

Entwicklung eines portablen Photometers zur Prozesskontrolle in der Weinproduktion

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau zur Erlangung
des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Frau

M. Sc. Sarah Di Nonno

aus Saarbrücken

Dekan: Prof. Dr. Roland Ulber

Prüfungsvorsitzer: Prof. Dr.-Ing. Erik von Harbou

Berichterstatter: Prof. Dr. Roland Ulber

Prof. Dr. Dominik Durner

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der mündlichen Prüfung: 24.05.2024

Kaiserslautern, 2024

D 386

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der RPTU in Kaiserslautern entstanden. Sie hat mich aufgrund der Vielseitigkeit der Themenkomplexe vor immer neue Herausforderungen gestellt, mir jedoch auch die Möglichkeit gegeben, mich in vielen Bereichen neu auszuprobieren.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Roland Ulber. Er hat mich seit meiner Zeit im Bachelorstudium wissenschaftlich begleitet und mir anschließend die Möglichkeit gegeben, meine Promotionsarbeiten am Lehrgebiet für Bioverfahrenstechnik durchzuführen und mich mit dem spannenden Thema der Weinanalytik zu beschäftigen. Ich möchte mich bei Ihnen für die stets gute Betreuung bedanken. Sie haben mit jederzeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden und mir trotzdem ein großes Maß an Eigenständigkeit zugetraut und ermöglicht. Das hat mir die Möglichkeit gegeben, mich als Wissenschaftlerin weiterzuentwickeln.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Werner Thiel und Prof. Dr. Dominik Durner für das Anfertigen der Zweit- bzw. Drittgutachten und Prof. Dr.-Ing. Erik von Harbou für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein weiterer Dank gilt meinen Projektpartnern vom Weincampus in Neustadt a.d.W., Prof. Dr. Dominik Durner, Marcel Hensel und Prof. Dr. Maren Scharfenberger-Schmeer, die mich über die gesamte Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin begleitet haben. Ich möchte euch für die stets angenehme Zusammenarbeit und den fruchtbaren fachlichen Austausch danken. Eure Unterstützung zusammen mit vielen schönen Nachmittagen während der Projekttreffen haben diese Zeit bereichert.

Ich danke allen Arbeitskolleginnen und -kollegen. Die Zusammenarbeit mit euch war mit einer Menge Spaß verbunden, aber auch der fachliche Austausch war immer hilfreich. Ich möchte an dieser Stelle Niklas Erdmann hervorheben, der mich bereits seit dem Studium begleitet hat und während der darauf folgenden Zeit als Bürokollege jederzeit wertvolle Ideen und Anregungen geliefert hat und mein erster Ansprechpartner war, wenn ich nicht weiter wusste. Auch möchte ich Elisa Könnel für die Unterstützung insbesondere gegen Ende meiner Promotionsarbeiten und zahlreiche Gespräche über die verschiedensten analytischen Problemstellungen danken, die immer in neuen Ideen und Ansätzen geendet haben. Auch Judith

Stiefelmaier möchte ich nochmal gesondert für die investierte Zeit für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Auch den Studierenden, die ihre studentischen Arbeiten bei mir durchgeführt haben und mich immer wieder vor neue Herausforderungen gestellt haben, gilt mein Dank. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Besonders hervorheben möchte ich hier Yannick Mayer und Maximilian Schott, die durch ein besonders hohes Maß an Eigenständigkeit und eigenen Ideen wertvolle Inhalte für diese Arbeit geliefert haben. Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihren Rückhalt, ihr Verständnis und manchmal auch die nötige Ablenkung. Mein Dank gilt vor Allem meinen Großeltern, die mich seit meiner Kindheit in meinem Lebens- und Bildungsweg unterstützt haben und ohne die ich heute nicht da wäre, wo ich bin. Außerdem möchte ich meinem Freund Stefan Paulus danken, der während meiner Promotionsarbeiten, vor Allem aber während dem Schreiben der Dissertation, starke Nerven bewiesen hat und ohne dessen Rückhalt und Verständnis diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Es wäre an dieser Stelle doch zu viel, allen Freunden einzeln zu danken, die mich während der Zeit der Promotion unterstützt haben. Ich hoffe ihr wisst, dass ich euch allen sehr dankbar bin und froh bin, euch meine Freunde nennen zu dürfen!

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung all dieser wunderbaren Menschen nicht möglich gewesen. Dafür bin ich euch allen sehr dankbar.

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund des Klimawandels und der steigenden Bevölkerungsdichte werden Themen wie Nachhaltigkeit und Ernährungssicherheit immer zentraler. Das führt zur erhöhten Bedeutung einer verlässlichen Prozesskontrolle, um Ausschuss aufgrund nicht eingehaltener Spezifikationen oder Vorgaben des Gesetzgebers zu vermeiden. Gerade für kleine und mittelständische Unternehmen ist das von größter Bedeutung, da der dadurch zusätzlich entstehende finanzielle Schaden aufgrund einer sowieso schwierigen wettbewerblichen Situation nicht toleriert werden kann. In dieser Arbeit wurde ein kostengünstiges Mikrocontroller-basiertes portables Photometer entwickelt, das zur Prozesskontrolle in der lebensmittelverarbeitenden Industrie, hier am Beispiel der Weinindustrie, geeignet ist. Messprotokolle für drei Parameter, die Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum, das Oxidationspotenzial in Form der Eisenkonzentration und die Kristallstabilität in Form der Calcium- und Kaliumkonzentration wurden erfolgreich in das portable Analysesystem integriert. Die Entwicklungen und Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Einsatzfähigkeit des portablen Photometers für aufwändige Messroutinen und in komplexen Matrices. Das Messgerät bietet damit eine vielversprechende Perspektive für die Implementierung kostengünstiger und dennoch präziser Prozesskontrolle in der Weinindustrie und darüber hinaus.

Abstract

In the context of climate change and increasing population density, issues such as sustainability and food security are becoming increasingly important. This leads to an increased demand for reliable process control in order to avoid rejects due to non-compliance with given specifications or legal requirements. This is particularly important for small and medium-sized companies, as the additional financial damage caused by this cannot be tolerated due to an already difficult competitive situation. In this thesis, a low-cost microcontroller-based portable photometer was developed that is suitable for process control in the food industry, using the wine industry as an example. Measurement protocols for three parameters, wine color in the CIE L*a*b* color space, oxidation potential in the form of iron concentration and crystal stability in the form of calcium and potassium concentration, were successfully integrated in the portable analysis system. The developments and results of this work underline the usability of the portable photometer for complex measurement routines and in complex matrices. The measuring device thus offers a promising perspective for the implementation of cost-effective yet precise process control in the wine industry and beyond.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung II-1:	Aufbau eines Einstrahl-UV/VIS-Spektrometers.	- 7 -
Abbildung II-2:	Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.	- 9 -
Abbildung II-3:	Messkonzepte für die Entwicklung eines photometrischen Analysesystems.	- 10 -
Abbildung II-4:	Reihenschaltung zweier Widerstände R_1 und R_2 und die daran abfallenden Spannungen U_1 und U_2 .	- 14 -
Abbildung II-5:	Aufbau und Schaltung eines Plattenkondensators, sowie Strom- und Spannungsverlauf beim Ladevorgang.	- 15 -
Abbildung II-6:	Funktionsweise einer Gleichrichterdiode mit p- und n-dotierter Schicht, erzeugt durch Einbringen von Bor- und Phosphor-Atomen.	- 17 -
Abbildung II-7:	CAD-Modell der Messkammer des portablen Photometers	- 24 -
Abbildung II-8:	Phototransistor- und LED-Platinen zur Verwendung im portablen Photometer	- 26 -
Abbildung II-9:	A: Einsatz der Sensor- und LED-Platinen des portablen Photometers über Card-Edge-Konnektoren [88]. B: Schaltplan der Platinenerkennung des portablen Photometers für LED- und Phototransistor-Boards.	- 27 -
Abbildung II-10:	Lichtmessung durch Verschalten von Photodioden oder Phototransistoren im Spannungsteiler.	- 30 -
Abbildung II-11:	Spannung im Spannungsteiler bei Beleuchtung eines Phototransistors mit einer LED der Wellenlänge 625 nm bei unterschiedlich hohem Versorgungsstrom und Lastwiderstand.	- 31 -
Abbildung II-12:	Photostrom des Phototransistors SFH300 bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität. Erstellt nach [68].	- 33 -
Abbildung II-13:	Lichtmessung durch Verschalten von Photodioden oder Phototransistoren mit einem Kondensator in der Kondensator-Entladeschaltung.	- 34 -
Abbildung II-14:	Spannung am analogen Pin eines Arduino Nano BLE-Mikrocontrollers, sowie an einer Konstantspannungsquelle über die Zeit.	- 35 -
Abbildung II-15:	Entladedauer der Kondensator-Entladeschaltung in Abhängigkeit von der verwendeten Spannungsquelle mit und ohne Konstantstromquelle für die Stromversorgung der LED.	- 37 -
Abbildung II-16:	Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von 0,022 μF über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von 1 $\text{M}\Omega$ ohne Integration eines Phototransistors.	- 39 -
Abbildung II-17:	Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von 0,022 μF über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von 1 $\text{M}\Omega$ nach Integration eines Phototransistors	- 40 -
Abbildung II-18:	Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von 0,022 μF über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von 11 $\text{M}\Omega$.	- 42 -
Abbildung II-19:	Schaltbild der Mess-, Temperatur- und LED-Einheit des portablen Photometers.	- 45 -
Abbildung II-20:	Helligkeitsmessung mit Hilfe einer Photodiode im Vergleich zum Phototransistor in der Kondensator-Entladeschaltung.	- 46 -
Abbildung II-21:	Ermittlung des Polyphenolgehalts von Wein mit Hilfe des Folin-C-Assays zum Test der Berechnung der Absorptionswerte für das portable Analysesystem.	- 48 -
Abbildung II-22:	Einfluss der Temperatur auf den Photostrom des Phototransistors SFH300.	- 51 -
Abbildung II-23:	Flussdiagramm zur Programmierung des portablen Photometers. BLE= Bluetooth Low Energy.	- 55 -
Abbildung II-24:	BLE-Datenstruktur des portablen Photometers.	- 56 -
Abbildung II-25:	App zur Steuerung des portablen Photometers.	- 58 -
Abbildung II-26:	Fehlermeldungen, die in der App zur Steuerung des portablen Photometers integriert wurden.	- 58 -
Abbildung III-1:	Strukturformel der in Wein vorkommenden Anthocyane	- 65 -
Abbildung III-2:	CIE-Normspektralwertfunktionen und CIE-Normlichtarten.	- 67 -

Abbildung III-3:	Schematische Darstellung des Eisen(II)-Ferrozin-Komplexes.	- 76 -
Abbildung III-4:	Strukturformel von o-Kresolphthalein Komplexon (A) und Methylthymolblau (B).	- 78 -
Abbildung III-5:	Transmissionsspektren von je zwei Rotwein- (rot) und Weißweinspektren (schwarz) im Bereich von 380 bis 780 nm.	- 81 -
Abbildung III-6:	Interpolation von Rotweinspektren mittels drei verschiedener Interpolationsmethoden auf Basis von acht Transmissionsmessungen	- 84 -
Abbildung III-7:	Fehlerquadrate zwischen Rotweinspektren nach der Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren über die Wellenlänge.	- 85 -
Abbildung III-8:	Interpolation von Weißweinspektren mittels drei verschiedener Interpolationsmethoden auf Basis von fünf Transmissionsmessungen	- 91 -
Abbildung III-9:	Fehlerquadrate zwischen Weißweinspektren nach der Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren über die Wellenlänge.	- 92 -
Abbildung III-10:	Steigung von mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) vermessenen Weißweinspektren über die resultierenden summierten Fehlerquadrate.	- 95 -
Abbildung III-11:	Euklidischer Farbabstand zwischen den CIE L*a*b*-Koordinaten auf Basis der mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Transmissionsspektren zu denen, die auf Basis von acht Transmissionswerten mit dem Laborspektrometer ermittelt wurden.	- 97 -
Abbildung III-12:	Einfluss der Schichtdicke auf die Interpolation von Rotweinspektren am Beispiel der Interpolation mittels kubischer Splines.	- 101 -
Abbildung III-13:	Erreichter euklidischer Farbabstand zwischen den CIE L*a*b*-Koordinaten auf Basis der mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Transmissionsspektren zu denen, die auf Basis einzelner Transmissionswerte mit dem portablen Photometer ermittelt wurden.	- 104 -
Abbildung III-14:	Photometrische Messung von Eisen in Rot- und Weißwein mit und ohne Kupfer-Zugabe.	- 110 -
Abbildung III-15:	Untersuchung des Einflusses von Kupfer-Ionen auf die Eisen-Messung mit Ferrozin mit und ohne Neocuproin als Maskierungsmittel.	- 111 -
Abbildung III-16:	Messung von Eisen in Rotwein nach Vereinfachung der Messmethode mit dem portablen Analysesystem.	- 115 -
Abbildung III-17:	Photometrische Messung von Calcium mit o-Kresolphthalein Komplexon und Methylthymolblau in Calcium-Standards.	- 116 -
Abbildung III-18:	Photometrische Messung von Calcium in mit Calcium aufdotiertem Rotwein.	- 119 -
Abbildung III-19:	Photometrische Messung von Calcium in Calcium-Standards der Konzentration 7,5 mg L ⁻¹ mit 0 bis 15 mg L ⁻¹ Magnesium mit o-Kresolphthalein Komplexon unter der Zugabe verschiedener Maskierungsmittel.	- 121 -
Abbildung III-20:	Photometrische Messung von Kalium in Kalium-Standards der Konzentration 0-130 mg L ⁻¹ mit Tetraphenylborat bei unterschiedlichen pH-Werten und unter Zugabe von Natriumcarbonat.	- 122 -
Abbildung C-1:	Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 1 von 4.	- 173 -
Abbildung C-2:	Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 2 von 4.	- 174 -
Abbildung C-3:	Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 3 von 4.	- 175 -
Abbildung C-4:	Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 4 von 4.	- 176 -
Abbildung C-5:	Konstruktionszeichnung des Deckels des portablen Photometers.	- 177 -

Abbildung C-6:	Konstruktionszeichnung der Bodenplatte des portablen Photometers.	- 178 -
Abbildung C-7:	Verstärkung des Photostroms einer Photodiode mit einem Operationsverstärker (OPA380) mit verschiedenen Verstärkungswiderständen.	- 179 -
Abbildung C-8:	Vermessung eines 60 mg L ⁻¹ Gallussäure-Standards mit dem portablen Photometer nach Neukalibration und bei unterschiedlichen LED-Einstellungen, Spannungsgrenzen für die Kondensator-Entladung und Spannungsversorgungen.	- 179 -
Abbildung C-9:	Flussdiagramm der Temperatur-Messung des portablen Photometers.	- 180 -
Abbildung C-10:	Flussdiagramm der LED-Kalibrierung des portablen Photometers.	- 181 -
Abbildung C-11:	Flussdiagramm der Steuerung des portablen Photometers. Ablauf der photometrischen Messung.	- 182 -
Abbildung C-12:	Korrelationsmatrix für die summierten Fehlerquadrate (SFQ) und die euklidischen Farbabstände (ΔE) im CIE L*a*b*-Farbraum nach Interpolation durch kubische Splines mit an den Rändern festgelegter und angenäherter Steigung, nach Lagrange mit sieben und acht Stützstellen und nach Sprague	- 185 -
Abbildung C-13:	Wellenlängenabhängige Fehlerquadrate zwischen Rot- und Weißweinspektren nach Vermessen der Ermittlung der Transmissionswerte mit dem portablen Photometer und Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu den mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren.	- 186 -
Abbildung C-14:	Nachweis von Eisen(II) in Eisen(II)-chlorid-Standards in wässriger Lösung mit Ferrozin nach unterschiedlichen Messprotokollen.	- 187 -
Abbildung C-15:	Ergebnisse der photometrischen Messung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in mit Eisen(III) aufdotiertem Rot- und Weißwein.	- 187 -
Abbildung C-16:	Photometrisch ermittelte Calciumkonzentrationen bei der Vermessung von Calcium-Standards mit o-Kresolphthalein Komplexon mit dem portablen Photometer im Vergleich zu einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA).	- 190 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle II-1:	Übersicht ausgewählter portabler Photometer für die Anwendung in verschiedenen Bereichen.	- 12 -
Tabelle II-2:	Anforderungsliste für das photometrische Analysesystem.	- 20 -
Tabelle II-3:	Widerstände in der Messkammer und auf den LED- und Phototransistor-Boards für die Platinenerkennung mit resultierender Spannung im Spannungsteiler.	- 27 -
Tabelle III-1:	Wahl der Stützstellen für die Interpolation von Transmissionsspektren von Weiß- und Rotweinen auf Basis markanter Wellenlängenbereiche in Transmissionsspektren von Rotweinen.	- 82 -
Tabelle III-2:	Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Rotweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen bei acht Wellenlängen	- 87 -
Tabelle III-3:	Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Rotweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden für verschiedene Rebsorten.	- 88 -
Tabelle III-4:	Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Weißweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen bei acht Wellenlängen	- 92 -
Tabelle III-5:	Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Weißweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden für verschiedene Rebsorten.	- 94 -
Tabelle III-6:	Euklidische Farbabstände von verschiedenen Berechnungsmethoden für die Weinfarbe im CIE L*a*b* Farbraum zur Berechnungsmethode nach der OIV.	- 99 -
Tabelle III-7:	Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Rot- und Weißweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen des portablen Analysesystems bei acht Wellenlängen	- 102 -
Tabelle III-8:	Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Rot- und Weißweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden auf Basis von Messungen mit dem portablen Photometer für verschiedene Rebsorten.	- 103 -
Tabelle III-9:	Euklidische Farbabstände von verschiedenen Berechnungsmethoden für die Weinfarbe im CIE L*a*b* Farbraum zur Berechnungsmethode nach der OIV, basierend auf Messungen mit dem portablen Photometer.	- 105 -
Tabelle III-10:	Verschiedene Messprotokolle zum Nachweis von Gesamteisen.	- 108 -
Tabelle III-11:	Validierung der Ferrozin-Messmethode für Rot- und Weißweine mit Hilfe von Messungen mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).	- 113 -
Tabelle III-12:	Auswirkungen des pH-Werts und der Zugabe von Carbonat-Ionen auf die Kalium-Messung mit Hilfe von Teträphenylborat.	- 124 -
Tabelle A-1:	Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.	- 160 -
Tabelle A-2:	Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten Rotweine.	- 161 -
Tabelle A-3:	Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten Rotweine.	- 162 -
Tabelle A-4:	Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Geräte.	- 164 -
Tabelle A-5:	Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten elektronischen Komponenten für die Entwicklung des portablen Photometers.	- 165 -
Tabelle A-6:	Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten nicht-elektronischen Komponenten für die Entwicklung des portablen Photometers.	- 166 -
Tabelle A-7:	Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten sonstigen Materialien.	- 167 -
Tabelle A-8:	Aufzählung der in dieser Arbeit verwendeten Software.	- 167 -
Tabelle B-9:	Verwendete Chemikalien für die verschiedenen Messprotokolle zum Nachweis von Gesamteisen in Standards und Wein.	- 169 -
Tabelle B-10:	Verwendete Chemikalien für die Messung von Calcium in Calcium-Standards und Wein mit Methylthymolblau [200].	- 170 -

Tabelle B-11:	Verwendete Chemikalien für die Messung von Calcium in Calcium-Standards und Wein mit o-Kresolphthalein Komplexon [200].	- 171 -
Tabelle C-12:	Natrium-, Ammonium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalt von jeweils drei für die Analyse der Kristallstabilität verwendeten Rot- und Weißweine.	- 188 -
Tabelle C-13:	Photometrisch ermittelte Calcium-Konzentrationen bei der Vermessung von mit Calcium aufdotiertem Rotwein. Die Messung wurde mit den Farbstoffen Methylthymolblau und o-Kresolphthalein Komplexon bei den Wellenlängen 605 bzw. 570 nm durchgeführt. Die Referenzmessung erfolgte mit Hilfe der Ionenchromatografie.	- 188 -
Tabelle C-14:	Auswirkungen der Zugabe verschiedener Maskierungsmittel auf die photometrische Messung von Calcium und Magnesium mit o-Kresolphthalein Komplexon. Molare Extinktionskoeffizienten für Calcium-Standards der Konzentration $7,5 \text{ mg}^{-1}$ und Magnesium-Standards der Konzentration 0 bis 15 mg L^{-1} . Wiederfindungsraten für Calcium in jeweils drei Rot- und Weißweinen.	- 189 -
Tabelle C-15:	Photometrisch ermittelte Calciumkonzentrationen bei der Vermessung von je drei Rot- und Weißweinen. Die Messung wurde mit Methylthymolblau (MTB) und o-Kresolphthalein Komplexon (oKPK) mit unterschiedlichen Maskierungsmitteln bei einer Wellenlänge von 605 bzw. 570 nm durchgeführt.	- 189 -
Tabelle C-16:	Photometrisch ermittelte Kaliumkonzentrationen bei der Vermessung von je drei Rot- und Weißweinen.	- 190 -

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
App	Applikation
BG	Bestimmungsgrenze
BLE	engl. <i>Bluetooth Low Energy</i>
C3G	Cyanidin-3-Glucosid
CCD	engl. <i>charge-coupled-device</i> , ladungsgekoppeltes Bauteil
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CMOS	engl. <i>complementary metal oxide semiconductors</i> , komplementäre Metalloxid-Halbleiter
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
LED	engl. <i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
MTB	Methylthymolblau
NWG	Nachweisgrenze
OIV	Internationale Organisation für Rebe und Wein
oKPK	<i>ortho</i> -Kresolphthalein Komplexon
PCB	von engl. <i>printed circuit board</i> , gedruckte Leiterplatte
Peo3G	Peonidin-3-Glucosid
RoHS	engl. <i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i> , Richtlinie zur Beschränkung gefährlicher Stoffe
SFQ	Mittlere summierte Fehlerquadrate
SMD	von engl. <i>surface-mounted device</i> , oberflächenmontiertes Bauteil
UV	Ultraviolett, Ultraviolett
VIS	engl. <i>visible</i> , sichtbar
WiFi	engl. <i>Wireless Fidelity</i>
WLAN	engl. <i>Wireless Local Area Network</i>

Symbol	Einheit	Beschreibung
Arabische Symbole		
A	m^2	Querschnittsfläche
a^*	-	Rot-Grün-Wert a^* des CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraums
b^*	-	Blau-Gelb-Wert b^* des CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraums
c	$mol\ L^{-1}$	Stoffmengenkonzentration
d	cm^{-1}	Schichtdicke
E	-	Extinktion
ΔE^*	-	Euklidischer Farbabstand im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum
F_i	-	Lagrange Fundamentalpolynom
I	A	Elektrische Stromstärke
k	-	Normierungsfaktor
L^*	-	Helligkeitswert L^* des CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraums
l	m	Länge
LI	$W\ m^{-2}$	Lichtintensität
n	-	Datenpunkte bei der Interpolation
Q	C	Ladungsbetrag
R	Ω	Elektrischer Widerstand
t	s	Zeit
S	-	Relativen spektralen Leistungsverteilung einer Normlichtquelle
T_c	s	Ladezeitkonstante
	-	
U	V	Elektrische Spannung
C	F	Kapazität
X	-	Primärvalenz des CIE XYZ-Farbraums
\bar{x}	-	Normspektralwertfunktion des CIE XYZ-Farbraums
X_N	-	Primärvalenz X eines festgelegten weißen Farbreizes eines vollkommen matten Mediums
Y	-	Primärvalenz des CIE XYZ-Farbraums
\bar{y}	-	Normspektralwertfunktion des CIE XYZ-Farbraums
Y_N	-	Primärvalenz Y eines festgelegten weißen Farbreizes eines vollkommen matten Mediums
Z	-	Primärvalenz des CIE XYZ-Farbraums
\bar{z}	-	Normspektralwertfunktion des CIE XYZ-Farbraums
Z_N	-	Primärvalenz Z eines festgelegten weißen Farbreizes eines vollkommen matten Mediums

Symbol	Einheit	Beschreibung
Griechische Symbole		
τ	-	Transmissionsgrad
$\bar{\tau}_{KS}$	-	Transmissionsspektren interpoliert nach kubischen Splines
$\bar{\tau}_L$	-	Transmissionsspektren interpoliert nach Lagrange
$\bar{\tau}_S$	-	Transmissionsspektren interpoliert nach Sprague
ε	M ⁻¹ cm ⁻¹	Molarer Extinktionskoeffizient
ϑ	°C	Temperatur
φ	-	Farbreizfunktion
λ	nm	Wellenlänge
κ	μS cm ⁻¹	Spezifische Leitfähigkeit

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Zusammenfassung	III
Abstract	IV
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	X
Inhaltsverzeichnis	XIII
I Allgemeine Einleitung und Zielsetzung	- 1 -
II Entwicklung eines photometrischen Analysesystems	- 4 -
1 Einleitung	- 4 -
2 Theoretische Grundlagen	- 5 -
2.1 Grundlagen der Photometrie	- 5 -
2.2 Elektrotechnische Grundlagen zur Entwicklung eines portablen Photometers	- 12 -
3 Ergebnisse und Diskussion	- 20 -
3.1 Konzeptualisierung des portablen Photometers	- 20 -
3.2 Aufbau und Komponenten der Messkammer des portablen Photometers	- 23 -
3.3 Entwicklung und Charakterisierung einer Messschaltung für die photometrische Messung	- 29 -
3.4 Programmierung des portablen Photometers	- 53 -
4 Zusammenfassung und Ausblick	- 60 -
III Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse	- 62 -
1 Einleitung	- 62 -
2 Theoretische Grundlagen	- 63 -
2.1 Etablierte photometrische Messmethoden für Wein	- 63 -
2.2 Ermittlung der Farbe von Wein	- 63 -
2.3 Ermittlung des Oxidationspotenzials von Wein	- 73 -
2.4 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein	- 76 -
3 Ergebnisse und Diskussion	- 80 -
3.1 Ermittlung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum	- 80 -
3.2 Ermittlung der Eisenkonzentration von Wein	- 107 -
3.3 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein	- 115 -
4 Zusammenfassung	- 126 -
IV Gesamtzusammenfassung und Ausblick	- 129 -
V Literaturangaben	- 132 -
A Anhang - Verwendete Materialien	- 160 -
B Anhang - Verwendete Methoden	- 168 -
C Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen	- 173 -
D Anhang - Angaben zur Person	- 191 -

I Allgemeine Einleitung und Zielsetzung

Die lebensmittelverarbeitende Industrie steht heutzutage vor neuen Herausforderungen: dem Erhalt von Qualität und Tradition in einer rapide wachsenden Gesellschaft, während den Themen ökologische Landwirtschaft und Nachhaltigkeit eine immer größere Bedeutung zugesprochen wird [1]. Insbesondere letzteres führt zu neuen Aufgaben und strengeren gesetzlichen Vorgaben und damit verbunden zu einem erhöhten analytischen Aufwand [2]. Das ist für viele kleinere Betriebe aufgrund von fehlender Laborausstattung kaum realisierbar und führt nicht selten zu Ausschuss [2].

Die deutsche Weinindustrie ist geprägt von solchen kleinen und mittelständischen Betrieben [3, 4]. Neben sich ändernden gesetzlichen Vorgaben fordern Wein- und Lebensmittelhandel gleichbleibende Produktqualität und -eigenschaften. Die Weinqualität und -spezifikation wird von verschiedenen Parametern bestimmt, wobei eine Beschreibung und Steuerung eine prozessübergreifende Analytik nötig machen. So ist zum Beispiel das Mostgewicht oder der Gehalt an hefeverwertbarem Stickstoff in Kombination mit der Vitalität der eingesetzten Hefe ausschlaggebend für eine erfolgreiche Vergärung [5]. Nach der Gärung sind wiederum andere Parameter für eine gute Produktqualität von Bedeutung. Die Kontrolle von Kristall- und Eiweißstabilität beugt etwa der Bildung von Weinstein oder Eiweißtrübung vor, die von Konsumenten als Zeichen schlechter Qualität angesehen werden. Ein erhöhter Gehalt an Eisen und Kupfer kann ebenfalls eine Trübung des Weins verursachen, zusätzlich aber auch zu einer Veränderung von anderen sensorischen Eigenschaften führen [6]. Die Weinfarbe spielt vor allem für den Verkauf des Weins eine Rolle. So wird eine satte, dunkle Weinfarbe mit einer hohen Qualität in Verbindung gebracht und steigert damit den Verkaufswert [7-9]. Damit sollte sie insbesondere vor und während der Reifung des Weins gemessen werden.

Analysesysteme, die eine solche umfassende Prozesskontrolle ermöglichen, sind aufgrund hoher Investitionskosten häufig großen Betrieben vorbehalten. Kleinere Weingüter greifen meist auf Analysen durch externe Labore zurück, was kosten- und zeitintensiv ist und damit einen Wettbewerbsnachteil schafft. Unter anderem deshalb ist der Anteil der Betriebe mit weniger als 5 ha Rebfläche am deutschen Markt seit Jahren rückläufig. Das führt dazu, dass sich die Anzahl der Betriebe von 1979 bis 2020 von 89.500 auf 35.100 verringert hat, während die gesamte bewirtschaftete Rebfläche

Allgemeine Einleitung und Zielsetzung

leicht zugenommen hat [10]. Angesichts dieser Herausforderungen ist es von großer Dringlichkeit, kleineren Weingütern einen Zugang zu kostengünstigen Analysesystemen zu schaffen und damit eine umfassendere, effizientere Prozessanalytik zu ermöglichen. Dabei eröffnet die fortschreitende technische Entwicklung, insbesondere die Verfügbarkeit kostengünstiger Computer wie Smartphones oder Mikrocontroller, neue Möglichkeiten. Solche Computer können mit leistungsstarken Sensoren ausgestattet werden und so als Analysesysteme in verschiedenen Bereichen, wie der Medizin, der Umweltanalytik oder der Prozesskontrolle, Anwendung finden [11].

Die Photometrie ist ein in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie etabliertes Messprinzip und eignet sich auch für den Einsatz in der Weinanalytik [12]. Allerdings sind herkömmliche photometrische Messgeräte meist teuer und damit für Winzer nicht erschwinglich. Auch mangelt es an etablierten photometrischen Messmethoden, die auf die Anwendung in Wein angepasst wurden. Deshalb soll in dieser Arbeit ein portables Photometer für die Prozesskontrolle in der Weinproduktion entwickelt werden. Das Ziel lässt sich in zwei Aufgabenbereiche untergliedern: den Bau des Analysesystems und die (Weiter-)Entwicklung von Analysemethoden zum Einsatz im Weinbetrieb.

