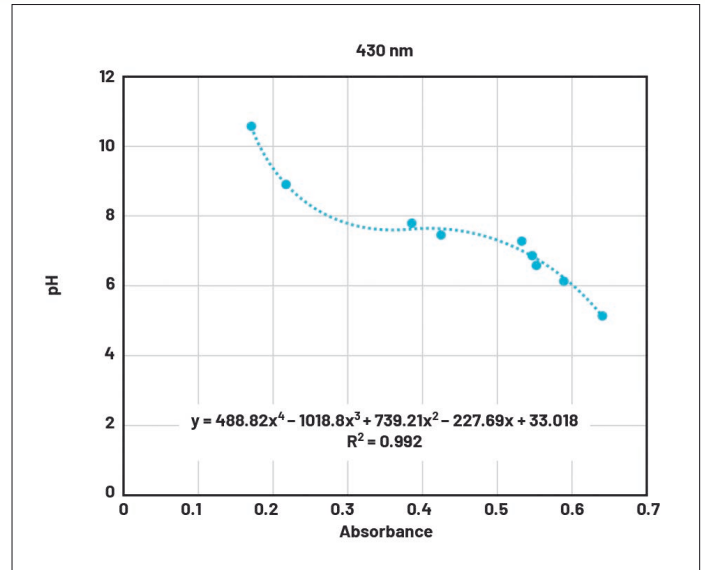


Bild 5: Kalibrierkurve der pH-Absorbierung bei 430 nm

zu 100 dB sowie eine hohe Umgebungslichtabschirmung, die durch die synchronen Erkennungsverfahren auf dem Chip realisiert wird. Dies erlaubt es, ihn in vielen Fällen auch ohne ein lichtdichtes Gehäuse einzusetzen.

Das Referenzdesign CN0503 wurde erstellt, um einen schnellen Prototypenaufbau von Flüssigkeits-Analysenmessungen zu erlauben. Es enthält den ADPD4101 als zentrale Einheit, fügt jedoch noch vier modulare optische Pfade sowie für die Flüssigkeitsanalyse geeignete Messfirmware und Applikationssoftware hinzu. Das CN0503 ist direkt mit dem ADICUP3029-Board verbunden, das die Messroutine und den Datenfluss handhabt. Das Board kann direkt an einen Laptop angeschlossen werden, um die Messergebnisse in der Evaluierungs-Bedienoberfläche darzustellen. Das Referenzdesign kann Fluoreszenz, Trübheitsgrad, Absorption und Farbe messen. Dazu wird eine Probe in einer Küvette präpariert und in den 3D-gedruckten Küvettenhalter eingelegt, der die Optik, einschließlich einer Linse und einem Strahlteiler, enthält. Der Küvettenhalter wird in den für eine Plug-&-Play-Messung geeigneten optischen Pfad eingesetzt. Zusätzlich können die LED- und Fotodioden-Karten für eine noch stärkere Anpassung an die jeweilige Messaufgabe ausgeschaltet werden.

Um das Erstellen von Kalibrierkurven und Identifizieren unbekannter Messparameter zu demonstrieren,

werden hier pH-, Trübheits- und Fluoreszenzmessungen gezeigt. Die Evaluierungs-Bedienoberfläche wurde genutzt, die Messungen zum Erstellen der Kalibrierkurven durchzuführen. Die Rauschwerte und Nachweisgrenzen (Limit Of Detection = LOD) wurden berechnet, um für jedes Beispiel die geringste Konzentration zu bestimmen, die mit dem CN0503 erkannt werden kann.

pH-Wert über die Absorption messen

Optiken

Die Konfiguration des optischen Pfades für Absorptionsmessungen ist in Bild 3 dargestellt. Mit dem CN0503 können Absorbiermessungen in jedem optischen Pfad (1 bis 4) durchgeführt werden. Der einfallende Lichtstrahl wird auf den Strahlteiler gerichtet, in dem eine Fotodiode die Intensität des Strahls abtastet. Die verbleibende Lichtleistung wird durch die Probe geführt. Nimmt man das Verhältnis des Lichts aus der Probe zum Referenzlicht, werden damit Änderungen und Rauschen der LED-Quelle ausgeglichen. Synchroner Pulse und Empfangsfenster bieten eine Abdeckung des Umgebungslichts.

