

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

G01N 21/31

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/19723**

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

27. Juni 1996 (27.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/05050

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1995
(20.12.95)(30) Prioritätsdaten:
P 44 45 668.9 21. December 1994 (21.12.94) DE

(71) Anmelder: EUROFORM GESELLSCHAFT FÜR FERMENTATION UND MESSTECHNIK MBH [DE/DE]; Gustav-Meyer-Allee 25, D-13355 Berlin (DE).

(72) Erfinder: DIECKMANN, Michael; Tempelherrenstrasse 22, D-10961 Berlin (DE). BUCHHOLZ, Rainer; Seestrasse 13, D-13347 Berlin (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswertherstrasse 74, D-40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: DEVICE FOR MEASURING THE PARTIAL PRESSURE OF GASES DISSOLVED IN LIQUIDS

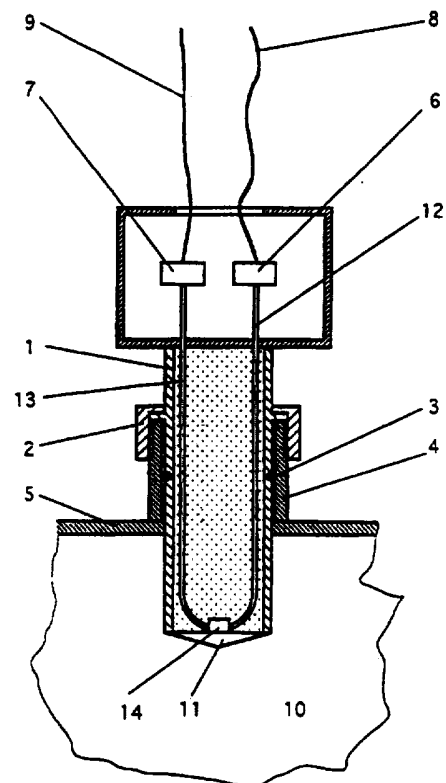
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR MESSUNG DES PARTIALDRUCKES VON IN FLÜSSIGKEITEN GELÖSTEN GASEN

(57) Abstract

The present invention concerns a device for measuring the partial pressure of gases dissolved in liquids. The device comprises (a) a measurement chamber (14) which is separated by a gas-permeable membrane (11) permeable to the dissolved gas from a sample chamber (10) containing the liquid with the dissolved gas; (b) a light emission source (6) for producing a light beam which passes through the measurement chamber (14) and is of a wavelength absorbed by the dissolved gas; (c) a measurement device (7) for determining the intensity of the light beam leaving the measurement chamber.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen, wobei diese: a) aus einer Meßkammer (14), die mittels einer gaspermeablen Membrane (11), die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, von einem Probenraum (10), der die Flüssigkeit mit dem darin gelösten, zu bestimmenden Gas enthält, abgetrennt ist; b) einer Lichtemissionsquelle (6) zur Erzeugung eines durch die Meßkammer (14) hindurchtretenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird und c) einer Meßanordnung (7) zur Bestimmung des die Meßkammer (14) verlassenden Lichtstrahls besteht.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5 **Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Vorrichtung zur Messung des Gaspartialdrucks in flüssigen Medien.

10

Vor allem im Bereich der Fermentationstechnologie hat sich zunehmend die Notwendigkeit ergeben, die Messung von Gasen über die Bestimmung des Partialdruckes vorzunehmen. So sind für die Ermittlung des Sauerstoff- und des Kohlendioxid-Partialdruckes spezielle Sonden
15 entwickelt worden. Ein weitverbreitetes Beispiel hierfür sind die sog. Severinghauselektroden. Diese Vorrichtungen arbeiten mit membranbedeckten Einstab-pH-Elektroden (DE-OS 25 08 637, Biotechnol. Bioeng. 22(1980), 2411-2416, Biotechnol. Bioeng. 23(1981), 461-466). Bei diesem System befindet sich zwischen der gaselektiven Membran und
20 der pH-Elektrode eine Elektrolytlösung oder -paste. Das Meßprinzip beruht darauf, daß Kohlendioxid in wäßriger Lösung Kohlensäure bildet, die zu einem Bicarbonatanion und einem Proton dissoziiert. Dieser Vorgang bewirkt in der Elektrolytlösung eine pH-Werts-Änderung, die mittels der pH-Sonde gemessen wird. Der Nachteil dieses Meßprinzips ist die
25 Tatsache, daß Kohlendioxid nicht direkt, sondern seine ionische Form gemessen wird. Da der Anteil der ionischen Form unter 0,1 % liegt, ist diese Methode nicht ausreichend genau. Abgesehen davon stören andere flüchtige saure oder basische Gase die pH-Werts-Messung. Des weiteren ist ein sehr hoher Wartungsaufwand erforderlich.

