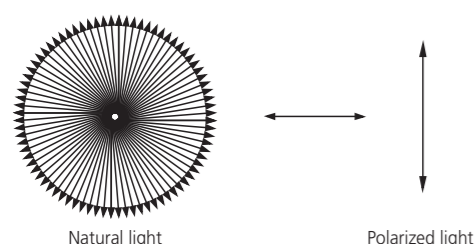


Technische Grundlagen Polarimetrie

Optische Rotation

Natürliches Licht kann u.a. als Schwingung eines elektromagnetischen Feldes erklärt werden. Es enthält alle Polarisations Ebenen räumlich zirkular zur Ausbreitungsrichtung. Wenn natürliches Licht einen Polarisationsfilter passiert, werden alle Ebenen bis auf eine ausgeblendet. Dieses Licht nennt man linear "polarisiert".



Es gibt eine große Anzahl organischer und anorganischer Substanzen, die im kristallinen, flüssigen oder im gelösten Zustand optisch aktiv sind, d.h. sie sind in der Lage, die Schwingungsebene polarisierten Lichts um einen bestimmten Winkel zu drehen.

Typische optisch aktive Substanzen enthalten in ihrer Molekülstruktur mindestens ein asymmetrisches Atom. Solche Atome sind C (Kohlenstoff), S (Schwefel), P (Phosphor), Si (Silizium) u.a.. Die Asymmetrie führt zu zwei Isomeren (+;-) welche beide eine optische Rotation verursachen, nur in entgegengesetzte Richtungen.

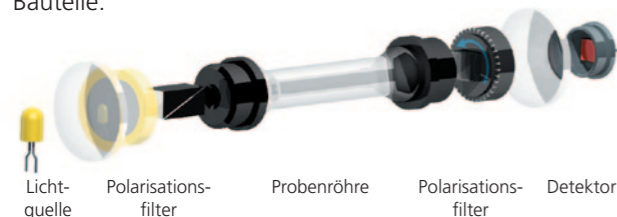
Einige bekannte optisch aktive Substanzen sind Weinsäure, Milchsäure, Benzoesäure und deren Derivate, Proteine und natürlich Zucker. Ist eine optisch aktive Substanz (z.B. Zucker) in einer optisch inaktiven Flüssigkeit (z.B. Wasser) gelöst, so hängt der Winkel, um den die Schwingungsebene gedreht wird, unter anderem von der Konzentration der Lösung ab. Der Drehwinkel wird absolut, mit höchster Präzision mittels eines Polarimeters bestimmt.

Allgemeiner Aufbau eines Polarimeters

Wird zwischen zwei um 90° zueinander gedrehte Polarisationsfilter eine gelöste, optisch aktive Substanz positioniert, ist das Prinzip des Polarimeters erfüllt. Die Lichtintensität auf dem Detektor hinter dem zweiten Polarisationsfilter wechselt je nach der Stellung der beiden Polarisationsfilter zueinander.

Optische Rotation im Allgemeinen bedeutet, dass die Polarisations Ebene von polarisiertem Licht beim Durchtritt durch eine optisch aktive Substanz um einen spezifischen Winkel gedreht wird.

Ein einfachstes Polarimeter enthält mindestens folgende Bauteile:



Im Nullpunkt stehen Polarisator und Analysator 90° zueinander gedreht, was bedeutet, dass kein Licht auf den Detektor fällt (0% Transmission). Wird eine optisch aktive Substanz in den Probenraum eingebracht, erhöht sich die Transmission als Folge der Drehung der Polarisations Ebene. Um den Betrag der optischen Drehung zu messen, wird der Analysator so weit gedreht, bis die Transmission auf dem Detektor wieder ein Minimum erreicht hat. Die optische Rotation wird in Winkelgrad gemessen, solche Geräte werden daher Kreispolaremeter genannt.

In der Praxis ist eine derart einfache Anordnung zu ungenau, da es zu schwierig ist, den dunkelsten Punkt mit ausreichender Präzision zu ermitteln. Aus diesem Grund verwendet SCHMIDT+HAENSCH in seinen Polarimetern zusätzlich das Prinzip der Faraday-Modulation.

