

Sauerstoffüberwachung optimiert Qualität und Geschmack

TEIL 2: Messung, Kalibrierung, Wartung

Einleitung

Wenn die Sauerstoffkonzentration während des Brauvorgangs nicht überwacht wird, können auch Hopfen, Gerste und Wasser feinsten Qualität nicht viel ausrichten. Sauerstoff ist schwer zu kontrollieren, aber mit den richtigen Messgeräten kann für eine hohe Produktqualität und -haltbarkeit gesorgt werden.

Mit mehr als 40 Jahren Erfahrung auf dem Gebiet der Sauerstoffmessung in der Brauerei ist Hach (mit der Marke Orbisphere) mit amperometrischer und optischer Technologien gut aufgestellt. Diese zweiteilige Anwendungsreihe untersucht die Bedeutung der Sauerstoffüberwachung mit amperometrischen und/oder optischen Sensoren zur Messung von gelöstem Sauerstoff.^{1,2}

TEIL 1 dieser Reihe beschäftigt sich mit den wichtigsten Themen bezüglich der Auswahl eines Sauerstoffsensors. Dazu gehören:

- Die Auswirkungen von Oxidation auf den Brauvorgang
- Amperometrische und optische Sauerstoffsensoren
- Prozessbedingungen, die sich auf die Sauerstoffmessung auswirken

TEIL 2 wiederholt Hintergrundinformationen zur Oxidation aus Teil 1 und bietet wichtige Informationen bezüglich der Messgenauigkeit und der Sensorfunktion im täglichen Betrieb. Dazu gehören:

- Echter Nullpunkt für Sauerstoffsensoren
- Sensorkalibrierung
- Drift und Sensorstabilität
- Reaktionszeit
- Sensorwartung

Nullgenauigkeit

Wie in Abbildung 1 gezeigt bietet die amperometrische Methode einen echten physikalischen Nullpunkt (kein Sauerstoff = kein Signal). Wo die meisten amperometrischen Systeme Nulldrift aufweisen und regelmäßig eine Nullkalibrierung erforderlich ist, gewährleistet die einzigartige Hach Orbisphere Konstruktion einen stabilen echten Nullpunkt im Zeitverlauf. Erfahrungen aus dem Labor und aus der Praxis zeigen, dass mit diesen amperometrischen Sensoren eine Genauigkeit von bis zu $\pm 0,1$ ppb möglich ist. Bei optischer Technologie weicht dagegen der Wert in Abwesenheit von Sauerstoff am stärksten ab.

Bei einer Nullkalibrierung wird der Sensor für gewöhnlich mit einem sauerstofffreien Gas, z. B. 99,999 %-igem Stickstoff (N_2) oder 99,999 %-igem Kohlendioxid (CO_2) in Kontakt gebracht. Die Genauigkeit dieses Nullpunkts hängt direkt von der Genauigkeit der Nullkalibrierung ab, die wiederum von der Qualität der Kalibrierprobe ($\pm 0,4$ ppb), der Abwesenheit von Lecks in der Kalibrierkonfiguration und der Qualität des Sensorsignals beeinflusst wird. Die von dieser Kalibrierung zu erwartende Genauigkeit liegt bei ± 1 ppb. Informationen zur Stabilität dieser Technologie im Zeitverlauf finden Sie nachfolgend.

