

Transmissions-Messsystem für Methylenblau-Prüflösung

Beschreibung



1. Hintergrund

Die deutsche Norm DIN 52980 „Photokatalytische Aktivität von Oberflächen – Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau“ verlangt zur quantitativen Bestimmung der Abbaurates die Messung der Absorbanz. Wegen einer Absorptionsbande von Methylenblau im Bereich von 664 nm soll diese Messung bei einer Wellenlänge von 664 ± 5 nm durchgeführt werden. Das Transmissions-Messsystem der MRC dient der Durchführung dieser Messung.

2. Kurzbeschreibung

Das Transmissions-Messsystem besteht aus einer roten LED, einer kalibrierten Photodiode, einer flexiblen Halterung sowie der zugehörigen Elektronik.

Die LED emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 659 ± 11 nm, die genau in der Absorptionsbande von Methylenblau liegt (siehe Abbildung 1). Eine Abnahme der Methylenblaukonzentration führt demnach zu einer zunehmenden Transmission des LED-Lichts. Diese Zunahme wird mit der Photodiode gemessen.

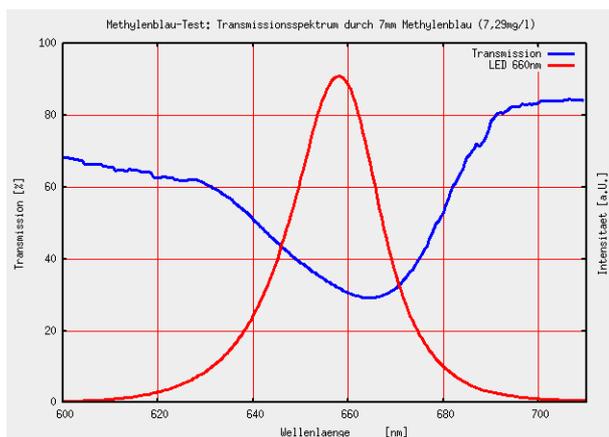


Abbildung 1: Emissionsspektrum der LED (rot) und Transmissionskurve durch Methylenblau-Lösung (blau). Der Peak der LED fällt in die Absorptionsbande von Methylenblau um 664 nm.

3. Messgabel

LED und Photodiode sind in eine Messgabel integriert, die eine flexible Positionierung an verschiedenen Probengefäßen erlaubt.

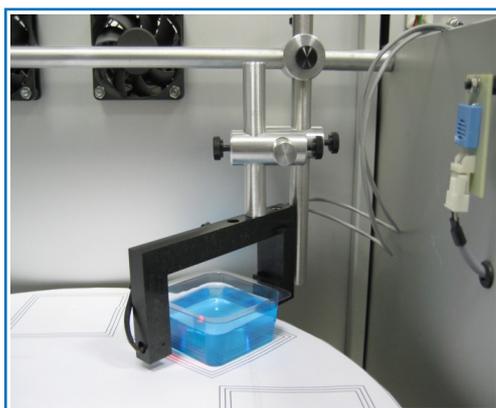


Abbildung 2: Messgabel in horizontaler (links) und vertikaler Anordnung (rechts)

3.1. Option mit Durchflussküvette

Als Option bieten wir eine modifizierte Variante der Messgabel an, die mit einer Durchflussküvette verbunden werden kann. Die optoelektronischen Komponenten sind identisch. Die Mechanik ist aber auf die Dimensionen der Durchflussküvette abgestimmt.