Für die Entwicklung des portablen Photometers müssen zunächst eine geeignete Messkette und -schaltung konzipiert werden, die zur Durchführung von Absorptions-, Streulicht- und Fluoreszenzmessungen im sichtbaren und nahen infraroten spektralen Bereich geeignet sind. In Kombination mit einem einfachen Wechsel der Wellenlänge soll dadurch eine breite Einsatzfähigkeit garantiert werden. Auch die Konstruktion eines robusten Gehäuses und die Programmierung des Photometers sollen im Laufe dieser Arbeit vorgenommen werden. Die intuitive Bedienung des Messgeräts von Personen mit begrenzter Laborerfahrung ist für einen zukünftigen Einsatz in Weinbetrieben von grundlegender Bedeutung, weshalb eine geeignete Schnittstelle für die Steuerung und Datenaufzeichnung, -ausgabe und -visualisierung gewählt und programmiert werden soll.

An die Entwicklung des portablen Photometers anschließend soll die Eignung des Analysesystems für die Prozesskontrolle während der Weinproduktion anhand ausgewählter Parameter validiert werden. Dabei soll besonders auf eine einfache und kostengünstige Analyse geachtet werden. Die Weinmatrix selbst stellt während der

Allgemeine Einleitung und Zielsetzung

Entwicklungen aufgrund ihrer Komplexität die größte Herausforderung dar. Hierbei spielen sowohl die hohe Lichtabsorption insbesondere von Rotwein, als auch die variierenden Inhaltsstoffe eine Rolle. Die Einsatzfähigkeit des portablen Analysesystems unter diesen Bedingungen wird am Beispiel der Weinfarbe, des Oxidationspotenzials und der Kristallstabilität demonstriert. Zunächst sollen für den Einsatz in Wein optimierte Messmethoden entwickelt werden, gefolgt von der Vereinfachung und Übertragung auf das portable Photometer.

Diese Arbeit soll die Grundlage für eine Verbreitung umfassenderer Prozesskontrollen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie legen, indem Hürden für Investitionen in Analysesysteme abgebaut werden. Insbesondere kleine und mittelständische Unternehmen sollen so dabei unterstützt werden, den wachsenden Bedürfnissen einer nachhaltigen Gesellschaft gerecht zu werden und wettbewerbsfähig zu bleiben. Außerdem sollen so Nahrungsmittelausschüsse durch frühzeitige Erkennung von Prozessfehlern vermieden werden.

II Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung eines portablen Analysesystems inklusive Gehäuse, Messschaltung und Programmierung beschrieben. Zunächst werden die Grundlagen zur Photometrie und zu den verwendeten Bauteilen erläutert, woraufhin die Entwicklungsarbeit beschrieben wird.

1 Einleitung

Photometrische Messsysteme ermöglichen eine einfache Analytik unterschiedlicher Parameter und sind deshalb in der Lebensmittelindustrie etabliert [13, 14]. Kommerzielle Laborphotometer sind aufgrund hoher Investitionskosten selten für kleinere Betriebe verfügbar. Kommerziell erhältliche portable Photometer sind zwar günstiger, jedoch meist auf die Vermessung weniger Parameter beschränkt. Sie lassen sich zusätzlich nur mit Testkits der entsprechenden Hersteller nutzen, was eine Abhängigkeit von den Entwicklungen und der Preisgestaltung der Firmen schafft [15-18]. Auch in der Forschung gibt es ein zunehmendes Interesse an der Entwicklung portabler Photometer, wobei diese Messsysteme meist ebenfalls nur für den Einsatz für eine begrenzte Anzahl an Parametern geeignet sind [11]. Um die Verbreitung von flexibel einsetzbaren photometrischen Analysesystemen auch in Betrieben mit geringen finanziellen Ressourcen zu ermöglichen, ist das Ziel dieses Kapitels die Entwicklung eines kostengünstigen portablen Photometers für den universellen Einsatz. Dabei sollen sowohl Absorptions-, als auch Fluoreszenz- und Streulichtmessungen durchführbar sein. Dazu müssen eine Messkammer, eine Messkette und eine geeignete Schaltung entwickelt werden. Zusammen mit einer Steuereinheit soll so die intuitive Messung verschiedener Parameter durch ungeschultes Personal ermöglicht werden. Im Folgenden wird in Kapitel 2 ein Überblick über die theoretischen Grundlagen zur Photometrie und photometrischen Messgeräten, sowie zur Elektrotechnik und den verwendeten Bauteilen gegeben. Anschließend daran werden in Kapitel 4 die Entwicklung des portablen Photometers und dessen Charakterisierung beschrieben.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird auf die Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der Entwicklung des portablen Photometers nötig sind. Zunächst wird auf die Grundlagen der Photometrie eingegangen, wobei die physikalischen Hintergründe und der Aufbau von Messgeräten zur Detektion photometrischer Größen dargelegt werden. Im Anschluss daran werden Grundbegriffe der Elektrotechnik und die Funktionsweise der wichtigsten verwendeten Bauteile erläutert.

2.1 Grundlagen der Photometrie

Die Spektroskopie ist ein Sammelbegriff für Messmethoden, die auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Analyten basieren. Wird die Spektroskopie für die Quantifizierung von Substanzen verwendet, spricht man von Photometrie. Für die Entwicklung eines photometrischen Messsystems ist die Kenntnis der physikalischen Grundlagen der Spektroskopie unerlässlich. Die Spektroskopie lässt sich prinzipiell in Atom- und Molekülspektroskopie unterteilen [19]. Da in dieser Arbeit die Molekülspektroskopie im Zentrum steht, soll auf diese im nachfolgenden eingegangen werden. Auch wird der Aufbau von Messgeräten für molekülspektroskopische Größen erläutert.

2.1.1 Prinzip der Molekülspektroskopie

Die Molekülspektroskopie lässt sich in die Bereiche der UV/VIS-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Infrarotspektroskopie unterteilen. Die UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie basiert auf der Anregung von Elektronen durch Licht im energiereichen ultravioletten (UV) (200 - 380 nm) und sichtbaren (VIS, engl. *visible*, sichtbar) (380 - 800 nm) Wellenlängenbereich. Die Infrarotspektroskopie umfasst Messmethoden basierend auf Schwingungen und Rotationen von Molekülen nach Anregung mit energieärmerem Licht im infraroten Wellenlängenbereich (≥ 800 nm) [19, 20]. Da im Laufe dieser Arbeit ein portables Photometer für den Einsatz im UV/VIS-Bereich entwickelt werden sollte, werden die physikalischen Hintergründe, die der Messung zugrunde liegen, im Folgenden näher erläutert.

Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kann dazu führen, dass Elektronen aus besetzten Orbital in ein energetisch höheres Niveau angeregt werden. Die betroffenen Elektronen gehen meist in das energetisch niedrigste unbesetzte

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Molekülorbital über. Dabei wird der Teil der elektromagnetischen Strahlung absorbiert, deren Energie der Energiedifferenz zwischen den beiden Molekülorbitalen entspricht [20, 21]. Für diesen Prozess eignen sich vor allem Elektronen aus σ -, π - und n -Orbitalen. Der Teil eines Moleküls, der über anregbare Elektronen verfügt, wird Chromophor genannt. Für die Anregung von σ -Elektronen ist viel Energie nötig, die nur von Licht im Vakuum-UV-Bereich (≤ 200 nm) bereitgestellt werden kann, während π -Elektronen sich besonders leicht anregen lassen [13, 19]. Konjugierte Systeme spielen für die UV/VIS-Spektroskopie eine besonders große Rolle, da die Konjugation eine Delokalisierung dieser π -Elektronen zur Folge hat. Das verringert die Energie, die zur Anregung der Elektronen benötigt wird, sodass sie bereits durch Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich bereitgestellt werden kann. Dadurch erscheinen entsprechende Chromophore für das menschliche Auge farbig [21]. Dieser Effekt kann durch sogenannte auxochrome Gruppen verstärkt werden, die durch das Einbringen von freien Elektronenpaaren und der damit verbundenen Erweiterung des delokalisierten Elektronensystems das Absorptionsmaximum von Chromophoren in einen höheren Wellenlängenbereich verschieben. Eine solche Verringerung der Anregungsenergie wird als Bathochromie bezeichnet. Eine Einschränkung des delokalisierten Elektronensystems, zum Beispiel durch sogenannte antiauxochrome funktionelle Gruppen, führt zu einer Erhöhung der Energie für die Elektronenanregung, was als Hypsochromie bezeichnet [19, 21].

Elektronen im angeregten Zustand fallen nach ca. 10^{-8} bis 10^{-9} s über verschiedene Relaxationsprozesse zurück in ihr ursprüngliches energetisches Niveau [21]. Der Rückgang der Elektronen kann zum Beispiel strahlungslos über Abgabe von Wärme oder durch Initiation photochemischer Reaktionen erfolgen [19, 21]. Werden nach der Absorption von Licht Photonen emittiert, spricht man von der sogenannten Lumineszenz. Sie lässt sich in die Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterteilen. Welche der beiden Phänomene auftritt, hängt vom Spin der angeregten Elektronen ab. Haben alle Elektronen im Atom oder Molekül gepaarte Spins, befindet sich das System im sogenannten angeregten Singulett-Zustand und die Lumineszenz wird in Form der kurzlebigen Fluoreszenz sichtbar. Besitzen zwei Elektronen des Atoms oder Moleküls hingegen parallele Spins, befindet es sich im sogenannten angeregten Triplett-Zustand. In dem Fall wird die Lumineszenz in der langlebigeren, speicherbaren Phosphoreszenz sichtbar [20].

2.1.2 Messgeräte der Molekülspektroskopie

Messgeräte der Molekülspektroskopie untersuchen prinzipiell die Absorption oder Emission von Licht durch Chromophore. Der Aufbau der Analysegeräte für Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen unterscheiden sich in ihrem Aufbau. Der größte Unterschied liegt in der Anordnung von Lichtquelle und Lichtsensor zueinander und wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

2.1.2.1 Aufbau von Spektralphotometern

Ein UV/VIS-Absorptionsspektrometer ermöglicht die Analyse und Quantifizierung chromophorer Substanzen. UV/VIS-Absorptionsspektrometer bestehen grundlegend aus verschiedenen Komponenten: Einer Lichtquelle, die polychromatisches Licht aussendet, einem Monochromator, einem Probengefäß und einem Detektor zur Quantifizierung des Lichts (s. Abbildung II-1).

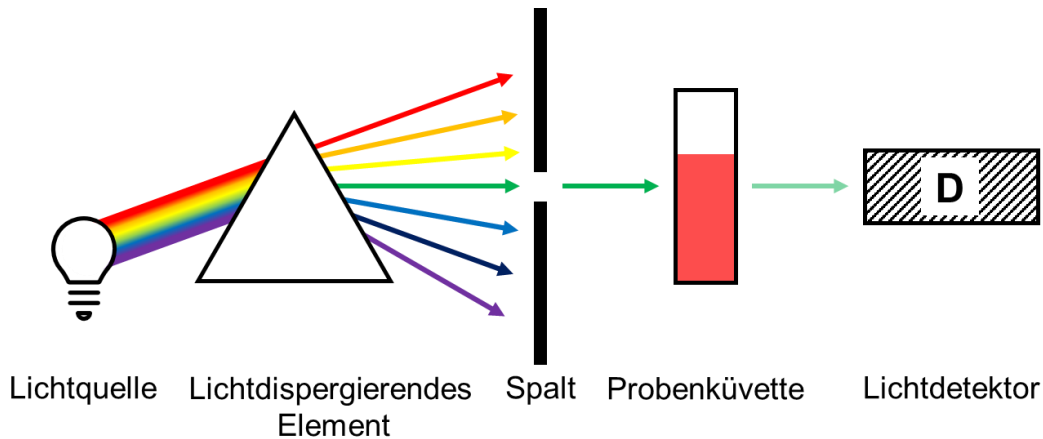


Abbildung II-1: Aufbau eines Einstrahl-UV/VIS-Spektrometers. Gezeigt sind Lichtquelle, Monochromator in Form eines lichtdispersierenden Elements und eines Messspalts, Messküvette und Detektor (D). Erstellt in Anlehnung an [19].

Das Licht der Lichtquelle wird zunächst zum Beispiel durch einen Monochromator aufgetrennt. Vor der Detektion durch einen Sensor wird das Licht durch eine Küvette geleitet, in der sich der Analyt in Lösung befindetet. Durch den Durchtritt durch die Probe wird das einfallende Licht teilweise von der Probe absorbiert, was eine Abschwächung der Lichtintensität zur Folge hat. Dabei ändert sich das Verhältnis zwischen der Intensität des in die Probe einstrahlenden Lichts LI_0 und des transmittierten Lichts LI . Dieses Verhältnis wird als Transmissionsgrad τ bezeichnet (s. Gl. 1).

$$\tau = \frac{LI}{LI_0} \quad \text{Gl. 1}$$

Der dekadische Logarithmus des reziproken Transmissionsgrads wird als Extinktionskoeffizient E bezeichnet und wird im Lambert Beer'schen Gesetz mit dem

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

molaren Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration des Analyten c und der Schichtdicke der Küvette d in Verbindung gebracht [22, 23] (s. Gl. 2).

$$\log\left(\frac{LI_0}{LI}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d = E \quad \text{Gl. 2}$$

Je nach benötigtem Wellenlängenbereich können verschiedene Lichtquellen genutzt werden. Für Licht im UV-Bereich wird häufig eine Deuteriumbogenlampe verwendet, während im VIS-Bereich Wolframlampen zum Einsatz kommen. Der Einsatz von Bogenentladungslampen, die mit Quecksilberdampf gefüllt sind, Xenon-Hochdruck-Lampen oder Laserdioden ist für bestimmte Frequenzen üblich [19, 24]. Zur Isolierung einzelner Wellenlängen des polychromatischen Lichts werden Monochromatoren verwendet. Sie können aus einer Kombination aus lichtdispargierenden Elementen, wie Beugungsgittern oder Prismen, und einem Messspalt zur Selektion der benötigten Wellenlänge bestehen. Auch optische Filter kommen als Alternative infrage [19, 24]. Die Wahl des Lichtsensors hängt von dem zu messenden Wellenlängenbereich ab. Auch die Linearität zwischen Lichtintensität und Sensorsignal, die zeitliche Konstanz und die Eignung für Absolutmessungen spielen bei dieser Wahl eine Rolle [25]. Häufig verwendete Photodetektoren umfassen Photomultiplier, Photodioden und Matrizen aus Si-Photodioden, sogenannte Charge coupled devices [30,34].

Eine Änderung der Lichtintensität am Detektor und damit der Extinktion muss nicht zwangsläufig eine Folge der Lichtabsorption durch den Analyten sein, sondern kann ebenfalls durch äußere Effekte, wie Reflexion und Streuung ausgelöst werden. Reflexion und Streuung können ebenfalls an inneren Oberflächen im Messsystem auftreten. Licht, das auf diese Weise zum Detektor gelangt, wird es als Parasitärstrahlung bezeichnet [21]. Für präzise photometrische Messungen ist es deshalb von großer Bedeutung, das Messsystem und die Zusammensetzung und Eigenschaften der Probe zu kennen und die Messbedingungen konstant zu halten [19, 21].

2.1.2.2 Aufbau von Fluoreszenzspektrometern

Fluoreszenzspektrometer sind prinzipiell ähnlich aufgebaut wie UV/VIS-Spektrometer. Anstelle des transmittierten Lichts wird jedoch das von einem angeregten Analyten emittierte Fluoreszenzlicht erfasst. Fluoreszenzspektrometer bestehen aus einer Lichtquelle, Monochromatoren und einem Detektor (s. Abbildung II-18). Zur Selektion der Anregungswellenlänge aus dem polychromatischen Licht der Lichtquelle wird ein

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Anregungsmonochromator verwendet. Die Probe absorbiert dieses Licht und emittiert wiederum Licht einer anderen, meist höheren Wellenlänge. Um zu verhindern, dass das Anregungslicht den Detektor erreicht und so Messfehler verursacht, sind Lichtquelle und Detektor orthogonal zueinander angeordnet. Um restliches Anregungslicht vom emittierten Licht zu trennen, wird ein Emissions-Monochromator vor dem Detektor platziert. Die Wahl von Lichtquelle und -sensor erfolgt beim Fluoreszenzspektrometer analog zu der des UV/VIS-Spektrometers. [19, 21, 26]

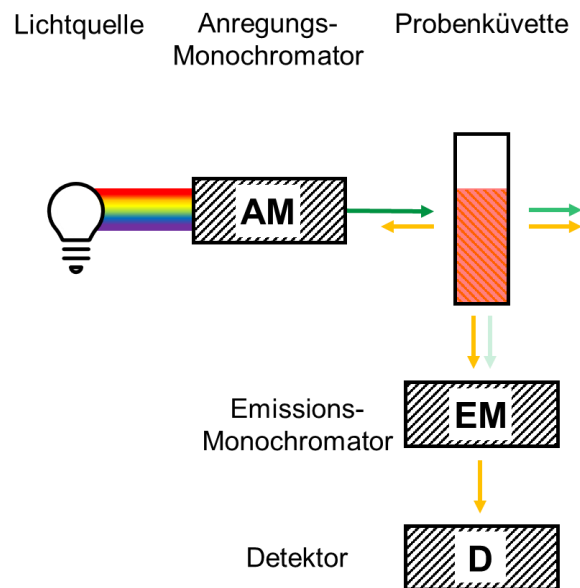


Abbildung II-2: Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers. Gezeigt sind Lichtquelle, Anregungsmonochromator (AM), Probenküvette, Emissionsmonochromator (EM), und Detektor (D). Erstellt in Anlehnung an [19].

2.1.3 Photometrie mit Hilfe portabler Photometer

Nicht immer muss für die Entwicklung genauer Messsysteme auf teure high-end-Geräte zurückgegriffen werden. Computer, wie Smartphones oder Mikrocontroller, sind mittlerweile für die breite Bevölkerung verfügbar. Nicht selten sind sie mit leistungsstarken Sensoren ausgestattet. Mit dem technischen Fortschritt finden immer mehr Low-Cost-Analysesysteme Einzug in den Alltag. Dazu zählen neben Sensoren für das „Smart Home“ auch industrielle oder medizinische Anwendungsgebiete [27-30]. Durch die Verwendung hochauflösender Kameras und einer hohen Rechenkapazität kommen Smartphones sowohl als Sensor selbst, als auch als Schnittstelle zwischen Nutzern und Messgerät infrage. Auch andere Mini-Computer, wie Mikrocontroller, können als Recheneinheit für diese Analysesysteme verwendet werden. Die Anwendungsgebiete reichen von der Kolorimetrie über eine Bildauswertung der Farbe [31-34] bis hin zu Absorptions- [35-39] und

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Fluoreszenzspektrometern [40-46] und werden für Anwendungen in der Umweltanalytik [47-51] über den Einsatz in der Lebensmittelindustrie [52-55] bis hin zur medizinischen Analytik [45, 56-61] genutzt. Dabei können unterschiedliche Lichtquellen, optische Elemente und Lichtsensoren verwendet werden. Die Wahl hängt jeweils von dem Anwendungsgebiet ab, wobei die daraus resultierenden Messaufbauten sich prinzipiell in zwei Konzepte unterteilen lassen. Als Lichtquelle stehen grundsätzlich eine Breitbandlichtquelle oder eine monochromatische Lichtquelle zur Verfügung. Die Wahl einer Breitbandlichtquelle und damit die Verwendung polychromatischen Lichts erfordert den Einsatz von Monochromatoren oder bildoptischer Auswertung (Messkonzept 1, s. Abbildung II-3 A). Dagegen ermöglicht die Verwendung monochromatischer Lichtquellen eine direkte, einfache Lichtintensitätsmessung (Messkonzept 2, s. Abbildung II-3 B). Beide Messkonzepte werden in den folgenden Kapiteln mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen ausgeführt und dienen als Grundlage für die anschließende Wahl für das portable Photometer. Photometrische Messungen nach dem Messkonzept 1 basieren auf der Nutzung von Breitbandlichtquellen mit polychromatischem Licht (s. Abbildung II-3 A).

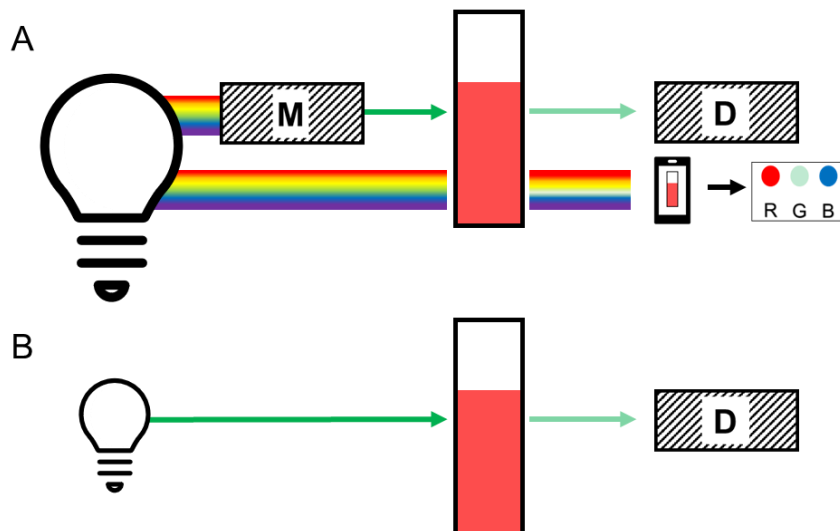


Abbildung II-3: Messkonzepte für die Entwicklung eines photometrischen Analysesystems. **A:** Messkonzept 1 eines photometrischen Analysesystems unter Verwendung einer Lichtquelle mit polychromatischem Licht. Es können Monochromatoren (M) und einfache Lichtsensoren (D) (oben) oder aber bildoptische Auswertemethoden verwendet werden (unten). **B:** Messkonzept 2 eines photometrischen Analysesystems unter Verwendung einer Lichtquelle mit monochromatischem Licht. Die Lichtintensität kann direkt mit einem Lichtsensor (D) erfasst werden.

Für eine wellenlängenspezifische Auswertung müssen diese Lichtquellen mit Monochromatoren oder bildoptischer Auswertung kombiniert werden. Für die bildoptische Auswertung können zum Beispiel Complementary Metal Oxide Semiconductors- (CMOS-) oder charge-coupled-devices (CCD) verwendet werden,

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

die jeweils aus einer Matrix lichtempfindlicher Bauteile bestehen. Monochromatoren können unterschiedlich aufgebaut sein und ermöglichen die Isolierung einer bestimmten Wellenlänge. Dazu können im einfachsten Fall optische Filter eingesetzt werden. Das Licht kann außerdem über dispergierende Elemente, wie Gitter und Prismen, aufgespaltet und die Wellenlänge über einen Messspalt selektiert werden. Dabei ist eine präzise Positionierung des Messspalts nötig. [11]

Leuchtdioden (LEDs, engl. *light emitting diode*) und Laserdioden sind Bauteile, die quasi monochromatisches Licht emittieren [62, 63]. Laserdioden besitzen im Vergleich zu LEDs eine deutlich höhere Leistung und sind damit für den Einsatz mit den meisten Mikrocontrollern, wie sie im portablen Analysesystem verwendet werden sollen, ungeeignet [64]. Kommerziell erhältliche LEDs sind vom UV- bis in den infraroten (IR) Wellenlängenbereich in nahezu allen Bereichen im Abstand von 5-10 nm, in wenigen Bereichen im Abstand von 15-25 nm, erhältlich [65]. Sie besitzen typischerweise Halbwertsbreiten von 10-30 nm [63], wodurch sie direkt für die photometrische Messung genutzt werden können. Die Kosten für die Bauteile liegen im Bereich von wenigen Cent bis wenigen Euro, wodurch sie für den Einsatz in Low-Cost-Analysesystemen geeignet sind. Auf der anderen Seite führt die Verwendung von LEDs zu einer verminderten Flexibilität des Photometers. Ein Grund dafür ist, dass immer eine Abhängigkeit von der Verfügbarkeit kommerziell erhältlicher LEDs der benötigten Wellenlänge besteht. Außerdem muss für jeden Anwendungsfall die Lichtquelle gewechselt werden. Zur Detektion von monochromatischem Licht kommen prinzipiell Photodioden, Phototransistoren oder Photowiderstände infrage [66], wobei Photowiderstände aufgrund des enthaltenen Cadmiums nach RoHS (engl. *Restriction of Certain Hazardous Substances*, Richtlinie zur Beschränkung gefährlicher Stoffe) nicht mehr in elektrischen Geräten verbaut werden dürfen [67]. Photodioden und -transistoren eignen sich zwar für Lichtintensitätsmessungen, liefern jedoch keine Informationen über die Wellenlänge des Lichts. Dafür bieten jedoch eine einfache Handhabung und Datenauswertung [60, 68-72].

In Tabelle II-1 ist ein Überblick über eine Auswahl aktueller portabler Photometer mit Anwendungsgebiet und Bauteilen gegeben.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Tabelle II-1: Übersicht ausgewählter portabler Photometer für die Anwendung in verschiedenen Bereichen.

Analyt	Lichtquelle	Sensor	Sonstiges	Quelle
Arsen	LED, $\lambda=458$ nm	CMOS Sensor	Optischer Filter	[71]
Kommerzielle Teststreifen	-	CMOS Sensor	-	[31]
Schwermetalle	Weißlicht-LED	CMOS Sensor	Lichtdichte Messkammer, Color Picker App	[33]
Kalium	Tageslichtlampe	CMOS Sensor	Lichtdichte Messkammer	[73]
Schwermetall	Weißlicht-LED	CCD Sensor	Optische Filter und Lichtwellenleiter	[74]
Eisen	LED, $\lambda=474$ nm	Photodiode	Durchflusssystem	[75]
Eisen	LEDs mit weißem und rotem Licht	Mini-Spektrometer mit CCD Detektor	Lichtdichte Messkammer	[76]
pH-Wert	Breitbandlichtquelle	CMOS Sensor	Optisches Gitter, Prisma, Linsen, Lichtwellenleiter	[77]
Nitrit	LEDs, $\lambda=625$ nm, $\lambda=525$ nm, $\lambda=465$ nm	Photowiderstand	Mikrocontroller zur Steuerung	[78]
Blei	LED mit weißem Licht	Array aus 66 Phototransistoren	Arduino UNO zur Steuerung, lichtdichte Messkammer	[79]
Eisen	-	CMOS Sensor	-	[53]
Proteine	LED mit weißem Licht	CMOS Sensor	Prisma, optische Gitter und Lichtwellenleiter	[38]
Proteine	Elektrolumineszenz-Folie	CMOS Sensor	Linse, lichtdichte Messkammer	[49]
Eisen in Bioethanol	LED mit weißem Licht	CMOS Sensor	Lichtdichte Messkammer	[80]
Chlorophyll A	LEDs mit weißem und blauem Licht	CMOS Sensor	Spiegel, optische Filter	[41]

2.2 Elektrotechnische Grundlagen zur Entwicklung eines portablen Photometers

Für die Entwicklung eines Photometers ist unabhängig davon, welche Anordnung von Sensoren und Lichtquellen gewählt wird, immer eine geeignete Messschaltung nötig. Diese Schaltung stellt sicher, dass Messsignale detektiert und über eine geeignete Auswertung mit den photometrischen Größen korreliert werden können. Im Folgenden

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

werden die elektrotechnischen Grundlagen, die zum Verständnis zur Entwicklung eines portablen Photometers nötig sind, erläutert. Da während der Arbeit eine Messschaltung entwickelt wird, wird sowohl auf grundlegende Begriffe wie Spannung und Strom, als auch auf die Funktionsweise der wichtigsten verwendeten elektronischen Bauteile eingegangen. Diese umfassen neben den optoelektronischen Bauteilen auch Bauteile, die in der Messschaltung verwendet wurden.

2.2.1 Grundbegriffe der Elektrotechnik

Die Elektrotechnik befasst sich mit der Wirkung ruhender oder bewegter elektrischer Ladung. Die Menge der elektrischen Ladung Q wird in Coulomb (C) angegeben. Elektrische Ladungen können entweder positiv oder negativ geladen sein. Liegen ungleichnamige Ladungen getrennt voneinander vor, bildet sich dazwischen ein elektrisches Feld aus. Dieses Feld erzeugt eine elektrische Spannung U , auch elektrisches Potenzial genannt, die von der Distanz zwischen den Ladungen abhängt und in Volt (V) angegeben wird. Sind die Ladungen durch einen elektrischen Leiter miteinander verbunden, beginnen sie, sich zu bewegen, um die Potenzialdifferenz auszugleichen. Diese Bewegung wird als elektrischer Strom I bezeichnet. Die Stromstärke, gemessen in Ampere (A), ergibt sich aus der Menge der Ladung, die pro Zeiteinheit fließt (s. Gl. 3) [69, 81].

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} \quad \text{Gl. 3}$$

Elektronen werden in verschiedenen Leitern unterschiedlich stark an ihrem Fluss gehindert. Die Stromstärke in einem Leiter bei gegebener Spannung hängt von dessen elektrischem Widerstand R , angegeben in Ohm (Ω), ab. Für sogenannte ohmsche Widerstände, die einen von Spannung und Strom unabhängigen elektrischen Widerstand darstellen, lässt sich dieser Zusammenhang über das Ohm'sche Gesetz beschreiben (s. Gl. 4) [69, 81, 82].

$$U = R \cdot I \quad \text{Gl. 4}$$

Wird eine Spannungsquelle über Leiter zu einem geschlossenen System verbunden, spricht man von einem Stromkreis, wobei an jedem Verbraucher eine Spannung abfällt. Die Kirchhoff'schen Gesetze stellen die Grundlage zur Beschreibung der elektrotechnischen Kennwerte in geschlossenen Stromkreisen dar. Sie besagen, dass in einem unverzweigten Stromkreis die Summe aller Teilspannungen gleich null, sowie die Stromstärke konstant sein muss. Befinden sich in einem Stromkreis mehrere

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Widerstände bedeutet das folglich, dass an jedem dieser Widerstände eine zum Widerstandswert proportionale Spannung abfallen muss. Der Gesamtwiderstand ergibt sich in dem Fall aus der Summe der Einzelwiderstände [69, 81, 82].

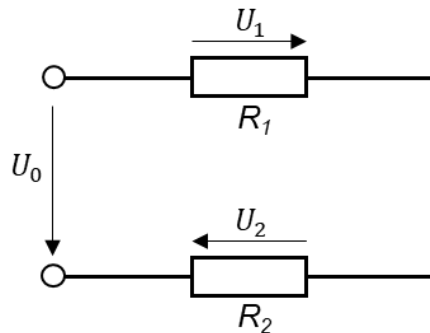


Abbildung II-4: Reihenschaltung zweier Widerstände R_1 und R_2 und die daran abfallenden Spannungen U_1 und U_2 .

Zwei in Reihe geschaltete Widerstände werden deshalb auch als Spannungsteiler bezeichnet. Die Widerstandswerte R_1 und R_2 bzw. die an den Widerständen abfallenden Spannungen U_1 und U_2 (s. Abbildung II-4) können über die Spannungsteilerregel (s. Gl. 5) berechnet werden [82].