Einrichten des Messaufbaus

- CN0503-Evaluierungs-Board
- EVAL-ADICUP3029-Evaluierungs-Board
- API-pH-Test- & Einstell-Kit
- pH-Standardwerte

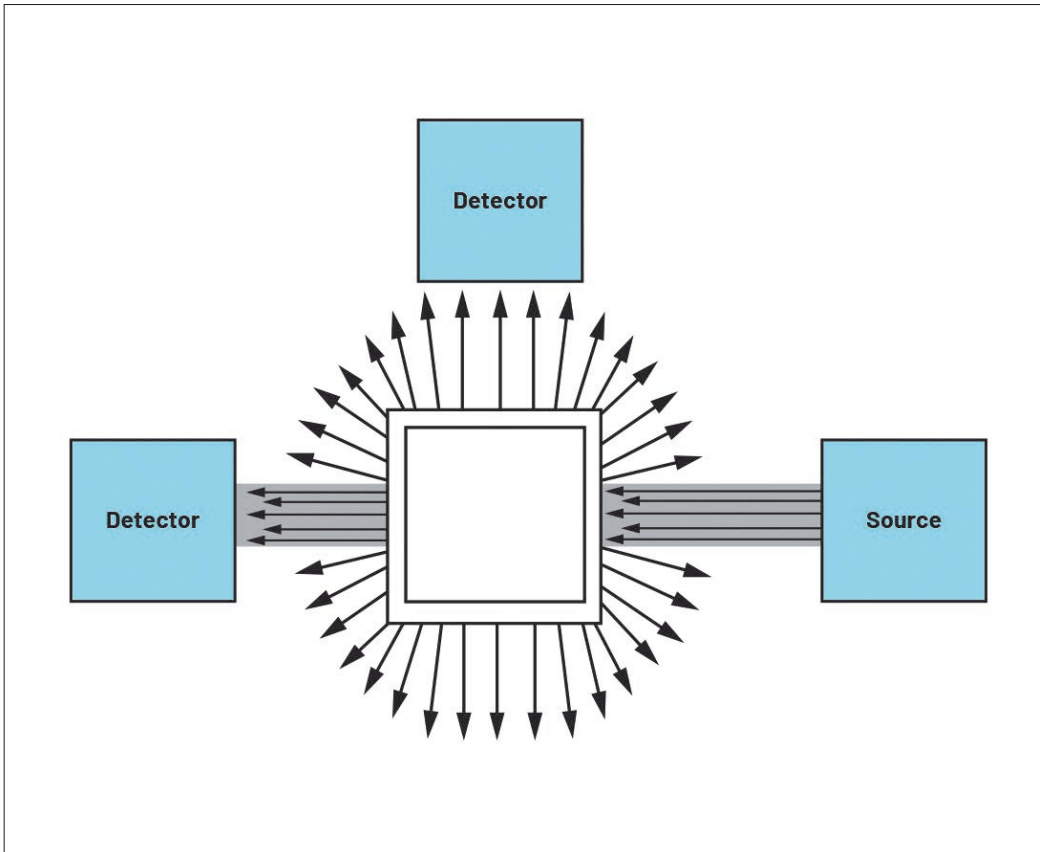


Bild 7: Optischer Pfad zur Trübheitsmessung

Hintergrundinformation zur Absorption

Die Absorption betrifft die Bestimmung der Konzentration einer bekannten gelösten Substanz in einer Flüssigkeit und basiert darauf, wieviel Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Die Konzentration ist nach dem Beer-Lambert-Gesetz dabei proportional der Absorption. Viele farblose Flüssigkeiten können gemessen werden, indem ein Mittel zur Farbänderung hinzugegeben wird. Dies betrifft insbesondere den pH-Wert, einen in vielen Industriezweigen von der Wasserqualität bis zur Abwasserbehandlung am häufigsten gemessenen Parameter. Absorptionsmessungen werden für viele weitere Parameter, wie dem Anteil an gelöstem Sauerstoff/biologischem Sauerstoff, Nitraten, Ammoniak und Chlor benutzt.

In diesem Experiment wird ein Farbindikator (Bromthymolblau) in vorbereitete Flüssigkeiten mit unterschiedlichem pH-Wert gegeben. Diese Lösungen wurden in Küvetten gefüllt und bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen, 430 nm und 615 nm, getestet, wobei der Indikator die Absorbierungsänderung abhängig vom pH-Wert anzeigte. Das CN0503 vereinfacht dies, denn die beiden LED-Karten mit unterschiedlicher Wellenlänge können in die optischen Pfade 2 und 3 eingefügt werden. Dann wird der Küvettenhalter für die jeweilige Messung einfach in die unterschiedlichen Pfade integriert.

