

# Chemilumineszenz-Analyse: neue Massstäbe

Die Firma ACL Instruments AG, ein Spin-off der Berner Fachhochschule, hat in Zusammenarbeit mit Forschern der Berner Fachhochschule Technik und Informatik in Burgdorf ein neuartiges Chemilumineszenz-Analysegerät entwickelt. Damit lassen sich Oxidationsprozesse von verschiedensten Stoffen in geringsten Mengen mit hoher Empfindlichkeit und Aussagekraft untersuchen.



Die CL-Methode dient zur Untersuchung von Stabilität, Qualität, Sicherheit und Lebensdauer von Farben, Kunststoffen, Lebensmitteln, Wirkstoffen, Additiven und anderem.

Begonnen hat alles an der Hochschule der Künste der Berner Fachhochschule, als Fabian Käser 2004 im Rahmen seiner wissenschaftlichen Tätigkeit als Konservator nach einer geeigneten Methode suchte, um das Alterungsverhalten von organischen Substanzen möglichst realitätsbezogen zu analysieren. Die Wahl fiel auf die Analyse der Chemilumineszenz (CL), bei der durch

eine chemische Reaktion elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts emittiert wird (vgl. Kasten). Die CL-Methode eignet sich zur Charakterisierung von Oxidationsreaktionen, thermischem Zerfall, Vernetzung und Stabilität, zur Effizienzbeurteilung von Stabilisatoren und Konzentrationen, zur Berechnung von Aktivierungsparametern sowie

der Prognostik von Lebenserwartungen. Ein erster Prototyp für ein Analysegerät lieferte erstaunlich gute Resultate. Deshalb lag eine Funktionserweiterung und eine Optimierung der Instrumentierung auf der Hand. Seit 2006 arbeitet Fabian Käser mit der Hochschule für Technik und Informatik in Burgdorf zusammen, wo er in Fritz Bircher, Professor für Elektrotechnik, einen engagierten Partner fand. Aus der interdisziplinären Forschungszusammenarbeit heraus entstand 2008 das Start-up-Unternehmen ACL Instruments AG. Die Firma wird von der Förderagentur für Innovation KTI des Bundes und von der Stiftung für Technologische Innovationen STI unterstützt. Gegenwärtig liefert das von Fabian Käser geleitete Jungunternehmen die ersten serienmässig hergestellten Analysegeräte aus. Vor einigen Wochen wurde das Projekt mit dem Ypsomed-Innovationspreis 2008 ausgezeichnet.

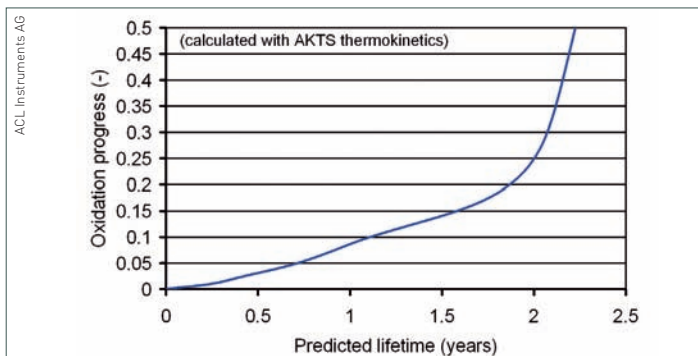
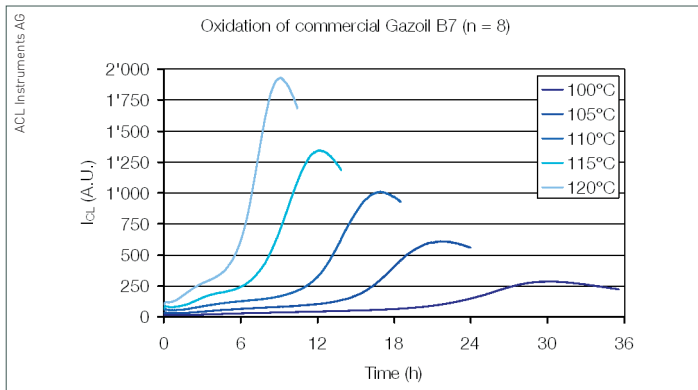
## Neues Analysegerät