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{R_1}{R_2} \quad \text{Gl. 5}$$

Neben Widerständen gibt es weitere wichtige Bauteile, ohne die moderne Technik nicht funktionieren würde. Auf die wichtigsten, die während dieser Arbeit verwendet wurden, wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

2.2.2 Kondensatoren

Der Kondensator ist ein wichtiges passives elektrisches Bauelement zur Speicherung von Ladung. Er bildet das Zentrum der Messschaltung des portablen Photometers, das in dieser Arbeit entwickelt wurde. Ein Kondensator besteht aus zwei leitfähigen Platten der Fläche A , die im Abstand d durch ein isolierendes Material, das sogenannte Dielektrikum, voneinander getrennt sind. Das Anlegen einer Spannung an den Kondensator führt dazu, dass die beweglichen negativen Ladungen auf eine Kondensatorplatte verschoben werden (s. Abbildung II-5, A), während an der anderen Kondensatorplatte eine positive Ladung vorherrscht. Dadurch bildet sich ein elektrisches Feld \vec{E} aus. Je größer die angelegte Spannung ist, desto mehr Ladungen können verschoben werden und desto stärker ist das resultierende elektrische Feld. Die Ladung Q , die pro angelegter Spannung U auf dem Kondensator gespeichert werden kann, nennt sich Kapazität C des Kondensators und wird in Farad (F)

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

angegeben (s. Gl. 6) [69, 81, 82]. Sie ist von den geometrischen Abmessungen und der Art des Dielektrikums abhängig [83].

$$C = \frac{Q}{U} \quad \text{Gl. 6}$$

Beim Auf- und Entladen eines Kondensators ändern sich Strom und Spannung über die Zeit. Die physikalischen Zusammenhänge und mathematischen Beschreibungen der Prozesse werden im Folgenden anhand des sogenannten RC-Schaltkreises, also der Schaltung eines Kondensators in Reihe mit einem Widerstand (s. Abbildung II-5, B), erklärt. Wird der Schalter der RC-Schaltung geschlossen, fließt zunächst ein großer Ladestrom, wodurch sich am Kondensator exponentiell die Spannung $U_C(t)$ aufbaut. Bei vollständiger Ladung entspricht sie der Ausgangsspannung U_0 , wobei kein Strom mehr fließt (s. Abbildung II-5 C).

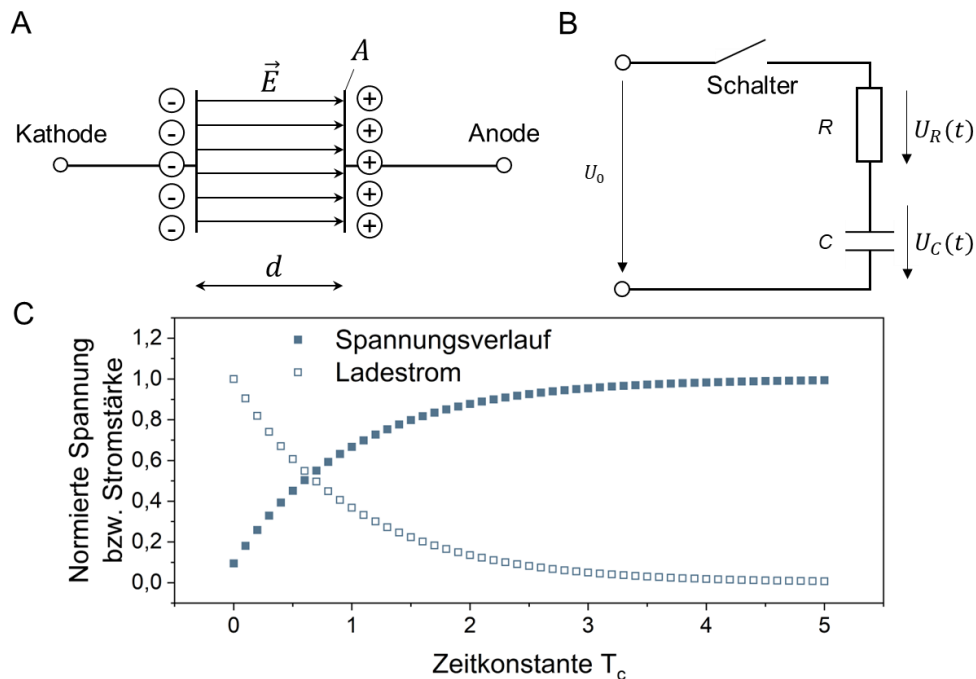


Abbildung II-5: Aufbau und Schaltung eines Plattenkondensators, sowie Strom- und Spannungsverlauf beim Ladevorgang. **A:** Plattenkondensator mit zwei Platten der Fläche A im Abstand d , der an die Spannung U angeschlossen ist. Es bildet sich ein elektrisches Feld \vec{E} aus. **B:** Plattenkondensator im RC-Schaltkreis. Der Kondensator C ist mit einem Widerstand R und einem Schalter in Reihe geschaltet. Es liegt die Spannung U_0 an. **C:** Normierter Verlauf des Ladestroms und der Spannung beim Laden eines Kondensators. Abbildungen erstellt in Anlehnung an [81].

Die Dauer des Lade- bzw. Entladevorgangs wird durch die Zeitkonstante T_c charakterisiert. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Kapazität des Kondensators und des Widerstandswerts und kann nach Gl. 7 berechnet werden. Nach $4 \cdot T_c$ ist ein Kondensator zu ca. 98 % geladen bzw. entladen.

$$T_C = R \cdot C \quad \text{Gl. 7}$$

Über die Kirchhoff'schen Regeln und das Ohm'sche Gesetz lässt sich der Ladestrom durch Lösen der Differentialgleichung (s. Gl. 8) mit der Anfangsbedingung $I(t = 0s) = I_0$ nach Gl. 9 beschreiben [82-84].

$$\frac{dI(t)}{dt} + \frac{1}{RC}I(t) = 0 \quad \text{Gl. 8}$$

$$I(t) = \frac{U_0}{R} \cdot e^{-t/T_C} \quad \text{Gl. 9}$$

Die Spannung am Kondensator lässt sich durch Einsetzen von Gl. 3 in Gl. 6 und Integration nach der Zeit berechnen (s. Gl. 10). Dazu wird die Anfangsbedingung $U_C(t = 0s) = 0 \text{ V}$ festgelegt [83].

$$U_C(t) = U_0(1 - e^{-t/T_C}) \quad \text{Gl. 10}$$

Der Strom und die Spannung am Kondensator während des Entladevorgangs lassen sich äquivalent herleiten und können über Gl. 11 und Gl. 12 berechnet werden [83].

$$I(t) = -\frac{U_0}{R} \cdot e^{-t/T_C} \quad \text{Gl. 11}$$

$$U_C(t) = -U_0 \cdot e^{-t/T_C} \quad \text{Gl. 12}$$

2.2.3 Halbleitertechnik

Halbleiter sind Elemente oder Verbindungen, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen denen von Isolatoren und Metallen liegt. Ihre Leitfähigkeit kann zum Beispiel durch das Einbringen von Energie oder Fremdatome beeinflusst werden. Diese Eigenschaft wird in der Elektronik in Halbleiterbauelementen, wie Dioden oder Transistoren, genutzt. Auch die in dieser Arbeit verwendeten optoelektronischen Bauteile basieren auf der Halbleitertechnik, weshalb im Folgenden deren Funktionsweise am Beispiel der Gleichrichterdiode erläutert wird. Danach wird auf die Eigenschaften der konkret im portablen Photometer verbauten Bauteile, die Leuchtdioden, Photodioden und Phototransistoren umfassen, eingegangen.

Gleichrichterdioden bestehen meist aus Silizium oder Germanium. Diese Elemente besitzen vier Valenzelektronen und kristallisieren tetraedrisch im Diamantgitter aus. Durch Einbringen von Fremdatomen, die drei bzw. fünf Valenzelektronen besitzen, wird eine p-dotierte Schicht, in der Elektronenmangel herrscht bzw. eine n-dotierten Schicht, in der ein Elektronenüberschuss herrscht, erzeugt. In der p-dotierten Schicht

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

kann zum Beispiel Bor, in der n-dotierten Schicht Phosphor eingebracht werden (s. Abbildung II-6 A).

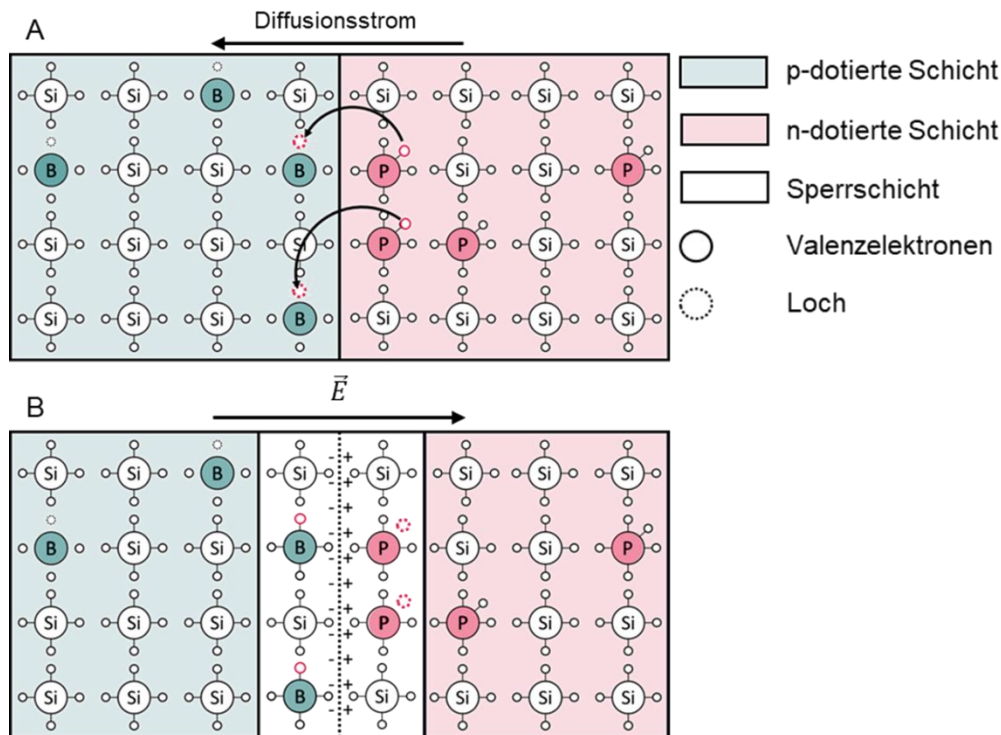


Abbildung II-6: Funktionsweise einer Gleichrichterdiode mit p- und n-dotierter Schicht, erzeugt durch Einbringen von Bor- und Phosphor-Atomen. **A:** Die Elektronen der n-dotierten Schicht wandern durch die Diffusionsspannung zur p-dotierten Schicht. **B:** Durch Rekombination von Elektronen und Loch kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das dem Diffusionsstrom entgegenwirkt.

Werden eine n- und p-dotierte Schicht zusammengebracht, können Elektronen der Fremdatome der n-dotierten Schicht durch Energiezufuhr ins Leitungsband gehoben werden und sich so im Gitter bewegen. Die Elektronen wandern zur p-dotierten Schicht, wo es zur Rekombination kommt. Freie Plätze der dort befindlichen Fremdatome, sogenannte Löcher, werden dabei von diesen Elektronen besetzt, wobei Energie frei wird [83]. Da die unbeweglichen Fremdatome jeweils als Ionen zurückbleiben, besitzen die n- bzw. p-Schicht eine positive bzw. negative Raumladung. Das hat die Ausbildung eines elektrischen Feldes zur Folge, das dem Diffusionsstrom entgegengesetzt ist. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Feld- und Diffusionsstrom aus [82-84]. Dadurch entsteht eine sogenannte Sperrschicht, eine nicht-leitende Schicht ohne frei bewegliche Ladungsträger (s. Abbildung II-6 B). Wird von außen ein elektrisches Feld mit der gleichen Orientierung wie das des inneren elektrischen Feldes angelegt, ist die Diode in Sperrichtung geschaltet. Die Sperrschicht vergrößert sich, was einen Stromfluss verhindert [82-84]. Wirkt das von außen angelegte elektrische Feld dem inneren entgegen, ist die Diode in

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Durchlassrichtung geschaltet und die Sperrschicht verkleinert sich. Heben sich die elektrischen Felder gegenseitig auf, fließt ein Strom. Die dafür nötige Spannung wird als Diffusionsspannung bezeichnet. Die Höhe der Diffusionsspannung hängt unter anderem von der Material-spezifischen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, der Konzentration der Fremdatome und den Umgebungsbedingungen, wie der Temperatur, ab [83]. LEDs und Photodioden sind ähnlich zu Gleichrichterioden aufgebaut, wobei die Hintergründe für ihre jeweiligen optischen Eigenschaften im Folgenden erläutert werden.

2.2.3.1 Leuchtdioden

LEDs eignen sich zur Verwendung als Lichtquelle in Photometern, da sie Licht eines definierten Wellenlängenbereichs emittieren. Im Gegensatz zu Gleichrichterioden, die aus indirekten Halbleitern wie Silizium oder Germanium bestehen, werden für LEDs meist direkte Halbleitermaterialien verwendet. Diese bestehen aus Verbindungen der Elemente Aluminium, Gallium, Arsen, Indium, Stickstoff und Phosphor, seltener kommt Zink, Selen oder Kohlenstoff zum Einsatz. Der entscheidende Unterschied zwischen direkten und indirekten Halbleitern ist der Impulszustand der Elektronen und Löcher, der bei direkten Halbleitern meist ähnlich ist, bei indirekten jedoch nicht. Deshalb muss bei Rekombinationsprozessen indirekter Halbleiter neben der Energie selbst auch ein Impuls übertragen werden. Da Photonen sich aufgrund eines geringen Impulses nicht für diese Übertragung eignen, ist eine strahlende Rekombination bei indirekten Leitern unwahrscheinlich. Die Energie wird unter Nutzen des Impulses aus Gitterschwingungen hauptsächlich in Form von Wärme frei. Bei direkten Halbleitern kann diese Energie in Form elektromagnetischer Strahlung frei werden, wobei die emittierte Wellenlänge von der zu überwindenden Bandlücke abhängt [69]. Dadurch kann die Wellenlänge, die von einer LED emittiert wird, über die verwendeten Halbleitermaterialien bis auf eine Halbwertsbreite von ca. 10-30 nm sehr genau eingestellt werden [63].

2.2.3.2 Photodioden

Photodioden sind Halbleiterioden, die in Sperrrichtung betrieben werden und bei Lichteinstrahlung einen messbaren elektrischen Strom erzeugen. Damit eignen sie sich als Bauteile für die Messung von Lichtintensitäten und können in photometrischen Messgeräten Anwendung finden. Sie sind aufgebaut wie Gleichrichterioden, wobei der p-n-Übergang für Lichteinfall zugänglich gemacht ist. Trifft Licht auf die

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Sperrschicht, werden Elektronen angeregt und bewegen sich in Richtung der positiv geladenen n-dotierten Schicht, die zurückgebliebenen Löcher in Richtung der negativ geladenen p-dotierten Schicht. Dadurch kommt es zu einem messbaren Stromfluss, wobei die Anzahl angeregter Elektronen und damit der Photostrom proportional mit der Lichtintensität zunimmt [69, 83]. Die Wellenlänge des Lichts ist ebenfalls entscheidend für den resultierenden Photostrom. Ist die Energie des einstrahlenden Lichts hoch, wird ein Großteil bereits vor der Sperrschicht vom Halbleitermaterial absorbiert, während Licht mit hoher Wellenlänge nicht genügend Energie zum Anregen von Elektronen bereitstellt. Typischerweise sind Fotodioden abhängig vom Material zur Detektion von Licht ab 400 nm bis in den Nahinfrarot-Bereich geeignet [69, 85].

2.2.3.3 Phototransistoren

Phototransistoren erzeugen wie auch Photodioden bei Lichteinstrahlung einen elektrischen Strom und können damit für photometrische Messungen eingesetzt werden. Sie sind aufgebaut wie Bipolartransistoren. Bipolartransistoren und Phototransistoren besitzen im Gegensatz zu Gleichrichterdiode und Photodioden zwei p-n-Übergänge. Damit verhalten sie sich wie zwei Dioden, die an Anode und Kathode miteinander verbunden wurden. Die häufigsten Bipolartransistoren sind npn-Transistoren. Sie besitzen zwei n-dotierte und dazwischen einen schmalen p-dotierten Bereich. Jeder dieser Bereiche hat einen eigenen Anschluss: der Kollektor, die Basis und der Emitter. Liegt an Emitter und Kollektor eine Spannung an, kann unabhängig von der Polung kein Strom fließen, da jeweils eine der Dioden in Sperrrichtung geschaltet ist. Wird zusätzlich dazu an der Basis eine Spannung angelegt, kann die erste Sperrschicht überwunden werden und die Elektronen fließen über die Basis ab. Da die p-dotierte Schicht jedoch sehr dünn und niedrig dotiert ist, können nur wenige Elektronen rekombinieren. Der Großteil der Elektronen fließt deshalb über den Kollektor ab. Dieser Strom ist im Vergleich zum Strom an der Basis um den Faktor zehn bis 10.000 größer. Phototransistoren sind so konzipiert, dass die Basis durch eine Photodiode ersetzt wird. Der Strom, der zwischen Kollektor und Emitter fließt, ist also um den Verstärkungsfaktor des Transistors größer als der Photostrom. Aus diesem Grund ist der Photostrom von Phototransistoren höher als der von Photodioden, weshalb sie häufig für die Detektion von geringen Lichtintensitäten eingesetzt werden [69, 85].

3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird die Entwicklung eines portablen Photometers beschrieben. Es wird zunächst auf die Anforderungen an das Messgerät und die damit verbundenen Schlussfolgerungen für die Entwicklungsarbeit eingegangen. Weiterhin wird die Messkammer des Photometers inklusive der benötigten Platinen (PCBs, von engl. *printed circuit board*, gedruckte Leiterplatte) beschrieben. Um eine reproduzierbare Messung in weiten Lichtintensitätsbereichen zu ermöglichen, wird eine Messschaltung entwickelt, optimiert und charakterisiert. Außerdem wird auf die Programmierung des portablen Photometers und einer Smartphone-Applikation (App) eingegangen, wobei die wichtigsten implementierten Routinen beschrieben werden.

3.1 Konzeptualisierung des portablen Photometers

Im folgenden Kapitel wird auf die Anforderungen an das portable Photometer und die daraus resultierende Wahl der optoelektronischen Bauteile für die photometrische Messung eingegangen. Das Kapitel bildet die Basis für die anschließende hard- und softwareseitige Entwicklungsarbeit.

3.1.1 Anforderungen an das portable Photometer

Um die Wahl geeigneter Bauteile und eines geeigneten Designs der Messkammer zu gewährleisten, wurden zunächst grundlegende Anforderungen an das Messsystem definiert (s. Tabelle II-2).

Tabelle II-2: Anforderungsliste für das photometrische Analysesystem.

Nr.	Anforderung	Erläuterung
Messprinzip		
1.1	Durchführung photometrischer Messungen	Alle Bauteile müssen integriert werden
1.2	Integration verschiedener Messmodi: Absorptions-, Streulicht-, Fluoreszenzmessung	Verschiedene Anordnung der photometrischen Bauteile nötig
1.3	Möglichkeit der Nutzung zur Messung verschiedener Parameter	Integration verschiedener Wellenlängen
1.4	Hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messung	Kalibrierungsmöglichkeit

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Nr.	Anforderung	Erläuterung
Messkammer		
2.1	Lichtdichtigkeit der Messkammer	
2.2	Portabler Einsatz des Messsystems	Robustes und kompaktes Design nötig
2.3	Einfache Wartung und Reinigung der Messkammer	
Software		
3.1	Intuitive Steuerung der Messungen	
3.2	Unabhängigkeit von der technischen Infrastruktur	
3.3	Langfristiger Einsatz des Photometers mit geringem Wartungsaufwand	
Sonstiges		
4.1	Kostengünstige Herstellung	
4.2	Zeitsparende Fertigung	Gesamte Hardware muss einfach herzustellen und zusammen zu bauen sein

Für die Durchführung photometrischer Messungen sind prinzipiell optoelektronische Komponenten wie eine Lichtquelle und ein Lichtsensor nötig. Zwischen beiden Bauteilen muss eine Probe platziert werden können. Je nach Messprinzip werden weitere optische Elemente benötigt (s. Kapitel 2.1). Das portable Photometer soll zur Durchführung von Absorptions-, Trübungs- und Fluoreszenzmessungen zum Einsatz kommen. Für Absorptionsmessungen ist es nötig, Lichtquelle und Sensor um 180° versetzt auf zwei Seiten der zu vermessenden Probe zu platzieren. Bei Trübungs- und Fluoreszenzmessungen ist wiederum die Detektion des an Partikeln gestreuten oder von der Probe emittierten Lichts das Ziel. Um Interferenzen mit dem von der Probe transmittierten Licht zu vermeiden, muss eine Möglichkeit zur Anordnung von Lichtquelle und Sensor im 90°-Winkel vorgesehen werden. Während der photometrischen Messung muss gewährleistet werden, dass das Sensorsignal nur durch das Licht hervorgerufen wird, das Gegenstand der Untersuchung ist. Eintretendes Umgebungslicht oder Streulicht würden die Messung in einem nicht reproduzierbaren Maß stören. Es muss deshalb bei der Entwicklung der Messkammer auf ein Design geachtet werden, das das Eindringen von Umgebungslicht effektiv verhindert. Die Verwendung von lichtdichtem und -absorbierendem Material verbessert die Güte der Messung, wobei vor allem das Verhindern von Reflexionen an den Wänden der Messkammer eine Rolle spielt. Die Nutzbarkeit des portablen

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Photometers für verschiedene Anwendungsfälle erfordert die Bereitstellung von Licht unterschiedlicher Wellenlängen. Es ist deshalb essentiell, eine einfache, flexible Möglichkeit zur Anpassung der Wellenlänge zu implementieren. Um die Verwendung des Photometers auch außerhalb von Laboren zu ermöglichen, ist eine robuste Bauweise erforderlich. Die Nutzung von Bauteilen, die einfach herzustellen sind, würde eine weite Verbreitung des Messgeräts nach Abschluss der Entwicklungsarbeit begünstigen. Die Messung selbst muss intuitiv gestaltet werden, um den Einsatz außerhalb von Laboren von nicht routiniertem Personal zu gewährleisten. Die Steuerung soll deshalb zum Beispiel über eine Smartphone-App erfolgen, wobei Hinweise und Erklärungen eingebettet werden können. Die Messung soll jedoch mit einem eigenständigen Gerät und nicht mit Hilfe der Smartphone-Sensoren erfolgen. Damit soll der Wartungsaufwand minimiert und so eine langfristige Einsatzfähigkeit gewährleistet werden. Daraus folgt auch die Integration einer Photometer-internen Steuerung und Datenaufzeichnung, was durch einen Mikrocontroller ermöglicht werden kann. Durch die Wahl kostengünstiger Bauteile und den Verzicht auf optische Elemente soll der Preis für das Analysesystem reduziert werden. In den Folgenden Kapiteln wird die Entwicklung des portablen Photometers basierend auf den erläuterten Anforderungen beschrieben. Bevor jedoch die Messkammer und -schaltung entwickelt werden, müssen die Messkette und damit die optoelektronischen Bauteile gewählt werden.

3.1.2 Wahl geeigneter optoelektronischer Bauteile

Die wichtigsten Komponenten jedes Photometers sind eine Lichtquelle, ein Lichtsensor, die Messschaltung und eine Auswerteeinheit für die Messdaten. Dabei können verschiedene Bauteile in das zu entwickelnde portable Photometer integriert werden (s. Kapitel 2.1.3). Als Lichtquelle kommen die Verwendung einer Breitbandlichtquelle in Kombination mit optischen Elementen bzw. bildoptischer Auswertung oder LEDs infrage, wobei letztere mit Photodioden oder -transistoren als Sensoreinheit kombiniert werden können. Sowohl der Einsatz einer Breitbandlichtquelle, als auch der von LEDs bieten für den Einsatz im portablen Photometer zahlreiche Vor- und Nachteile. Für den geplanten Anwendungsbereich in kleinen und mittelständischen Unternehmen sind die Anschaffungskosten und die intuitive Bedienung die Hauptfaktoren, die darüber entscheiden, ob das System zukünftig in der Praxis Anwendung findet. Deshalb wurde entschieden, LEDs als

Lichtquelle zu verwenden. Damit wird auf teure optische Elemente verzichtet, die zusätzlich den präzisen Einbau und eine aufwändige Kalibrierung erfordern. Der Nachteil der Verwendung von LEDs ist eine geringere Flexibilität, da eine Abhängigkeit von kommerziell erhältlichen Bauteilen entsteht. Auch sind Nutzer des Geräts im Nachhinein von den während der Entwicklungsarbeit integrierten LEDs abhängig. Da die Parameter zur Vermessung im Weingut jedoch vordefiniert sind, werden für diese Anwendung nur zuvor festgelegte Wellenlängen benötigt. Diese können entsprechend integriert werden. Beim Design des Photometers sollte eine nachträgliche Integration neuer Wellenlängen jedoch nicht ausgeschlossen werden, um den Einsatz des Messsystems für in der Arbeit nicht berücksichtigte Anwendungsfälle und Industriezweige nicht auszuschließen.

Als Lichtsensor soll eine Photodiode oder ein Phototransistor zum Einsatz kommen. Die Wahl zwischen den beiden Sensoren soll in den folgenden Kapiteln auf Basis von Testmessungen mit verschiedenen Messschaltungen getroffen werden.

3.2 Aufbau und Komponenten der Messkammer des portablen Photometers

Die Hardware des portablen Photometers besteht aus einem Gehäuse, in dem LED- und Sensorplatinen über Steckverbinder eingesetzt werden können. Damit ist der Tausch der Platinen jederzeit durch Nutzer möglich. Auf die einzelnen Komponenten wird im Folgenden eingegangen. Da das Photometer zur Untersuchung flüssiger Proben konzipiert ist, wird am Ende des Kapitels untersucht, welche Auswirkung in die Messkammer eintretende Probenflüssigkeit auf die für Nutzer zugänglichen elektrischen Komponenten hat.

3.2.1 Messkammer des portablen Photometers

Die Fertigung der Messkammer des portablen Photometers wurde mittels extrudierender additiver Herstellungsverfahren realisiert. Das ermöglicht eine flexible und zeitsparende Prototyp-Herstellung. Aufgrund der weiten Verbreitung des Verfahrens [86, 87] könnte die Messkammer so in Zukunft flexibel dort hergestellt werden, wo sie benötigt wird. Das umfasst sowohl den industriellen, als auch den privaten Bereich. Um die Lichtdichtigkeit der Messkammer zu gewährleisten, wurde schwarzes Filament (Polylactic Acid, Tiefschwarz, Material4Print GmbH & Co. KG,

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Löhne, Deutschland) verwendet. Die Konstruktion der Messkammer erfolgte mit dem Programm FreeCAD (Version 0.20.2, Open-Source-Software). Hergestellt wurde sie mit Hilfe eines 3D-Druckers (QIDI Tech X-MAX, Zhejiang QIDI Technology Co., Ltd, Ruian, China). In Abbildung II-7 ist das CAD-Modell der Messkammer dargestellt. Die Konstruktionszeichnungen sind in Abbildung C-1 bis Abbildung C-6 im Anhang abgebildet.

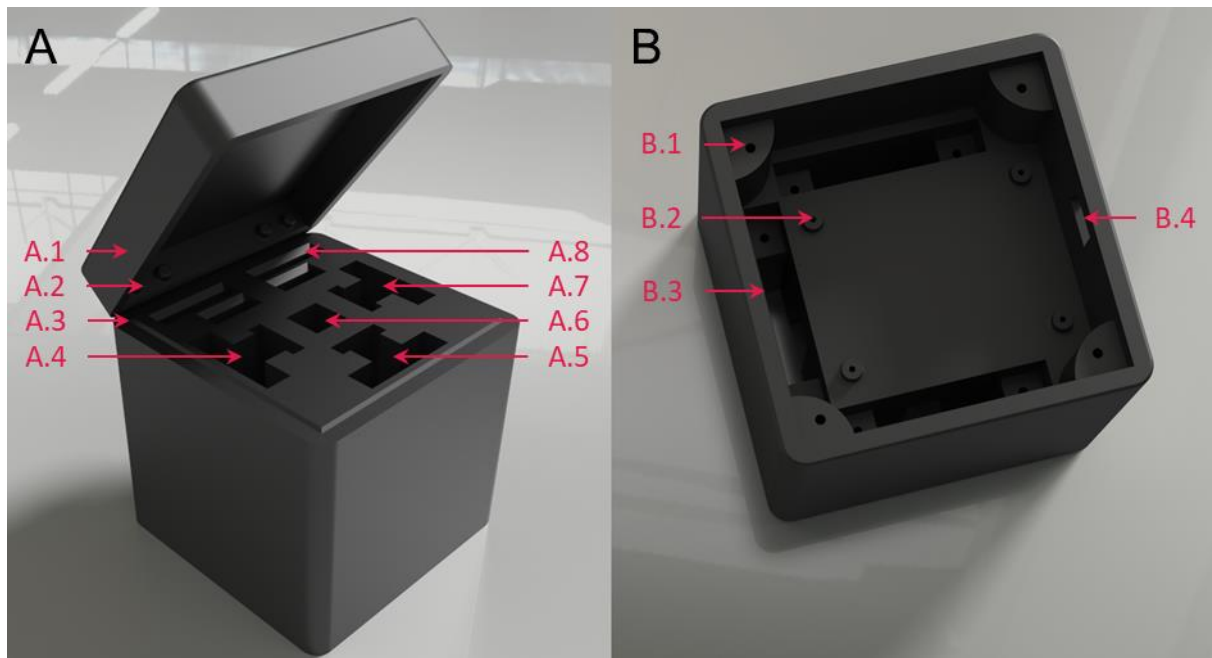


Abbildung II-7: CAD-Modell der Messkammer des portablen Photometers. **A:** Ansicht von schräg oben, **A.1:** Deckel der Messkammer, **A.2:** Verstärkung für Schrauben zur Befestigung von Scharnieren, **A.3:** Einkerbung zur richtigen Positionierung des Deckels und Verhinderung von Lichteinfall, **A.4:** Platz für Sensorboard inkl. Platz für Filterhalterung, **A.5:** Platz für LED-Board im 90°-Winkel zum Sensor inkl. Platz für Filterhalterung, **A.6:** Platz für 10 mm-Küvette, **A.7:** Platz für LED-Board im 180°-Winkel zum Sensor inkl. Platz für Filterhalterung, **A.8:** Lagerplatz für jeweils zwei weitere LED-Boards und Filterhalterungen und Filter. **B:** Geöffnete Bodenansicht des portablen Photometers, **B.1:** Löcher für Verschraubung Bodenplatte, **B.2:** Löcher für Verschraubung der Platine, **B.3:** Vertiefungen zum Einsetzen der Platinen-Konnektoren, **B.4:** Aussparung für den Einsatz eines Micro-USB-Adapters.

