

IN-SITU VISUALISIERUNG VON PH-WERTEN UND PH-WERT-FELDERN MIT HILFE VON IMMOBILISIERTEN INDIKATOREN

IN-SITU VISUALISATION OF PH VALUES AND PH-FIELDS USING IMMOBILIZED INDICATORS

Martin Nagel, A. Wierschem, C. Rauh, A. Delgado

Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen

pH-Wert, optische Messmethode, in-situ Messung, Feldverteilung
pH value, optical technique, in-situ measurement, flow field distribution

Zusammenfassung

Immobilisierte Indikatoren zur Messung und Visualisierung von pH-Werten und pH-Wertverteilungen bieten die Möglichkeit einer Vielzahl von unterschiedlichen messtechnischen Anforderungen zu begegnen.

Die Indikatoren werden durch kovalente Bindung an Polyvinylalkohol (PVA) immobilisiert und an den gewünschten Festkörperoberflächen thermisch fixiert. Diese Form der Immobilisierung ist mit Trimethylmethanfarbstoffen wie z.B. Phenolphthalein, Kresolphthalein, Fluorescein oder Phenolsulfonphthalein möglich. Auswertungen erfolgen entweder quantitativ durch die Auswertung von Spektrometerdaten oder durch Bestimmung der Intensität in Kameraaufnahmen.

Die Einsatzmöglichkeiten immobilisierter Indikatoren werden anhand von zwei Modellsystemen aufgezeigt: Zum einen die Messung der Druckabhängigkeit des pH-Werts während der Hochdruckpasteurisation von Lebensmitteln, zum anderen wird die raumzeitliche Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Freistrahls einer Lauge im Strömungskanal untersucht.

Einleitung

Der pH-Wert bzw. pH-Wert-Bereich ist eine wichtige Kenngröße in vielen verfahrenstechnischen Prozessen. Spezifische Prozessbedingungen wie z.B. hohe Drücke können den Einsatz herkömmlicher Messmethoden wie pH-Elektroden erschweren oder unmöglich machen (siehe Stippl 2005). Zudem ist mit ihnen nur eine punktuelle Messung möglich. Zeitaufgelöste Feldverteilungen können somit nicht bestimmt werden. Bei transparenten, farblosen und leicht trüben Medien können Flüssigindikatoren zur Bestimmung des pH-Wertes bzw. pH-Wert-Bereichs eingesetzt werden (siehe Stippl 2005, Nagel *et al.* 2010). Andererseits ist ihr Einsatz nicht Ziel führend, wenn der Indikator den untersuchten Prozess stark chemisch beeinflusst. Immobilisierte Indikatoren bieten eine Möglichkeit diesen messtechnischen Anforderungen zu begegnen und wandnahe pH-Wertverteilungen zu bestimmen.

Immobilisierung der Indikatoren

Es wurden pH-Indikatoren der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe wie Phenolphthalein und Fluorescein immobilisiert. Die Immobilisierung der Indikatoren bildet ein 2-stufiges Verfahren. In der ersten Stufe reagiert der Indikator in alkalischem Milieu mit Formaldehyd. Die Reaktion findet bei hoher Temperatur unter Schutzgasatmosphäre statt. Die Aufhebung des alkalischen Milieus durch Zugabe von Säure verursacht das Ausfällen einer Indikator-Formaldehyd-Verbindung als wasserunlösliches Pulver. Das entstandene Pulver wird aufgereinigt und getrocknet (siehe Zhihong *et al.* 2005, Nagel *et al.* 2010).

Die kovalente Bindung des jeweiligen Indikators an PVA findet ebenfalls unter Schutzgas in Lösungsmittel (DMSO – Dimethylsulfoxid) knapp an der Siedetemperatur des Lösungsmittels statt. Der formulierte Indikator-Formaldehyd-Polyvinylalkohol in DMSO wird flüssig auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und das Lösungsmittel ausgetrocknet. Die Trockentemperatur muss dabei die Glastemperatur von PVA (358 K) überschreiten, um eine stabile Kunststoffmembran zu bilden. Nach dem Trockenvorgang wird mit einer leicht alkalischen Lösung ungebundener Indikator aus der Beschichtung ausgespült (siehe Nagel *et al.* 2010).

Nach bisherigen Untersuchungen lassen sich neben Glas auch unterschiedliche Kunststoffe und unterschiedliche Oberflächenformen beschichten. Im Hinblick auf den Trocknungsvorgang ist dabei zu beachten, dass die Glastemperatur bzw. Schmelztemperatur des zu beschichtenden Mediums über der Glastemperatur von PVA liegt. Lösungsmittel- und Kunststoffanteil der Beschichtungslösung müssen ebenfalls experimentell dem Trägermaterial angepasst werden.