Ohne die Notwendigkeit einer mechanischen Übersetzung durch Keilriemen oder Getriebe verwendet SCHMIDT+HAENSCH in allen Geräten eine feste Verbindung von Analysator und Winkelencoder. Dadurch wird die hohe Präzision über den gesamten Messbereich erreicht. Ausserdem garantiert dieses Verfahren kurze Messzeiten und verhindert mechanischen Verschleiß.

Abhängigkeit der optischen Rotation:

1. Art der Probe
2. Konzentration der optisch aktiven Bestandteile
3. Wellenlänge des Lichts
4. Temperatur der Probe
5. Optischer Weg (Röhrenlänge)

Die entsprechende Formel hat der französische Physiker Jean B. Biot gefunden und im Biot'schen Gesetz beschrieben:

$$C = \frac{a}{[\alpha]} \cdot \frac{10000}{L}$$

c = Konzentration in g/cm³

L = Röhrenlänge in mm

[α] = spezifische Rotation (abhängig von Temperatur und Wellenlänge)

a = gemessene Rotation in Winkelgrad

Beispiel

26 g Saccharose gelöst in reinem Wasser und aufgefüllt auf 100 cm³ Lösung hat bei 20,0°C, Normaldruck (1013 HPa) und bei 589,44 nm in einer 200 mm Probenröhre einen optischen Drehwert von 34,626° ang ± 0,001°. Diese Lösung nennt man Normalzucker-Lösung. Sie wurde benutzt, um polarimetrische Methoden und Geräte zu kalibrieren und zu validieren und ist der Ausgangspunkt der International Sugar Scale (ISS), definiert durch die ICUMSA. Die Rotation von 34,626° ang entspricht einer Konzentration von 26 g Saccharose bzw. 100,00°Z (Zucker). Die ISS ist linear, das heißt eine Drehung von 17,313° ang entspricht 50,00°Z (13g / 100cm³).

Zuckerlösungen sind nicht sehr stabil und müssen regelmäßig neu angesetzt werden. Wesentlich zuverlässiger ist die Überprüfung der Polarimeter mittels eines Quarzes. Bereits 1811

entdeckte der französische Physiker F. Arago die polarisierenden Eigenschaften und optischen Aktivitäten des natürlichen Quarzes. Der Drehwert ist abhängig von der Schichtdicke des Quarzes und der Wellenlänge des verwendeten Lichtes und verhält sich nahezu identisch wie der Drehwert einer Saccharoselösung. Quarzkontrollplatten werden heute als inerter Standard für die Kalibrierung von Polarimetern verwendet.

Einfluss der Wellenlänge - Optische Rotations Dispersion (ORD) In den Polarimetern der Zuckerindustrie werden vier verschiedene Wellenlängen benutzt. Bei diesen Wellenlängen und einer Messtemperatur von 20°C ergeben sich die folgenden, spezifischen Drehungen, [α] sowie Drehungen der Normallösung in einer 200 mm Messröhre, α:

Beschreibung	Wellenlänge	[α]	α
Quecksilber grün	546,23 nm	78,4178°	40,777°
Natrium gelb	589,44 nm	66,5885°	34,626°
HeNe-Laser	632,99 nm	57,2144°	29,751°
NIR	882,60 nm	28,5462°	14,844°

Genauere Definitionen zur Internationalen Zuckerskala befinden sich in der „Specification and Standard SPS-1 (1998): Polarimetry and the International Sugar Scale“ im ICUMSA Methoden-Handbuch.

Die bei den vier Wellenlängen gemessenen Winkel zeigen deutlich den Einfluss der Wellenlänge des verwendeten Lichts auf die optische Rotation. Eine Änderung der Wellenlänge um 0,03 nm führt zu einer Verschiebung des optischen Drehwertes um 0,01% (für eine Normalzucker-Lösung bei 589 nm bedeutet das eine Änderung um 0,0035° ang). Daher werden in der Polarimetrie Lichtquellen mit einer sehr schmalen Bandbreite verwendet. Typischerweise erreicht man das heute mit einer Halogenlampe und einem schmalbandigen Interferenzfilter. Die Zentralwellenlänge ist allerdings nicht auf Dauer hundertprozentig stabil, deshalb müssen Kreispolaremeter regelmäßig kalibriert werden.

