

Prinzip und Anwendungsmöglichkeiten der FTIR in der Weinanalytik

S. TEUSCHLER

Am Bundesamt für Weinbau in Eisenstadt werden im Jahr durchschnittlich 35.000 Weinproben mit insgesamt etwa 300.000 Einzelparametern untersucht. Zwei Drittel der Analysen werden im Rahmen der staatlichen Prüfnummeruntersuchung durchgeführt. Durch den Einsatz von Serienanalysengeräten war es bisher möglich, eine Tageskapazität von rund 300 Proben zu erreichen. Auf Grund einer steigenden Probenfrequenz bei gleicher Personalausstattung waren gerätetechnische Erneuerungen notwendig, um den Probendurchsatz steigern zu können. Mit dem Ankauf des FTIR-Analysengerätes wurde die tägliche Untersuchungskapazität ausgebaut und Leistungsspitzen können besser abgefangen werden. Durch die FTIR-Technik lassen sich zahlreiche Weinhaltstoffe innerhalb kürzester Zeit simultan analysieren. Waren bisher für die Analytik von beispielsweise Dichte, Alkohol, reduzierendem Zucker, titrierbarer Gesamtsäure 4 Analysengeräte notwendig, so kann diese Analytik von nunmehr einem Analysengerät übernommen werden. Dazu kommt noch die Möglichkeit weitere Parameter wie Glucose, Fructose, flüchtige Säure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Citronensäure, pH-Wert und Glycerin gleichzeitig zu bestimmen. Da es sich um ein rein physikalisches Messprinzip handelt, sind keine Lösungsmittel oder Chemikalien notwendig. Lediglich zur Reinigung wird ein Detergenz verwendet. Die Entsorgungskosten der Chemikalien werden daher minimiert.

Messprinzip

Das grundlegende Messprinzip beruht wie bei jeder IR-Technik darauf, dass bestimmte Komponenten im Wein infrarote Strahlung bei charakteristischen Wellenlängen absorbieren.

Anstelle des Monochromators im dispersiv arbeitenden Spektrometer bildet ein Interferometer die optische Hauptkom-

ponente im Fourier-IR-Spektrometer. Die Interferometrie ist im Vergleich zu herkömmlichen Techniken ein sehr effektives Verfahren. Sämtliche Frequenzen der IR-Quelle werden zusammen und ohne vorherige Selektion behandelt. Dadurch wird die Erfassung des gesamten Spektrums in weniger als einer Sekunde möglich.

Die in der Spektrometrie gebräuchlichen Interferometer leiten sich vom sog. Michelson-Interferometer ab. Die wichtigsten Bestandteile eines Michelson-Interferometers sind sein Strahlteiler (engl. "Beamsplitter"), ein feststehender Spiegel und ein beweglicher Spiegel. Der Strahlteiler läßt die auftretende IR Strahlung zur Hälfte durchtreten bzw. reflektiert sie. Von den Spiegeln werden die IR-Strahlen reflektiert und rekombiniert, bevor sie den Detektor erreichen. In Richtung Detektor überlagern sich beide Strahlenbündel aus beiden Interferometerarmen. Das Ergebnis dieser Überlagerung - auch Interferenz genannt - ist abhängig von der Wegdifferenz zwischen beiden Interferometerarmen und damit von der jeweiligen Position des beweglichen Spiegels. Sämtliche IR-Frequenzen kommen gleichzeitig durch das Interferometer und schnelle, kurze Bewegungen des Spiegels ermöglichen die gleichzeitige Erzeugung des gesamten Spektrums. Die Messung der verschwindend geringen Verschiebung dieses Spiegels wird mittels eines Laserstrahls vorgenommen, der dem IR-Strahl nachgeschickt wird. Auf dieser Ebene bezieht sich das Interferogramm auf die Position des beweglichen Spiegels und nicht auf die Wellenlänge, die von Interesse ist. Alle Wellenlängen zusammen ergeben ein komplexes Bild der Überlagerung.

Zeichnet man die resultierende Signalintensität in Abhängigkeit von der Spiegelposition, dh. als Funktion der Zeit auf, erhält man ein Interferogramm.