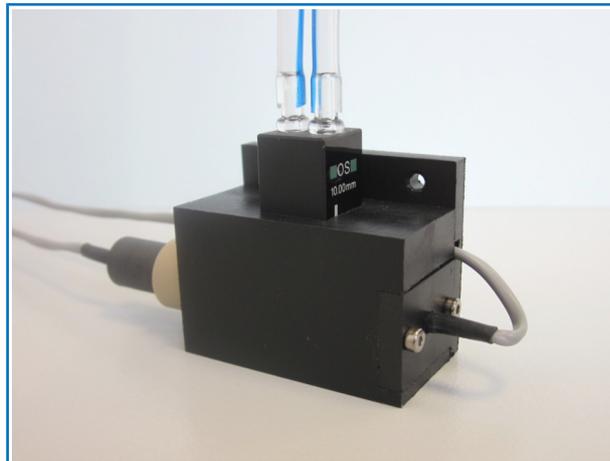


Abbildung 3: Kombination aus Messgabel und Durchflussküvette

4. Elektronik

Abbildung 4 zeigt die Vorderseite der Elektronik mit verschiedenen Elementen. Unten befinden sich die Anschlussbuchsen für die LED- bzw. Photodiodenkabel sowie der Signalausgang. Das Messsignal „Signal OUT“ kann mit jedem Multimeter ausgelesen werden. Alternativ kann es bei Verwendung eines Datenloggers auch digital aufgezeichnet werden.

Zwei oben angeordnete Potentiometer dienen der Einstellung der LED-Lichtleistung bzw. der Photodioden-Verstärkung. Die Funktion der Sättigungsanzeige wird in Abschnitt 4.1 erläutert.

An der Rückseite der Elektronik befinden sich der Ein/Ausschalter und der Anschluss für das Netzkabel.



Abbildung 4: Elektronik des Transmissions-Messsystems

Um stabile Messungen durchführen zu können, wurden in der Elektronik verschiedene Maßnahmen umgesetzt:

- Stromstabilisierung der LED (Kompensation von Leistungsschwankungen durch Temperaturdrift)
- Elektronischer Chopper zur Offset-Unterdrückung von Raum- und Hintergrundlicht
- Rauschunterdrückung

- Farbglass-Filter (Schott OG530) zur Unterdrückung von Hintergrundhelligkeit

4.1. Einstellung des optimalen Signalbereichs

Die LED-Lichtleistung und die Verstärkung der Photodiode sollten so eingestellt werden, dass der Signalbereich für ungebleichte und maximal gebleichte Lösung vollständig ausgenutzt wird. Hierzu sollte eine vorbereitende Messung mit destilliertem Wasser im vorgesehenen Probengefäß und in der vorgesehenen Umgebung durchgeführt werden.

Die Einstellung kann dabei wie folgt vorgenommen werden:

- **LED-Lichtleistung:** Mit destilliertem Wasser im Probengefäß kann die Elektronik auf die maximal zu erwartende Lichtleistung eingestellt werden. Hierzu drehen Sie die Intensität so weit auf, dass die mit „Sättigung“ beschriftete LED-Anzeige gerade noch nicht aufleuchtet. Dieser Vorgang ist unabhängig von der eingestellten Verstärkung.
- **Photodioden-Verstärkung:** Zur Einstellung der Verstärkung muss das Ausgangssignal mit einem Multimeter kontrolliert werden. Durch Drehen am Potentiometer für die Verstärkung sollte mit destilliertem Wasser im Probengefäß ein Signal unter 5V eingestellt werden. 5V entspricht der Sättigung der Verstärker. Wir empfehlen Werte von ca. 4,5 V.

Bei vertikaler Anordnung der Messgabel empfehlen wir, die Photodiode oben zu platzieren, da sie dann weniger störendes Umgebungslicht einfängt. Bei starkem Umgebungslicht müsste die Sättigungsgrenze herabgesetzt werden, was den Dynamikbereich der Photodiode (Signal- zu Rausch-Verhältnis) reduzieren würde.

4.2. Option mit fester Einstellung für Durchflussküvette

Als Option bieten wir eine elektronische Ansteuerung an, bei der die LED-Lichtleistung und die Photodioden-Verstärkung fest voreingestellt sind. Diese Option wird insbesondere bei Verwendung der Durchflussküvette gewählt. Sie bietet den großen Vorteil, dass nach entsprechender Kalibrierung eine feste Zuordnung zwischen der Signalausgangs-Spannung und der Methylenblau-Konzentration besteht. Die internen Einstellungen der LED-Intensität und der Photodioden-Verstärkung sind dann auf die Transmissionswerte optimiert, die bei den normrelevanten Methylenblau-Konzentrationen auftreten.