Das Quarzkeil-Prinzip

Die Tatsache, dass die ORD von Quarz nahezu identisch mit der einer Saccharose-Lösung ist, wird von SCHMIDT+HAENSCH genutzt, um ein Zuckerpolaremeter höchster Präzision, den SACCHAROMATEN, herzustellen. Das Quarzkeilkompensations-Prinzip ist bis heute einzigartig und hat sich aufgrund seiner hohen Zuverlässigkeit in der Zuckerindustrie bis heute konkurrenzlos etabliert.

Dieses Polarimeter verwendet einen Quarzkeil, der im optischen Strahlengang verschoben wird. Polarisator und Analysator sind 90° zueinander fixiert. Das Gerät misst die Wegstrecke des Quarzkeiles, die die Rotation der Probe kompensiert. Anstelle des Winkelgebers eines Kreispolareimeters benutzt der SACCHAROMAT einen linearen Weggeber. Dies ist ein SCHMIDT+HAENSCH eigenes Prinzip, das bis heute exklusiv im SACCHAROMAT verwendet wird. Da der Quarz und die Probe bei kleinen Verschiebungen der Wellenlänge gleich reagieren, werden diese Änderungen kompensiert, so dass der Effekt vernachlässigbar wird.

- Geringer Einfluss bei Wellenlängenverschiebungen
- Langzeitstabilität der Messwerte ohne Kalibrierung

Temperatur-Effekt

Die Messwerte bei allen Polarimetern sind abhängig von der Temperatur. Quarz zum Beispiel hat mit steigender Temperatur einen höheren Drehwert:

$$\text{Drehung (T)} = \text{Drehung (20,0°C)} \cdot (1,0 + 0,000144 \cdot (T - 20,0))$$

Eine Quarzplatte, die bei 20°C einen Wert von 40,000° ang zeigt, wird bei 21°C 40,006° ang und bei 25°C bereits 40,029° ang zeigen.

Im Gegensatz dazu nimmt der Drehwert einer Saccharoselösung mit steigender Temperatur ab:

$$\text{Drehung (T)} = \text{Drehung (20,0°C)} \cdot (1,0 - 0,000471 \cdot (T - 20,0))$$

Eine Lösung, die bei 20°C 40,000° ang anzeigt, wird bei 21°C nur 39,981° ang und bei 25°C sogar nur 39,906° ang zeigen.

Bitte beachten Sie, dass es drei verschiedene Temperatureffekte bei gelösten Proben gibt:

1. Der Messkolben, der zum Ansetzen der 100 cm³ verwendet wird, ist auf 20°C kalibriert.
2. Die Länge der Probenröhre ist für 20°C gültig.
3. Die optische Aktivität der Probe ist beeinflusst von der Temperatur.

Die oben genannten Formeln berücksichtigen ausschliesslich den dritten Effekt. Um diese Effekte auszugleichen, ist der SACCHAROMAT mit einem Temperaturensensor an den Quarzkeilen ausgestattet und optional auch mit einem Sensor in der Messröhre.

SCHMIDT+HAENSCH garantiert die Präzision seiner Polarimeter nur bei Verwendung von original SCHMIDT+HAENSCH Polarimeterröhren, die eine zertifizierte Längentoleranz aufweisen (0,02 mm für eine 200 mm Röhre; 0,01 mm für eine 100 mm Röhre).

Zur Durchführung einer klärungsfreien Messung empfiehlt SCHMIDT+HAENSCH das System AutoFilt®. Dieses hauseigene, halbautomatische Filtrationssystem filtert eine industrielle Zuckerlösung trübungsfrei innerhalb von maximal 30 Sekunden.



Durchflussmessröhre mit Temperaturensensor