Die Spezifikationen und Bezugsquellen der im Folgenden genannten Komponenten des Photometers sind in Tabelle A-5 und Tabelle A-6 im Anhang aufgelistet. Die Messkammer setzt sich aus drei Elementen zusammen: dem Deckel (L x B x H: 90 x 90 x 17,5 mm³), dem Grundkörper (L x B x H: 90 x 90 x 80 mm³) und der Bodenplatte (L x B x H: 79 x 79 x 6 mm³, nicht abgebildet), die dem Verschließen des Bodenbereichs der Messkammer dient (s. Abbildung II-7). Der Deckel (A.1) wird über Scharniere und Schrauben am Grundkörper befestigt. Für die Schrauben wurden Verstärkungen am Deckel angebracht (A.2). Zur Sicherstellung einer korrekten Positionierung des Deckels und der Lichtisolierung wurde eine Kerbe am Rand der Kammer integriert (A.3). Zusätzlich können Neodym-Magnete (L x B x H:

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

10 x 3 x 2 mm³) im Deckel und der Außenwand eingesetzt werden, um den Kammerabschluss zu sichern. Die Messkammer bietet Steckplätze für Sensor- (A.4) und LED-Platinen (A.5, A.7). Abhängig von der Art der durchzuführenden Messung, Fluoreszenz- oder Streulichtmessung bzw. Absorptionsmessung, ist zwischen Lichtquelle und -sensor ein Winkel von 90° bzw. 180° vorgesehen. Vor dem Lichtsensor wird für eine gleichmäßigere Lichtdispersion eine matte Folie platziert. Vor jeder Platine kann zusätzlich eine Folienhalterung gesteckt werden, was die Verwendung optischer Filter ermöglicht. Das ist insbesondere bei Fluoreszenzmessungen von Bedeutung. In der Mitte der Messkammer kann eine 10 mm-Küvette platziert werden (A.6). Die Messkammer bietet Platz für jeweils zwei weitere LED-Platinen und Folienhalterungen (A.8). Die Hauptplatine des Photometers ist im Boden der Kammer verschraubt (B.2) (s. Abbildung II-7 B), der durch eine Bodenplatte verschlossen wird (B.1). Für eine einfache Integration von Lichtsensor und LEDs sind Platinensteckverbinder vorgesehen (s. Kapitel 3.2.2), die in der Messkammer verschraubt sind (B.3). In die Wand der Messkammer wird ein Micro-USB-Adapterkabel eingebracht und mit dem Mikrocontroller verbunden (B.4). Die Spannungsversorgung kann dadurch mittels abnehmbarem Micro-USB-Kabel erfolgen.

3.2.2 LED- und Sensorplatinen des portablen Photometers

Lichtsensor und LEDs werden auf jeweils einzelnen PCBs (L x B x H: 43 x 2,5 x 1,6 mm³) platziert. Die Platinen wurden mit dem Programm KiCAD (Version 7.0.1, Open-Source-Programm) erstellt und durch JLCPCB (Shenzhen JLC Electronics Co., Ltd, Shenzhen, China) gefertigt. Sensorplatinen wurden mit weißem, LED-Platinen mit schwarzem Lötstopplack überzogen (s. Abbildung II-8). Dieser dient nicht nur dem Schutz der Kontakte, sondern ermöglicht eine intuitive Unterscheidung der Platinen. In Zukunft könnten farbige Markierungen für den korrekten Einsatz in die Messkammer vorgesehen werden. Alle Bauteile wurden aufgelötet (ERSA Lötstation i-Con PICO, Kurtz Holding GmbH & Co. Beteiligungs KG, Kreuzwertheim-Wiebelbach, Deutschland). Die Sensorplatine weist mittig auf einer Höhe von 21,3 mm Bohrungen für den Einsatz eines Lichtsensors in Diodenform mit einem Durchmesser von 5 mm auf (A). Von den Anschlüssen des Phototransistors verlaufen auf der Vorderseite Leiterbahnen zu Kontakten, die über entsprechende Federkontakte in den Card-Edge-Konnektoren die elektrische Verbindung mit der Messschaltung ermöglichen.

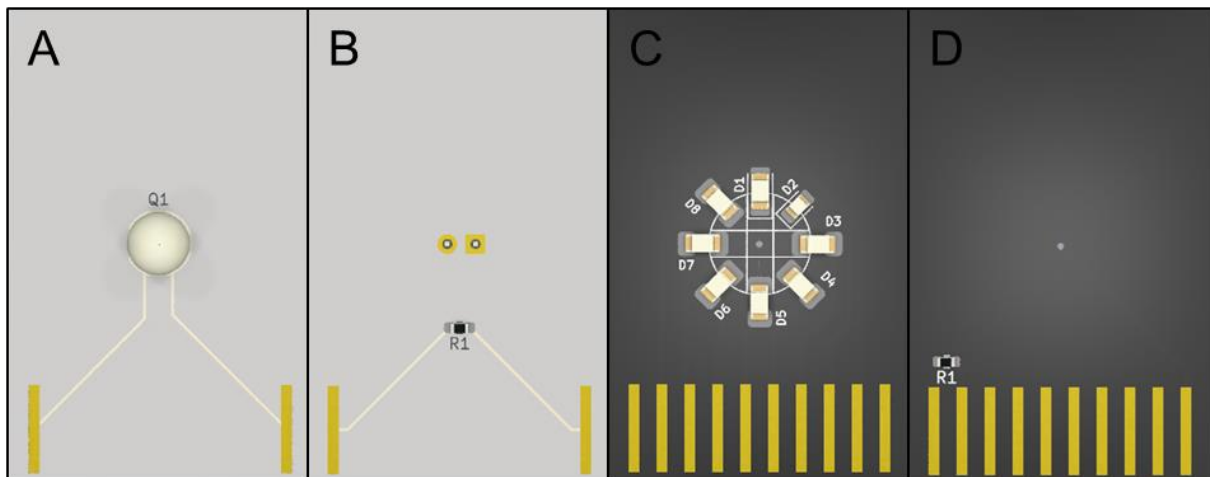


Abbildung II-8: Phototransistor- und LED-Platinen zur Verwendung im portablen Photometer. **A:** Vorderseite der Phototransistor-Platine mit Phototransistor (Q1) und Kontakten zur Verbindung über einen Platinensteckverbinder. **B:** Rückseite der Phototransistor mit SMD-Widerstand für die Platinenerkennung (R1) und Kontakten zur Verbindung über einen Platinensteckverbinder. **C:** Vorderseite der LED-Platine mit acht verschiedenen SMD-LEDs (D1 – D8) und Kontakten zur Verbindung über einen Platinensteckverbinder. **D:** Rückseite der LED-Platine mit SMD-Widerstand für die Platinenerkennung (R1) und Kontakten zur Verbindung über einen Platinensteckverbinder.

Auf der Rückseite der Platine (B) befindet sich ein SMD-(von engl. *surface-mounted device*, oberflächenmontiertes Bauteil) Widerstand, der einer Platinenerkennung dient, auf die später eingegangen wird. Die LED-Platinen sind mit acht kreisförmig angeordneten SMD-LEDs ausgestattet, wobei der Mittelpunkt des Kreises auf der Höhe liegt, auf der der Lichtsensor des Sensorboards platziert ist (C). Damit wird in der Messkammer für alle LEDs ein gleicher Abstand und der gleiche Winkel zum Lichtsensor gewährleistet. Die Anoden der SMD-LEDs sind über Leiterbahnen mit den Kontakten für den Platinensteckverbinder auf der Vorderseite der Platine verbunden. Die Kathoden der SMD-LEDs sind über eine Bohrung an einem Kontakt auf der Rückseite der Platine gebündelt (D). Ein SMD-Widerstand dient auch hier einer späteren Platinenerkennung. Für einen einfachen Tausch der Platinen wurden Platinensteckverbinder, sogenannte Card-Edge-Konnektoren [88], in die Messkammer integriert. Diese sind mit zwei Reihen mit jeweils zehn Kontakten ausgestattet. Durch die verwendeten Federkontakte können die Sensor- und LED-Platinen einfach in den Konnektor eingesteckt werden, wobei über die freiliegenden Kontakte auf den Platinen die Verbindung zum Rest der Schaltung hergestellt wird (s. Abbildung II-9 A).

Um später softwareseitig eine Erkennung der verfügbaren LEDs und des Sensors zu ermöglichen, soll eine Platinenerkennung integriert werden, die über ein Auslesen der Spannung im Spannungsteiler realisiert wird. Auf der Hauptplatine des portablen Photometers ist die Integration eines 330 Ω -Widerstands vorgesehen (s. Abbildung

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

II-9 B), während Phototransistor- und LED-Boards mit einem für das jeweilige PCB spezifischen SMD-Widerstand ausgestattet sind (s. Tabelle II-3). Durch Messen der Spannung zwischen dem Widerstand auf der Hauptplatine und dem Platinenspezifischen Widerstand können zu jeder Zeit alle aktuell verbundenen Platinen bestimmt werden.

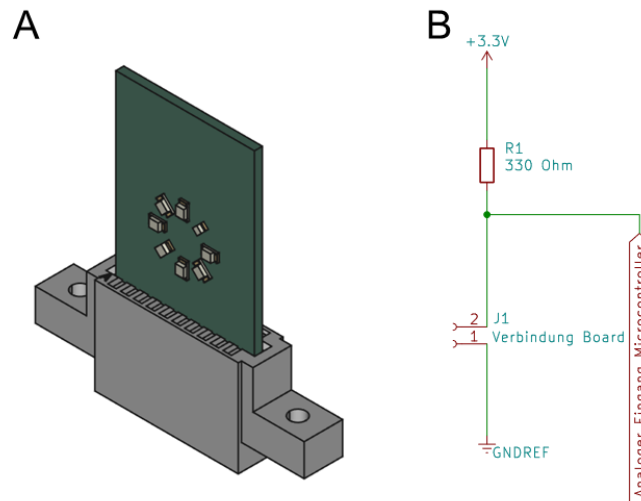


Abbildung II-9: **A:** Einsatz der Sensor- und LED-Platinen des portablen Photometers über Card-Edge-Konnektoren [88]. **B:** Schaltplan der Platinenerkennung des portablen Photometers für LED- und Phototransistor-Boards.

Durch die 10-Bit-Auflösung des ADU ist die maximale Anzahl an unterscheidbaren Platinen theoretisch auf 1024 beschränkt. Praktisch gibt es aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Messung weniger Kombinationsmöglichkeiten. Die Widerstände für die Platinenerkennung sollten deshalb immer mit möglichst großem Abstand zueinander gewählt werden sollten.

Tabelle II-3: Widerstände in der Messkammer und auf den LED- und Phototransistor-Boards für die Platinenerkennung mit resultierender Spannung im Spannungsteiler.

Fester Widerstand in Messkammer	Board	Widerstand auf Platine	Spannung im Spannungsteiler
330 Ω	Phototransistor-Board	330 Ω	1,65 V
	LED-Board 1	3300 Ω	3,00 V
	LED-Board 2	33 Ω	0,30 V

3.2.3 Robustheit des portablen Photometers gegenüber eintretender Probenflüssigkeit

Da das portable Photometer zur Messung von flüssigen Proben verwendet wird, besteht zu jeder Zeit die Gefahr, dass Probenflüssigkeit in das Messgerät gelangt. Die Hauptplatine mit der Messschaltung soll im Boden der Messkammer so platziert werden, dass eintretende Flüssigkeit nicht mit ihr in Kontakt kommen kann. Die LED- und Sensorplatinen sind jedoch aufgrund des Steck-Systems und der damit freiliegenden Anschlüsse nicht vor diesem Kontakt geschützt. Damit besteht das Risiko, dass dort eine nicht erwünschte leitende Verbindung hergestellt wird, was zu hohen Strömen und der Beschädigung der Bauteile, insbesondere der LEDs, führen kann. Die Pins des Arduino Nano BLE sind für einen Betriebsstrom von bis zu 15 mA ausgelegt [64], bei einem Kurzschluss kann dieser jedoch überschritten werden. Die maximale Stromstärke bei der leitenden Verbindung hängt von der anliegenden Spannung und dem Widerstand ab, den die Flüssigkeit für den Strom darstellt. Dieser kann über die spezifische Leitfähigkeit κ der Probenflüssigkeit, den Querschnitt des Kontakts A und die Länge der Verbindung l nach Gl. 13 berechnet werden.

$$R = \frac{l}{\kappa * A} \quad \text{Gl. 13}$$

Der geringste mögliche Abstand zwischen zwei Kontakten beträgt im Card-Edge-Konnektor 2,54 mm. Die maximale Austauschfläche setzt sich aus der Fläche der Kontakte auf der Platine und die Fläche der Federkontakte selbst zusammen. Die Größe der Kontakte auf der Platine beträgt 8 mm x 1 mm, die der Federkontakte maximal 17,27 mm x 1,7 mm [88]. Damit ergibt sich eine Gesamtfläche von 74,7 mm². Die spezifische Leitfähigkeit von Wein liegt zwischen 1.150 und 3.200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ [89]. Damit ergibt sich ein Widerstand zwischen 100 und 300 Ω . Bei einer angelegten Spannung von 3,3 V könnten folglich Ströme von 11 mA bei einer Leitfähigkeit von 1.150 $\mu\text{S cm}^{-1}$ bis 31 mA bei einer Leitfähigkeit von 3.200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ fließen. Die empfohlene maximale Betriebsstromstärke der verwendeten LEDs liegt bei 20 mA, wobei kurzzeitig Ströme bis zu 30 mA tolerierbar sind [65]. Damit bestünde für Weine mit hoher Leitfähigkeit die Gefahr, dass die LEDs bei einem Kurzschluss beschädigt werden. Deshalb wurde der Strom gemessen, der bei einer leitenden Verbindung durch eine Weinprobe zwischen zwei Kontakten des Card-Edge-Konnektors fließt. Dazu wurden benachbarte Kontakte der Card-Edge-Konnektoren über einen lieblichen Weißwein (Königliche Mädchentraube, Weinhaus Kft, Ungarn, 2021) miteinander

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

verbunden und der resultierende Strom mit Hilfe eines Multimeters vermessen. Um den mit dem verwendeten Mikrocontroller maximal möglichen Strom zu erreichen, wurde mithilfe eines Arduino Nano BLE die maximal lieferbare Spannung von 5 V angelegt. Der verwendete Wein wies eine Leitfähigkeit von $1470 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf. Der maximal auftretende Strom betrug $1,60 \mu\text{A}$ und lag damit um mehr als den Faktor 1000 unterhalb des berechneten Stroms. Das liegt vermutlich daran, dass die Annahme der gesamten Oberfläche der Kontakte als Querschnitt zu hoch und der Abstand der Kontakte von 2,54 mm zu gering angenommen wurden, um die Realität abzubilden. Ein Teil des Kontakts befindet sich im unteren Bereich des Konnektors, in den die Flüssigkeit aufgrund der Oberflächenspannung nur schlecht eindringen kann. Außerdem ist ein Abstand von 2,54 mm zwischen zwei Kontakten der direkte Abstand, ohne die Plastik-Begrenzungen zwischen den Kontakten zu beachten. Da auf den LED-Platinen jeweils nur eine LED zeitgleich eingeschaltet wird, befinden sich bis auf die Platinenerkennung keine weiteren Stromkreise darauf, zu dem eine leitende Verbindung hergestellt werden könnte und die zu erhöhten Strömen durch die LED führen würde. Die Platinenerkennung befindet sich auf der Rückseite der LED. Damit besteht aufgrund des großen Abstands keine Gefahr für das Auftreten hoher Stromstärken bei einer Verbindung dieser Kontakte. Dadurch und durch die geringen experimentell ermittelten Ströme würde ein Eindringen von Probenflüssigkeit in das portable Photometer die LEDs wahrscheinlich nicht beschädigen. Es würde jedoch zu einer Verschmutzung der Kontakte und Korrosion kommen, was auf Dauer zu einer verminderten Stromübertragung und der Notwendigkeit des Austauschs von Platine und Steckverbinder führen würde. Um dieser Korrosion vorzubeugen, wurden die Kontakte der Platine mit einer Goldschicht überzogen. Platinensteckverbinder können für eine Reinigung einfach aus dem Photometer ausgeschraubt werden. Auch das Ersetzen der Steckverbinder ist so mit geringem Aufwand möglich.

3.3 Entwicklung und Charakterisierung einer Messschaltung für die photometrische Messung

Nach der Fertigstellung der Messkammer und Integration von Sensor und LEDs ist eine Messschaltung nötig, durch die die Korrelation photometrischer Größen mit dem Sensorsignal möglich ist. Für die Lichtmessung im portablen Photometer sollen Photodioden oder -transistoren zum Einsatz kommen. Diese Bauteile generieren einen

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

zur Lichtintensität proportionalen Photostrom [69, 70, 85]. Der für die Datenaufzeichnung vorgesehene Mikrocontroller kann nicht direkt als Amperemeter genutzt werden, da ausschließlich Spannungen detektiert werden können. Deshalb ist für die Lichtsensoren eine Messschaltung notwendig, die den Photostrom in eine messbare Spannung umwandeln. In den folgenden Kapiteln wird die Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung einer Messschaltung für das portable Photometer beschrieben. Alle in den folgenden Kapiteln genannten Bauteile sind in Tabelle A-5 und Tabelle A-6 im Anhang gelistet.

3.3.1 Detektion des Photostroms im Spannungsteiler

Photodioden und -transistoren werden für die Datenaufzeichnung häufig im Spannungsteiler verschaltet (s. Abbildung II-10 A) [69, 70, 90]. Nach Gl. 4 ist die am Widerstand R_1 abfallende Spannung proportional zum Photostrom des Sensors. Je höher die Lichtintensität ist, desto höher der Photostrom und folglich damit auch die am Lastwiderstand abfallende Spannung [69].

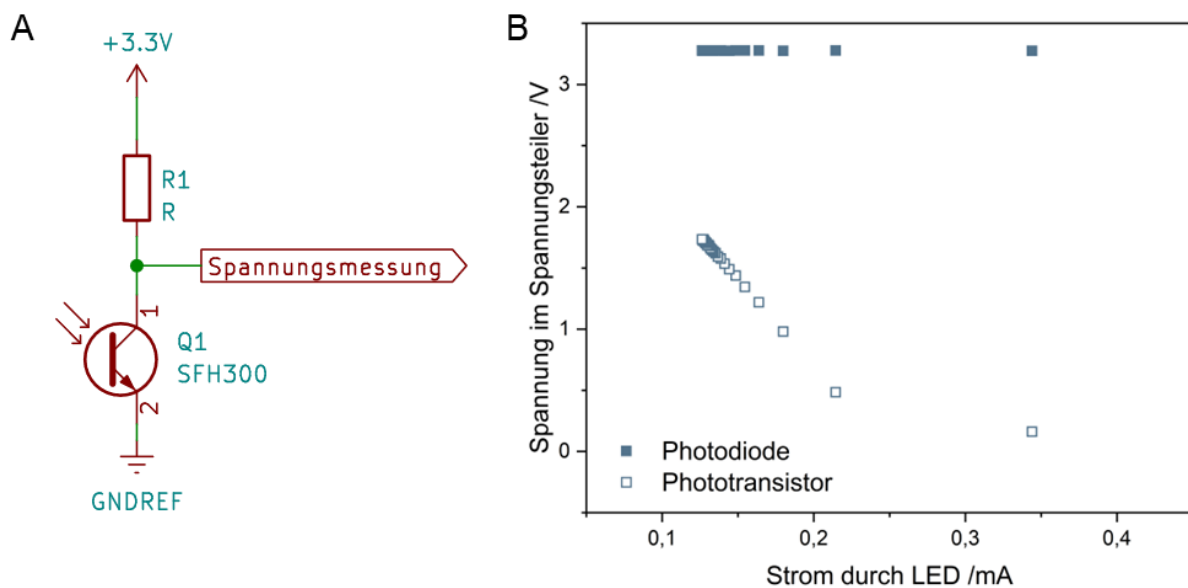


Abbildung II-10: Lichtmessung durch Verschalten von Photodioden oder Phototransistoren im Spannungsteiler. **A:** Schaltkreis für die Lichtmessung im Spannungsteiler am Beispiel eines Phototransistors Q1 mit dem Lastwiderstand R1. **B:** Spannung im Spannungsteiler bei Beleuchtung einer Photodiode und eines Phototransistors mit einer LED der Wellenlänge 625 nm bei unterschiedlich hohem Versorgungsstrom. Im Spannungsteiler wurde ein Widerstand von 4 M Ω für die Photodiode und ein Widerstand von 24 k Ω für den Phototransistor verwendet.

Zum Test der Eignung dieser Schaltung für das Photometer wurden eine Photodiode (S1223-01, HAMASATU Photonics K.K., Hamasatu, Japan) und ein Phototransistor (SFH300, OSRAM Licht AG, München, Deutschland) jeweils mit einer LED der Wellenlänge 625 nm (RLCU-625, Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich)

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

beleuchtet und die Spannung im Spannungsteiler mit einem Mikrocontroller (Arduino Nano BLE, Arduino SA, Lugano, Schweiz) aufgezeichnet. Da die Strahlungsleistung von LEDs nahezu linear von dem Versorgungsstrom abhängt [69], wurde dieser im Bereich von 0,13 bis 0,34 mA angepasst. Für den Phototransistor wurde bei einem Lastwiderstand von 24 k Ω über alle Beleuchtungsintensitäten ein kontinuierlicher Spannungsabfall von 1,73 V auf 0,16 V beobachtet (s. Abbildung II-10 B). Bis 0,5 V war der Zusammenhang zwischen Spannung und Versorgungsstrom der LED linear. Für eine maximale Auflösung sollte eine maximale Spannungsdifferenz zwischen der höchsten und der niedrigsten erwarteten Beleuchtungsintensität angestrebt werden. Das bedeutet, dass die gesamte Spannung bei der geringsten Lichtintensität am Sensor und bei der höchsten Lichtintensität am Widerstand abfallen soll. Wird der Lastwiderstand zu gering oder zu hoch gewählt, lassen sich verschiedene Lichtintensitäten nicht oder mit unzureichender Auflösung abbilden (s. Abbildung II-11).

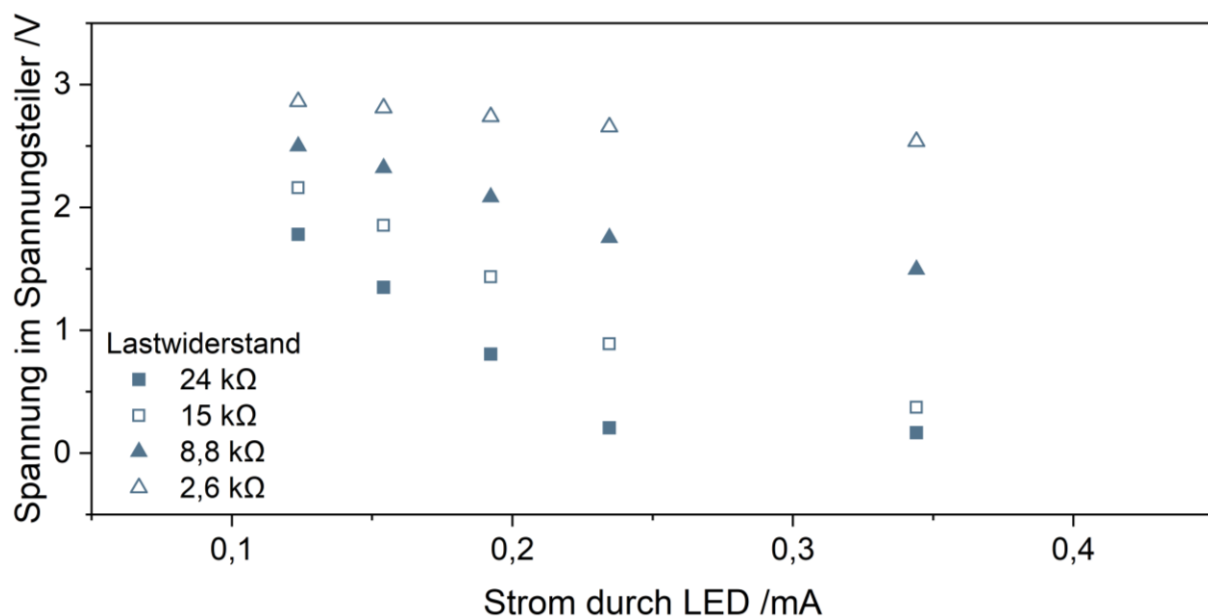


Abbildung II-11: Spannung im Spannungsteiler bei Beleuchtung eines Phototransistors mit einer LED der Wellenlänge 625 nm bei unterschiedlich hohem Versorgungsstrom und Lastwiderstand. Der Lastwiderstand im Spannungsteiler wurde mit Hilfe der beiden Ausgänge eines digitalen Potentiometers (MCP42010, Microchip Technologies Inc., Chandler, Arizona, USA) zwischen 2,6 k Ω und 24 k Ω variiert. Es wurde der Phototransistor SFH300 (OSRAM Licht AG, München, Deutschland) verwendet.

Um den optimalen Lastwiderstand zu berechnen, müssen der maximal zu erwartende Photostrom und der maximal mögliche Spannungsabfall am Lastwiderstand bekannt sein. Bei dem detektierten Spannungsabfall von 3,13 V an dem Lastwiderstand von 24 k Ω betrug der Photostrom des Phototransistors nach Gl. 4 ca. 130 μ A. Die

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Sättigungsspannung des Phototransistors, also die Spannung, die bei voller Durchschaltung mindestens zwischen Kollektor und Emitter abfällt, beträgt 0,14 V [68]. Unter der Voraussetzung, dass bei einer Versorgungsspannung von 3,3 V am Lastwiderstand maximal die restliche Spannung von 3,16 V abfallen kann, lässt sich die in dieser Konfiguration höchste Spannungsdifferenz bei einem Lastwiderstand von $R = \frac{3,16 V}{130 \mu A} = 24,31 k\Omega$ erreichen. Die Spannungsdifferenz zwischen hellster und dunkelster Einstellung würde dabei 1,58 V betragen. Für die Photodiode konnte selbst durch einen Lastwiderstand von 4 M Ω keine Änderung der Spannung über die Lichtintensität detektiert werden (s. Abbildung II-10 B). Das bedeutet, dass der durch die Photodiode generierte Photostrom für eine Messung unter diesen Bedingungen und in dieser Schaltung zu gering ist. Im Gegensatz zum Phototransistor wird der Photostrom von Photodioden nicht intern verstärkt [69], was in bis zu 10.000-fach niedrigeren Photoströmen resultiert [68, 91]. Damit kann das resultierende Messsignal nicht mit der Schaltung erfasst werden. Es ist möglich, den Photostrom von Photodioden mit Hilfe eines Operationsverstärkers zu verstärken, jedoch wird damit ebenfalls das Signalrauschen der Photodiode verstärkt, was zu hohen Standardabweichungen der gemessenen Spannung führt (s. Abbildung C-7 im Anhang). Der optimale Lastwiderstand für die Photodiode kann nicht auf Basis der Messwerte errechnet werden, da der Photostrom des Sensors nicht ermittelt werden konnte. Deshalb soll dieser über die im Datenblatt angegebenen Charakteristika des Bauteils abgeschätzt werden. Laut Datenblatt weist die Photodiode für Licht einer Wellenlänge von 625 nm eine Sensitivität von ca. 0,425 A W⁻¹ auf [91]. Die für die Berechnung des Photostroms nötige Lichtleistung der Lichtquelle lässt sich über die Messdaten und Kennwerte des Phototransistors errechnen. Für die hellste Einstellung konnte für den Phototransistor ein Photostrom von 130 μ A berechnet werden. Dieser Photostrom lässt sich laut Datenblatt auf eine Strahlungsleistung von ca. 0,028 mW cm⁻² zurückführen (s. Abbildung II-12). Mit einer optisch aktiven Fläche von 0,11 mm² und einer relativen Sensitivität von ca. 55 % bei 625 nm [68] betrug die Lichtleistung der LED ca. $\frac{0,028 \frac{mW}{cm^2} \cdot 0,0011 cm^2}{0,55} = 0,06 \mu W$. Für die Photodiode ergibt sich mit der Photosensitivität von ca. 0,425 A W⁻¹ ein zu erwartender Photostrom von 0,023 μ A. Der optimale Lastwiderstand beträgt damit 135 M Ω . Damit wäre die Messung zwar möglich, kleine Änderungen des Stroms, zum Beispiel durch Rauschen

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

des Sensors selbst oder andere elektrische Bauteile, hätten jedoch große Änderungen der Spannung im Spannungsteiler zur Folge.

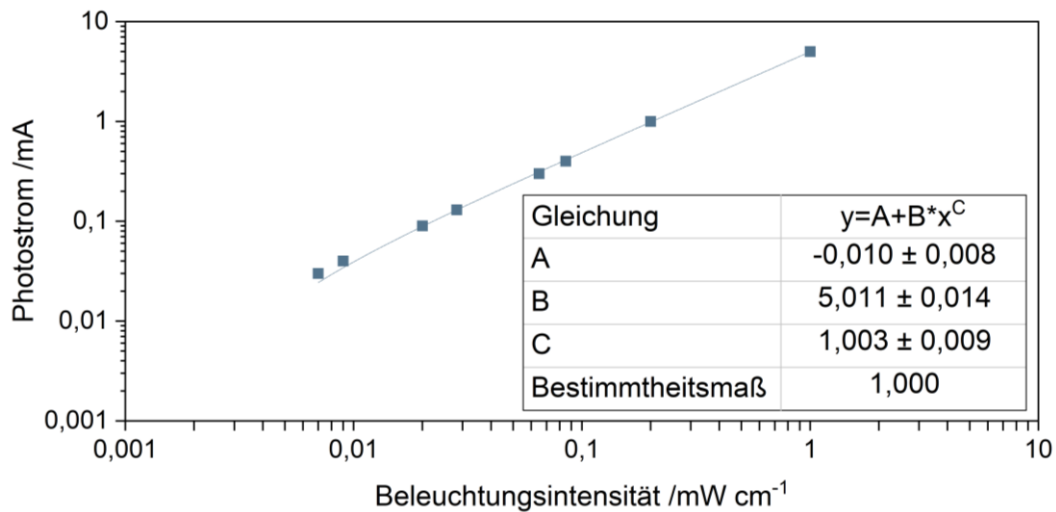


Abbildung II-12: Photostrom des Phototransistors SFH300 bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität. Erstellt nach [68].