Die Kernkomponenten des Analysegerätes sind die Präzisionsofenzelle, der optische Strahlengang und der Detektor. In der Ofenzelle erfolgt die Aktivierung der Oxidationsreaktionen. Durch die präzise Regelung von Temperatur, Gasqualität, relative Feuchte und UV-Licht können realistische, anwendungsorientierte Bedingungen erzeugt werden. Mit beginnender Oxidation der Probe gelangt das CL-Licht durch ein beheiztes Glas im Ofendeckel und via Strahlengang zum Detektor. Durch die aktive Beheizung des Glassubstrates resultiert eine äusserst homogene Temperaturverteilung innerhalb der Ofenzelle. Zudem wird die Kondensation von

flüchtigen Probebestandteilen effizient verhindert. Die Vorteile liegen einerseits in den äusserst präzise realisierbaren Temperaturprofilen. Andererseits können selbst Langzeitmessungen ohne Kondensbildung durchgeführt werden, was zu einer Abnahme der Messempfindlichkeit führen würde. Der Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis 200 °C. Grundsätzlich werden jedoch Messbedingungen bei moderaten Temperaturprofilen unter 120 °C durchgeführt. Schon mit der Basisinstrumentierung werden neue Massstäbe gesetzt. Dazu gehören die ausserordentliche Empfindlichkeit bei tiefer Temperatur, keine Signalüberlagerung durch anderweitige Reaktionen sowie eine hohe Basislinienstabilität. Die Performance der Basisgeräte eröffnet den Anwendern aber auch neue Dimensionen durch die flexible Verwendung von Erweiterungsmodulen entsprechend ihrer Bedürfnisse.

## Erweiterte Möglichkeiten

Zur Differenzierung von unterschiedlichen Zerfallsreaktionen, wie bimolekulare Peroxid-Rekombination, Hydroperoxidzerfall und andere, kann die CL-Emission mit dem Spektrometer-Modul in ihre Lichtbestandteile aufgelöst werden. Die atmosphärische Feuchtigkeit beeinflusst das Zerfallsverhalten organischer Substanzen stark. Deshalb ist die Konditionierung der Reaktionsgase mit dem Befeuchtungsmodul äusserst zweckdienlich, wenn möglichst realitätsbezogene experimentelle Bedingungen erforderlich sind. Die Photooxidation ist insbesondere bei Anwendungen im Aussenbereich von grosser Bedeutung. Mit der Aufrüstung der Basisinstrumentierung mit dem



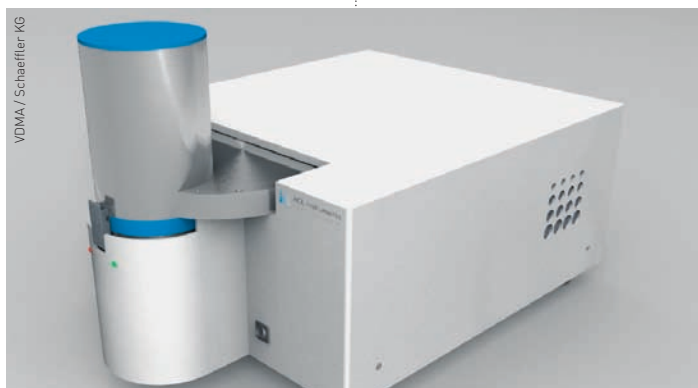
Die CL-Analyse von Biodiesel liefert Messresultate des Oxidationsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen. Daraus lässt sich eine Vorhersage über die Lebensdauer berechnen.

Photooxidations-Modul kann diese Grösse realitätsnah im Experiment implementiert werden. Mit der unterbrechungsfreien Stromversorgung können insbesondere die Langzeitexperimente effizient vor Schwankungen und Ausfällen der Spannungsversorgung und dem daraus resultierenden Datenverlust geschützt werden.

#### Fremdlicht ausschliessen

Die Realisierung absolut lichtdichter Messbedingungen erwies sich als nicht trivial. Bereits geringste Mengen an Fremdlicht stören die CL-Messungen, und die Messwerte werden unbrauchbar, da die

eigentlichen Signale überlagert werden. Es mussten deshalb sämtliche Verbindungsstellen oder Durchführungen hermetisch abgedichtet werden. Zudem durften für die Ausführung von Ofenzelle, Strahlengang und weiterer Komponenten ausschliesslich anorganische Werkstoffe verwendet werden, um eine Oxidation von Gerätebestandteilen auszuschliessen, was wiederum zu einer Verfälschung von Messresultaten führen würde. Die notwendige Nähe der thermisch aktivierten Probe zum gekühlten Detektor erforderte ein ausgeklügeltes Isolationssystem, da die Ausbeute der Emission mit der Distanz



Basisinstrumentierung des Chemilumineszenz-Analysegerätes.

exponentiell abnimmt. Zudem wurde das CL-Analysegerät von Beginn weg als erweiterbare Basiskonfiguration realisiert, mit der Basisinstrumentierung für die CL-Messungen und den zukünftigen Erweiterungsmodulen zur Anpassung der Gerätefunktionen an die individuellen Anwenderbedürfnisse. Dies erforderte eine weitsichtige Planung und ein flexibles Gerätekonzept.