Messergebnisse

Durch Nutzen der Evaluierungs-Bedienoberfläche wurden die Messergebnisse der beiden optischen Pfade einfach in Excel exportiert. Die aus den beiden unterschiedlichen Wellenlängen gewonnenen Kalibrierkurven sind in den Bildern 5 und 6 zu sehen.

Für beide Fälle wurde die pH-Wert-Kurve in Abhängigkeit der Absorption (pH vs. absorbance) geplottet, um die Kalibrierkurve zu erhalten. Die Option Add Trendline wird dann genutzt, um eine Gleichung für diese Kurve zu generieren. Die Gleichungen werden anschlie-

ßend benutzt, um die Konzentrationen der unbekanntenen Proben zu ermitteln. Der Ausgangswert des Sensors ist die x-Variable und der resultierende y-Wert ist der pH-Wert. Dies kann manuell erfolgen, dazu kann jedoch auch das CN0503 verwendet werden. Die Firmware implementiert zwei Polynome 5. Ordnung,

INS1 und INS2. Sind die Polynome einmal gespeichert, kann entweder der INS1- oder INS2-Modus gewählt werden, so dass die Messergebnisse direkt in der gewünschten Einheit – in diesem Fall pH - angezeigt werden. Dies vereinfacht es, schnell ein Ergebnis für unbekanntene Proben zu erhalten.



Bild 8: Unterschiedliche Kalibrierstandards für die Trübheitsmessung

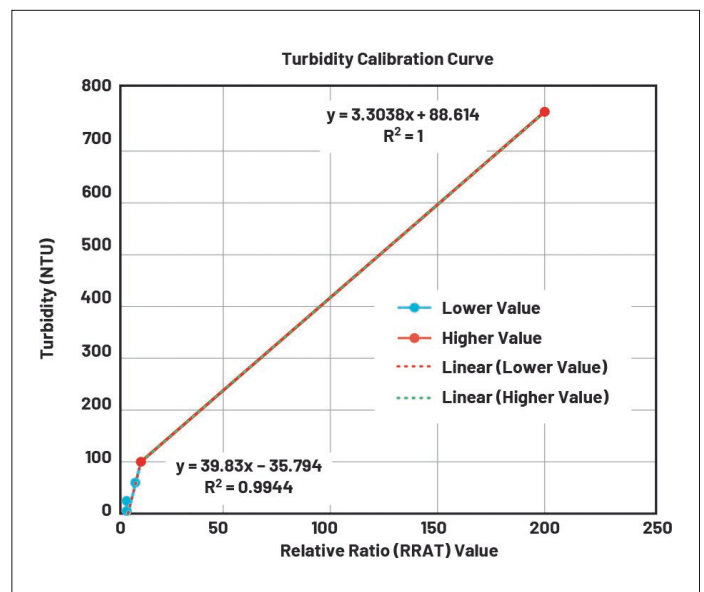


Bild 9: Kalibrierkurve für die Trübheit

	6,1-pH-Probe		7,5-pH-Probe	
	430 nm	615 nm	430 nm	615 nm
RMS-Rauschwert (pH)	0,002098	0,000183	$8,18994 \times 10^{-7}$	0,000165