Anhand dieses Beispiels zeigen sich bereits wesentliche Nachteile der Spannungsteiler-Schaltung für die Lichtsensoren. Die Schaltung ist zwar einfach zu realisieren, jedoch muss der Lastwiderstand passend zu der jeweiligen Messanwendung gewählt werden. Jeder Lastwiderstand ist also optimal zur Detektion eines gewissen Photostrom-Bereichs mit einem definierten maximalen Photostrom. Der Photostrom von Photodioden und -transistoren variiert jedoch über mehrere Potenzen, weshalb für eine optimale Auflösung unterschiedliche Lastwiderstände für einzelne Anwendungen gewählt werden müssten. Diese Tatsache ist insbesondere wegen dem geplanten Einsatz für Fluoreszenz- oder Trübungsmessungen mit potenziell geringer Lichtintensität im Vergleich zu Transmissionsmessungen von Bedeutung. Aber auch der Einsatz verschiedener Wellenlängen, für die die Lichtsensoren eine unterschiedliche Sensitivität aufweisen, würde die Anpassung des Widerstands erfordern. Die Möglichkeit dieser Anpassung setzt jedoch voraus, dass für jede Anwendung der höchste erwartbare Photostrom bekannt ist. Zusätzlich dazu kann für eine Messaufgabe nicht der gesamte zur Verfügung stehende Spannungsbereich von 3,3 V genutzt werden. Damit ist die Auflösung im Messbereich, die durch die 10 Bit Auflösung des Analog-Digital-Wandlers beschränkt ist [64], abhängig von der zu erwartenden Lichtintensitäten weiter vermindert, in diesem Fall um ca. die Hälfte. Aus diesen Gründen stellt die Verschaltung im Spannungsteiler keine optimale Lösung für das portable Photometer dar und wird im Folgenden nicht

weiter betrachtet.

3.3.2 Detektion des Photostroms in der Kondensator-Entladeschaltung

Um die Auflösung der Messdaten zu maximieren und die universelle Einsatzfähigkeit in weiten Lichtintensitätsbereichen zu gewährleisten, wurde eine Schaltung entwickelt, die auf der Entladung gespeicherter Ladungsträger mit Hilfe des Photostroms der Lichtsensoren basiert (s. Abbildung II-13 A) [92].

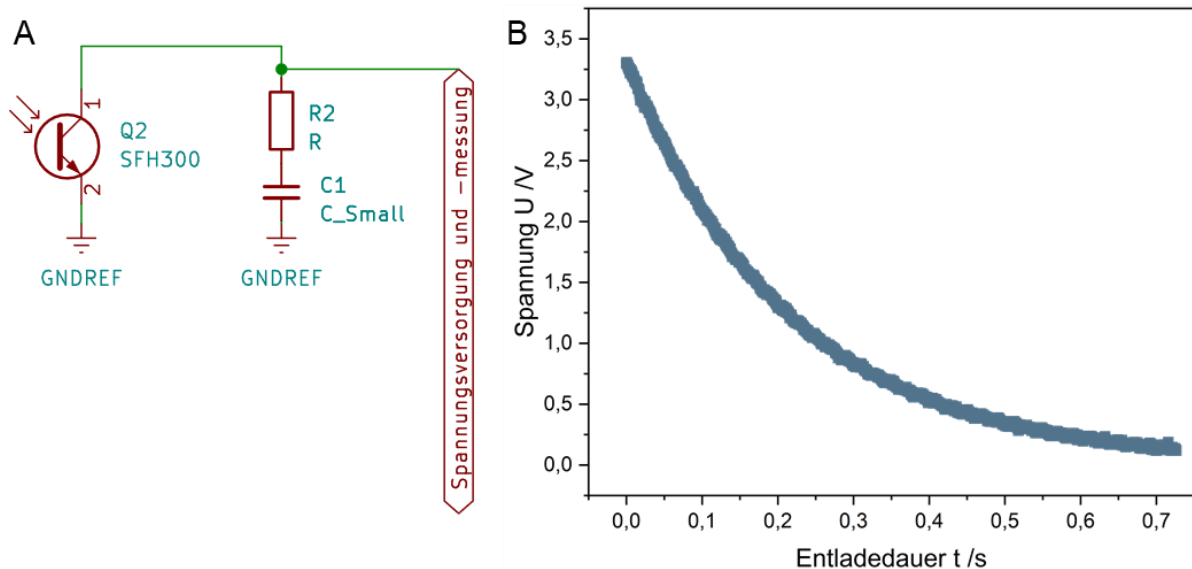


Abbildung II-13: Lichtmessung durch Verschalten von Photodioden oder Phototransistoren mit einem Kondensator in der Kondensator-Entladeschaltung. **A:** Schaltkreis für die Lichtmessung über Entladung eines Kondensators am Beispiel eines Phototransistors (Q2); **B:** Spannung an einem Kondensator der Kapazität $0,022 \mu\text{F}$ während der Entladung mit dem Photostrom eines Phototransistors bei Tageslicht.

Dabei wird ein Folienkondensator einer Kapazität von $0,022 \mu\text{F}$ (MKS2D022201A00, WIMA GmbH & Co. KG, Mannheim, Deutschland) durch Anlegen einer Spannung aufgeladen und anschließend mit Hilfe des Photostroms eines Lichtsensors zu Ground entladen. Zum Ein- und Ausschalten der Spannungsversorgung kann ein analoger Pin des Mikrocontrollers verwendet werden. Die Entladung des Kondensators geht mit einem Spannungsabfall einher, der mit Hilfe desselben Pins gemessen werden kann. Die Zeit, die zum Entladen auf eine vorher definierte Spannung benötigt wird, im Folgenden Entladezeit oder Entladedauer genannt, kann mit der Beleuchtungsintensität korreliert werden. Bei hohen Photoströmen kann die Ladung schneller abfließen, weshalb die Entladezeit des Kondensators sinkt und umgekehrt. Prinzipiell stellen Photodiode und -transistor Konstantstromquellen dar. Damit sollte aufgrund eines zeitlich konstanten Stroms auch eine lineare Entladung des Kondensators zu beobachten sein [81]. Bei einer ersten Testmessung, bei der ein Phototransistor mit Umgebungslicht beleuchtet wurde, konnte jedoch ein

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

exponentieller Spannungsabfall beobachtet werden (s. Abbildung II-13 B). Dieser Verlauf ähnelt dem, der für Entladevorgänge über einen Widerstand zu Ground erwartet wird (s. Kapitel 2.2.2). Um die Eignung der Entladeschaltung für die photometrische Messung zu beurteilen, wurden in den folgenden Kapiteln zunächst Fehlerquellen der Messschaltung eliminiert. Mögliche Einflussfaktoren auf die Entladezeit von Kondensatoren in der verwendeten Schaltung sind nach Gl. 12 neben der Kapazität des Kondensators die Ladespannung und der Entladestrom. Beide werden deshalb im Folgenden näher betrachtet. Im Anschluss daran werden mathematische Zusammenhänge der Schaltung hergeleitet.

3.3.2.1 Ladespannung des Kondensators

Die am Kondensator anliegende Spannung ist ausschlaggebend für die Entladedauer, da sie direkt die gespeicherte Ladung bestimmt (s. Gl. 6) [69]. Unterschiedliche Spannungen zu Beginn einer Messung führen damit auch bei gleichen Messbedingungen zu variierenden Entladedauern. Die Spannung zum Laden des Kondensators soll im Photometer über einen analogen Pin des Mikrocontrollers bereitgestellt werden. Um die Konstanz der Spannungsversorgung zu untersuchen, wurde die an analogen Pins anliegende Spannung mit Hilfe eines Oszilloskops (DSO-X 2024A, Keysight Technologies, Kalifornien) über die Zeit vermessen (s. Abbildung II-14).

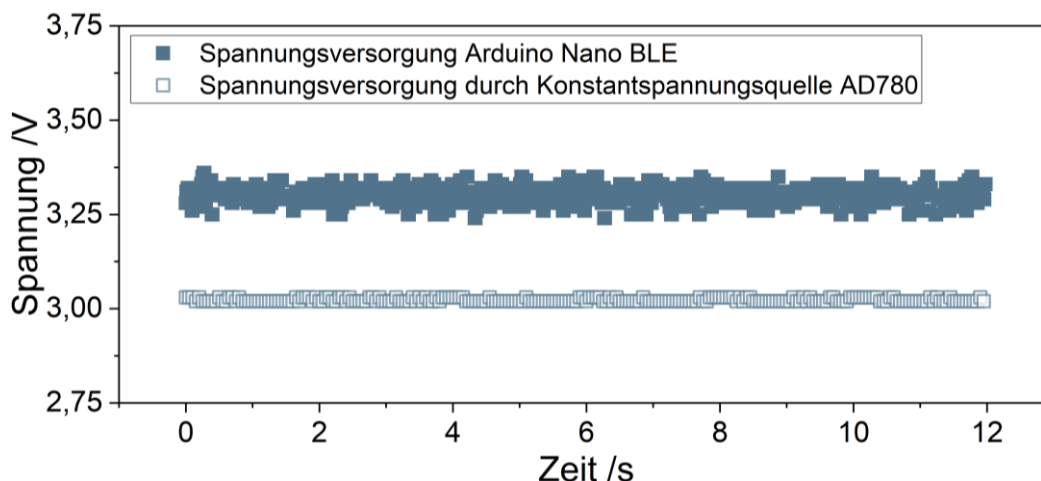


Abbildung II-14: Spannung am analogen Pin eines Arduino Nano BLE-Mikrocontrollers, sowie an einer Konstantspannungsquelle über die Zeit. Die Spannung wurde mit einem Oszilloskop gemessen.

Die Spannung über den Zeitraum von 12 s betrug $3,30 \pm 0,02$ V, was einer Abweichung von 0,63 % entspricht. Um eine stabilere Spannungsversorgung zu gewährleisten, wurde eine Konstantspannungsquelle in die Schaltung integriert. Dieses Bauteil liefert unabhängig von der Versorgungsspannung eine konstante

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Ausgangsspannung. Bei Untersuchungen einer 3 V Konstantspannungsquelle (AD780AN, Analog Devices Inc., Norwood, Massachusetts, USA) konnte über 12 s eine Spannung von $3,03 \pm 0,0046$ V detektiert werden (s. Abbildung II-14). Das entspricht einer Reduktion der Abweichungen von vorher 0,63 % auf 0,15 %. Das Bauteil soll deshalb für nachfolgende Untersuchungen in die Schaltung integriert werden. Die Konstantspannungsquelle kann nicht mit einem analogen Pin des Mikrocontrollers gesteuert werden, da diese lediglich 3,3 V liefern [64], wobei das Bauteil eine Versorgungsspannung von 5 V benötigt [93]. Die 5 V Spannungsversorgung kann zwar zu diesem Zweck genutzt, jedoch nicht durch den Mikrocontroller gesteuert werden. Eine Steuerung der Spannung zum Laden des Kondensators und dem anschließenden Starten des Entladevorgangs ist jedoch unerlässlich. Deshalb wurde zusätzlich ein 3,3 V-kompatibler analoger Schalter (AGD619BRMZ, Analog Devices Inc., Norwood, Massachusetts, USA) integriert. Um eine gleichmäßige Belastung der Konstantspannungsquelle zu ermöglichen, wurde ein analoger Schalter mit zwei Ausgängen gewählt und beide mit dem gleichen Lastwiderstand verschaltet. Das beschleunigt Schaltvorgänge, vermeidet Spannungsspitzen und gewährleistet die unmittelbare Bereitstellung der Spannung nach dem Schalten [93].

3.3.2.2 Versorgungsstrom der LED

Die Ladung, die pro Zeit vom Kondensator abfließen kann, ist definitionsgemäß der Entladestrom. Dieser wird bei der Kondensatorschaltung nach Einbau des Operationsverstärkers durch den Photostrom des Lichtsensors bestimmt. Der Photostrom hängt wiederum neben den Eigenschaften des Analyten von der Helligkeit der Lichtquelle ab. Da die Lichtintensität von LEDs direkt proportional zum Versorgungsstrom ist [69, 94], muss er für reproduzierbare Ergebnisse über die Messung selbst und zwischen Messungen immer gleich eingestellt werden können. Die Strom- und Spannungsversorgung des Mikrocontrollers variiert je nach verwendeter Spannungsquelle jedoch leicht. Auch ein neues Verschalten der LED wirkt sich auf den resultierenden Messwert aus. Deshalb sind Messwerte an unterschiedlichen Tagen und bei der Verwendung von Netzteilen unterschiedlicher Leistung oder der USB-Schnittstelle eines Computers nicht konstant, sondern variieren (s. Abbildung II-15).

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

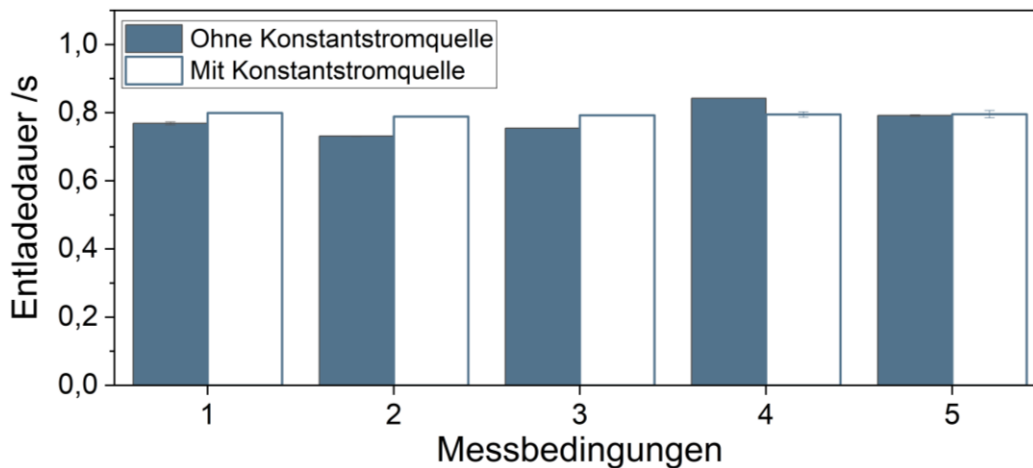


Abbildung II-15: Entladedauer der Kondensator-Entladeschaltung in Abhängigkeit von der verwendeten Spannungsquelle mit und ohne Konstantstromquelle für die Stromversorgung der LED. Vermessen wurde eine Phenolrot-Probe unter Verwendung einer 460 nm LED mit einem Versorgungsstrom von 0,06 mA und eines Phototransistors. Der Versorgungsstrom wurde mit einem digitalen Potentiometer und einer Konstantstromquelle eingestellt. **1:** Entladedauer bei Spannungsversorgung über USB-Anschluss eines Computers. **2:** Entladedauer bei Spannungsversorgung über USB-Anschluss eines Computer, gemessen an anderem Tag. **3:** Entladedauer nach neuem Verschalten der LED. **4:** Entladedauer bei Spannungsversorgung über 15 W-Netzteil. **5:** Entladedauer bei Spannungsversorgung über 10 W-Netzteil.

Um diese Abweichungen zu reduzieren, wurde für die Stromversorgung der LEDs eine Konstantstromquelle in die Schaltung integriert. Es ist zu beachten, dass die Strahlungsleistung von LEDs nicht nur durch die Stromstärke, sondern auch von Faktoren wie Kristallbaufehlern, Betriebstemperatur oder Alterung beeinflusst wird [69]. Deshalb wurde eine Anpassung der Lichtintensität mit Hilfe einer programmierbaren Konstantstromquelle vorgesehen. Die verwendete Konstantstromquelle (LM234Z-3, Texas Instruments Inc., Dallas, USA) liefert durch Einstellen eines Rückführwiderstands Ströme zwischen 0 und 10 mA [95]. Die Anpassung dieses Widerstands durch den Mikrocontroller erfolgt mit Hilfe eines 8-bit 1 k Ω digitales Potentiometer (AD 8400 AR-1, Analog Devices, Inc., Wilmington, Massachusetts, USA). Die Integration der Konstantstromquelle führte zu konstanten Messwerten, unabhängig von der verwendeten Spannungsquelle und neuem Verschalten der LED (s. Abbildung II-15). Während die Abweichungen der Messwerte bei den unterschiedlichen Messbedingungen bei Verwendung des digitalen Potentiometers 5,45 % betrug, konnten sie durch Integration der Konstantstromquelle auf 0,49 % reduziert werden. Damit kann eine immer gleiche Versorgungsstromstärke der LEDs gewährleistet werden. Außerdem kann die Helligkeit zu jeder Zeit über den Mikrocontroller gesteuert werden, was auch bei Schwankungen der Helligkeit zum Beispiel durch Alterungseffekte die Möglichkeit einer Kalibrierung vor der Messung

bietet.

3.3.2.3 *Mathematische Beschreibung der Kondensator-Entladeschaltung*

Für eine Beurteilung der Genauigkeit, Einflussfaktoren und Funktionalität der Kondensator-Entladeschaltung müssen die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge hergeleitet werden. Dazu wurden Spannungsverläufe eines Kondensators während dem Entladevorgang in unterschiedlichen Schaltungen untersucht und rechnerisch und durch Simulation mit dem Programm LTSpice (Version 17.1.8, Analog Devices, Inc., Wilmington, Massachusetts, USA) angenähert.

Die Entladung eines Kondensators über einen Widerstand kann allgemein über eine Exponentialfunktion dargestellt werden (s. Gl. 9 bis Gl. 12). In einem ersten Schritt wurde geprüft, ob diese theoretische Berechnung das reale Verhalten eines sich entladenden Kondensators abbildet. Dazu wurde ein Folienkondensator mit einer Kapazität von $0,022 \mu\text{F}$ auf 3 V geladen und die Spannung während dem Entladevorgang aufgezeichnet. Als Spannungsquelle diente eine 3 V Konstantspannungsquelle, wobei Lade- und Entladevorgänge mit Hilfe eines analogen Schalters, gesteuert durch einen Arduino Nano BLE Mikrocontroller, initiiert wurden (s. Abbildung II-16 A). Ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von $1 \text{ M}\Omega$ diente zur Erfassung der Spannung. Sämtliche auf dem Kondensator gespeicherte Ladung floss in diesem Messaufbau über das Messgerät ab. Es konnte ein exponentieller Spannungsabfall von 3 V auf $0,5 \text{ V}$ innerhalb von $0,04 \text{ s}$ beobachtet (s. Abbildung II-16 B). Mit der Annahme, dass der Lastwiderstand $1 \text{ M}\Omega$ betrug, konnte dieser Spannungsverlauf sowohl durch die theoretische Berechnung in der RC-Schaltung nach Gl. 12, als auch durch Simulation gut abgebildet werden. Damit konnte während der Entladung des Kondensators ein nahezu ideales Verhalten beobachtet werden. Das bedeutet auf der anderen Seite aber auch, dass in der Kondensator-Entladeschaltung für die photometrische Messung die Ladung des Kondensators zusätzlich zu der Entladung mittels Photostrom über ein Spannungsmessgerät mit ähnlichem Innenwiderstand abfließen kann, da er für eine elektrische Isolierung nicht ausreichend hoch ist. Da der ADU des Arduino Nano BLE, der für die Datenaufzeichnung des portablen Photometers verwendet werden soll, einen Innenwiderstand von ca. $1 \text{ M}\Omega$ aufweist [96], würde der über den Mikrocontroller abfließende Strom die Messung in noch unbestimmter Weise beeinflussen. Das erklärt den in Abbildung II-13 beobachteten exponentiellen Abfall der Spannung in der

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

einfachen Kondensator-Entladeschaltung.

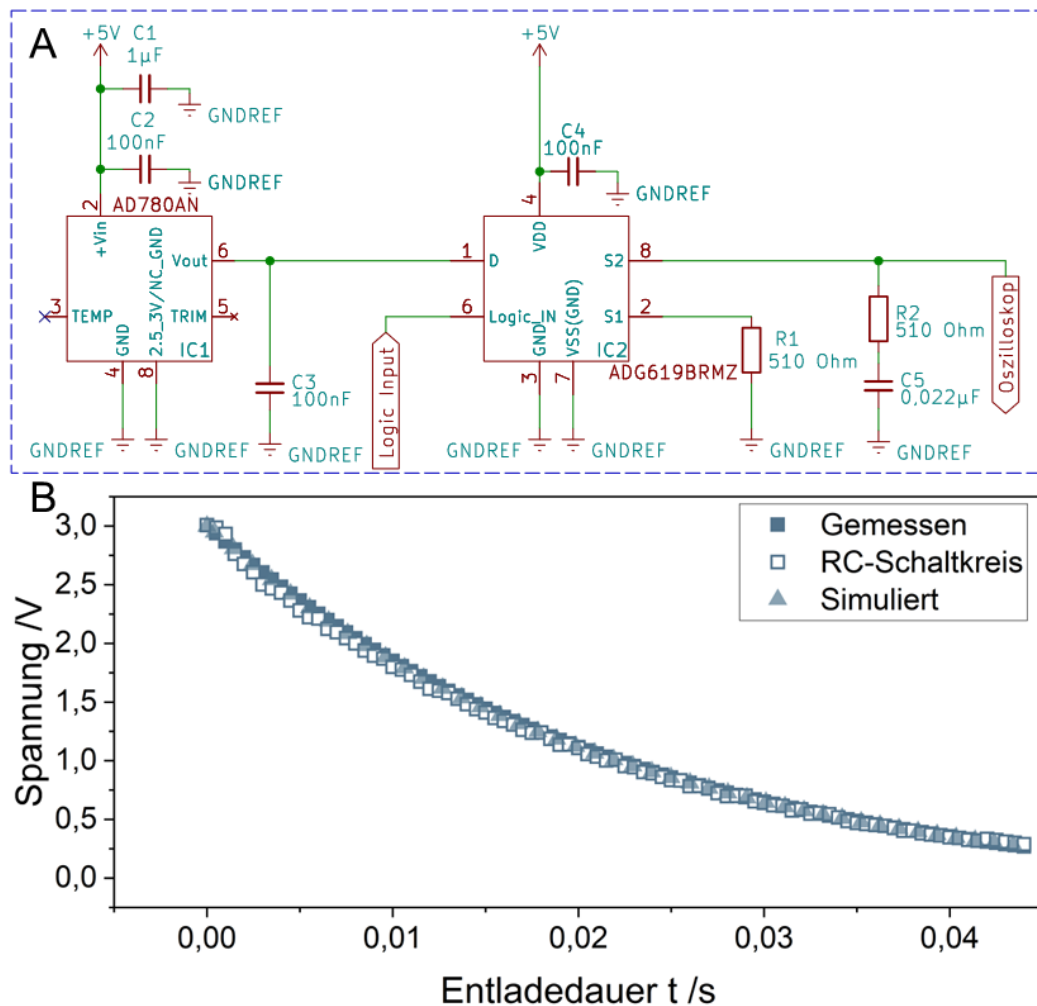


Abbildung II-16: Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von 0,022 μF über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von 1 MΩ ohne Integration eines Phototransistors. Die Spannungsverläufe wurden mit verschiedenen Methoden rechnerisch angenähert.

Um den Einfluss des Spannungsmessgeräts auf den Entladevorgang während der Lichtmessung zu untersuchen, wurde in einem nächsten Schritt der Phototransistor in der Schaltung ergänzt (s. Abbildung II-17 A). Der Phototransistor wurde durch eine LED der Wellenlänge 420 nm (RLCU-420, Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich) beleuchtet, die mit einem Versorgungsstrom von 0,11 A betrieben wurde. Der Spannungsverlauf während dem Entladevorgang wurde analog zum Versuch ohne Phototransistor vermessen, wobei die gespeicherte Ladung jetzt sowohl über das Spannungsmessgerät, als auch über den Lichtsensor abfließen konnte. Es konnte ein exponentieller Abfall der Spannung am Kondensator beobachtet werden. Eine Spannung von 0,5 V wurde im Vergleich zur Entladung ohne Phototransistor mit 0,03 s schneller erreicht (s. Abbildung II-17 B).

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

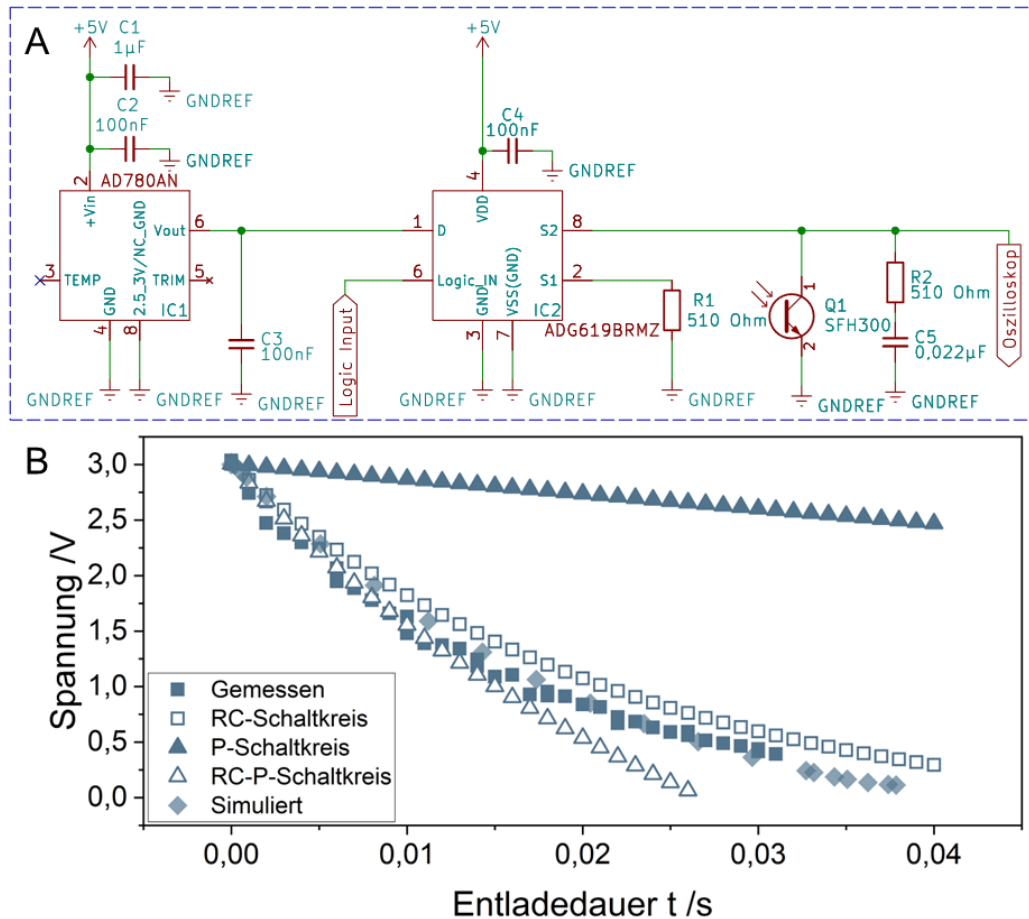


Abbildung II-17: Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von 0,022 μF über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von 1 M Ω nach Integration eines Phototransistors, der von einer LED der Wellenlänge 420 nm bei einem Versorgungsstrom von 0,11 mA beleuchtet wird. Die Spannungsverläufe wurden mit verschiedenen Methoden rechnerisch angenähert.

Die gemessene Spannungscurve gleicht nicht mehr dem, der über einen RC-Schaltkreis mit einem Lastwiderstand von 1 M Ω berechnet wurde. Die Entladung des Kondensators wurde deshalb mit dem als zeitlich konstant angenommenen [69, 70] Photostrom alleine, ab hier P-Schaltkreis genannt, berechnet. Der Photostrom wurde zuvor bestimmt und betrug bei diesen Bedingungen 0,29 μA . Die zu Beginn der Messung auf dem Kondensator gespeicherte Ladung kann nach Gl. 6 berechnet werden, die durch den konstanten Photostrom bereits abgeflossene Ladung nach Gl. 3. Die Spannung am Kondensator ergibt sich mit der Ladespannung U_{max} , der Kapazität des Kondensators C , dem Strom $I(t)$ und der Zeit t nach Gl. 14. $I(t)$ ergab sich in dem Fall aus dem zeitlich konstanten Photostrom I_{Photo} .

$$U_{\text{aktuell}}(t) = \frac{Q_{\text{aktuell}}(t)}{C} = \frac{Q_{\text{max}} - Q_{\text{abgeflossen}}(t)}{C} = \frac{C \cdot U_{\text{max}} - I(t) \cdot t}{C} \quad \text{Gl. 14}$$

Die so berechnete Spannung sinkt deutlich langsamer als in der RC-Schaltung, wobei eine Spannung von 0,5 V nach 0,19 s erreicht wird. Durch diese Berechnung lässt sich

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

folglich die gemessene Spannung ebenfalls nicht abbilden. Die gemessene Spannung sinkt schneller, als durch alle bisherigen Methoden berechnet. Das deutet darauf hin, dass sowohl der Strom über das Oszilloskop, als auch der Photostrom zur Entladung des Kondensators beitragen. Deshalb wurde in einem weiteren Ansatz der Photostrom des Lichtsensors zu dem Strom addiert, der im RC-Schaltkreis auftritt. Die Rechenmethode wird ab hier RC-P-Schaltkreis genannt. Die Berechnung der Spannung erfolgte äquivalent zu Gl. 14, wobei $I(t)$ nach Gl. 15 berechnet wurde.

$$I(t) = I_{\text{Photo}} + \frac{U_0}{R} \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Gl. 15}$$

Der damit errechnete Spannungsverlauf entspricht näherungsweise dem gemessenen bis zu einem Schwellenwert von ca. 1 V. Unterhalb dieser Spannung verläuft er annähernd parallel zu dem des RC-Schaltkreises. Das liegt vermutlich daran, dass der Phototransistor bei abnehmender Spannung nicht mehr den anfänglichen Photostrom liefert [69, 70]. Ein Phototransistor kann vereinfacht als Photodiode dargestellt werden, deren Photostrom durch einen Transistor, im Fall des verwendeten Phototransistors durch einen npn-Transistor [68], verstärkt wird [69, 70]. Ein npn-Transistor, und damit auch ein Phototransistor, liefert über weite Bereiche eine von den Betriebsgrößen unabhängige Verstärkung. Das gilt jedoch nicht unbegrenzt. Wird die Spannung zwischen Kollektor und Emitter zu gering, so reduziert sich der Verstärkungsfaktor, weshalb der Kollektorstrom sinkt. Dieser Bereich wird Übersteuerungsbereich genannt. Im Allgemeinen tritt dieses Phänomen ab einer Kollektor-Emitter-Spannung von ca. 1 V auf [69, 70]. Das ist auch die Spannung, ab der die Entladekurve in Abbildung II-17 B sich nach und nach der des RC-Schaltkreises annähert. Für die Simulation des Phototransistors SFH300 wurde eine Bibliothek für Phototransistoren der OSRAM Licht AG verwendet [97]. Diese berücksichtigt im Gegensatz zu den Berechnungen davor das nicht-ideale Verhalten des Bauteils. Das ist der Grund dafür, dass die gemessenen Spannungswerte gut durch die Simulation dargestellt werden kann. Aus diesem Versuch lässt sich folgern, dass bei der Kondensator-Entladeschaltung bis zu einer Spannung von 1 V sowohl der Photostrom, als auch der an einem Spannungsmessgerät abfließende Strom an der Entladung beteiligt sind, wobei die auftretenden Ströme sich addieren. Der Einfluss des Spannungsmessgeräts ist daher bei dieser Schaltung nicht vernachlässigbar. Damit muss für eine reproduzierbare Messung der über das Messgerät abfließende Strom minimiert werden. Auch der Übersteuerungsbereich des Phototransistors sollte für zukünftige

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Messungen nicht genutzt werden.