#### Breite Einsatzmöglichkeiten

Das CL-Analysegerät dient der präzisen Charakterisierung des Oxidationsverhaltens organischer Substanzen. Die CL-Methode eignet sich aufgrund ihrer Empfindlichkeit insbesondere zur Charakterisierung von Kleinstmengen bis hinunter auf 0,1 mg. Der Nutzen liegt in der quantitativen Bewertung von Stabilität, Qualität, Sicherheit und Lebensdauer unterschiedlichster Erzeugnisse wie Kunststoffe, Lebensmittel, Farben, Wirkstoffe, Additive, usw. Die Technologie wird heute von der Industrie, von Behörden und akademischen Institutionen in der F&E und der Qualitätsprüfung eingesetzt.

Die ACL Instruments AG hat mit der erwähnten CL-Methode beispielsweise bereits das Oxidationsverhalten von Biodiesel B7 bei Temperaturen von 100 bis 120 °C unter Luftatmosphäre analysiert. Daraus lässt sich über thermokinetic Berechnungen eine Lebensdauervorhersage ermitteln. Denn ein wesentlicher Nachteil des Biodiesels ist die leichte Oxidierbarkeit ungesättigter Fettsäuren durch Luftsauerstoff. Die Folgen der Oxidation sind einerseits eine Zersetzung des Biodiesels in kurzkettige Fettsäuren und andererseits die Bildung von unlöslichen Polymeren (Gums). Schäden am Motor sind dadurch nicht auszuschliessen. Die aus der CL-Analyse gewonnenen Resultate zeigten, dass Biodiesel nicht zu lange gelagert werden sollte. ☺

Prof. Fritz Bircher, Dipl. Ing. ETH, Institut für mechatronische Systeme der Berner Fachhochschule Burgdorf, [fritz.bircher@bfh.ch](mailto:fritz.bircher@bfh.ch)  
[labs.hti.bfh.ch/index.php?id=2395](http://labs.hti.bfh.ch/index.php?id=2395)  
 Fabian Käser, Konservator FH und Kunststoffingenieur NDS-FH  
[fabian.kaeser@aclinstruments.com](mailto:fabian.kaeser@aclinstruments.com)  
[www.aclinstruments.com](http://www.aclinstruments.com)

#### zudem

#### Chemilumineszenz

Lumineszenz ist der Oberbegriff für zahlreiche Phänomene, die in einem weiten Sinne die Emission von Licht bedeuten. Es handelt sich dabei um ein so genanntes Kaltlicht. Die Emission von Lichtquanten (Photonen) kommt bei lumineszierenden Reaktionen zustande, indem angeregte Elektronen (Triplet-Zustände) in ihren thermodynamisch bevorzugten Grundzustand relaxieren und Energie in Form von Licht abgeben. Der Begriff der Chemilumineszenz (CL) bezeichnet die auf chemischen Reaktionen basierende Lumineszenz, bei der chemische Energie in elektromagnetische Strahlung umgesetzt wird. CL tritt insbesondere auch bei der Oxidation organischer Substanzen auf. Die freigesetzten Lichtmengen sind sehr gering und können vom menschlichen Auge nicht wahrgenommen werden. Die Intensität der CL verhält sich direkt-proportional zur Oxidationskinetik. Zur Messung dieser Lichtemissionen werden deshalb ausserordentlich empfindliche Detektoren benötigt, die sich in einer absolut dunklen Umgebung befinden. Die Messdaten lassen sich mit fortschrittlichen mathematischen Modellen analysieren. Damit lässt sich die Lebenserwartung der charakterisierten Substanzen für individuelle Anwendungsbedingungen prognostizieren. Der Umstand, dass organische Substanzen während Oxidationsprozessen Licht emittieren, wurde bereits von Robert Boyle entdeckt. Dieses Phänomen wurde früher auch Oxilumineszenz genannt. In den vergangenen Jahren hat sich die CL-Methode erfolgreich als Nachweismethode von Oxidationsreaktionen organischer Substanzen etabliert.