Abbildung 5 zeigt ein Bild dieser Elektronik.



Abbildung 5: Elektronik des Transmissions-Messsystems

5. Kontinuierliches Messsystem

Bei mangelhafter Durchmischung der Prüflösung kann es zu einer Verfälschung des Messergebnisses dadurch kommen, dass die an der Probe anliegende Prüflösung bereits ausgebleicht ist, die Prüflösung insgesamt aber eine andere Färbung zeigt. Eine Transmissionsmessung kann daher zu falschen Ergebnissen führen, wenn an der falschen Stelle gemessen wird. Die vorne zitierte Norm verlangt deshalb ein Umrühren der Prüflösung in regelmäßigen Abständen.

Als Option bieten wir mehrere zusammengehörige Komponenten an, die die normgerechte Konzentrationsbestimmung erleichtern. Das „Umrühren“ der Prüflösung erfolgt hier über Umpumpen der Lösung in einem geschlossenen Kreislauf. Abbildung 6 zeigt schematisch den entsprechenden Aufbau.

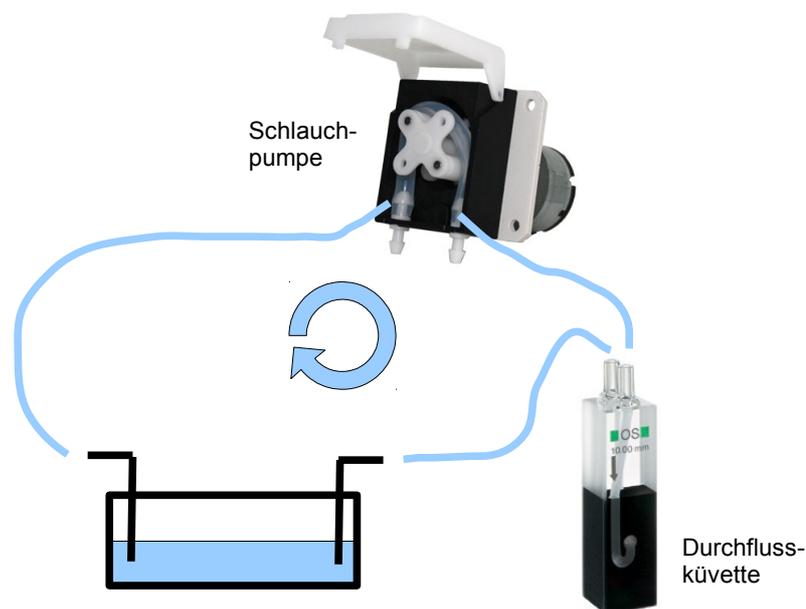


Abbildung 6: Aufbau mit Probengefäß, Durchflussküvette und Schlauchpumpe für kontinuierliche Messungen der Methylenblau-Konzentration

5.1. Durchflussküvette

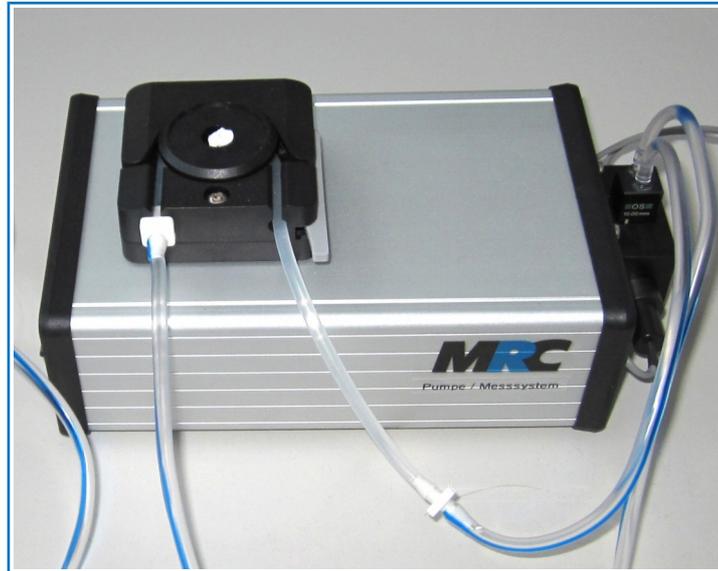
Zentrales Element ist hier eine Durchflussküvette mit definierter Schichtdicke. Weil die Flüssigkeitssäule, durch die die Transmissionsmessung erfolgt, immer die gleiche Dicke aufweist, bietet sie den Vorteil, dass nach einmaliger Kalibration der Messgabel absolute Konzentrationsmessungen möglich sind. Ist die Einstellung der LED-Lichtleistung und der Photodioden-Verstärkung einmal erfolgt, braucht diese nicht mehr verändert werden. Bei der Elektronik gemäß Abschnitt 4.2 ist diese einmalige Einstellung bereits erfolgt.