30

Ferner sind aus dem Stand der Technik pCO₂-Optoden bekannt. Auch hier handelt es sich um ein membranbedecktes Sensorsystem (SPIE Vol. 798 Fiber Optic Sensors II (1987) S. 249-252; Anal. Chim. Acta 160

5 (1984) S. 305-309; Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, Elsevier, S. 609-619, 1983, Talanta 35(1988)2 S.109-112, Anal.Chem. 65(1993) S.331-337, Fresenius Z. Anal. Chem. 325(1986) S. 387-392). Bei den pH-Optoden werden pH-Indikatoren, die in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration ihre Absorptions- oder
10 Fluoreszenzeigenschaften ändern, als Indikatorphase verwendet (Anal.Chem. 52(1980) S.864-869, DE-OS 3 343 636 und 3 343 637, US-Pat. Appl. 855 384). Trennt man den Indikator mit einer gaspermeablen Membran von dem Meßgut ab, können nur Gase, beispielsweise Kohlendioxid, durch die Membran zur Indikatorphase dringen und dort
15 eine pH-Werts-Änderung durch Hydrolyse verursachen. Solche Kohlendioxid-Optoden arbeiten analog zu den Severinghaus-Elektroden. Die Nachteile optischer pH- und damit pCO₂-Messungen liegen in dem sehr eingeschränkten analytischen Meßbereich und der Ionenstärkeabhängigkeit. Einer breiten Anwendung der Optoden stehen
20 daneben die bereits hinsichtlich der Severinghaus-Elektroden genannten Nachteile entgegen.

Es ist ferner bekannt, die CO₂-Konzentration in Flüssigkeiten mittels abgeschwächter Totalreflektion zu bestimmen (The Chemical Engineer
25 498 (1991) S. 18). In einer Durchflußmeßzelle für fluide Stoffe, beispielsweise Bier, ist senkrecht zur Strömungsrichtung ein Sapphir-ATR (Attenuated Total Reflectance)-Kristall angeordnet. Das Infrarotlicht, das an einer Seite dem Kristall zugeführt wird, durchläuft den Kristall und wird
mehrmals total reflektiert. Bei jeder Reflektion gelangt die Strahlung
30 mehrere µm in die Probenflüssigkeit und wird durch vorhandenes Kohlendioxid abgeschwächt. Die Restlichtmenge am anderen Ende des Kristalls wird gemessen. Nachteil dieser Methode ist, daß keine Partialdrücke gemessen werden können. Andererseits können bei sich

- 5 verändernden Fluiden durch die Änderung der Reflektionseigenschaften Verfälschungen der Ergebnisse auftreten.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2435493 ist ein Differenzdruckmeßgerät für die Bestimmung von Kohlensäure bekannt.

- 10 Dieses Gerät kann jedoch nur in strömenden Medien eingesetzt werden. Daher eignet es sich insbesondere nicht für die Verwendung in herkömmlichen Rühr- oder Festmittelreaktoren, wie sie insbesondere in der Fermentationsindustrie zum Einsatz kommen.

- 15 Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2926138 ist eine Einrichtung zur kontinuierlichen Messung des Gehaltes an gelöstem Kohlendioxid in Flüssigkeiten bekannt. Das Meßprinzip beruht auf der Bestimmung der Leitfähigkeitsdifferenz. Das Gerät ist mit einer Membran ausgestattet, die auf einer Seite von der gelösten Kohlendioxid enthaltenden Flüssigkeit,
20 und auf der anderen Seite von einer neutralen oder basischen Meßflüssigkeit angeströmt wird. Je ein Leitfähigkeits-Meßwertaufnehmer ist im Leitungsweg der Meßflüssigkeit vor und nach der permeablen Membran angeordnet. Nachteil der Messung ist, daß sie nicht für eine sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ändernden
25 Flüssigkeiten geeignet ist.

- Aus der europäischen Patentanmeldung 0462755 ist es ferner bekannt, Gase, beispielsweise CO₂ durch Infrarot-Absorptionsmessung zu bestimmen. Hierbei wird der Infrarotlichtstrahl durch das zu messende
30 Fluid geschickt. Der Lichtstrahl wird in zwei oder mehr Komponenten geteilt. Diese geteilten Lichtstrahlen werden sodann gemessen. Nachteil dieser Meßanordnung ist, daß sie nicht die Ermittlung von Partialdrücken

5 erlaubt und empfindlich gegenüber streuenden Partikeln der Probenflüssigkeit ist.