Um die im Interferogramm "verschlüsselt" vorliegenden spektralen Informationen (Wellenzahlen und dazugehörige Signalintensitäten) der qualitativen und quantitativen Auswertung zuführen zu können, muss das Interferogramm mittels der Fourier Transformation "decodiert" werden.

Das Fourier Transformationsprinzip

Seit ungefähr 1980 findet die Fouriertransformationsstechnik (FTIR) immer mehr Eingang in die IR-Spektroskopie.

Bei der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie wird das mit Hilfe des Interferometers aufgezeichnete Interferogramm (Signal-Zeit-Kurve) in ein Spektrum (Signal-Frequenz-Kurve) umgewandelt.

Da diese Fourier Transformation eine Vielzahl von Berechnungen erfordert, kann sie erst durch die moderne PC-Technologie routinemäßig angewandt werden. Die erforderlichen Berechnungen können nunmehr in einigen Zehntelsekunden durchgeführt werden.

Ablaufschema der Messung

1. Zunächst wird ein Interferogramm aufgenommen und dieses über die Fourier-Transformation in ein Absorptionsspektrum verrechnet.
2. Danach wird das Spektrum durch das Nullspektrum (Wasser) geteilt. Man erhält das Transmissionspektrum der Probe.
3. Um eine Quantifizierung zu ermöglichen, wird das Probespektrum mit Hilfe des Spektrums einer Vergleichsubstanz standardisiert. Man erhält ein "standardisiertes" Transmissionspektrum.
4. Für jede zu quantifizierende Substanz wird nun eine Absorption von ver-

Autorin: Dipl. Ing. Sigrid TEUSCHLER, Bundesamt für Weinbau, Gölbeszeile 1, A-7000 EISENSTADT



schiedenen Wellenlängen oder Wellenlängenbereichen (Filter) herangezogen.

Die Kalibrierung

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt durch die Kombination der Basiskalibrierung und eigenen Kalibriereinstellungen über eine Referenzprobenanalytik mittels Slope/Intercept.

Es handelt sich also um ein indirektes Bestimmungsverfahren, welches anhand einer definierten Referenzmethode für ganz bestimmte Produkte kalibriert wird. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die verwendete Referenzmethode und die Auswahl der verwendeten Proben. Die Gerätekalibrierung ist ein elementarer Schritt für die Qualität der späteren Resultate. Es ist notwendig für jedes untersuchte Produkt z. B. Most, Jungwein, fertiger Vollwein, Obstwein usw. eine eigene Kalibrierung zu erstellen.

Probenvorbereitung und Messung

Bevor die Messungen vorgenommen werden, müssen grobe Partikel sowie CO_2 entfernt werden:

Jede Probe wird einer Doppelbestimmung unterzogen, der daraus resultierende Mittelwert gleich berechnet und als dritter Messwert angezeigt. Die effektive Messzeit pro Probe bei einer Doppelbestimmung beträgt eine Minute. Das Probenvolumen 50 ml. Der Probensteller kann mit max. 64 Proben belegt werden.

Vor- und Nachteile der FTIR-Analytik

Vorteile der Methode

- schnelle Methode
- einfach zu bedienen
- simultane Bestimmung verschiedener Parameter
- geringe Probenvorbereitung

- keine Abfälle
- kein Chemikalieneinsatz

Nachteile der Methode:

- Mineralstoffe sind nicht messbar
- unzureichend messbar sind Substanzen, deren Konzentration kleiner ca. 0,2g/l sind
- Anschaffungskosten
- produktabhängige Kalibrierung
- indirektes Analysenverfahren

Literatur

- M. DUBERNET, M. DUBERNET et F. GRASSET: Nouvelles applications de l'analyse Infra-rouge dans les vins et les mouts, Laboratoire Dubernet, Narbonne, France; OIV, F.V.N. 1089/2633/15020299
- FOSS DEUTSCHLAND GmbH, Hamburg: Wine Scan FT 120 Reference Manual.
- W. GOTTWALD, G. WACHTER, 1997: IR-Spektroskopie für Anwender, Wiley-VCH.
- R. SCHINDLER, R. VONACH, B. LENDL, R. KELLNER (1998): A rapid automated method for wine analysis based upon sequential injection (SI) FTIR spectrometry. Fresenius J. Anal Chem 362: 130-136.