Hinweise:

- *Beim Anschluss der Schläuche an die Durchflussküvette ist auf eine feste Montage zu achten. Bitte vermeiden Sie, dass bei der Anbringung Flüssigkeit in die Küvetten-Aufnahme gelangt, da diese die Messung verfälscht. Die Aufnahme lässt sich nur sehr schwer reinigen. Sollte doch einmal Flüssigkeit in die Aufnahme gelangen, nehmen Sie bitte Kontakt mit dem Hersteller auf.*
- *Zur Fixierung der Schläuche an der Durchflussküvette befinden sich passende Schlauchklemmen im Lieferumfang.*

5.2. Schlauchpumpe

Zum Umpumpen der Prüflösung wird eine Schlauchpumpe eingesetzt (siehe Abbildung 7). Die Fördermenge der Schlauchpumpe ist auf den Wert 14 ml/min eingestellt. Erfahrungsgemäß sorgt diese Pumpleistung für einen ausreichenden Austausch der Flüssigkeit in Probengefäßen.



*Abbildung 7: Schlauchpumpe Gemke LP60 am Gehäuse.
Rechts ist die Messgabel mit Durchflussküvette
angebracht, an die die Schläuche angeschlossen sind.*

Die Schlauchpumpe ist in ein UV-dichtes Aluminium-Gehäuse integriert, so dass sie direkt in der Probenkammer eingesetzt werden kann. Am Gehäuse befinden sich auch Schrauben, mit denen die Durchflussküvette befestigt werden kann.

Die Stromversorgung der Schlauchpumpe geschieht über ein Steckernetzteil.

Hinweise:

- (1) Insbesondere beim Schlauchwechsel kann es passieren, dass Luft in den Schlauch gelangt. Bitte achten Sie darauf, dass sich diese nicht im Transmissionsfenster der Durchflussküvette ansammelt, da sie dort die Messung verfälschen würde. Die Entlüftung wird begünstigt, wenn die Durchflussküvette wie in Abbildung 3 aufrecht gestellt wird. Sollte sich eine Luftblase im Transmissionsfenster der Küvette festgesetzt haben (z.B. in einem Strömungswirbel), kann sie i.d.R. durch Fingerschnippen und aktiven Bewegungen des Schlauchs wieder abgelöst und wegbefördert werden.*
- (2) Bitte achten Sie darauf, dass das Transmissionsfenster der Durchflussküvette immer sauber bleibt.*
- (3) Nach Benetzung mit Methylenblau oder anderen Prüflösungen sollte die Durchflussküvette mit destilliertem Wasser durchgepumpt werden, um das Festtrocknen der entsprechenden Prüflösungen zu verhindern.*

5.3. Probengefäß

Abbildung 8 zeigt ein Beispiel eines Probengefäßes, das mittels der aufgesetzten Schlauchanschlüsse in den geschlossenen Kreislauf integriert werden kann.

Zur einfachen Durchführung kontinuierlicher Messungen wurde ein rundes Probengefäß (Durchmesser: 80mm, Höhe: 45mm) mit einem Aufsatzring versehen, der Schlauchanschlüsse und eine UV-durchlässige Glasabdeckung trägt. Das Probengefäß erlaubt die Aufnahme von Proben mit einer Fläche von 50x50 mm².