Eine Aufteilung in zwei Strahlengängen ist bereits aus der GB 2194333 bekannt. Bei diesem Verfahren wird nur ein Lichtstrahl durch das Meßgut
10 geleitet. Die restliche Strahlung wird als Referenzlicht genutzt, um ebenfalls die Genauigkeit zu erhöhen.

In einer weiteren Veröffentlichung ist ein sog. gechopptes Gasanalysegerät beschrieben, welches ebenfalls mit Lumineszenzdiode
15 arbeitet (Laser und Optoelektronik 17(1985)3, S. 308-310, Wiegand, G.: Einsatz von LED-Strahlungsquellen in Analysengeräten).

Diesen Geräten und Verfahren ist gemeinsam, daß sie nur Konzentrationen bestimmen. Das Meßgut wird direkt in den Strahlengang
20 gegeben und gemessen. Dies ist möglich für Gase und Flüssigkeiten ohne streuende Partikel mit medienkonstanter Zusammensetzung, in denen Störungen durch einen Blindwert erfaßt werden können. Mit den beschriebenen optischen Methoden lassen sich jedoch nicht Partialdrücke bestimmen. Ebenso wenig ist ein Einsatz für medienveränderliche
25 Zusammensetzung und trübende Partikel enthaltende Flüssigkeiten möglich.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten
30 Gasen mittels optischer Methoden zur Verfügung zu stellen, die nicht mehr die geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen aufweist und die insbesondere die Gaspartialdruckmessung bei längerer Langzeitstabilität der Vorrichtung

- 5 präzise und in Medien sich ändernder chemisch-physikalischer Zusammensetzung sowie in klaren, trüben und veränderlich trüben Medien zuläßt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Vorrichtung

10

a) aus einer Meßkammer, die mittels einer gaspermeablen Membrane, die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, von einem Probenraum, der die Flüssigkeit mit dem darin gelösten, zu bestimmenden Gas enthält, abgetrennt ist,

15

b) einer Lichtemissionsquelle zur Erzeugung eines durch die Meßkammer hindurchtretenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und

- 20 c) einer Meßanordnung zur Bestimmung des die Meßkammer verlassenden Lichtstrahls besteht.

Erfindungsgemäß sind Meßkammer, Lichtemissionsquelle und Meßanordnung in einer stabförmigen Sonde angeordnet. Sofern diese im Bereich der Biotechnologie, z.B. bei Fermentationen, Getränkeherstellungen oder Abwasserreinigungen zum Einsatz kommt, ist sie als sterilisierbare Vorrichtung ausgelegt. Da im Bereich der Fermentationstechnik vorwiegend mittels Dampf sterilisiert wird, sind die Sondenmaterialien auf diese Verhältnisse abzustimmen. Daher kommen die in diesem Bereich bewährten Membranmaterialien auch in erster Linie zum Einsatz. Hierzu zählt vor allem Polytetrafluorethylen (Silicon und andere fluoride Polymere). Bewährt haben sich erfindungsgemäß als gasselektive Membrane Löslichkeitsmembrane. Diese können bei Einsatz

- 5 in den Probenraum (10) ein Gleichgewicht zwischen der Probenflüssigkeit und dem inneren Gemisch einstellen.

Die Meßkammer ist erfindungsgemäß vorzugsweise mit einem chemisch und biologisch inerten Fluid gefüllt. Dieses wird so ausgewählt, daß es
10 das zu bestimmende Gas, das durch die Membran in die Meßkammer diffundiert, absorbiert. Für diesen Zweck sind in gleicher Weise geeignete Flüssigkeiten oder Gase einsetzbar. Die Art der genannten Fluide richtet sich nach den zu messenden Gasen.