Tabelle 1: Rauschwerte der pH Messung

	7-pH-Probe	
	430 nm	15 nm
Nachweisgrenze (pH)	0,001099	0,001456

Tabelle 2: Nachweisgrenze der pH-Messung

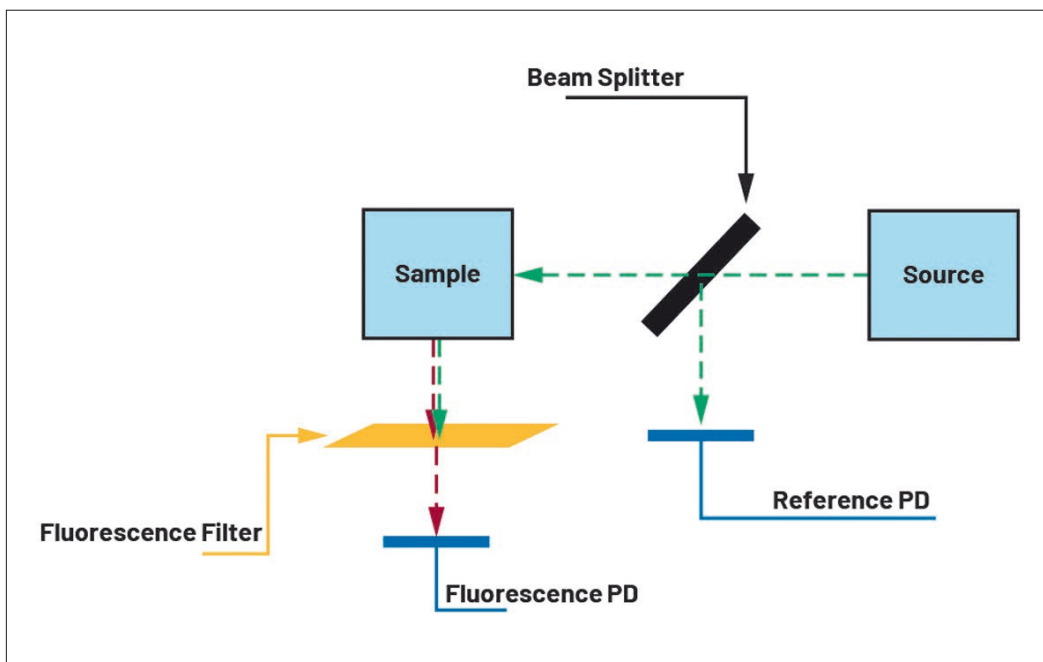


Bild 10: Optischer Pfad für die Fluoreszenzmessung

Um den Rauschwert zu erhalten wurden für jede Wellenlänge zwei Datenpunkte ausgewählt: ein unterer und ein höherer pH-Wert. Diese beiden Punkte wurden verwendet, weil der Kurvenverlauf in diesem Fall nicht linear war. Die Standardabweichung mehrerer wiederholter Messungen für jeden Punkt, dargestellt als der Rauschwert in Tabelle 1, beschreibt die Messgenauigkeit, ausgenommen Variationen in der Probenaufbereitung (Tabelle 1).

Die LOD wird typischerweise durch Messen des Rauschens bei niedriger Konzentration und multiplizieren mit 3 bestimmt, um einen Vertrauensbereich von 99,7 % zu erzielen. Weil der pH-Wert einen logarithmischen Maßstab hat, wurde der pH-Wert 7 als die Zahl genommen, um die LOD zu prüfen, wie in Tabelle 2 gezeigt (Tabelle 2).

Trübheitsgrad messen

Optiken

Bild 7 zeigt den optischen Pfad für die Trübheitsmessung mit einem 90° oder 180°-Empfänger. Wenn ein 90°-Detektor nötig ist, können mit dem CN0503 Trübheitsmessungen nur in den optischen Pfaden 1 und 4 ausgeführt werden. Für die Trübheit gibt es vielfältige Messkonfigurationen und Standards. Das hier verwendete Beispiel ist eine modifizierte Version der EPA-Methode 180.1, kalibriert und dargestellt in nephelometrischen Trübungseinheiten (NTU).

Einrichtung des Messaufbaus

- CN0503-Evaluierungs-Board
- EVAL-ADICUP3029-Evaluierungs-Board

- Trübheitsstandards zur Kalibration von Hanna Instruments

Für den Test wurde in diesem Beispiel der optische Pfad 4 mit dem integrierten 530-nm-LED-Board eingesetzt.

Testergebnisse

Mit der Bedienoberfläche des CN0503-Evaluierungs-Boards wurden die Messergebnisse in Excel exportiert. Die resultierende Kalibrierkurve ist in Bild 9 gezeigt.

Die Reaktionskurve wurde in zwei Bereiche aufgeteilt, weil die 90°-Streuungsmessung für starke Trübungen weniger empfindlich (responsive) ist. Ein Bereich repräsentiert dabei geringere Trübungen (0 NTU bis 100 NTU) und der andere die stärkeren Trübungen (100 NTU bis 750 NTU). In jedem Bereich wurden dann zwei lineare Verlaufsanpassungen (fits) gemacht. Obwohl

Hintergrundinformation zum Trübheitsgrad

Trübheitsmessungen in flüssigen Proben nutzen die Lichtstreuungseigenschaften von in der Flüssigkeit schwebenden Partikeln. Letztendlich ist es eine Messung der relativen Klarheit einer Flüssigkeit. Die Menge des gestreuten Lichts und der Streuwinkel unterscheiden sich dabei abhängig von der Partikelgröße, Konzentration und der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Die Trübheitsmessung wird in vielen Industriezweigen, einschließlich Gewässergüte und Biowissenschaften, durchgeführt. Neben der Messung der Trübheit generell, kann der CN0503 auch genutzt werden, um das Algenwachstum über die Messung der optischen Dichte zu bestimmen.