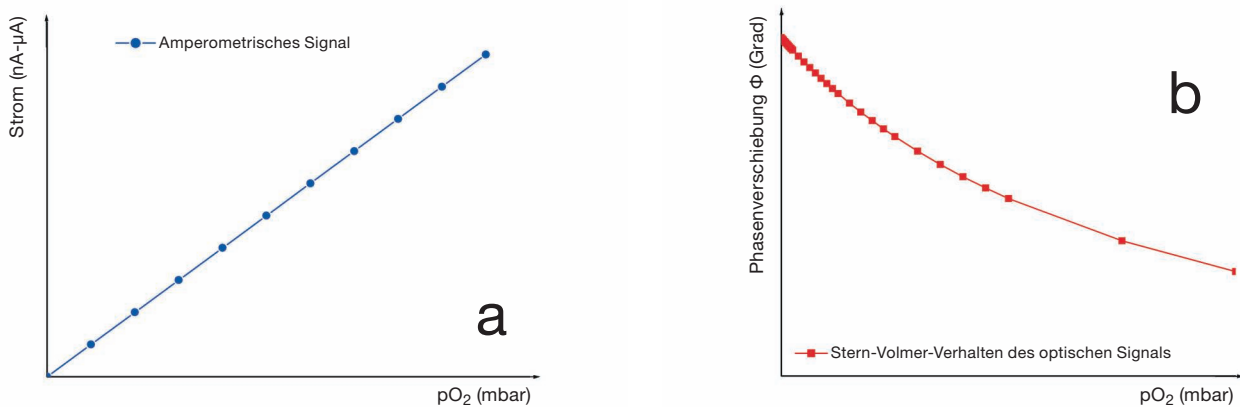


Abbildung 1: Unterschiede im Verhalten des Rohsignals im Bezug zum Sauerstoffgehalt bei beiden Sensoren

Kalibrierung

Bei den meisten amperometrischen Sensoren ist eine regelmäßige Kalibrierung von Nullpunkt und Steilheit erforderlich; aufgrund seines „echten Nullpunkts“ ist für den Orbisphere amperometrischen Sensor jedoch nur eine einfache Einpunktkalibrierung in Luft zur Ermittlung der Steilheit erforderlich. Wie zuvor erwähnt weicht bei optischer Technik der Wert in Abwesenheit von Sauerstoff am stärksten ab. Da die anderen phasenverschiebungsdefinierenden Parameter im Zeitverlauf für gewöhnlich kaum abweichen, muss hauptsächlich für die richtige Einstellung des Nullwerts gesorgt werden.

Für die Kalibrierung sind eine spezifische Konfiguration und eine spezifische Kalibrierprobe erforderlich. Ihre Genauigkeit beträgt ± 1 ppb. Zusammen mit den werkseitig definierten Parametern, welche die Kurve bei hohen Sauerstoffkonzentrationen beschreiben, beträgt die Gesamtgenauigkeit für gewöhnlich etwa ± 1 ppb oder ± 2 % des Messwerts (es gilt der jeweils größere Wert).

Stabilität im Zeitverlauf

Alle Messgeräte driften mit der Zeit. Daher müssen sie in gewissen Zeitabständen kalibriert werden. Je geringer die Drift, desto länger der Zeitabstand zwischen Wartungsmaßnahmen und/oder Kalibrierungen. Mit Ausnahme des Orbisphere amperometrischen Sensors, bei dem kein Nulldrift auftritt, driften bei allen anderen amperometrischen Sensoren sowohl Nullpunkt als auch Steilheit, was eine regelmäßige Neukalibrierung erforderlich macht. Bei Bieranwendungen ist bei allen anderen amperometrischen Sensoren für gewöhnlich alle 1 - 3 Monate eine Neukalibrierung nötig. Der Orbisphere Sensor muss dagegen nur im Rahmen der halbjährlichen Wartung in Luft kalibriert werden.

Es heißt, dass bestehende optische System einmal alle zwei Jahre kalibriert werden müssen.³ Allerdings gilt dies nur, wenn das System nur 12 Stunden pro Tag betrieben wird, die übrige Zeit abgeschaltet und so konfiguriert ist, dass alle 30 Sekunden Datenpunkte erfasst werden. In der Realität werden die Systeme jedoch durchgehend betrieben und erfassen alle 5 Sekunden Datenpunkte. Aufgrund des resultierenden leichten Drifts im Zeitverlauf ist eine Neukalibrierung oder Offset-Korrektur alle sechs Monate erforderlich.

Ansprechzeit

Die Ansprechzeit eines amperometrischen Sensors wird von der Permeabilität des Sauerstoffs durch die Messmembran bestimmt. In Bierprozessen eingesetzte Sensoren erkennen 90 % der Veränderung in der Probe typischerweise in 30 bis 60 Sekunden. Sensoren verwenden außerdem eine Schirmelektrode, die verhindert, dass der im Sensorelektrolyt vorhandene Sauerstoff bei niedrigen Sauerstoffwerten zu einer verbesserten Ansprechzeit (bis zu zwei Mal höher) führt. In einer aktuellen Publikation wurde eine Ansprechzeit (t₉₀) optischer Sensoren von Luft auf null von 10 s berichtet.³ Dies gilt nur für den Aggregatzustand Gas, in dem N₂-Gas den Sauerstoff aus dem Lumineszenzspot verdrängt (Farbstoffmatrix).