- 15 Als Lichtemissionsquelle werden erfindungsgemäß vorzugsweise Lumineszenzdioden eingesetzt. Der Einsatz dieser Vorrichtungen hat folgende Vorteile:

Die Emission ist relativ schmalbandig, d.h. der Einsatz von
20 Interferenzfiltern ist nicht unbedingt erforderlich, um das entsprechende Gas selektiv zu bestimmen. Durch den relativ niedrigen Stromverbrauch ist es prinzipiell möglich, den Meßaufbau tragbar mit Akkubetrieb zu gestalten. Ein entscheidender Vorteil gegenüber den herkömmlichen Infrarotquellen ist die hohe Leistungskonstanz. Daher ist es u.U. möglich,
25 ohne Vergleichsstrecke auszukommen oder Kompensationsschaltungen ohne bewegte Teile aufzubauen. Solch ein System ist mechanisch wenig anfällig. Gleichzeitig garantiert die hohe Leistungskonstanz einen langen Betrieb ohne Nachkalibrierung. Die Lumineszenzdioden sind so klein dimensioniert, daß eine Einkopplung des Lichts in Lichtwellenleiter
30 problemlos möglich ist. So können die sensitiven Teile extern positioniert werden und sind nicht den thermisch-mechanischen Belastungen einer Dampfsterilisation unterworfen.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch mit verschiedenen Wellenlängen, vorzugsweise zwei verschiedenen Wellenlängen, gearbeitet, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Verfahren zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und Kompensation von Schwankungen in den elektronischen Bauteilen sind allgemein bekannt und veröffentlicht
10 (Meas.Sci.Technol. 3(1992)2 191-195, Sean F. Johnston: Gas Monitors Employing Infrared LEDs).

Ferner kommen erfindungsgemäß die zu den Lumineszenzdioden kompatiblen Detektoren zum Einsatz. Als solche eignen sich
15 insbesondere Fotodioden, Fotowiderstände und Bleiselenidfotodetektoren (PbSe-Detektoren). Letztere arbeiten vorwiegend im infraroten Bereich und sind vor allem zur Bestimmung von Kohlendioxid geeignet.

Zur Leitung der Lichtwellen von der Lichtemissionsquelle zur Meßkammer
20 werden Lichtwellenleiter eingesetzt. Gleiches gilt für die Leitung des Lichtes von der Meßkammer zur Meßanordnung für die Bestimmung der nicht absorbierten Lichtanteile. Die Meßanordnung ist erfindungsgemäß vorzugsweise mit einer speziellen Schaltung zur Auswertung, Speicherung und Anzeige der Signale verbunden. Aufgrunddessen eignet
25 sich die erfindungsgemäße Vorrichtung insbesondere für die Automatisierung von Anlagen. Mittels einer integrierten Auswertungseinheit können automatisch sämtliche Daten erfaßt und einem Regelungsprozeß zugeführt werden.

30 Erfindungsgemäß vorteilhaft ist auch die Möglichkeit einer druckfesten Ausgestaltung der Vorrichtung. Es ist lediglich notwendig, die Gehäusekonstruktion der Sonde entsprechend anzupassen. Auf diese Art kann die erfindungsgemäße Vorrichtung bei Drücken von 200 bar

- 5 eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Sonde bei Drücken bis zu 20 bar verwendet. Bei dem Einsatz für Fermentationsprozesse ist lediglich darauf zu achten, daß die Sonde den unter Sterilisationsbedingungen auftretenden erhöhten Drücken standzuhalten hat.
- 10 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen. Bei diesem Verfahren wird die erfindungsgemäße Vorrichtung in die in dem Probenraum vorhandene Flüssigkeit derart eingetaucht, daß die Membran vollständig mit Probenflüssigkeit benetzt ist. Infolgedessen kann nunmehr
- 15 das zu bestimmende Gas selektiv durch die Membran in die Messkammer diffundieren. Durch die Lichtemissionsquelle wird über Lichtwellenleiter ein Lichtstrahl durch die Meßkammer geleitet. Das dort dorthin diffundierende Gas absorbiert einen Teil der Strahlung. Der nicht absorbierte Teil des Lichtstrahls wird über einen Lichtwellenleiter der
- 20 Meßanordnung für die Bestimmung des Gaspartialdruckes zugeleitet. Durch entsprechende Auswertungs-, Speicherungs- und Anzeigeeinrichtungen läßt sich anhand der Messung des nicht absorbierten Lichtstrahls der Gaspartialdruck bestimmen und auswerten.
- 25 Erfindungsgemäß wird vorzugsweise eine durch Lumineszenzdiode erzeugte elektromagnetische Strahlung eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird der infrarote Bereich.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren

30 eignen sich insbesondere zum Einsatz der Messung des Kohlendioxidpartialdrucks. Kohlendioxid stellt einen beträchtlichen Produktionsfaktor in der Lebensmittelindustrie, insbesondere in der Getränkeindustrie dar. In den Getränken selbst ist Kohlendioxid für die

- 5 Haltbarkeit und den erfrischenden Geschmack verantwortlich. Die meisten Bestimmungen erfolgen heute über gleichzeitige Druck- und Temperaturkontrolle.