es nun zwei Gleichungswerte gibt, kann das CN0503 immer noch eingesetzt werden, um schnell die NTU-Werte zu ermitteln. Dies deswegen, weil jeder optische Pfad seine jeweiligen Gleichungswerte in INS1 und INS2 speichern kann. Ein wichtiger Hinweis ist, dass INS1 und INS2 voneinander abhängige Variablen sind. Das Ergebnis der ersten Gleichung, INS1, ist die Eingangsvariable für die zweite Gleichung, INS2. Sind die Ergebnisse der Gleichungen einmal gespeichert, kann man INS1 zur Messung von Proben geringerer Trübung nutzen, und INS2 zur Messung solcher mit stärkerer Trübung.

Um die Rauschwerte zu erhalten, wurde ein Datenpunkt zum Ermitteln der Standardabweichung mit wiederholten Messungen gewählt. Diese Standardabweichung ist der Rauschwert. Ein Datenpunkt wurde nahe dem unteren Grenzwert des Bereichs gewählt, weil die angepasste Gleichung linear ist.

12 NTU
RMS-Rauschwert (NTU)
0,282474

Tabelle 3: Rauschwert der Trübheitsmessung

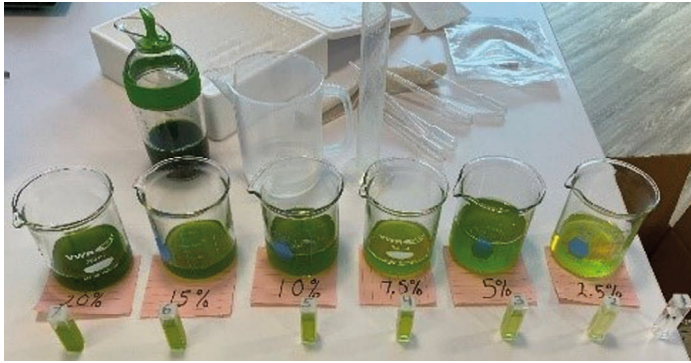


Bild 11: Mit Spinat erzeugte Chlorophyll-Proben

Um die LOD zu bestimmen wird der Rauschwert für eine klare oder nur gering getrübe Flüssigkeit gemessen, dann mit 3 multipliziert, um einen Vertrauensbereich von 99,7 % zu erhalten.

Klare Probe
Nachweisgrenze (NTU)
0,69204

Tabelle 4: Nachweisgrenze der Trübheitsmessung

Die Fluoreszenz mit Spinatlösungen messen

Optiken

Die Konfiguration des optischen Pfades für Fluoreszenzmessungen ist in Bild 10 gezeigt. Wegen des 90°-Detektors können mit dem

CN0503 Absorptionsmessungen nur mit den optischen Pfaden 1 und 4 durchgeführt werden. Üblicherweise wird der Fluoreszenzdetektor um 90° versetzt zum einfallenden Licht positioniert und ein monochromatisches oder Langpassfilter verwendet, um die Trennung zwischen dem anregenden und emittierten Licht zu verbessern. Die Fluoreszenzmessung ist eine sehr empfindliche mit nur geringen Pegeln und zudem Interferenzen ausgesetzt, so dass eine Messmethode mit Referenz- und Synchron-Detektoren eingesetzt wird, um Fehlerquellen zu reduzieren.

Einrichtung des Messaufbaus

- CN0503-Evaluierungsboard
- EVAL-ADICUP3029-Evaluierungsboard
- Spinatlösung

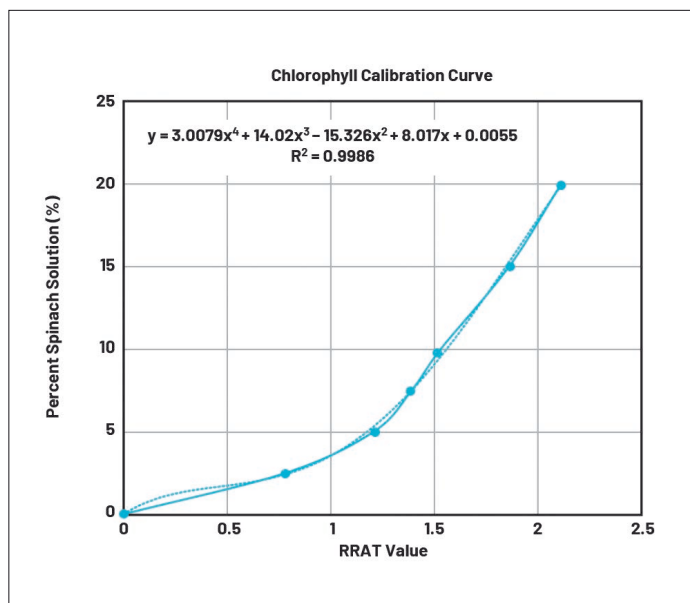


Bild 12: Kalibrierkurve für Spinatlösungen mit prozentual unterschiedlichen Spinatanteilen