Hinweis: Die Absorption der verwendeten UV-Glasabdeckung beträgt bei einer Wellenlänge von 365 nm ca. 11%.

Die Prüflösung im Probengefäß kann mittels einer Schlauchpumpe durch eine Durchflussküvette gepumpt werden, an der die Messgabel angebracht wird. Die zugehörigen Schläuche wurden so gewählt, dass sie kein Methylenblau absorbieren und UV-beständig sind.

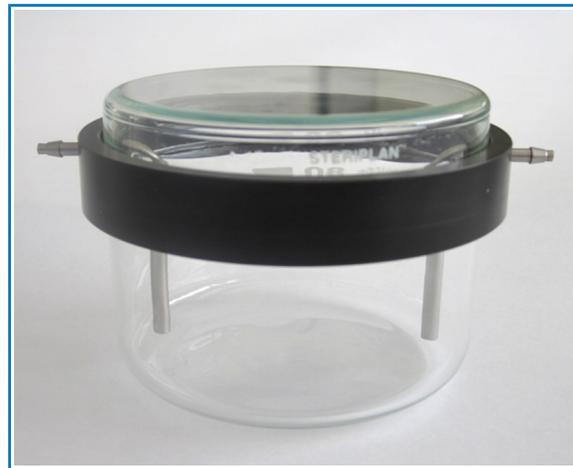


Abbildung 8: Probengefäß mit Schlauchanschlüssen und UV-durchlässiger Abdeckung

6. Technische Daten

(Änderungen vorbehalten)

Leuchtdiode: Kingbright L-1513SRC-C, Spektrum siehe Abbildung 1

Photodiode: Centronic OSD15_5T
 Wellenlängenbereich: 400 – 1.050 nm
 aktiver Bereich: 15 mm²
 Empfindlichkeit: 0,21 A/W
 Dunkelstrom: 3 nA

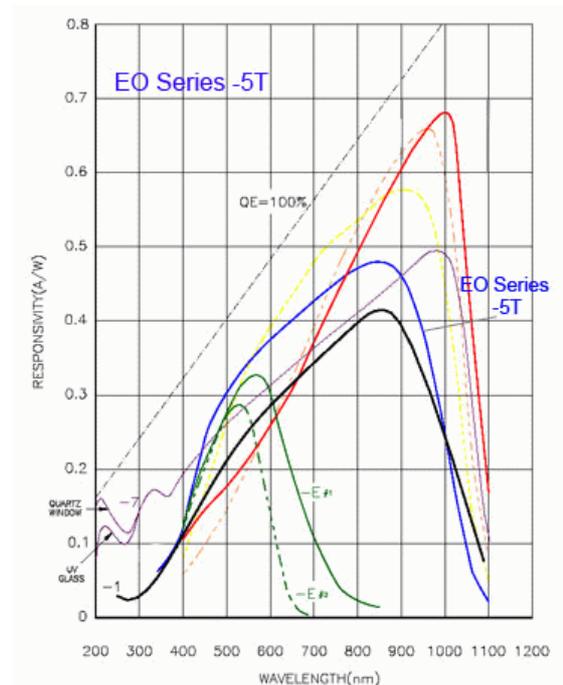
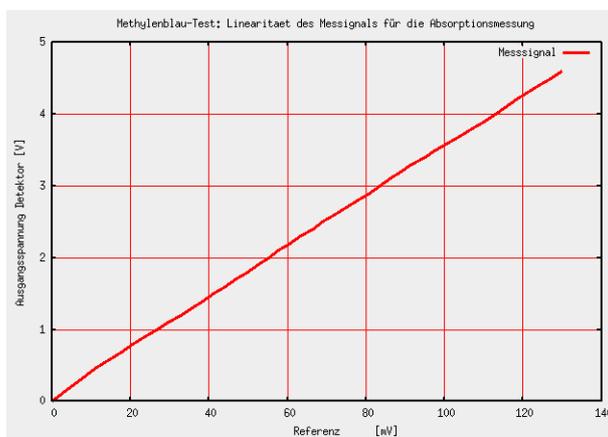