Für eine optimale Prozeßführung biotechnischer Prozesse ist ebenfalls
10 auch eine Kohlendioxidpartialdruckmessung erforderlich. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß die Versorgung der Mikroorganismen mit Gasen und deren inhibitorischen Eigenschaften eine Funktion der entsprechenden Partialdrücke und nicht der Konzentrationen sind. Trotz dieser Kenntnis wird der Kohlendioxidpartialdruck bis heute
15 nicht hinreichend berücksichtigt. Eine befriedigende Lösung zu seiner Bestimmung ist noch nicht gefunden. Die Hauptprobleme bei der Wahl einer geeigneten Bestimmungsmethode sind fehlende apparative Möglichkeiten und die hohe chemische Stabilität des Kohlendioxids. Kohlendioxid stellt die höchste Oxidationsstufe von Kohlenstoff dar und ist
20 bei Raumtemperatur daher sehr reaktionsträge. In gelöster Form bildet es im Gegensatz zu anderen heterogenen Gasen keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Bei einer Dissoziationskonstante für Kohlensäure von $2 \times 10^{-4} \text{M}$ liegt nur ein sehr geringer Teil in Form gelöster Ionen vor. Eine Meßsonde, die auf der Bestimmung der ionischen Form
25 beruht, ist deshalb schon mit einem Fehler behaftet. Für eine genaue Methode ist es daher erforderlich, direkt das gelöste Kohlendioxid zu bestimmen. Für eine Messung bei Raumtemperaturen steht die Absorptionsmessung von Kohlendioxid zur Verfügung. Die Absorptionsmessung im infraroten Bereich ist mit den vorhandenen Abgasanalysenapparaten
30 Stand der Technik. Die Bestimmung aus der Abluft liefert jedoch Konzentrationen und keine Partialdrücke. Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes lassen sich Konzentrationen in Partialdrücke umrechnen und umgekehrt. Die Umrechnung von Konzentrationen in Partialdrücken ge-

5 staltet sich für Kohlendioxid im Gegensatz zu Sauerstoff schwieriger, da die Henry-Konstante durch den pH-Wert und Medienbestandteile beeinflusst wird. Fluktuationen des pH-Wertes führen zu zeitlichen Veränderungen der Kohlendioxidkonzentration in der Abluft. Besonders bei basischen Fermentationen und in großen Reaktoren führt die
10 Kohlendioxidspeicherung der Medien zu zeitlichem Überspringen des Meßsignals bei Annäherung an ein neues Gleichgewicht. Solche Signale können als Änderung des Metabolismus fehlinterpretiert werden.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden
15 insbesondere die aufgezeigten Probleme der Kohlendioxidpartialdruckmessung gelöst. In diesem Falle wird die Meßkammer mit einem Trägerfluid für Kohlendioxid gefüllt. Dieses Fluid muß eine Löslichkeit für Kohlendioxid aufweisen. Weitere Bedingung ist, daß sie chemisch und biologisch inert ist. Für eine Dampfsterilisation ist
20 weiterhin von Vorteil, wenn das Fluid einen höheren Siedepunkt als das Meßgut besitzt, um Druckschwankungen weitgehend zu vermeiden. Erfindungsgemäß ist die Vorrichtung jedoch nicht auf eine bestimmte Trägerflüssigkeit festgelegt. Deren Zusammensetzung und chemische Natur richten sich vielmehr nach der Art des zu messenden Gases und
25 den Einsatzbedingungen der Sonde.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Figur näher beschrieben. Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht danach aus der Sonde (1). Der Sondenkörper ist im erfindungsgemäßen Beispiel aus
30 rostfreiem Stahl hergestellt. Es ist jedoch möglich, eine Herstellung aus jedem anderen beliebigen Material vorzunehmen. In der Regel handelt es sich hierbei jedoch um korrosionsfreie Stoffe.

- 5 Die Sonde (1) weist ein Anschlußstück (2) auf, welches es erlaubt, die Sonde (1) in die Rohrleitung oder die Wand (5) eines Gefäßes druckfest einzusetzen. Das Anschlußstück (2) und die O-Ring-Anordnung (3) erlauben es, die Sonde (1) abdichtend in einem Zugangsrohr (4) an der Wand (5) zu befestigen. Das Zugangsrohr (4) weist das entsprechende
10 Anschlußstück zum Anschlußstück (2) auf.