Kürzlich vom Forschungszentrum Weihenstephan für Brauerei veröffentlichte Messdaten haben aufgezeigt, dass der Orbisphere amperometrische Sensor schneller auf eine Veränderung hin zu einer höheren Sauerstoffkonzentration im Bier anspricht (t₉₀ = 45 s) als ein anderes verwendetes optisches System (t₉₀ = 70 s).⁴

Wartungsaufwand

Lange hatten amperometrische Sensoren den Ruf, aufwändig in der Wartung zu sein, aber die meisten modernen Sensoren sind recht einfach zu reinigen und zu überholen. Der Orbisphere A1100 Sensor ist mit patentierten, vormontierten Membransets ausgestattet, die vordosiertes Elektrolyt enthalten und die halbjährliche Wartung auf nur drei Minuten reduzieren. Amperometrische Sensoren müssen regelmäßig gewartet werden, da der Sensor mit der Zeit verschmutzt und Elektrolyt verbraucht wird.

Optische Sensoren müssen nicht auf diese Weise gewartet werden, und der Sensorkopf wird im Allgemeinen im Rahmen des CIP-Vorgangs gereinigt. Je nach den Prozessbedingungen muss lediglich der optische Spot alle 1 - 2 Jahre ausgetauscht werden. Installierte Orbisphere M1100 optische Sensoren haben eine außergewöhnlich gute Leistung gezeigt. Im Dauerbetrieb betrug das Kalibrierungsintervall über sechs Monate; Datenpunkte werden alle fünf Sekunden erfasst (ohne dass das Gerät abgeschaltet werden muss, wenn kein Bier durch die Leitung fließt). Zusätzlich wurde der Messbereich des M1100 erweitert und umfasst jetzt sowohl hohe als auch niedrige Stammwürze.

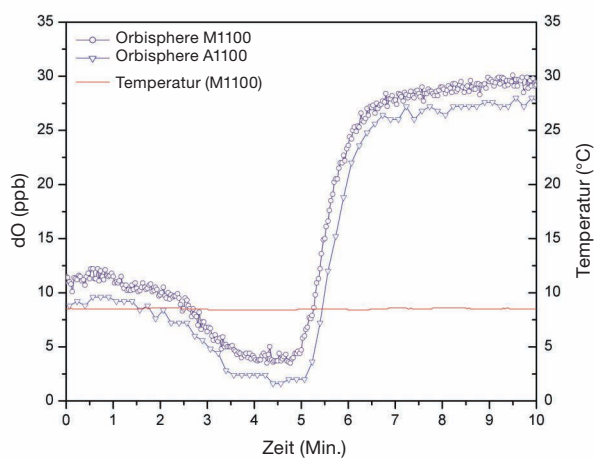


Abbildung 2: Ansprechzeit der Sensormessung

Schlussfolgerung

Schlüssel zu einer schnellen Ansprechzeit sind bei Bier der Sauerstoffaustausch zwischen der Probe und dem Lumineszenzspot sowie genaue Temperaturmessungen.

Wir haben nachgewiesen, dass der aktuellste optische Sensor für Bier über eine Ansprechzeit verfügt, die derjenigen von amperometrischen Sensoren im Brauvorgang entspricht (siehe Abbildung 2). Zusätzlich entsprechen die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen innerhalb von weniger als 3 ppb ebenfalls den Werten vom amperometrischen Sensor.



ORBISPHERE M1100 Optischer Sensor für gelösten Sauerstoff



ORBISPHERE A1100 Amperometrischer Sensor für gelösten Sauerstoff

Quellenangaben

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), S. 603
2. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., Haller M., Weber C., PowerPlant Chemistry 2007, 9(9), 518
3. Verkoelen F.; Brewing and Beverage Industry International, 2007, Nr. 1, 16.
4. Titze J., Walter H., Jacob F., Friess A., Parlar H.; Brewing Science, 2008, März/April, 66.