Abbildung 9: Links: Ausgangssignal der Photodiode in Abhängigkeit der eingestellten Lichtleistung eines Referenzsignals
 Rechts: Spektrale Empfindlichkeit der verwendeten Photodiode

6.1. Verwendete Zubehörkomponenten

Durchflussküvette: Hellma Analytics, 10 mm, 178.010-OS Z.8
 Schlauchpumpe: Gemke LP 60, Drehzahl: 30 UPM, Pumpleistung ca. 14ml/min
 Schlauch: an Pumpe: Silikon
 Leitung: PVC / Dicke: 2,8x4,2

7. Anhang: Kalibrierung der Spannungswerte zur Methylenblau-Konzentration

Die folgende Abbildung zeigt die mit der Messgabel aufgezeichneten Spannungswerte bei verschiedenen Methylenblau-Konzentrationen in der Durchflussskivette:

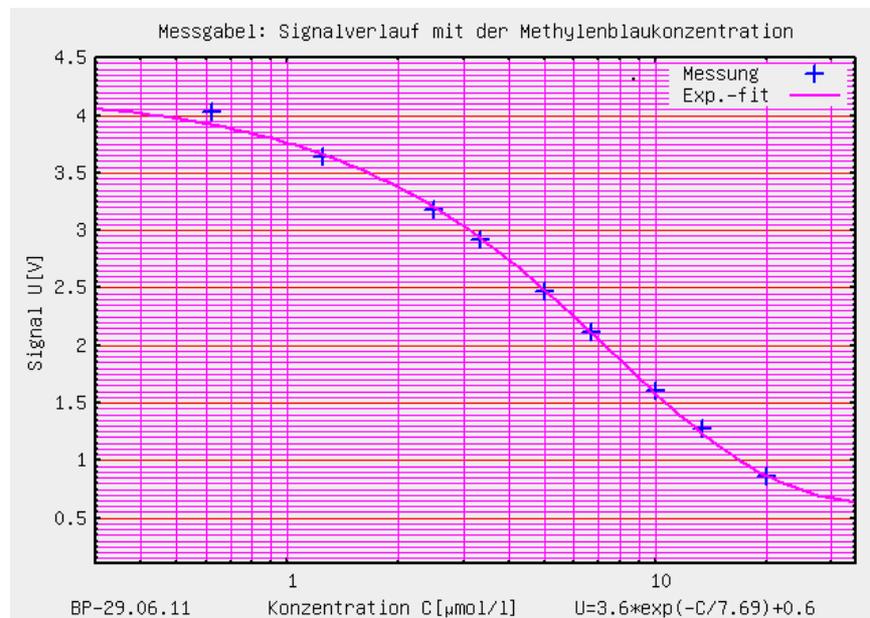


Abbildung 10: Links: Typische Kalibrationskurve:
Spannung an der Messgabel vs. Methylenblau-Konzentration

Unten rechts in der Grafik ist die Beziehung zwischen Spannungswerten und Methylenblau-Konzentrationen angegeben, die sich aus der Fitkurve ergibt. Diese Gleichung kann verwendet werden, um die gemessenen Spannungswerte in Konzentrationen umzurechnen.

Hinweise:

- Die Kalibrierung hat einen maßgeblichen Einfluss auf die ermittelte photokatalytische Aktivität. Farbstoffablagerungen oder Luftbläschen in der Durchflussskivette, Verschmutzungen, Ablagerungen im Schlauch, u.v.m. haben Einfluss auf die Kalibrierung. Deshalb sollte die Kalibrierung regelmäßig überprüft werden.
- Als Anhaltspunkt für die Zuverlässigkeit der Kalibrierung kann dienen, die Spannungswerte bei z.B. zwei bekannten Methylenblau-Konzentrationen zu messen und mit obiger Kurve zu vergleichen.
- Bei einer neuen Kalibrierung ergibt sich auch eine neue Fitkurve.