Durch diesen Aufbau wird die Möglichkeit gegeben, den Sondenkopf einer Dampfsterilisation zu unterziehen und im Sterilbetrieb zu nutzen.

- 15 Innerhalb der Sonde (1) sind eine Lichtquelle (6) und eine Meßanordnung (7) vorhanden. Im erfindungsgemäßen Beispiel handelt es sich bei der Lichtquelle (6) um eine Lumineszenzdiode und bei der Meßanordnung (7) um einen Fotoempfänger. Beide Geräteteile sind mit den elektrischen Leitungen (8) und (9) versehen. Die Lumineszenzdiode (6) wird über die
20 Leitung (8) mit Strom versorgt. Der Fotoempfänger (7) überträgt einen Signalimpuls über die Leitung (9) zu einem Mittel zum Verstärken und Aufzeichnen des Signals.

- Die Lumineszenzdiode (6) und der Fotoempfänger (7) sind außerhalb des
25 Flüssigkeitsraums (10) angeordnet. Sie sind über die extrinsischen Lichtwellenleiter (12) und (13), welche zum Übertragen des Lichts (12) von der Lumineszenzdiode (6) und des nicht absorbierten Lichts zum Fotoempfänger (7) dienen, eingesetzt. Die Lichtwellenleiter können aus beliebigen für die Übertragung von Licht geeigneten Materialien hergestellt sein. Im erfindungsgemäßen Beispiel wird im infraroten Bereich
30 gearbeitet. Es kommen daher vorzugsweise Lichtleiter aus transparentem Material, z.B. aus Silberhalogeniden und Chalcogeniden in Betracht.

- 5 Diese Lichtwellenleiter sind thermisch belastbar und eignen sich somit für den Einsatz in dampfsterilisierbarer Umgebung.

An der Spitze des Kopfes der Sonde (1) befindet sich der Meßraum (14). Dieser ist im erfindungsgemäßen Beispiel mit einem chemisch und
10 biologisch inerten Fluid gefüllt, das ein hohes physikalisches Absorptionsvermögen für Kohlendioxid aufweist. In Fermentationsverfahren werden Fluide ausgewählt, deren Siedepunkt derart gewählt ist, daß es während der Sterilisation nicht zu Druckschwankungen kommt.

15

Der Meßraum (14) ist von dem Probenraum (10) über die gaspermeable Membran (11) getrennt. Die Membran (11) ist im erfindungsgemäßen Beispiel eine thermisch stabile Membran, die aus dampfsterilisierbarem Material gefertigt ist. Erfindungsgemäß wird hierfür Polytetrafluorethylen
20 und/oder Silicon bevorzugt.

Das gelöste Gas diffundiert durch die Membran (11) in den Probenraum (10) bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes. Da die Diffusion von Gasen durch eine Membran partialdruckkontrolliert ist, bestimmt die
25 Sonde (1) den Partialdruck. Damit mißt die Sonde einen biologisch bedeutsamen Parameter; denn die Versorgung der Microorganismen ist, wie alle Transportvorgänge aus den Zellen bzw. in die Zellen, partialdruck- und nicht konzentrationskontrolliert.

- 30 Die Lumineszenzdiode (6) emittiert schmalbandiges Licht, das selektiv durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird. Die Wellenlänge kann in bezug auf das zu untersuchende Gas sowohl im UV/VIS als auch im Infrarotbereich liegen. Für Kohlendioxid sind dies vorzugsweise 4,3 µm.

- 5 Der emittierte Wellenlängenbereich kann beschränkt sein durch einen Wärmenstrahler mit Interferenzfilter oder vorzugsweise durch eine schmalbandige Lumineszenzdiode. Der besondere Vorteil beim Einsatz der Luminessenzdiode ist, daß die Strahlung moduliert werden kann, was die Detektion erhöht und Effekte wie Gleichstromdrift minimiert.

10

- Die emittierte Strahlung wird über den Lichtwellenleiter (12) dem Meßraum zugeführt. Das vorhandene Gas schwächt spezifisch die emittierte Strahlung ab. Das abgeschwächte Licht wird zum Teil vom Lichtwellenleiter (13) aufgenommen und dem Fotoempfänger (7)
- 15 zugeführt. Dieser mißt das abgeschwächte Licht und produziert ein elektrisches Signal proportional zum abgeschwächten Licht. Wenn moduliertes Licht eingesetzt wird, läßt sich das elektrische Signal ebenfalls modulieren.