Einsatz immobilisierter Indikatoren in Modellsystemen

Die Einsatzmöglichkeiten immobilisierter Indikatoren werden anhand von zwei Modellsystemen aufgezeigt: Zum einen die Messung der Druckabhängigkeit des pH-Werts während der Hochdruckpasteurisation von Lebensmitteln, zum anderen wird die raumzeitliche Entwicklung einer pH-Wert-Front in einem Freistrahle einer Lauge in eine Säure untersucht.

pH-Wert-Messung unter Hochdruck

Der pH-Wert hat einen bedeutenden Einfluss auf viele chemische und biochemische Prozesse. Er beeinflusst somit entscheidend die Produktqualität und –homogenität und ist somit eine wichtige Leitgröße für einen Hochdruckprozess. Ein Beispiel dafür ist die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln zur Entkeimung. Die messtechnischen Anforderungen bei trüben und stark gefärbten Lösungen, die den Einsatz von Flüssigindikatoren zur Bestimmung des pH-Werts bzw. pH-Bereichs unmöglich machen (siehe Stippl 2005), können mit dem Einsatz von immobilisierten Indikatoren erfüllt werden.

Der pH-Wert wird an optisch zugänglichen Oberflächen mit in Kunststoff immobilisierten Indikatoren bestimmt. Die Bindung des Indikators an das Trägermaterial ist bis zum Maximaldruck der verfügbaren Anlagentechnik von 850 MPa stabil. Über einen optischen Zugang im Autoklaven wird die Farbänderung des Indikators mit einem Spektrometer detektiert (siehe Nagel *et al.* 2010, Nagel *et al.* 2011). Zur pH-Wert-Messung wird immobilisiertes Fluorescein an der Innenseite der Probenküvette zum Einsatz gebracht und es wird die pH-Wert-abhängige Fluoreszenzantwort bei Bestrahlung mit einer UV-Lichtquelle ausgewertet.

Eine Rückrechnung auf den tatsächlichen pH-Wert der Probe erfolgt über eine Kalibrierkurve die mit druckstabilen Pufferlösungen (Imidazol basierte Puffer) für jeden Messdruck aufgenommen wird. In die Kalibrierkurve fließen die Gesamtintensität der Fluoreszenzantwort sowie die Intensitäten zweier lokaler Maxima innerhalb des Messbereichs ein.

Ausgehend von der Kalibrierung lässt sich die Druckabhängigkeit des pH-Wertes beispielsweise von Fleisch- und Fettpaste bestimmen (vgl. Abb. 1). Es wurden Stichproben des Fett- und Fleischanteils einer Schinkensorte entnommen und im Mixer zu einer Paste verarbeitet. Diese Fleisch- bzw. Fettpaste wurde dann zur Vermessung unter Hochdruck in auf der Innenseite beschichtete Küvetten verbracht.

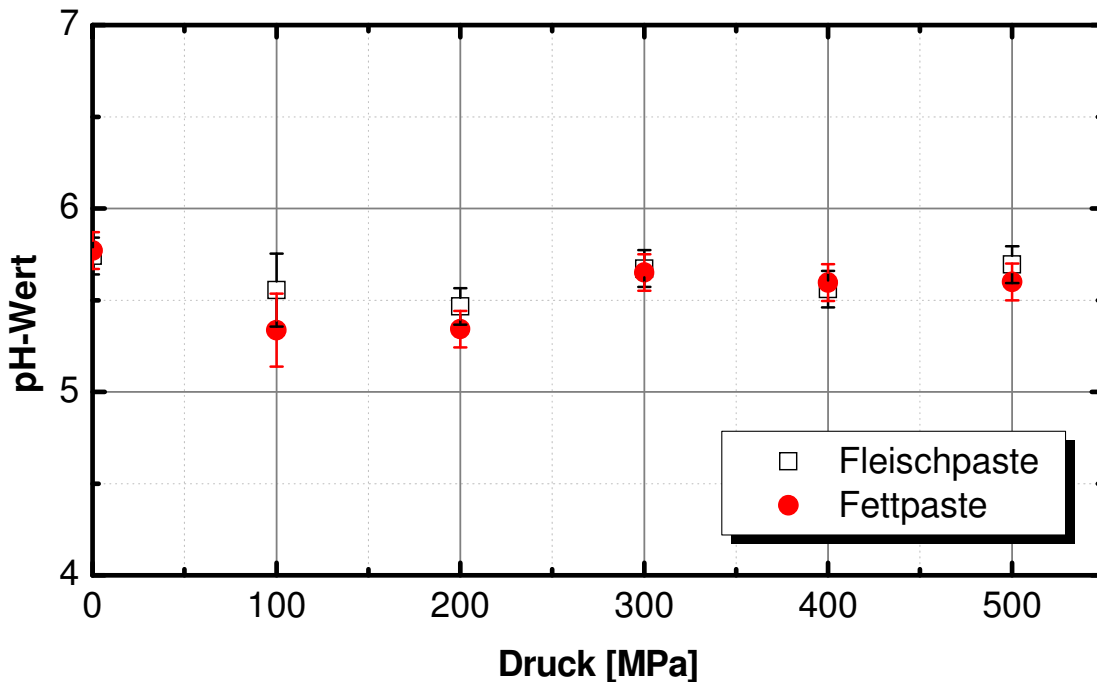


Abb. 1: Druckabhängiger pH-Wert von Fleisch- und Fettpaste bei einer Temperatur von 293 K.