	7,5%ige Spinatprobe	20%ige Spinatprobe
RMS Rauschwert (% Spinth)	0,0616	0,1158

Tabelle 5: Rauschwert der Fluoreszenzmessung

Für dieses Experiment wurde eine Spinatlösung durch Vermischen von Spinatblättern mit Wasser erzeugt. Diese wurde anschließend gefiltert und als Stammlösung genutzt. Die Stammlösung wurde dann verdünnt, um Proben mit prozentual unterschiedlichen Spinatlösungen zu generieren. Diese wurden als Standards verwendet, um durch Fluoreszenz eine Kurve von prozentual unterschiedlichen Spinatlösungen zu erzeugen. Der optische Pfad 1 wurde zusammen mit der 365-nm-LED-Karte und einem integrierten Langpassfilter benutzt.

Messergebnisse

Die Kalibrierkurve für Spinatlösungen unterschiedlicher Prozentwerte der Konzentration ist in Bild 12 zu sehen.

Die Trendgleichung für diese Kalibrierkurve kann gespeichert werden, so dass die Ergebnisse direkt als Prozentangabe angezeigt werden können. Um den Rauschwert zu erhalten, werden zwei Datenpunkte ausgewählt: weil der Kurvenverlauf nicht linear ist, einer nahe dem unteren Grenzwert des Messbereichs und der andere nahe am oberen Ende des Grenzwerts. Das Rauschen wird von der Standardabweichung verschiedener wiederholter Messungen für jeden Punkt definiert, wie in Tabelle 5 gezeigt.

Um die LOD zu bestimmen wurde der Rauschwert mit einer klaren und einer Probe mit geringer Spinatkonzentration gemessen, dann mit 3 multipliziert, um einen Vertrauensbereich von 99,7 % zu erhalten.

Klare Probe
Nachweisgrenze (% Spinat)
0,1621

Tabelle 6: Nachweisgrenze der Fluoreszenzmessung

Zusammenfassung

Das Erstellen von Prototypen für komplexe Messungen zur optischen Flüssigkeitsanalyse ist eine Herausforderung, die eine sorgfältige

Betrachtung darüber benötigt, wie die Chemie, die Optik und die Elektronik miteinander interagieren, um präzise Messergebnisse zu erhalten. Integrierte AFEs wie der ADPD4101 ermöglichen eine höhere Leistung bei der optischen Messung von Flüssigkeiten mit Systemen kleinerer Ausmaße. Das CN0503 baut auf dem ADPD4101 auf, zusammen mit dem optischen Design, der Firmware und Applikationssoftware. Damit ermöglicht es den einfachen Einsatz einer einfach konfigurierbaren Prototypenplattform, die akkurate optische Messungen von Flüssigkeitsparametern, wie Absorbierung, Farbe, Trübheit und Fluoreszenz, durchführen kann.

Referenzen

- “HI98703-11 Turbidity Calibration Standards.” Hanna Instruments, Inc.
- Optical Platform: Turbidity Measurement Demo. Analog Devices, Inc. ◀

Hintergrundinformation zur Fluoreszenz

Fällt Licht auf eine Probe, die fluoreszierende Moleküle enthält, bewegen sich Elektronen in einen Zustand höherer Energie und verlieren dann etwas von dieser Energie, wobei sie Licht mit einer längeren Wellenlänge emittieren.

Die Fluoreszenzemission ist chemisch eindeutig und kann genutzt werden, das Vorhandensein und die Menge von spezifischen Molekülen in einem Medium zu identifizieren. In diesem Beispiel wurde das fluoreszierende Chlorophyll mit Hilfe von Spinatblättern gewonnen. Unter vielen weiteren Anwendungen sind Fluoreszenzmessungen üblich in biologischen Untersuchungen, gelöstem Sauerstoff, chemischem Sauerstoffbedarf und dabei, ob die Pasteurisierung von Milch erfolgreich war.