- 20 Die Länge der Meßkammer (14) entspricht der optischen Weglänge. Eine optimale optische Weglänge wird im Meßraum (14) so gewählt, daß die Sonde (1) den gesamten Meßbereich erfaßt. Der Meßbereich ist umgekehrt proportional zur Weglänge. Je kleiner somit die Weglänge der Meßkammer (14) der Sonde (1) ist, desto größer ist der detektierbare
- 25 Bereich und desto kleiner ist die Auflösung.

- Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß vor allem im Fall der Kohlendioxidpartialdruckmessung durch Trennung des Meßraumes vom Probenraum nicht durch die Anwesenheit von
- 30 trübenden und sich in ihrer Konzentration ändernden Partikeln Einflüsse entstehen. Des weiteren wird durch die Implementierung der Membran die Messung des Partialdrucks garantiert. Es ist zwar prinzipiell möglich, mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes Konzentration in Partialdrücke umzu-

5 rechnen. Doch erfordert es die gleichzeitige Kenntnis von Temperatur und Druck sowie der Medieneigenschaften. Letzteres ist insbesondere bei der Anwendung von Fermentationsmedien schwierig. Weiterhin werden die Langzeitstabilität, Genauigkeit und der Meßbereich gegenüber pH-sensitiven Partialdrucksonden erhöht.

10

Die erfindungsgemäße Sonde ist sowohl in der Getränkeindustrie als auch in der Biotechnologie besonders gut einsetzbar. Für den Einsatz in der Lebensmitteltechnologie lassen sich Sonden für Meßbereiche von bis zu 10 bar erstellen.

15

Beim Einsatz für die Kohlendioxidpartialdruckmessung im Bereich der Fermentationstechnik ist von Vorteil, daß eine Vorkalibrierung möglich ist. Denn aufgrund des inhibierenden Einflusses von Kohlendioxid auf die meisten Organismen kann eine Nachkalibrierung nicht mehr vorgenommen werden. Vorteilhaft in diesem Anwendungsbereich ist darüber hinaus, daß die Sonde während der Sterilisation thermischen Belastungen standhält und Temperaturen von 150°C ohne weiteres zu widerstehen vermag. Schließlich ist von Vorteil, daß im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren mit Absorptionsmessung eine Störung durch Stoffe, 20 die ebenfalls im infraroten Bereich absorbieren, ausgeschlossen ist. 25

5

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Messung des Partialdrucks von in Flüssigkeiten gelösten Gasen,
10 **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
 - a) aus einer Meßkammer (14), die mittels einer gaspermeablen Membrane (11), die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, von einem Probenraum (10), der die Flüssigkeit mit dem darin gelösten, zu bestimmenden Gas enthält, abgetrennt ist,
15 b) einer Lichtemissionsquelle (6) zur Erzeugung eines durch die Meßkammer (14) hindurchtretenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und
c) einer Meßanordnung (7) zur Bestimmung des die Meßkammer
20 (14) verlassenden Lichtstrahls besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
25 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßkammer (14), die Lichtemissionsquelle (6), und die Meßanordnung (7) in einer stabförmigen Sonde (1) angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2,
30 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sonde (1) sterilisierbar ist.

- 5 4. Vorrichtung nach Anspruch 3,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Sonde (1) mittels
 Dampf sterilisierbar ist.
- 10 5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Membran aus
 Polytetrafluorathylen besteht.
- 15 6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Membran eine
 gasselektive Löslichkeitsmembran ist, über die sich ein
 Gleichgewicht zwischen Probenraum (10) und Meßkammer (14)
 einstellt.
- 20
7. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (14) mit einem
 chemisch und biologisch inerten Fluid zur Absorption des zu
25 bestimmenden Gases gefüllt ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Fluid eine
30 Flüssigkeit oder ein Gas ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 7,

5 **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß in ihr ein Lichtwellenleiter (12) zur Leitung des Lichtstrahls von der Lichtemissionsquelle (6) zur Meßkammer (14) und ein Lichtwellenleiter (13) zur Leitung des Lichts von der Meßkammer (14) zur Meßanordnung (7) angeordnet ist.

10

10. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 9,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lichtemissionsquelle (6) eine Lumineszenzdiode ist.

15

11. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 10,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Meßanordnung (7) eine Fotodiode, ein Fotowiderstand oder ein Bleiselenidfotodetektor
20 ist.

20

12. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 11,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Meßanordnung (7)
25 mit einer Schaltungsanordnung zur Auswertung, Speicherung und Anzeige der Signale verbunden ist.

25

13. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 12,
30 **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß sie druckfest ausgestaltet ist.