Der pH-Wert als ein wesentlicher Parameter neben Druck und Temperatur bestimmt bei der Haltbarmachung von Lebensmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit der Inaktivierung von Mikroorganismen. Die Spange der pH-Werte bei einem Druck von 100 MPa bzw. 200 MPa weist auf eine mögliche Inhomogenität während der Hochdruckbehandlung des Schinkens zwischen den mageren Teilen und der Fett-Marmorierung des Schinkens hin – evtl. sind längere Prozesszeiten bei der Hochdruckpasteurisation notwendig.

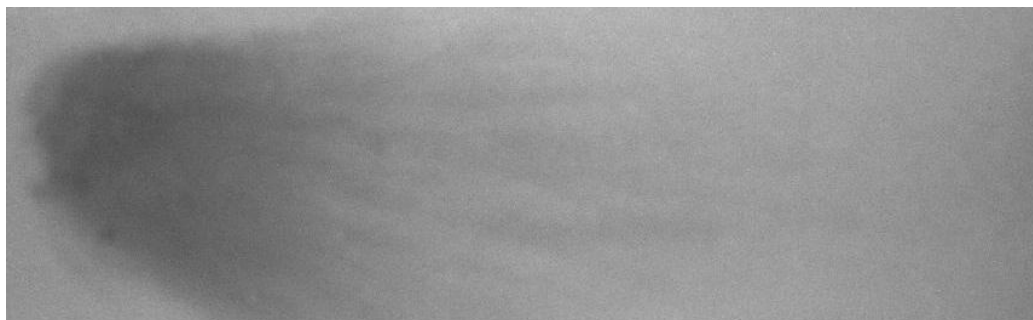
Visualisierung von pH-Feldern

Oberflächenbehandlungen zur Visualisierung von Temperatur und Druck zur wandnahen Bestimmung dieser Prozessgrößen sind Stand des Wissens und finden häufig Anwendung in der experimentellen Strömungsmechanik. Ein Anwendungsfall ist beispielsweise die Visualisierung von Temperaturfeldern von Flüssigkeiten unter hohen Drücken (siehe Pehl *et al.* 2000). Die immobilisierten Indikatoren bieten die Möglichkeit, diese Messtechnik auf den Parameter pH-Wert zu erweitern. Dies wird nachfolgend an einem Modellsystem aufgezeigt.

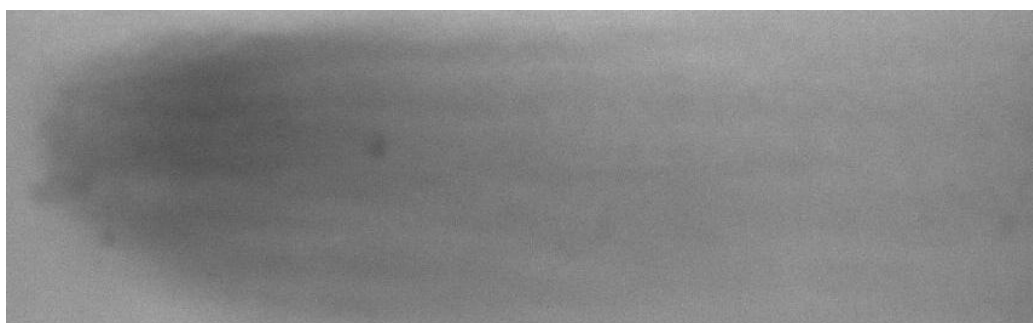
Eine mit immobilisiertem Phenolphthalein beschichtete Glasplatte wird in einen Strömungskanal eingebracht. Die Phenolphthalein Beschichtung ist transparent und schlägt ab einem pH-

Werten von pH 11 bis pH 13 in graduell in violett um. Der Umschlagpunkt ist gegenüber Phenolphthalein als Flüssigindikator um ca. 2 pH-Stufen zum alkalischen hin verschoben (siehe Nagel et al. 2010, HPBB). Die Färbung des Indikators ist reversibel; der Indikator kann in Rahmen eines Experiments ausreichend oft ge- und entfärbt werden (ca. 500 Färbezyklen). Somit lassen sich durch Färbung die pH-Werte um den Umschlagpunkt im Wandbereich der Platte zweidimensional und zeitaufgelöst verfolgen.