Um den über das Spannungsmessgeräts abfließenden Strom zu minimieren, wurde der Innenwiderstands des Oszilloskops auf $11\text{ M}\Omega$ erhöht (Schaltung: s. Abbildung II-17 A). Die Entladezeit des Kondensators bis auf $0,5\text{ V}$ erhöhte sich damit von vorher $0,03\text{ s}$ auf $0,125\text{ s}$, was einer Steigerung um mehr als das Vierfache entspricht (s. Abbildung II-18 A).

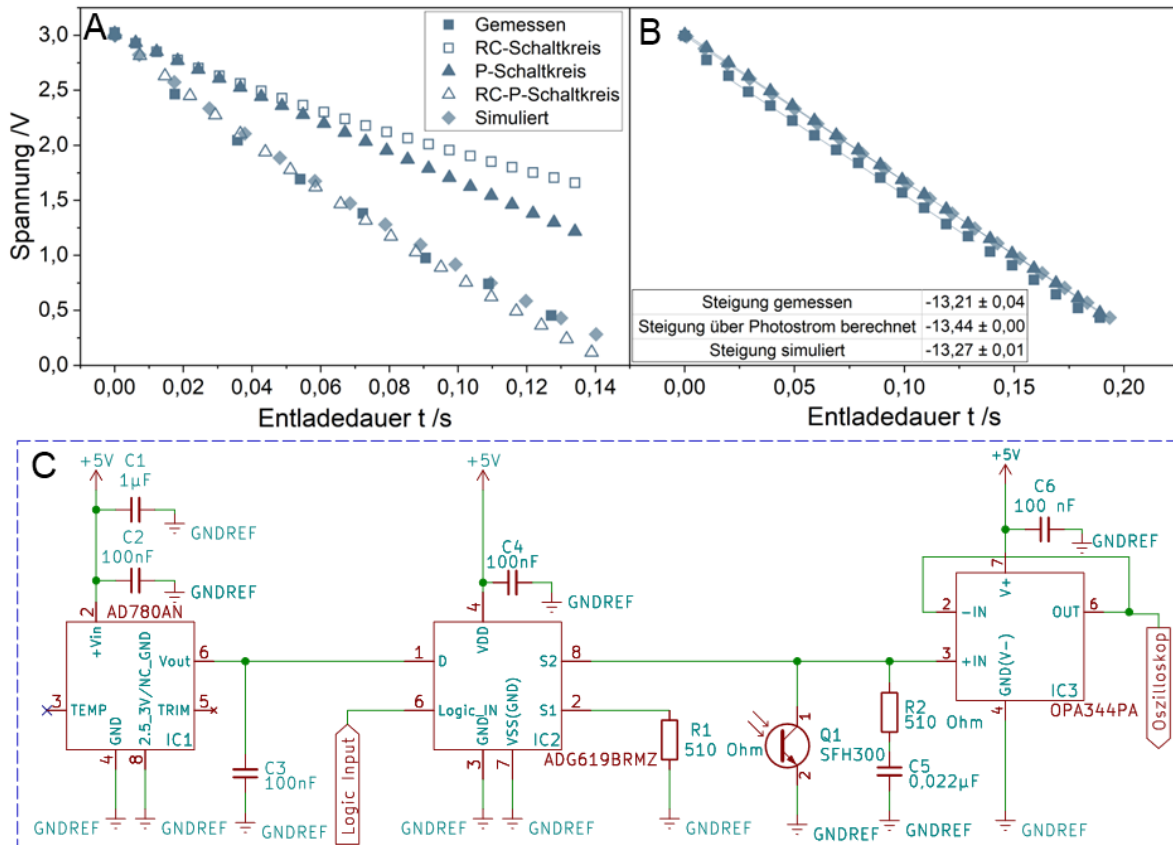


Abbildung II-18: Entladung eines auf 3 V geladenen Kondensators mit einer Kapazität von $0,022\text{ }\mu\text{F}$ über ein Oszilloskop mit einem Innenwiderstand von $11\text{ M}\Omega$. **A:** Entladung des Kondensators nach Integration eines Phototransistors, der von einer LED der Wellenlänge 420 nm bei einem Versorgungsstrom von $0,11\text{ mA}$ beleuchtet wird. **B, C:** Schaltung und Ergebnisse der Entladung des Kondensators nach Integration eines Phototransistors, der von einer LED der Wellenlänge 420 nm bei einem Versorgungsstrom von $0,11\text{ mA}$ beleuchtet wird und nach Abtrennung vom Spannungsmessgerät durch hochohmigen Spannungsfolger. Die Spannungsverläufe wurden mit verschiedenen Methoden rechnerisch angenähert.

Die Berechnung in der RC-Schaltung kann nicht zur Approximation der realen Messung verwendet werden. Sie führt zu einem langsameren Spannungsabfall, wobei $0,5\text{ V}$ nach $0,378\text{ s}$ erreicht werden. Die Entladezeit nach Berechnung über die P-Schaltung ist geringer als in der RC-Schaltung, $0,5\text{ V}$ würden in dem Fall nach $0,186\text{ s}$ erreicht werden. Damit fällt auch für diese Berechnungsmethode die Spannung zu langsam ab. Die Berechnung der RC-P-Schaltung und die Simulation sind deutlich

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

besser geeignet, um den gemessenen Spannungsverlauf darzustellen. Wie auch bei dem Innenwiderstand von $1\text{ M}\Omega$ weist der Spannungsabfall zu Beginn des Entladevorgangs eine höhere Übereinstimmung mit der Berechnung in der RC-P-Schaltung auf, wobei die gemessene Spannung ab ca. 1 V weniger stark sinkt als auf Basis der Berechnung angenommen. Ab 1 V nähert sich die gemessene Spannung der simulierten Kurve an. Das liegt vermutlich an der oben beschriebene nicht-Linearität der Transistor-Verstärkung, die im verwendeten Simulationsmodell berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass der Photostrom bei einem hohen Innenwiderstand des Oszilloskops maßgeblich zur Entladung des Kondensators beiträgt, wobei der Spannungsabfall weiterhin nicht-linear und im Vergleich zur Entladung mittels konstantem Photostrom beschleunigt ist. Um die Messungen mit der Entladeschaltung unabhängig von dem Innenwiderstand des Spannungsmessgeräts durchführen zu können, muss der abfließende Strom folglich weiter minimiert werden. Ein Lösungsansatz stellt die Integration eines hochohmigen Spannungsfolgers dar (s. Abbildung II-18 C). Hierzu wurde ein OPA344PA (Texas Instruments Inc., Dallas, USA) verwendet, der einen Innenwiderstand von $10\text{ T}\Omega$ aufweist [98]. Dieser Messaufbau erhöht die Entladezeit von 3 V bis $0,5\text{ V}$ von vorher $0,125\text{ s}$ auf $0,183\text{ s}$ (s. Abbildung II-18 B), wobei die gemessene Spannung während dem Entladevorgang nahezu linear abfällt. Das lässt darauf schließen, dass der konstante Photostrom nun hauptsächlich für die Entladung des Kondensators verantwortlich ist. Der gemessene Spannungsverlauf lässt sich sowohl über die P-Schaltung, als auch über die Simulation gut abbilden. Leichte Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Spannung fallen sowohl zum Beginn, als auch am Ende des Entladevorgangs auf. Zwischen 3 V und ca. $2,75\text{ V}$ kann eine Abweichung vom linearen Verlauf beobachtet werden, wobei die Spannung schneller abfällt, als es bei der Berechnung der Fall ist. Diese Unterschiede könnten vermutlich auf parasitäre Kapazitäten in der Schaltung und nicht-ideales Verhalten der Bauteile zurückgeführt werden. Außerdem ist es möglich, dass zumindest ein kleiner Strom auch jetzt noch über das Oszilloskop abfließt. Das würde nach dem Ohm'schen Gesetz insbesondere bei den hohen Spannungen ins Gewicht fallen. Ab ca. 1 V flacht die gemessene Spannungskurve analog zu vorherigen Messungen leicht ab, was vermutlich auf das bereits beschriebene nicht-ideale Verhalten des Phototransistors zurückzuführen ist. Um die Übereinstimmung der gemessenen Entladekurve mit den berechneten und

simulierten zu vergleichen, wurde jeweils die Steigung der Geraden zwischen 2,5 V und 1 V berechnet. Die Steigung des Spannungsverlaufs des P-Schaltkreises lag bei $-13,44 \text{ V s}^{-1}$, die des simulierten bei $-13,27 \text{ V s}^{-1}$ und die des gemessenen bei $-13,21 \text{ V s}^{-1}$. Die Steigungen sind demnach alle ähnlich hoch, wobei die Simulation den gemessenen Spannungsverlauf aufgrund der zumindest teilweisen Beachtung von dem realem Verhalten der Bauteile besser abbildet als die Berechnung. Da durch die Integration des Operationsverstärkers der Photostrom maßgeblich für den Entladevorgang des Kondensators verantwortlich war, wurde die Messschaltung des portablen Analysesystems um diesen erweitert (s. Abbildung II-19). Damit konnte eine Messschaltung entwickelt werden, die den Photostrom mit einem über eine Spannungsmessung erfassbaren Messwert korreliert. Diese Schaltung wird nachfolgend in das Photometer integriert. Sie wird außerdem in verschiedenen Lichtintensitätsbereichen mit Photodiode und -transistor als Sensor getestet, um basierend auf den Ergebnissen den geeigneteren Lichtsensor für das portable Photometer zu wählen.

3.3.3 Finale Messschaltung für die photometrische Messung

Da die Verschaltung der Lichtsensoren im Spannungsteiler für die photometrische Messung mit erheblichen Nachteilen und Einschränkungen verbunden ist, wird die Kondensator-Entladeschaltung inklusive der restlichen benötigten Schaltung in das portable Photometer integriert. Abbildung II-19 zeigt den finalen Schaltplan des Photometers, wobei in Abbildung II-19 A die Schaltung der Lichtmessungseinheit inklusive Konstantspannungsquelle (IC1), analogem Schalter (IC2) und Impedanzwandler (IC3) dargestellt ist. Das Analysesystem wurde zusätzlich mit einem Temperatursensor (DS18B20, Maxim Integrated Products, Inc., San José, Kalifornien, USA) ausgestattet (s. Abbildung II-19 B). Abbildung II-19 C zeigt die LED-Einheit des Photometers. Für die Ansteuerung der maximal 16 gleichzeitig in die Messkammer integrierten LEDs (s. Kapitel 3.2.2) wurden aufgrund einer Limitierung der Anzahl analoger Pins am Mikrocontroller zwei Schieberegister (U2, U3) in die Schaltung integriert. Diese besitzen insgesamt 16 durch den Mikrocontroller steuerbare Ausgänge. Die Kathode der LEDs führt zu einer Konstantstromquelle (U5), die über ein digitales Potentiometer (U4) gesteuert wird (s. Kapitel 3.3.2.2). Ein parallel zum Digitalpotentiometer geschalteter Widerstand (R4) ermöglicht eine nachträgliche Anpassung des einstellbaren Bereichs der Konstantstromquelle.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

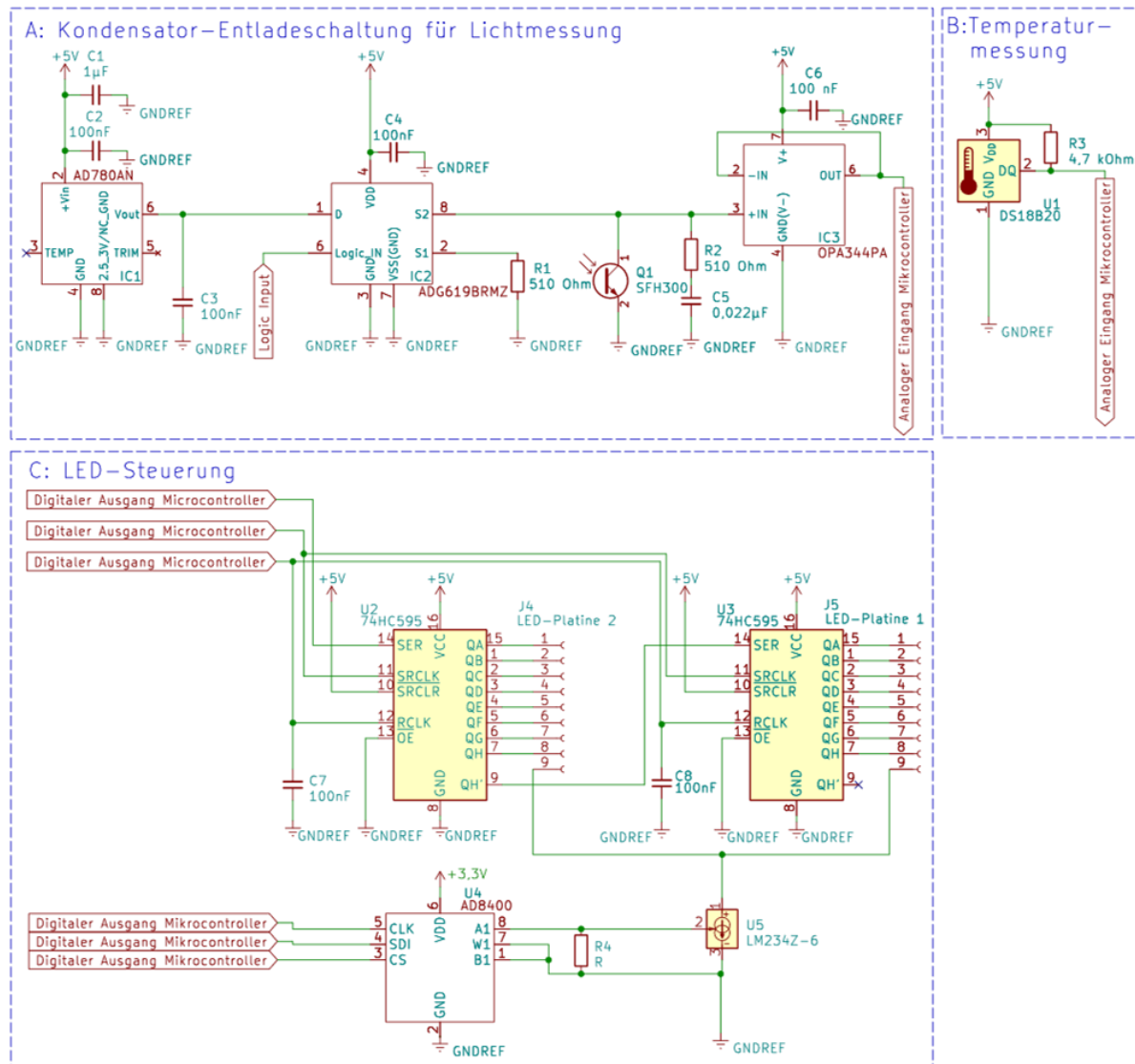


Abbildung II-19: Schaltbild der Mess-, Temperatur- und LED-Einheit des portablen Photometers. **A:** Schaltung für die Lichtmessung des portablen Photometers mit Hilfe der Entladung eines Kondensators mit dem Photostrom eines Phototransistors. **B:** Schaltung des Temperatursensors im portablen Photometer. **C:** Schaltung der LED-Einheit mit Schieberegistern, Konstantstromquelle und digitalem Potentiometer für die Einstellung des Versorgungsstroms.

Die finale Messschaltung wurde abschließend getestet. Dazu wurde die Photodiode bzw. der Phototransistor mit einer LED der Wellenlänge 420 nm bei variierendem Versorgungsstrom beleuchtet und die Entladedauer in der Kondensator-Entladeschaltung gemessen (s. Abbildung II-20). Mit der Kondensator-Entladeschaltung können im Gegensatz zum Spannungsteiler für beide Sensoren für alle Lichtintensitäten unterschiedliche Messwerte beobachtet werden. Für die verschiedenen Helligkeitsstufen der LED wurden für die Photodiode Entladedauern von ca. 1 bis 4 s und für den Phototransistor von ca. 0,05 bis 0,2 s ermittelt. Mit Gl. 14 können die jeweiligen Photoströme der Sensoren berechnet werden, die für die

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Photodiode bzw. den Phototransistor für diese Messungen maximal $0,049 \mu\text{A}$ bzw. $0,86 \mu\text{A}$ betragen. Der Photostrom des Phototransistors ist damit bei dieser Messung bis zu 18-mal höher als der der Photodiode.

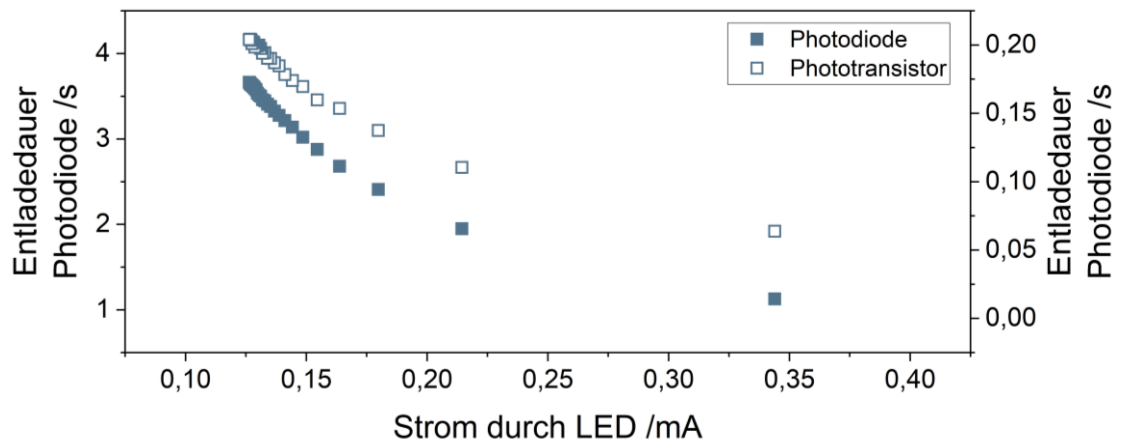


Abbildung II-20: Helligkeitsmessung mit Hilfe einer Photodiode im Vergleich zum Phototransistor in der Kondensator-Entladeschaltung. Es wurden die Photodiode, der Phototransistor und ein Kondensator der Kapazität $0,022 \mu\text{F}$ verwendet. Die Lichtsensoren wurden mit einer LED der Wellenlänge 420 nm bei unterschiedlich hohem Versorgungsstrom beleuchtet.

Da das Photometer in Zukunft unter anderem für Messungen in Rotwein und für Fluoreszenz- und Streulichtmessungen verwendet werden soll, bei denen geringe Lichtintensitäten zu erwarten sind, ist der Einsatz des Phototransistors aufgrund seiner internen Verstärkung von Vorteil. Er wird deshalb in das portable Photometer integriert.

3.3.4 Berechnung von Absorptionswerten aus Messdaten der Kondensator-Entladeschaltung

Die Messschaltung des portablen Photometers wurde im vorangegangenen Kapitel fertiggestellt, wobei die Lichtintensität am Phototransistor mit der Entladedauer des Kondensators in der Kondensator-Entladeschaltung korreliert werden konnte. Für Absorptionsmessungen ist die üblicherweise verwendete Messgröße jedoch die Extinktion oder Absorption. Deshalb wird im folgenden Kapitel ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Entladedauer und der Extinktion hergeleitet.

Die Entladedauer der Kondensator-Schaltung hängt nicht linear mit der Extinktion zusammen. Die Extinktion kann nach Gl. 2 aus der Intensität des einstrahlenden Lichts LI_0 und des transmittierten Lichts LI berechnet werden. Die Lichtintensität kann jedoch nicht direkt aus der Entladedauer berechnet werden, da der Photostrom von Bauteil zu Bauteil und je nach Bedingungen, wie der genauen Wellenlänge der LED oder der Temperatur, variiert [68]. Der Photostrom des Phototransistors in Abhängigkeit der Entladedauer kann mithilfe der Gl. 14 nach Gl. 16 berechnet werden.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

$$I_{photo} = \frac{C \cdot (U_{max} - U_{aktuell}(t))}{t} \quad \text{Gl. 16}$$

Aus dem Datenblatt des verwendeten Phototransistors geht hervor, dass der Zusammenhang zwischen Photostrom und Lichtintensität innerhalb der von Herstellerseite spezifizierten Betriebsparameter quasi-linear ist [68] (s. Abbildung II-12 in Kapitel 3.3.1). Für die Berechnung der Absorption wird deshalb vorausgesetzt, dass zwischen Photostrom und Lichtintensität der Zusammenhang nach Gl. 17 besteht, wobei k_1 und k_2 Proportionalitätsfaktoren darstellen.

$$I_{photo} = k_1 \cdot LI + k_2 \quad \text{Gl. 17}$$

k_2 steht hier stellvertretend für den Dunkelstrom des Phototransistors, der auch ohne einfallendes Licht fließt. Dieser ist für Phototransistoren jedoch vernachlässigbar klein [69]. Für den betrachteten Phototransistor liegt dieser im nA-Bereich und ist damit im Vergleich zum Photostrom um den Faktor 10^5 bis 10^7 geringer [68]. Damit vereinfacht sich der Zusammenhang zwischen Photostrom und Lichtintensität zu Gl. 18.

$$I_{photo} = k_1 \cdot LI \quad \text{Gl. 18}$$

Zusammen mit Gl. 17 und Gl. 16 kann die Lichtintensität folglich über Gl. 19 berechnet werden. ΔU ist die Differenz der Ladespannung und der Spannung, bis zu der der Kondensator entladen wird, während t die Entladedauer darstellt.

$$LI = \frac{C \cdot \Delta U}{k_1 \cdot t} \quad \text{Gl. 19}$$

Mit Gl. 2 lässt sich die Extinktion einer Probe nach Vermessen mit der Kondensator-Entladeschaltung über Gl. 20 berechnen.

$$E = \log\left(\frac{LI_0}{LI}\right) = \log\left(\frac{\frac{C \cdot \Delta U}{k_1 \cdot t_0}}{\frac{C \cdot \Delta U}{k_1 \cdot t}}\right) = \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad \text{Gl. 20}$$

Zur Validierung des hergeleiteten Zusammenhangs der Extinktion und der Entladedauer, wurden Gallussäure-Standards und Rotweinproben nach dem Folin-C-Assay vermessen (s. Kapitel B.1.1 im Anhang). Die Ergebnisse sind in Abbildung II-21 dargestellt.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

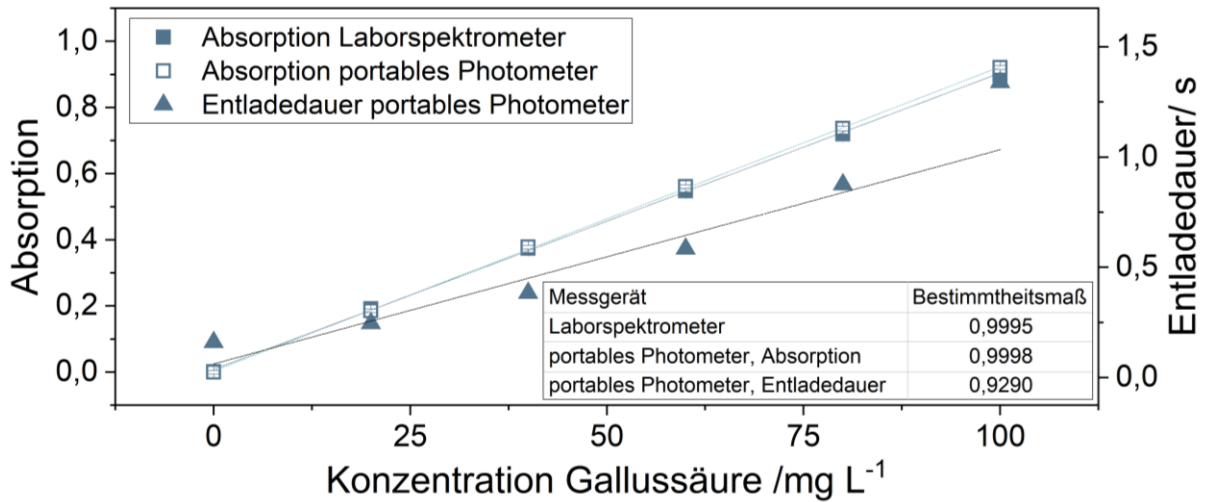


Abbildung II-21: Ermittlung des Polyphenolgehalts von Wein mit Hilfe des Folin-C-Assays zum Test der Berechnung der Absorptionswerte für das portable Analysesystem. Die Absorption wurde bei 780 nm mit Hilfe eines Laborspektrometers (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) und des portablen Analysesystems ermittelt. Für das portable Analysesystem ist sowohl die Entladedauer als auch die berechnete Absorption aufgetragen. Mittelwert und Standardabweichung für drei Replikate.

Für das Laborspektrometer besteht zwischen der Gallussäure-Konzentration und der Absorption ein linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9995. Für die Entladedauer des portablen Photometers kann ein exponentieller Anstieg mit steigender Gallussäure-Konzentration beobachtet werden, das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt 0,9290 und liegt damit deutlich unter dem des Laborspektrometers. Durch Berechnung der Absorption nach Gl. 20 kann eine Linearisierung der Messdaten erreicht werden, wobei das Bestimmtheitsmaß mit 0,9998 ähnlich hoch ist wie das der Messung mit dem Laborspektrometer. Die Messdaten von Laborspektrometer und portablem Spektrometer korrelieren mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9999. Die Abweichung zwischen beiden Geräten beträgt im Mittel $0,008 \pm 0,0070$, wobei sie mit steigender Absorption größer wird. Die maximale Differenz zwischen den Messwerten tritt bei einer Absorption von 0,90 auf und beträgt 0,023. Die Nachweisgrenze (NWG) und Bestimmungsgrenze (BG) wurden nach DIN 32645 [99] ermittelt und liegen für das Laborspektrometer bei $1,44 \text{ mg L}^{-1}$ und $4,15 \text{ mg L}^{-1}$, für das portable Photometer bei $1,11 \text{ mg L}^{-1}$ und $3,24 \text{ mg L}^{-1}$. Damit liegen die Kennwerte für das portable Photometer unterhalb derer des Laborspektrometers. Die Polyphenolkonzentration der vermessenen Rotweinprobe beträgt laut Laborspektrometer $30,50 \text{ mg L}^{-1}$ und laut portablem Photometer $30,08 \text{ mg L}^{-1}$ und liegt damit für beide Messgeräte ähnlich hoch. Mit der Polyphenol-Messung in Standards und Rotwein konnte die Durchführbarkeit photometrischer Messungen mit der neuen

Kondensator-Entladeschaltung gezeigt werden. Die berechneten Absorptionswerte stimmen mit denen überein, die mittels Laborspektrometer berechnet werden können. Wichtig ist, dass dieser Zusammenhang zwischen Entladedauer und Absorption nur im linearen Bereich des Lichtsensors und unter der Annahme, dass der Dunkelstrom vernachlässigbar ist, gilt. Der Phototransistor darf demnach weder bei sehr hohen, noch bei sehr geringen Lichtintensitäten betrieben werden. Ist die Lichtintensität zu hoch, befindet sich der Sensor im Sättigungsbereich. Dieser Sättigungsbereich beginnt für den verwendeten Phototransistor bei einer Strahlungsleistung von 1 mW cm^2 , wobei ein Photostrom von ca. 2 mA zu erwarten ist. Damit würde die Entladedauer bei einer Entladung des Kondensators mit einer Kapazität von $0,022 \text{ }\mu\text{F}$ auf 1 V nach Gl. 16 bei ca. $22 \text{ }\mu\text{s}$ liegen. Der verwendete Mikrocontroller besitzt eine maximale Abtastrate von 200 kHz [96], wodurch die Messung in der Sensorsättigung auch durch die begrenzte Abtastrate des ADU nicht infrage kommt. Es muss also bei der Anwendung darauf geachtet werden, die Helligkeit der eingesetzten LEDs zu beschränken. Das hat zusätzlich den Vorteil, dass sich die Lebensdauer der LEDs verlängert [69]. Im Bereich geringer Lichtintensitäten sinkt der Photostrom auf wenige μA und kann noch weiter darunter liegen, wobei der Bereich im Datenblatt nicht näher spezifiziert wird [68, 69]. Dadurch steigt der Anteil des Dunkelstroms am Photostrom, wodurch keine lineare Stromantwort zu erwarten ist und der Zusammenhang zwischen Extinktion und Entladedauer nicht mehr gilt.

3.3.5 Reproduzierbarkeit der photometrischen Messung mit der Kondensator-Entladeschaltung

In Kapitel 3.3.2 konnten bereits Einflussfaktoren auf die photometrische Messung mit der Kondensator-Entladeschaltung identifiziert und beseitigt werden. Um die Reproduzierbarkeit der optimierten Messschaltung zu untersuchen, wurden nach Kapitel B.1.1 im Anhang angesetzten Gallussäure-Standard-Proben an verschiedenen Tagen und unter verschiedenen Bedingungen vermessen. Um den Einfluss der Helligkeit der LED zu Beginn der Messung auf die berechnete Absorption zu ermitteln, wurde die Messung nach Einstellung der Helligkeit der LED auf einen definierten Wert, unter unterschiedlichen Helligkeitseinstellungen der LED und unter Variation des Grenzwerts der Spannung für die Kondensatorentladung durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss der Spannungsversorgung und der Umgebungstemperatur auf die Messung untersucht, wobei sie bei Raumtemperatur und bei $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung C-8 im Anhang beispielhaft für einen 60 mg L^{-1} Gallussäure-Standard gezeigt. Die am portablen Spektrometer gemessene Absorption lag über alle Messungen bei einem Wert von $0,60 \pm 0,008$. Die Abweichungen der anderen Gallussäure-Standards waren äquivalent dazu. Im Schnitt lag die prozentuale Abweichung der Absorption über die verschiedenen Bedingungen mit dem portablen Photometer bei $1,61 \pm 1,23 \%$. Im Vergleich zur Messung mit dem Laborspektrometer wurde für alle Konzentrationen eine Abweichung der Absorption um einen Wert von $0,006 \pm 0,005$ beobachtet. Damit ist die Messung am portablen Photometer nicht nur in großer Übereinstimmung mit der Messung am Laborspektrometer, sondern ist auch unter verschiedenen Messbedingungen und Helligkeits-Einstellungen reproduzierbar.