30

- 5 14. Vorrichtung nach Anspruch 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß für den Betrieb unter
Drücken bis zu 200 bar, vorzugsweise bis zu 20 bar ausgelegt ist.
- 10 15. Verfahren zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten
gelösten Gasen mit einer Vorrichtung gem. einem der Ansprüche 1
bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
- 15 a) deren Membran (11) in die in dem Probenraum (10)
vorhandene Flüssigkeit eingetaucht wird,
b) das in der Flüssigkeit vorhandene, zu bestimmende Gas in die
Meßkammer (14) durch die Membran (11) diffundiert,
c) ein Lichtstrahl mit einer Wellenlänge, die von dem zu
bestimmenden Gas absorbiert wird, durch die Meßkammer (14)
20 geleitet wird, und
d) das nicht absorbierte Licht der Meßanordnung (7) zugeleitet
wird.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Messung mittels
Infrarotstrahlung durchgeführt wird.
- 30 17. Verwendung der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
zur Bestimmung des Partialdruckes von Sauerstoff oder
Kohlendioxid.

5

18. Verwendung der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Messung, Steuerung und Regelung von Fermentationsprozessen, Getränkeherstellungsverfahren und Abwasserreinigungsanlagen.

10

1/1

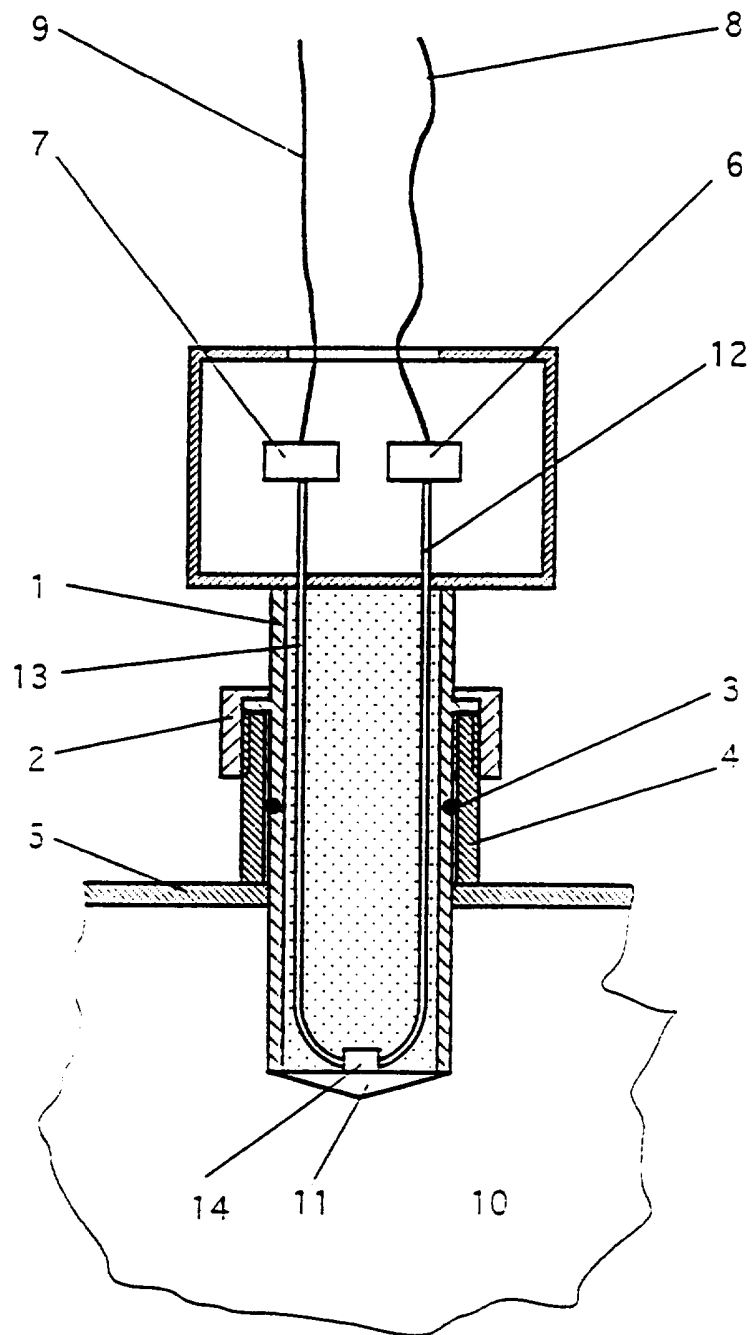


Fig. 1