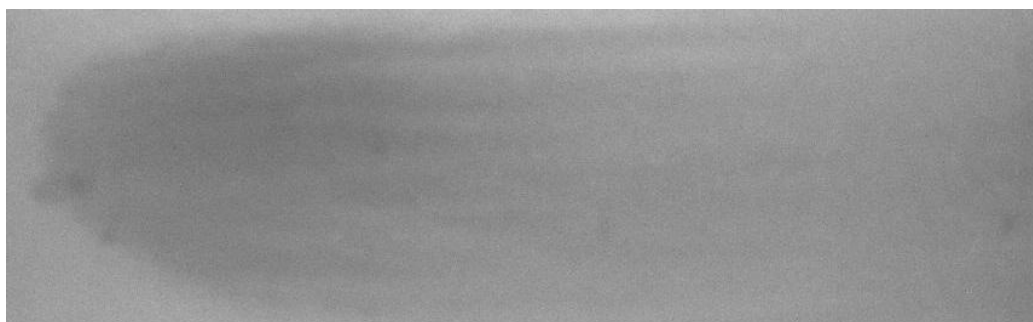
Abbildung 2 zeigt eine Sequenz des zeitlichen Verlaufs einer pH-Wert-Front in einem Strömungskanal. Die pH-Wert-Front wurde durch Einspritzen von Lauge (0.1 M Natronlauge) als Freistrahls in den Kanal – gefüllt mit Essigsäure (pH 5) - erzeugt. Die Färbung des Indikators wurde mit einer S/W-Kamera aufgenommen und erlaubt so die räumliche und zeitliche Verfolgung der Laugefront im Kanal.



(a) $t = 0$ s



(b) $t = 5$ s



(c) $t = 15$ s

Abb. 2: Bildsequenz der raumzeitlichen Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Lauge-Freistrahls in einem Strömungskanal visualisiert mit Hilfe eines immobilisierten Phenolphthalein-Indikators: Direkt bei Einspritzen der Lauge (a), nach 5 Sekunden (b) und 15 Sekunden (c), Strömungsrichtung links nach rechts. Dunkle Orte entsprechen hohen pH-Werten.

Einsatzmöglichkeiten immobilisierter Indikatoren

Die zwei vorgestellten Modellsysteme zeigen die breiten Einsatzmöglichkeiten immobilisierter Indikatoren auf:

Zum einen erweisen sie sich als äußerst robust beispielsweise gegen den Einfluss von hohen Drücken bis 850 MPa und ermöglichen so die Messung der Druckabhängigkeit des pH-Werts verschiedener Substanzen z.B. von Fleisch und Fett. Die Messung des pH-Werts unter Hochdruck erfolgt durch das Sichtfenster einer Hochdruckzelle: Die Fluoreszenzantwort einer mit UV-Licht bestrahlten Küvette wird spektrometrisch ausgewertet.

Zum anderen ermöglichen sie in der experimentellen Strömungsmechanik wand nahe pH-Wertverteilungen in-situ zu visualisieren. Es kann beispielsweise die pH-Front eines Lauge-Freistrahls entlang einer mit immobilisiertem Indikator beschichteten Glasplatte sichtbar gemacht werden.

Danksagung

Teile der hier vorgestellten Arbeit wurden gefördert im Rahmen des Projekts „Modellbasierte Optimierungsstrategien zur automatisierten Hochdruckhaltbarmachung von Lebensmitteln am Beispiel von Fleischerzeugnissen“ (FEI Vorhaben-Nr.: 16114 N).

Literatur

- Stippl, V., 2005: "Optical In-Situ Measurement of the pH-Value During High Pressure Treatment of Fluid Food". Dissertation, TU Munich
- Nagel M., Wierschem A., Rauh C., Delgado A., 2010: „Optische In-Situ Messung des pH-Werts unter Hochdruck an intransparenten Medien“, 18. Fachtagung - Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik
- Nagel M., Rauh C., Wierschem A., Delgado A., 2011: „Optische in-situ Messung des pH-Werts unter Hochdruck“, Jahrestreffen des Fachausschusses Hochdruckverfahrenstechnik DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
- Zhihong L., Shuyu G., Tianlu C., 2005: "Fluorescein-Formaldehyde Oligomeric pH Indicator: Facilitation, Synthesis, Characterization, and Potential Application", Journal of Polymer Science, Vol. 43, Iss. 15, pp. 3447 - 3453
- Pehl M., Werner F., Delgado A., 2000: "First visualization of temperature fields in liquids at high pressure", Experiments in Fluids, 29, pp. 302 - 304.
- Nagel M., Jurchela A., Rauh C., Wierschem A., Delgado A., 2010: "PH-sensitive coatings for in-situ optical measurement during high-pressure treatment of food", 6th International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology (HPBB 2010)