3.3.6 Einfluss der Temperatur auf die photometrische Messung mit der Kondensator-Entladeschaltung

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass die Messung mit dem portablen Photometer sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $14,5 \text{ °C}$ ohne detektierbare Abweichungen des Messwerts möglich ist. Dabei wurde jeweils zuvor eine Nullprobe vermessen. Da die Temperatur jedoch in der Theorie sowohl den Photostrom des Phototransistors, als auch die Helligkeit der LEDs beeinflusst [63, 69, 100], wurde die Auswirkung einer Temperaturänderung auf die Absorption während einer laufenden Messung ohne Vermessung der Nullprobe untersucht. Das ist insbesondere dann wichtig, wenn das portable Photometer unter wechselnden Bedingungen genutzt wird. Das wäre zum Beispiel der Fall, wenn es im Weinkeller genutzt wird, in dem geringere Temperaturen herrschen, die Kalibrierung bzw. Vermessung der Nullprobe jedoch zuvor bei Raumtemperatur erfolgte. Außerdem könnte das portable Photometer in Zukunft für Feldmessungen genutzt werden, was zu schwankenden Temperaturen während der Messung führen könnte. Für die Untersuchung wurde eine Messung des portablen Photometers zunächst bei Raumtemperatur gestartet, wobei das Gerät nach 5 min in einem klimatisierten Raum platziert wurde. Die Messung der aktuellen Temperatur erfolgte kontinuierlich mit Hilfe des eingebauten Temperatursensors, wobei sie von $21,3 \text{ °C}$ auf $14,3 \text{ °C}$ sank. Während der Messung konnte ein Anstieg der gemessenen Entladezeit von $0,592 \text{ s}$ auf $0,628 \text{ s}$ und damit von einer Absorption von $0,73$ auf $0,70$ beobachtet werden (s. Abbildung II-22 A).

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

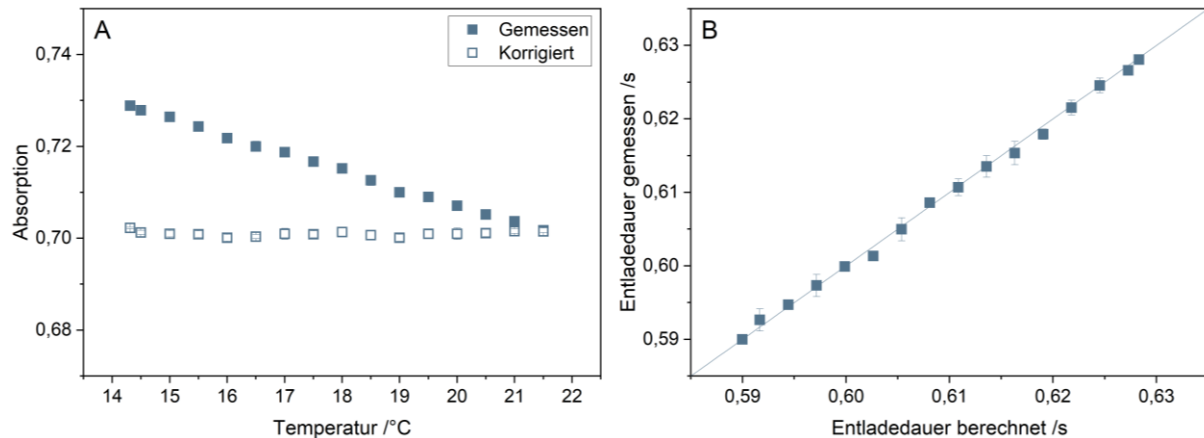


Abbildung II-22: Einfluss der Temperatur auf den Photostrom des Phototransistors SFH300. **A:** Berechnung der Absorption einer Probe basierend auf der gemessenen Entladedauer bei Variation der Temperatur von 21,3 °C auf 14,3 °C. **B:** Gemessene und berechnete Entladedauer nach Gl. 21 während der Messung einer Probe und Variation der Temperatur von 21,3 °C auf 14,3 °C. Für die Messung wurde ein 100 mg L⁻¹ Gallusssäure-Standard nach dem Folin-C-Assay behandelt und die Entladedauer bzw. Absorption der Probe bei 780 nm vermessen.

Der Anstieg der Entladezeit kann vermutlich mit einem verminderten Photostrom des Sensors bei geringerer Temperatur begründet werden [68]. Für den Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Photoströme bei der aktuellen Temperatur ϑ und bei 25 °C $\frac{I_{Photo,\vartheta}}{I_{Photo,25\text{ °C}}}$ und der Temperatur ϑ konnte aus der Kennlinie des Datenblatts [68] der lineare Zusammenhang nach Gl. 21 abgelesen werden.

$$\frac{I_{Photo,\vartheta}}{I_{Photo,25\text{ °C}}} = 0,00928 \cdot \vartheta + 0,7745 \quad \text{Gl. 21}$$

Durch Einsetzen von Gl. 21 in Gl. 16 kann anschließend die Entladedauer t_{ϑ} bei der Temperatur ϑ nach Gl. 22 berechnet werden. Für die Berechnung von $I_{Photo,25\text{ °C}}$ mithilfe der Gl. 16 und Gl. 21 muss ein Wertepaar von Entladedauer t_0 bei der Temperatur ϑ_0 bekannt sein.

$$t_{\vartheta} = \frac{C \cdot (U_{\max} - U_{\text{aktuell}}(t))}{(0,00928 \cdot \vartheta + 0,7745) \cdot I_{Photo,25\text{ °C}}} \quad \text{Gl. 22}$$

Aus dieser Gleichung kann die Änderung der Entladezeit bei der Temperaturänderung von 21,3 °C auf 14,3 °C berechnet werden, wobei die gemessene Entladedauer gut abgebildet werden kann (s. Abbildung II-22 B). Damit konnte erreicht werden, dass die Absorption auch bei variierender Temperatur während einer Messung berechnet werden konnte (s. Abbildung II-22 A). Die prozentuale Abweichung der berechneten Entladedauer von der gemessenen beträgt über den gesamten Temperaturbereich $0,33 \pm 0,13 \%$. Das spricht dafür, dass die Änderung des Messwerts bei sinkender Temperatur primär von dem sich ändernden Photostrom ausgelöst wird. Zu erwarten

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

wäre gewesen, dass durch die Temperaturänderung auch die Strahlungsleistung der LED beeinflusst wird, was sich ebenfalls auf den Messwert auswirken könnte. Die Verminderung der Temperatur hätte eine Zunahme der Strahlungsleistung der LED aufgrund der Abnahme nicht-strahlender Rekombinationsprozesse zur Folge [69]. Im Datenblatt der LED sind keine Kennwerte zur Strahlungsleistung über die Temperatur angegeben [101], im Allgemeinen kann aber von einem Temperaturkoeffizienten von $-0,2 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ausgegangen werden [69]. Zusätzlich dazu verschiebt sich die emittierte Wellenlänge von LEDs bei sinkender Temperatur in den kurzwelligen Bereich, meist mit einem Faktor von ca. $0,1 \text{ nm } ^\circ\text{C}^{-1}$ [63, 69]. Aufgrund der geringeren Sensitivität des Phototransistors im kurzwelligen Bereich [68] hat diese Verschiebung einen gegenläufigen Effekt zur erhöhten Strahlungsleistung, was die Auswirkungen auf die Messung vermutlich minimiert. Unter der Annahme, dass der Photostrom des Phototransistors maßgeblich für die Änderung der Entladedauer bei variierender Temperatur verantwortlich ist, kann eine Temperatur-Korrektur der berechneten Extinktion vorgenommen werden. Zusammen mit Gl. 20 bis Gl. 22 ergibt sich mit der Entladezeit der Nullprobe t_0 und der Temperatur während der Vermessung der Nullprobe ϑ_0 , sowie der Entladezeit einer Probe t_1 bei der Temperatur während der Vermessung der Probe ϑ_1 folgender Zusammenhang zur Ermittlung der Extinktion E der Probe:

$$E = \log\left(\frac{t_1}{t_0 \cdot (1 + 0,00928 \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_1))}\right) \quad \text{Gl. 23}$$

Wird die Extinktion ohne Temperatur-Korrektur (s. Gl. 20) berechnet, nimmt der Messwert von 0,70 bei $21,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ auf 0,73 bei $14,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ zu, wobei der im Mittel bei $0,72 \pm 0,008$ liegt, was einer Abweichung von $2,06 \pm 1,18 \%$ entspricht (s. Abbildung II-22 B). Durch den Korrekturterm beträgt die berechnete Extinktion über den gesamten Temperaturbereich $0,70 \pm 0,0007$, wobei die Abweichung der Werte untereinander $0,20 \pm 0,09 \%$ beträgt. Dadurch konnten die Abweichungen, ausgelöst durch Temperaturänderungen von $7 \text{ } ^\circ\text{C}$ um den Faktor 10 verringert werden. Somit kann mit dem portablen Photometer unabhängig von der Temperatur und ohne erneute Kalibrierung die Extinktion einer Probe berechnet werden. Trotzdem kann bei großen Temperaturschwankungen ein Hinweis ausgegeben werden, der die erneute Kalibrierung und das Vermessen einer Nullprobe empfiehlt. In Zukunft sollte die Abweichung der Messwerte auch in anderen Wellenlängen- und Temperaturbereichen getestet werden. Dabei soll insbesondere untersucht werden, ob die Änderung der

Strahlungsleistung der LED oder die Verschiebung der Wellenlänge unter anderen Bedingungen einen Einfluss auf den Messwert hat. Dieser Zusammenhang sollte sowohl für Wellenlängen untersucht werden, bei denen sich die Sensitivität des Phototransistors mit der Wellenlänge stark ändert, als auch in Bereichen, bei denen kaum eine Änderung der Sensitivität zu erwarten ist.

3.4 Programmierung des portablen Photometers

Nach Fertigstellung der Hardware des portablen Photometers fehlt für die Einsatzfähigkeit im Weingut eine Möglichkeit, das Photometer zu steuern. Dazu muss zunächst eine geeignete Schnittstelle ausgewählt werden, woraufhin die Programmierung erfolgen kann. Beide Entwicklungsschritte werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

3.4.1 Datenaufzeichnung und Schnittstelle

Für die Steuerung des portablen Photometers und die Übertragung von Messdaten ist die Implementierung einer Schnittstelle für die Dateneingabe und -ausgabe nötig. Dafür kommen verschiedene Schnittstellen infrage: Die Integration eines Displays mit Steuerknöpfen hätte den Vorteil, dass kein zusätzliches Gerät benötigt wird. Die Flexibilität wäre aufgrund einer beschränkten Anzahl an Bedienelementen und Anzeigemöglichkeiten gering und die Steuerung damit meist wenig intuitiv. Alternativ können ein Computer oder ein Smartphone als Steuereinheiten dienen. Smartphones bieten dabei entscheidende Vorteile: Aufgrund ihrer geringen Größe können sie überall mitgeführt werden. Sie sind heutzutage nahezu in jedem Haushalt verfügbar und Erfahrung im Umgang mit den Geräten in fast allen Altersklassen vorhanden [102]. Der Einsatz als Steuer- und Auswerteeinheit für das Photometer garantiert damit eine intuitive und mobile Bedienung. Deshalb wurde eine Smartphone-App als Schnittstelle vorgesehen. Da Android zum Zeitpunkt September 2023 mit 69,74 % den größten Marktanteil mobiler Betriebssysteme besaß [103], erfolgte die App-Entwicklung für dieses Betriebssystem.

Um die Steuerung mittels Smartphone zu ermöglichen, muss eine Kommunikation zwischen dem Gerät und dem portablen Photometer implementiert werden. Sie kann kabelgebunden oder drahtlos erfolgen [104]. Die drahtlose Verbindung gewährleistet durch die Vergrößerung des Bewegungsradius eine hohe Benutzerfreundlichkeit.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Wireless Fidelity (WiFi), Bluetooth und Bluetooth Low Energy (BLE) sind die gängigen Übertragungsprotokolle vieler alltäglicher Geräte, wie Fitnesstracker oder Lautsprecher [104-106]. WiFi bietet eine hohe Übertragungsrates. Zum Aufbau einer Verbindung ist neben einem WLAN-(von engl. *Wireless Local Area Network*) fähigen Endgerät jedoch auch ein WLAN-Netzwerk nötig [105]. Das würde den Einsatz des Geräts einschränken. Bluetooth und BLE besitzen diese Einschränkung nicht und erlauben eine direkte Verbindung zwischen zwei Geräten. Bluetooth ist im Vergleich zu BLE für kontinuierliche Datenströme optimiert, wie sie bei der Übertragung von Audioinformationen auftreten. Die BLE-Verbindung ist hingegen mit einem geringen Energieverbrauch verbunden [106]. Kontinuierliche Datenströme werden aufgrund der zeitabhängigen, diskreten Messwerte des portablen Photometers nicht erwartet. Die energiesparende Alternative BLE wäre bei einer nachträglichen Integration eines Akkus oder dem Nutzen einer Powerbank für die Spannungsversorgung des Photometers von Vorteil, weshalb sie als Kommunikationsprotokoll ausgewählt wurde. Dieses Kommunikationsprotokoll wird dementsprechend im folgenden Kapitel implementiert.

3.4.2 Programmierung des Mikrocontrollers und der Photometer-App

In diesem Kapitel wird die Programmierung des Mikrocontrollers und damit des portablen Photometers und der Photometer-App beschrieben. Die Programmierung des Arduino Nano BLE erfolgte mit der Software Arduino IDE (Version 2.1.0, Open-Source-Software) unter der Verwendung der Programmiersprache C++. Die Android-App wurde in Android Studio (Version 2022.1.1, Open-Source-Software) entwickelt, wobei die Programmiersprache Kotlin verwendet wurde.

Der Mikrocontroller wurde für die Steuerung der optoelektronischen Bauteile und damit für den Start von Messabläufen, das Auslesen von Sensordaten und die Übertragung von Messdaten vorgesehen. Die App sollte für die Initiierung und Steuerung dieser Abläufe, sowie für Berechnung und Visualisierung von Messdaten verwendet werden. Weiterhin sollte über die Integration von Hinweisen und Fehlermeldungen über die App die korrekte, intuitive Bedienung gewährleistet werden. Im Folgenden wird auf die Programmstruktur des portablen Photometers eingegangen und erläutert, wie die App für die Steuerung genutzt werden kann. Ein Überblick über den Programm-Ablauf des Mikrocontrollers ist in Abbildung II-23 dargestellt.

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

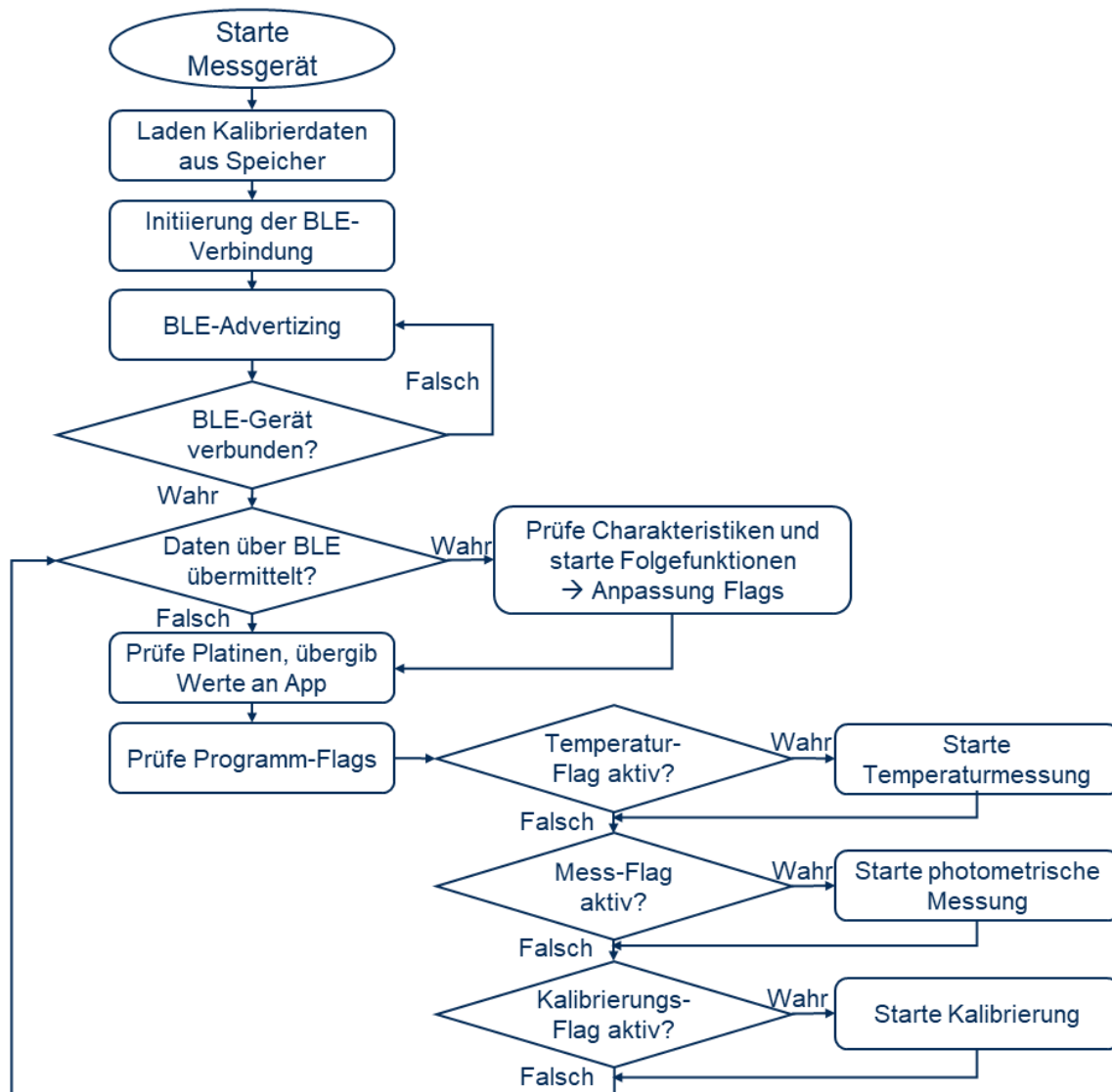


Abbildung II-23: Flussdiagramm zur Programmierung des portablen Photometers. BLE= Bluetooth Low Energy.

Detaillierte Abläufe der einzelnen Funktionen sind in Abbildung C-9, Abbildung C-10 und Abbildung C-11 im Anhang abgebildet. Beim Start des portablen Photometers werden Kalibrierungsdaten der letzten Kalibrierung aus dem Flash-Speicher abgerufen und die BLE-Verbindung initialisiert. Bei der Initialisierung werden unter anderem die verschiedenen Bluetooth-Dienste, auch Services genannt, und die Funktionen innerhalb dieser Services, die sogenannten Characteristics, definiert. Im Anschluss wird die BLE-Kommunikation gestartet und der Mikrocontroller für umliegende Geräte sichtbar gemacht. Das Smartphone, das nach verfügbaren Geräten scannt und die Verbindung initiiert, stellt die Zentrale dar, während der Mikrocontroller als Peripheriegerät auf den Verbindungsversuch wartet. Wurde die Verbindung erfolgreich hergestellt, werden die Characteristics kontinuierlich auf

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Aktualisierungen überprüft. Außerdem werden vom Mikrocontroller kontinuierlich Daten zu den aktuell verfügbaren LED- und Sensorplatinen abgerufen. Weitere Programmabläufe werden ausschließlich durch Übermittlung entsprechender Kennungen durch die App in den verschiedenen Characteristics ausgelöst, was die Änderung von Statusindikatoren, sogenannten Flags, und damit den Start der Funktionen zur Folge hat (s. Abbildung II-23). Für die Steuerung des Photometers wurden zwei verschiedene Services mit verschiedenen Characteristics designt, auf die Zentrale und Peripheriegerät zugreifen können (s. Abbildung II-24).

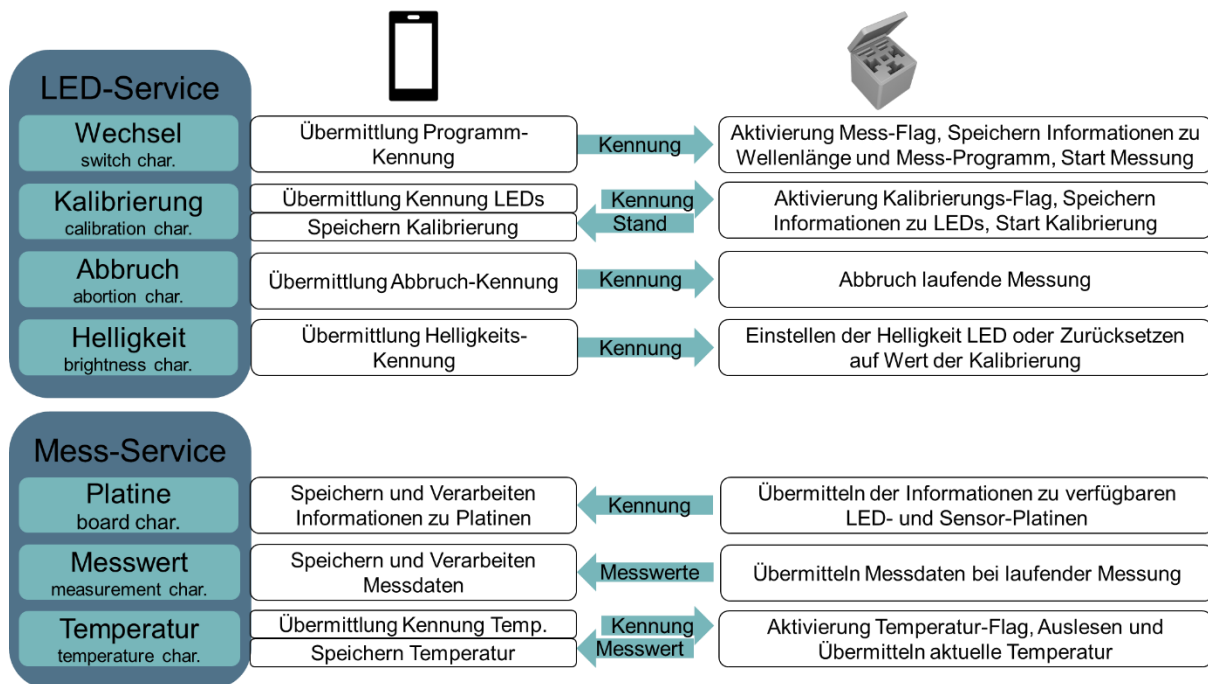


Abbildung II-24: BLE-Datenstruktur des portablen Photometers. Gezeigt sind die Services und Charakteristika zur Datenübertragung zwischen dem portablen Photometer als Peripheriegerät und dem Smartphone als Zentrale. char. = characteristic

Im Programm-Service (UUID: „0000180a-0000-1000-8000-00805f9b34fb“) lassen sich LEDs und Programmroutinen steuern. Durch Übergabe einer Kennung in der „calibration characteristic“ können einzelne oder mehrere LEDs kalibriert werden (s. Abbildung C-9 im Anhang). Die „switch characteristic“ dient der Übermittlung von Kennungen zum Start von photometrischen Messungen mit der übergebenen Wellenlänge (s. Abbildung C-11 im Anhang) oder zum Start ganzer Programmroutinen. Die Übermittlung einer Abbruch-Kennung über die „abortion characteristic“ deaktiviert Kalibrierungs- und Mess-Flags und führt damit zum Abbruch von laufenden Messungen. Die Helligkeit der LEDs kann neben der Kalibrierung auch manuell eingestellt werden, was durch die Übermittlung von LED- und Helligkeitsdaten über die „brightness characteristic“ realisiert werden kann. Innerhalb des Mess-Service (UUID:

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

„00002a57-0000-1000-8000-00805f9b34fb“) werden Messdaten übertragen. Dazu zählen die über die Platinenerkennung detektierten LED- und Sensorplatinen, die kontinuierlich über die „board characteristic“ an die App übermittelt werden. Außerdem werden über die „measurement characteristic“ Messdaten an die App gesendet. Die aktuelle Temperatur kann über die „temperature characteristic“ übergeben werden (s. Abbildung C-10 im Anhang), wobei dieser Messwert im Gegensatz zu den Messwerten und Platinen-Informationen aktiv von der App durch eine Kennung angefragt werden muss. Die entworfene App soll Anwendern die Bedienung des Photometers ermöglichen. Das schließt eine verständliche Benutzeroberfläche ein, die über Beschriftungen, Hinweise und Fehlermeldungen eine intuitive Steuerung des Messgeräts ermöglicht. In Abbildung II-25 sind die unterschiedlichen Menüs der Photometer-App abgebildet. Nach erfolgreicher Verbindung mit dem Analysesystem wird das Hauptmenü geöffnet (s. Abbildung II-25 A). Hier können LEDs kalibriert oder Messprogramme, beispielsweise für Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen oder Programme für die Messung bestimmter Parameter ausgewählt werden. Die zur Verfügung stehenden Parameter werden je nach verfügbaren Platinen und deren Platzierung automatisch aktualisiert. Die Punkte Absorptions- oder Fluoreszenzmessung führen in ein Menü zur Wahl der gewünschten Wellenlänge (s. Abbildung II-25 B). Durch Abfrage der Platinen werden die zur Verfügung stehenden Wellenlängen auch hier automatisch aktualisiert. Nach der Wahl einer Wellenlänge oder eines Parameters aus dem Hauptmenü wird ein neues Fenster zur Darstellung der Messdaten geöffnet (s. Abbildung II-25 C). Neben dem Anzeigen der von dem Photometer erhaltenen Rohdaten als Entladezeit, wird für Messungen im 180° -Winkel die Absorption berechnet. Für Messungen im 90° -Winkel ist das nicht der Fall. Diese Absorption wird, falls eine LED-Kalibrierung durchgeführt wurde, auf Basis von hinterlegten Datensätzen für Wasser als Nullprobe durchgeführt. Es kann außerdem manuell eine Nullprobe vermessen werden, was die Genauigkeit des Messwerts erhöht. Dieser Button wird für Fluoreszenz-Messungen ausgeblendet. Außerdem können für verschiedene definierte Parameter Kalibrierkurven hinterlegt werden. Dadurch kann die entsprechende Konzentration eines Analyten berechnet und ausgegeben werden. Es können weiterhin umfangreichere Messroutinen hinterlegt und die Visualisierung der Daten in die App integriert werden (s. Abbildung II-25 D, siehe dazu Kapitel 3.1.2).

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

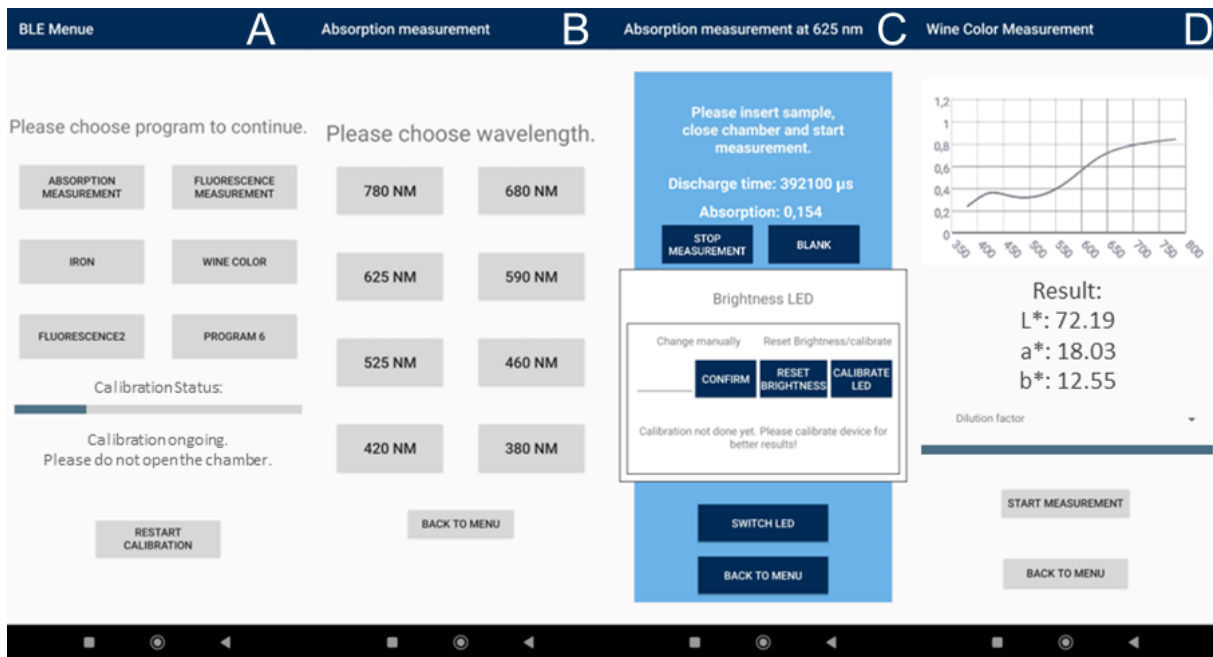


Abbildung II-25: App zur Steuerung des portablen Photometers. **A:** Programm-Menü der App. Der Kalibrierungs-Status und Fortschritt der Kalibrierung werden angezeigt. Es stehen verschiedene Programme zur Wahl. **B:** Wellenlängen-Menü zur manuellen Wahl der zu messenden Wellenlänge. **C:** Ergebnis-Fenster zur Erfassung der Messdaten des portablen Photometers. **D:** Messung der Weinfarbe. Es wird der Fortschritt der Messung angezeigt und berechnete Werte in einem Diagramm angezeigt.

Treten Fehler auf, können den Nutzern Hinweise und Fehlermeldungen ausgegeben werden (s. Abbildung II-26).

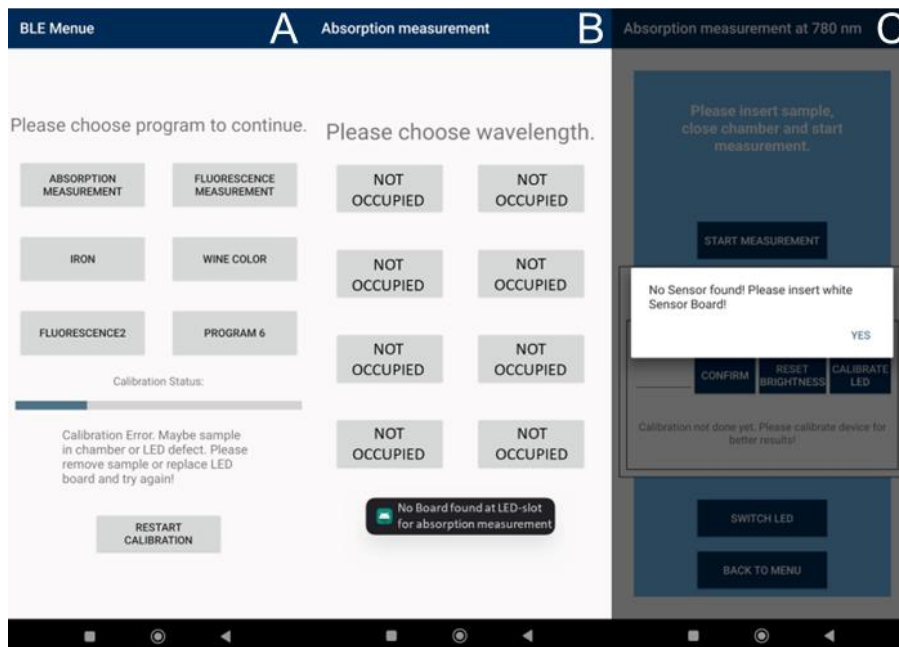


Abbildung II-26: Fehlermeldungen, die in der App zur Steuerung des portablen Photometers integriert wurden. **A:** Abbruch der Kalibrierung, wenn Helligkeit der LED geringer ist als erwartet. **B:** Wellenlängen-Menü bei Entfernung der benötigten LED-Platine. **C:** Mess-Menü wenn der Sensor entfernt wurde. Es erfolgt die Rückführung ins Hauptmenü.

Fehlermeldungen werden etwa ausgegeben, wenn die Messkammer während der

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

Kalibrierung geöffnet wurde oder LEDs defekt sind (s. Abbildung II-26 A), oder die für die Messung benötigten LEDs (s. Abbildung II-26 B) oder der Lichtsensor fehlen (s. Abbildung II-26 C). Die Folgen des Fehlers sind abhängig vom Fehlertyp. So wird beim Erkennen einer neuen LED-Platine ohne Kalibrierung lediglich eine Information angezeigt und eine Kalibrierung empfohlen, während das Entfernen des Sensors zum Abbruch laufender Messungen und dem zurückleiten ins Hauptmenü führt (s. Abbildung II-26 C). Durch die Photometer-App wird nicht nur die intuitive Steuerung des Photometers ermöglicht, sondern auch das Hinterlegen von Kalibrierkurven und die Implementierung verschiedener Messprotokolle. Das Hinterlegen von Anleitungen in der App würde die Messungen weiter erleichtern und für alle Nutzer erlauben. Dadurch wäre es möglich, Messungen in Weinbetrieben von ungeschultem Personal durchzuführen zu lassen. Der Mikrocontroller wird primär zur Datenerfassung und -übermittlung verwendet, während aufwendigere Berechnungen auf dem Smartphone ausgeführt werden. Dadurch können die begrenzten Rechenkapazitäten des Microcontrollers optimal genutzt werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung und Charakterisierung eines Mikrocontroller-basierten portablen Photometers mit LEDs als Lichtquelle und Phototransistor als Lichtsensor beschrieben.

Es wurde eine anpassbare 3D-gedruckte Messkammer entwickelt. Sensor- und LED-Platinen wurden über Platinensteckverbinder integriert. Dadurch können LEDs unterschiedlicher Wellenlängen flexibel in das Photometer ein- und ausgebaut, neue Bauteile integriert, sowie gegebenenfalls defekte Platinen getauscht werden. Für die aus dem Stecksystem resultierenden freiliegenden elektrischen Kontakte wurde die Gefahr eines Kurzschlusses bei eventuell eintretender Probenflüssigkeit ausgeschlossen. Es wurde außerdem eine Messschaltung entwickelt, die auf der Entladung eines Kondensators mit Hilfe des Photostroms eines Phototransistors basiert und aufgrund einer hohen Sensitivität im Bereich geringer Lichtintensitäten für unterschiedliche Messszenarien geeignet ist. Fehlerquellen, wie nicht gewünschte Ströme oder schwankende Spannungs- und Stromversorgung der Bauteile, wurden durch Integration eines Impedanzwandlers, sowie einer Konstantspannungsquelle und Konstantstromquelle minimiert. Die Schaltung konnte simuliert und mathematische Zusammenhänge hergeleitet werden. Außerdem konnte eine Formel für die Absorption als photometrische Messgröße aufgestellt werden. Die erhaltenen Messwerte korrelieren zu 99,99 % mit denen eines Laborspektrometers. Auch die Reproduzierbarkeit der Messungen konnte validiert werden, wobei eine Abweichung der Absorption bei wiederholender Messung von maximal $0,008 \pm 0,007$ festgestellt werden konnte. Es konnte zusätzlich eine Formel hergeleitet werden, um den Einfluss der Temperatur auf laufende Messungen zu minimieren. Als Schnittstelle für das portable Photometer dient eine Smartphone-App, die über BLE mit dem Photometer verbunden werden kann. Sie dient der Steuerung und dem Auslesen und Visualisieren der Messdaten. Die App ermöglicht weiterhin das Ausgeben von Fehlermeldungen und damit die Minimierung von (Mess-)Fehlern aufgrund einer fehlerhaften Bedienung. Erweitert wird diese Funktion durch eine integrierte Erkennung für aktuell eingesteckter Platinen, wodurch zu jeder Zeit die korrekte Verschaltung der Bauteile und die verfügbaren Wellenlängen abgefragt werden können.

Es konnte damit ein kostengünstiges Photometer entwickelt werden, das große Übereinstimmung mit Laborspektrometern liefert und damit für die Durchführung

Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

kostengünstiger Analytik geeignet ist. Durch den Einsatz der additiven extrudierenden Verfahren zur Herstellung der Messkammer zeichnet es sich durch eine hohe Modifizierbarkeit aus. Das ermöglicht die einfache Anpassung des Gehäuses für eine Integration in bestehende Prozesse, zum Beispiel durch die Integration einer Durchflussküvette. Dadurch könnte auch eine on-line Prozesskontrolle mit dem portablen Photometer realisiert werden. Auch sollte der Aufbau der Messkammer so geändert werden, dass die Kontakte der LED- und Sensorplatinen nicht mit Probenflüssigkeit in Kontakt kommen können. Dazu könnten die Bereiche der Platinensteckverbinder räumlich abgetrennt und mit Glas von dem Bereich der Küvette abgetrennt werden. Es könnte weiterhin die Nutzerfreundlichkeit der App fokussiert werden, wobei zum Beispiel Bild- oder Video-Anleitungen für den Umgang mit dem Photometer oder die Durchführung von Messroutinen implementiert werden könnten. Auch die Integration von Sprachpaketen für den Einsatz in verschiedenen Ländern wäre denkbar. Des Weiteren könnte eine Funktion zum Speichern von Messdaten oder das Anlegen und Speichern von eigenen Kalibrierkurven implementiert werden. Eine Online-Anbindung würde das Speichern der Messdaten in einer Cloud ermöglichen, außerdem könnten sie so zum Beispiel geteilt oder auf der eigenen Homepage angezeigt werden. Messergebnisse könnten durch ein Ampelsystem mit Handlungsempfehlungen verknüpft werden, um die Produktion qualitativ hochwertiger Weine weiter zu vereinfachen.

III Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung von Messprotokollen für die Weinanalyse beschrieben. Dabei werden für die Weinindustrie wichtige Parameter adressiert, wie die Weinfarbe, das Oxidationspotential und die Kristallstabilität.

1 Einleitung

Nachdem im ersten Teil der Arbeit die Grundlagen und die Entwicklung eines universell einsetzbaren, kostengünstigen portablen Photometers vorgestellt wurden, widmet sich der zweite Teil der spezifischen Anwendung dieses Messsystems in der Weinanalytik. Die Qualität und Charakteristik von Wein wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt, wobei die Weinfarbe, das Oxidationspotential und die Kristallstabilität im Fokus der Untersuchungen stehen. Diese Parameter beeinflussen nicht nur die sensorische Wahrnehmung, sondern auch die Lagerfähigkeit und somit die Marktwertbestimmung eines Weines. Traditionelle Methoden zur Analyse dieser Parameter sind oft zeit- und ressourcenintensiv [107-113], was ihre Anwendbarkeit in kleineren Betrieben oder für schnelle Qualitätskontrollen einschränkt. In diesem Kontext zielt der zweite Teil der Arbeit darauf ab, die Einsatzmöglichkeiten des zuvor entwickelten portablen Photometers für die Weinindustrie zu gewährleisten, indem spezifische, effiziente und kostengünstige Analysemethoden für die Weinfarbe, das Oxidationspotential und die Kristallstabilität entwickelt werden. Diese neuen Methoden sollen eine schnelle und zuverlässige Bewertung dieser Qualitätsparameter direkt im Weinkeller ermöglichen, ohne dass umfangreiche labortechnische Infrastruktur erforderlich ist. Dabei wird besonderer Wert auf die Einfachheit der Anwendung gelegt, um auch ungeschultem Personal präzise Messungen zu ermöglichen. Durch die Kombination aus innovativer Messtechnologie und angepassten Analysemethoden soll ein Beitrag zur Steigerung der Qualitätssicherung und Prozesseffizienz in der Weinproduktion geleistet werden. In Kapitel 2 werden die Hintergründe und Analysemethoden für die genannten Parameter erläutert, woraufhin die Ergebnisse der Entwicklungen in Kapitel 3 diskutiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Entwicklungen zu den verschiedenen Analysemethoden für Wein erläutert. Dabei wird zunächst ein Überblick über etablierte photometrische Methoden in der Weinindustrie gegeben. Im Anschluss werden die Relevanz und mögliche Analysemethoden für die Parameter der Weinfarbe, dem Oxidationspotenzial und der Kristallstabilität erläutert.

2.1 Etablierte photometrische Messmethoden für Wein

Die internationale Organisation für Rebe und Wein (OIV, frz. *Office international de la vigne et du vin*) ist ein Gremium, das die Standardisierung der Weinpraktiken anstrebt, darunter unter anderem die Herstellung, Verarbeitung und Kennzeichnung von Wein [114]. Auch mögliche Analysemethoden für verschiedene Parameter werden von der OIV definiert [14]. Die empfohlenen Messprotokolle umfassen chromatografische, gravimetrische und spektroskopische Methoden. Im Hinblick auf das in dieser Arbeit zu entwickelnde Photometer sind insbesondere absorptionsphotometrische, turbidimetrische und fluoreszenzphotometrische Methoden für von Interesse, da sie sich potenziell zum Einsatz in Kombination mit diesem Photometer eignen.

Absorptionsphotometrische Verfahren nach OIV umfassen eine Vielzahl enzymatischer Nachweise, die auf der Umsetzung oder Bildung von fluoreszierendem NADH basieren. Zu den möglichen Parametern zählen unter anderem Glukose und Fruktose [115] oder verschiedene organische Säuren [116, 117]. Andere, nicht-enzymatische Verfahren schließen die Weinfarbe nach Glories [118] oder CIE $L^*a^*b^*$ [118], den Phenolgehalt [119], Acetaldehyd [120], Hydroxymethylfurfural [121], Eisen [112] oder den Gesamt-Phosphor [122] ein. Nach den Richtlinien der OIV erfolgt die Untersuchung der Trübung oder der Eiweißstabilität mittels Nephelometrie [123]. Fluoreszenzphotometrischen Nachweise sind nicht definiert, allerdings kommen Fluoreszenz-Detektoren bei chromatografischen Verfahren zum Einsatz. [14]

2.2 Ermittlung der Farbe von Wein

Die Farbe eines Weins ist mehr als nur ein ästhetisches Merkmal. Sie ist das Erste, was Konsumenten ins Auge fällt und oftmals der erste Indikator für die Qualität des

Weins. Sie lässt zusammen mit der Farbintensität selbst eine erste Aussage über Alter, Herkunft, Oxidationsstatus oder pH Wert des Weins zu [124-126]. Weine lassen sich grundlegend in rote, weiße und roséfarbene Weine untergliedern. Aber auch dazwischen gibt es viele Farbnuancen von gelblich-grün, über rot und blau nach braun. Der Farbeindruck hat einen direkten Einfluss auf den Geruchs- und Geschmackseindruck von Konsumenten. In Studien konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass rosé bzw. rot eingefärbtem Weißwein sensorische Eigenschaften zugewiesen wurden, die für Roséweine bzw. Rotweine typisch sind [8, 127]. Deshalb ist die analytische Beschreibung der Weinfarbe von großer Bedeutung. Der Farbeindruck des Weins entsteht durch verschiedene Polyphenole, die je nach Rebsorte in unterschiedlichen Mengen und Zusammensetzungen vorkommen. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, welche Farbstoffe ursächlich für die Weinfarbe sind und wie sich die Farbe von Wein beschreiben lässt.

2.2.1 Farbgebende Moleküle in Wein

Polyphenole in Wein tragen maßgeblich zu dessen Farbe, Aroma und Adstringenz bei [128]. Sie lassen sich in Flavonoide und Nicht-Flavonoide unterteilen und kommen sowohl in Rot- als auch in Weißwein vor. Die Menge und Zusammensetzung der Polyphenole unterscheidet sich sowohl zwischen Rot- und Weißwein, als auch zwischen verschiedenen Rebsorten. Auch die Anbauregion, das Wetter und die Weinbaupraktiken bestimmen den Gehalt und das Verhältnis zwischen Polyphenolen [129-132]. Rotweine enthalten sowohl Nicht-Flavonoide, als auch Flavonoide. Den größten Anteil mit ca. 1000 – 4000 mg L⁻¹ bilden monomere und polymere Flavonoide, die nach der Alterung hauptsächlich als polymere Flavonoide vorliegen. Die wichtigsten Untergruppen der Flavonoide stellen Catechine, Anthocyane und Tannine dar [5, 133]. In Weißweinen finden sich mit ca. 100 – 400 mg L⁻¹ hauptsächlich Nicht-Flavonoide. Die wichtigsten Nicht-Flavonoide sind Hydroxybenzoesäuren oder Hydroxyzimtsäuren, sowie flüchtige Phenole, phenolische Alkohole, Cumarine, Stilbene und Lignine [5, 133].

Eine kräftige Rotweinfarbe lässt sich auf hohe Polyphenol-Konzentrationen zurückführen, wobei der genaue Farbton abhängig von der Zusammensetzung ist. Die Auswirkungen der verschiedenen Polyphenole auf den Farbeindruck von Rotwein sind vielfach erforscht. Den größten Anteil an der Rotweinfarbe haben die Anthocyane. Sie liegen in den Trauben als Mono- oder Diglykoside vor, wobei das Glykon

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

ausschlaggebend für die chemische Stabilität und Wasserlöslichkeit der Anthocyane ist. Das Aglycon, das ursächlich für die Lichtabsorption im Bereich zwischen 500 und 550 nm ist, wird Anthocyanidin genannt. Die in der Traubenschale vorkommenden Anthocyane leiten sich von fünf Anthocyanidinen ab: Cyanidin, Delphinidin, Malvidin, Peonidin und Petunidin [5, 134-136]. Die rote Farbe von Wein basiert zum Großteil auf den Anthocyanen in der sogenannten Flavylium-Form (s. Abbildung III-1).

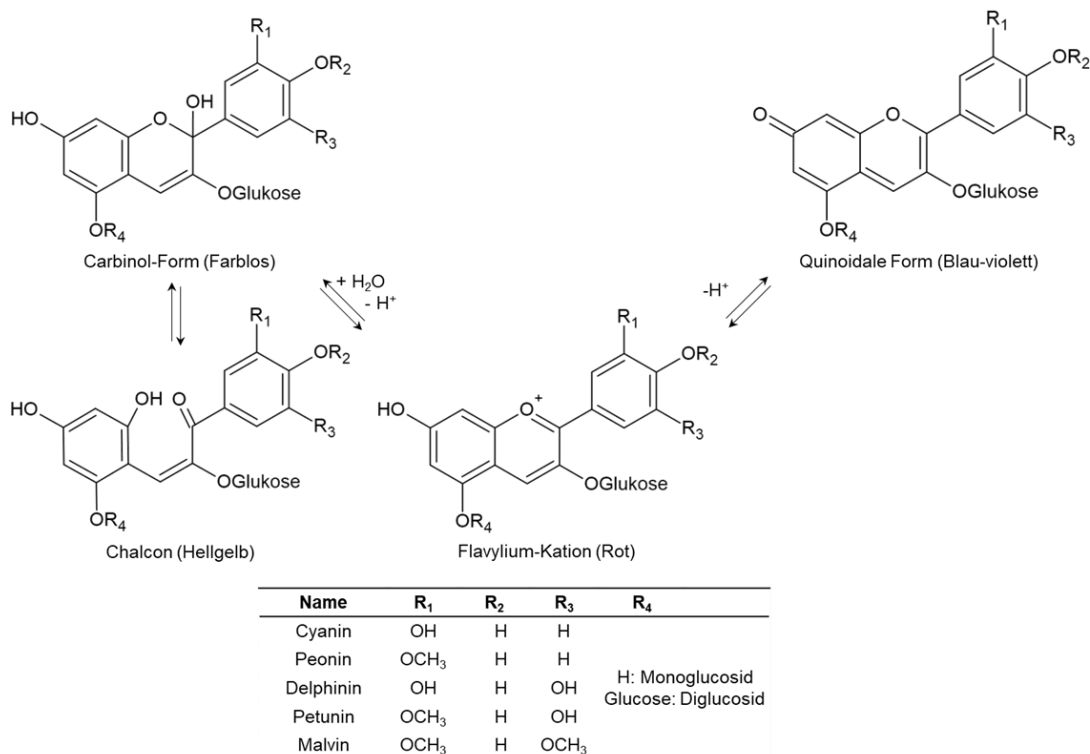


Abbildung III-1: Strukturformel der in Wein vorkommenden Anthocyane. Gezeigt sind pH-abhängige Gleichgewichte der Strukturformen der Anthocyane und deren Farbe. Erstellt in Anlehnung an [5].

Der Anteil dieses Kations am Gesamtgehalt ist vom pH-Wert und der SO₂-Konzentration des Weins abhängig. Durch Erhöhung des pH-Werts verschiebt sich das Gleichgewicht von der Flavylium- hin zur quinoidalen Form, was zu einer bläulichen Färbung führt (s. Abbildung III-1) [5, 134-137]. Für jedes der Anthocyane existieren weiterhin acylierte Derivate, wobei die Acylierung an der C₆-Gruppe des Glykons auftritt. Typischerweise findet diese Veresterung mit Essigsäure, *p*-Coumarinsäure oder Kaffeesäure statt, was eine Änderung des Absorptionsmaximums des Derivats zur Folge hat [138-140]. Die Farbe des Rotweins ändert sich mit der Zeit durch Mechanismen wie Co-Pigmentierung, Polymerisierung und Oxidation der entsprechenden Flavonoide [5, 134, 137, 141].

Die Farbe von Weißwein ist im Vergleich zu der von Rotwein weniger erforscht. Die häufigsten in Weißwein vorkommenden Polyphenole sind die Nicht-Flavonoide

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Derivate der Zimtsäure, wie Caftar-, *p*-Coumarin- und Ferulasäure. Sie kommen hauptsächlich über die Trauben in den Wein. Während der Alterung führen sie durch Oxidationsprozesse zu einer bräunlichen Farbe. Sie sind jedoch nicht ausschlaggebend für die gelblich bis grünliche Farbe, die meist bei jungen Weißweinen beobachtet werden kann [5, 128, 142]. Es wird vermutet, dass diese hauptsächlich durch geringe Mengen an Flavonolen, wie Quercetin und Kaempferol, zustande kommt, welche eine gelbe Farbe aufweisen und Licht im Wellenlängenbereich um 425 nm absorbieren [128]. Durch die Lagerung im Eichenfass werden zusätzlich Nicht-Flavonoide in den Wein eingetragen und Oxidationsprozesse der Nicht-Flavonoide und Flavonoide begünstigt, was die Farbe von Weißwein direkt beeinflusst und zu einem dunkleren, gold-braunen Wein führt [5, 128, 143].

2.2.2 Farbmatrik

Grundlage der Beschreibung einer Farbe und damit auch der Weinfarbe ist die Farbmatrik. Sie beschäftigt sich mit der eindeutigen, von Beobachter und Umgebungsbedingungen unabhängigen Beschreibung und Quantifizierung von Farben. Sogenannte Farbräume spielen bei dieser Beschreibung eine zentrale Rolle. Die Entwicklung von Farbräumen basiert auf der Dreifarbenlehre von Helmholtz [144] die besagt, dass jede Farbe durch additive Mischung von drei Primärvalenzen beschreibbar ist. Sie bildet den Grundstein für das Verständnis der menschlichen Farbwahrnehmung und wurde in Form der Grassmann'schen Gesetze weiterentwickelt und mathematisch beschrieben [145]. Bei Farbräumen handelt es sich um einen Raum mit mindestens drei Dimensionen, der zum Beispiel über ein Koordinatensystem dargestellt werden kann. Auf den Achsen des Koordinatensystems werden Größen abgebildet, die die Farben charakterisieren. Alle in einem Farbraum darstellbaren Farben können durch Zuordnung dieser Koordinaten eindeutig beschrieben werden. Ein bekanntes Beispiel ist der RGB-Farbraum, bei dem eine Farbe durch Angabe von einem Rot-, Grün- und Blau-Wert festgelegt wird.

2.2.3 Ermittlung einer Farbe in CIE-Farbräumen

1931 wurde von der Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) basierend auf experimentellen Arbeiten von Wright [146, 147] und Guild [148] einer der ersten international anerkannten Farbräume eingeführt, der sogenannte CIE XYZ-Farbraum

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

[149]. Die experimentellen Arbeiten beschäftigten sich mit der Empfindlichkeit des Auges bzw. der darin befindlichen drei Arten an Zapfen. Diese Zapfen besitzen jeweils eine andere Empfindlichkeit für Licht unterschiedlicher Wellenlänge. Während der Arbeiten sollten Beobachter einen vorgegebenen monochromatischen Farbreiz mit Hilfe additiver Mischung von Licht der drei Primärvalenzen Rot, Grün und Blau nachstellen. Das Ziel der Untersuchungen war das Entwickeln eines Farbraums, das die menschliche Wahrnehmung abbildet. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden in den Normspektralwertfunktionen \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} zusammengefasst, die zusammen den sogenannten CIE31-Normalbeobachter darstellen und die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die Primärvalenzen X, Y und Z des Farbraums beschreiben (s. Abbildung III-2 A) [150, 151]. Weiterhin wird für die Annäherung an das menschliche Sehen zur Berechnung der Primärvalenzen eine sogenannte Normlichtquelle berücksichtigt [152], die die spektrale Zusammensetzung verschiedener Lichtquellen in die Rechnung einbezieht (s. Abbildung III-2 B). Normlichtarten enthalten sowohl die relative spektrale Leistungsverteilung real existierender, nachstellbarer Lichtquellen, wie die eines Wolfram Glühfadens (CIE-Normlichtart A), als auch die theoretischer, nicht nachstellbarer Lichtquellen, wie der Strahlungsverteilung von durchschnittlichem Tageslicht zur Mittagszeit über der nördlichen Hemisphäre (CIE-Normlichtart D65) [152]. Es gibt weitere Normlichtarten für verschiedene Anwendungen. So wird zum Beispiel in der Fotografie standardmäßig die CIE-Normlichtart D50 verwendet, die ebenfalls eine Tageslichtart darstellen soll [152].

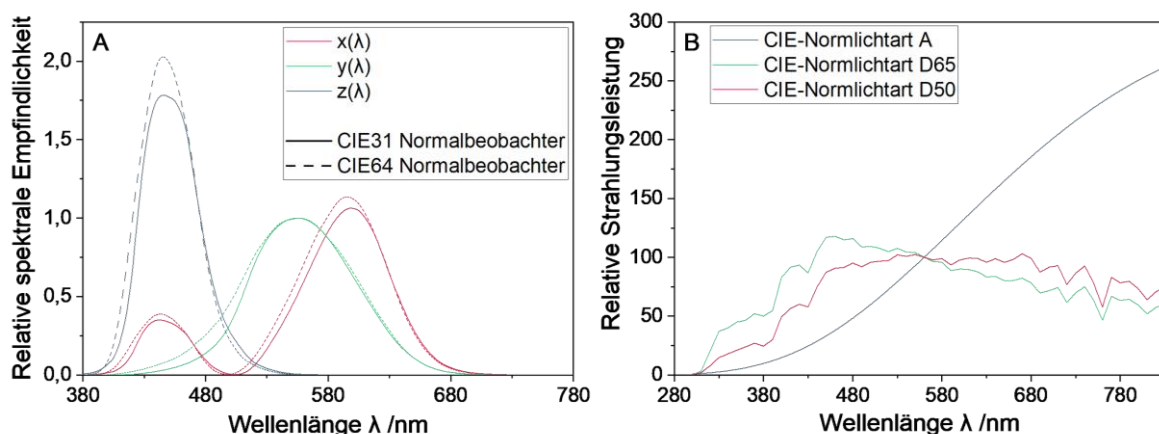


Abbildung III-2: CIE-Normspektralwertfunktionen und CIE-Normlichtarten. **A:** Normspektralwertfunktion \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} der drei Primärvalenzen X, Y und Z. In Vollinie sind die Primärvalenzen des CIE 1964 Normalbeobachters und in Strichlinie die Primärvalenzen des CIE 1931 Normalbeobachters dargestellt, erstellt in Anlehnung an [151]. **B:** Relative spektrale Leistungsverteilung der Normlichtarten A, D 65 und D 50, erstellt in Anlehnung an [152].

Zur Berechnung der Primärvalenzen des CIE XYZ-Farbraums wird zunächst die

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Farbreizfunktion $\varphi(\lambda)$ aus dem Transmissionsgrad $\tau(\lambda)$ und der relativen spektralen Leistungsverteilung der Normlichtquelle $S(\lambda)$ nach Gl. 24 berechnet [150].

$$\varphi(\lambda) = \tau(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad \text{Gl. 24}$$

Aus der Farbreizfunktion können die Farbwerte des CIE XYZ-Farbraums über numerische Integration mit Hilfe der entsprechenden Normspektralwertfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ bei einer bestimmten Intervallbreite der spektralen Daten $\Delta\lambda$ in nm berechnet werden (s. Gl. 25 bis Gl. 27).

$$X = k \cdot \sum_{\lambda=380}^{780 \text{ nm}} \varphi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{Gl. 25}$$

$$Y = k \cdot \sum_{\lambda=380}^{780 \text{ nm}} \varphi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{Gl. 26}$$

$$Z = k \cdot \sum_{\lambda=380}^{780 \text{ nm}} \varphi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{Gl. 27}$$

Der Normierungsfaktor k errechnet sich nach Gl. 28.

$$k = 100 / \sum_{\lambda=380}^{780 \text{ nm}} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{Gl. 28}$$

In Untersuchungen von MacAdam [153] wurde die Größe der farblichen Unterschiede im CIE XYZ-Farbraum, die von Versuchspersonen als gerade noch wahrnehmbar empfunden wurden, untersucht und in sogenannten MacAdam-Ellipsen dargestellt. Es wurde eine Abhängigkeit der Größe der MacAdam-Ellipsen von der Position im Farbraum gezeigt. Das bedeutet, dass der Abstand zweier Farben im CIE XYZ-Farbraum nicht dem empfundenen Farbabstand von Beobachtern entspricht. Um die Wahrnehmung von Beobachtern besser nachzubilden, wurden von der CIE zwei neue Farbräume entwickelt, der sogenannte CIE L*u*v* [154] und der CIE L*a*b*-Farbraum [155]. Sie entstanden durch mathematische Transformation des CIE XYZ-Farbraums. Zur Beschreibung der Farbe von Wein wird i.d.R. der CIE L*a*b*-Farbraum verwendet, der über die Achsen Helligkeit L*, Rot-Grün-Wert a* und Blau-Gelb-Wert b* aufgespannt wird [155]. Bei der Entwicklung des Farbraums wurde der Normalbeobachter von 1931 basierend auf experimentellen Arbeiten von Stiles und Burch [156] angepasst, wobei die Größe der Projektionsfläche in experimentellen Untersuchungen verändert wurde, woraus der CIE64 Normalbeobachter folgte (s. Abbildung III-2 A). Die CIE L*a*b*-Farbkoordinaten lassen sich nach Gl. 29 bis Gl. 31

berechnen, wobei zur Beschreibung von Wein standardmäßig der CIE64 Normalbeobachter und die CIE-Normlichtart D65 verwendet wird.

$$L^* = 116 \cdot f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) - 16 \quad \text{Gl. 29}$$

$$a^* = 500 \cdot \left(f\left(\frac{X}{X_N}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) \right) \quad \text{Gl. 30}$$

$$b^* = 200 \cdot \left(f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_N}\right) \right) \quad \text{Gl. 31}$$

X_N, Y_N und Z_N stellen den festgelegten weißen Farbreizes eines vollkommen mattweißen Mediums dar, das mit der gleichen Lichtquelle beleuchtet wird, wie das zu untersuchende Objekt [155]. Für die Berechnung wird Gl. 32 benötigt, wobei P und P_N Platzhalter für die entsprechenden Primärvalenzen X, Y oder Z darstellt.

$$f\left(\frac{P}{P_N}\right) = \begin{cases} \left(\frac{P}{P_N}\right)^{1/3} ; \left(\frac{P}{P_N}\right) > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \left(\frac{841}{108}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_N}\right) + \frac{4}{29} ; \left(\frac{P}{P_N}\right) \leq \left(\frac{6}{29}\right)^3 \end{cases} \quad \text{Gl. 32}$$

Zur Bestimmung des Abstands zweier Farben im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum kann der euklidische Abstand zwischen zwei Punkten ΔE_{12}^* nach Gl. 33 berechnet werden.

$$\Delta E_{12}^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad \text{Gl. 33}$$

2.2.4 Interpolationsmethoden zur Berechnung von Transmissionsspektren zur Ermittlung der Weinfarbe im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum

Für die Berechnung der Weinfarbe im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum ist die Ermittlung von Transmissionsspektren nötig. Das ist mit dem portablen Photometer nicht möglich. In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, ob Transmissionsspektren basierend auf einzelnen Transmissionsmessungen berechnet werden können. Damit könnte der Messaufwand für die Ermittlung der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten reduziert und die Messung in das portable Analysesystem integriert werden. Im Verlauf der Arbeit wird versucht, diesen Ansatz durch Interpolation der Spektren zu realisieren. Interpolationsmethoden sind Methoden zur Verbindung diskreter Messwerte $f(x_i)$ mittels einer Interpolationsfunktion $\bar{f}(x)$. Die Verfahren sind immer dann von Bedeutung, wenn die ursprüngliche Funktion $f(x)$ nicht bekannt ist, jedoch benötigt wird. Es können zum Beispiel Sensordaten zwischen diskreten, aufgenommenen Datenpunkten errechnet werden. In den folgenden Kapiteln werden drei

Interpolationsmethoden beschrieben, die für die Ermittlung der Weinfarbe zum Einsatz kommen.

2.2.4.1 Kubische Splines

Kubische Splines lassen sich den Spline-Interpolationen zuordnen. Das heißt, dass zwischen jeweils zwei Datenpunkten je ein Polynom berechnet wird, das den Funktionsverlauf annähert. Im Fall der kubischen Splines werden Polynome dritten Grades berechnet, wobei eine Funktion mit n Datenpunkten durch $n - 1$ Polynome beschrieben wird. Die Berechnung der Funktion $\bar{\tau}_{i,KS}(\lambda)$ erfolgt nach Gl. 34 [157, 158].

$$\bar{\tau}_{i,KS}(\lambda) = d_{1,i} + d_{2,i} \cdot (\lambda - \lambda_i) + d_{3,i} \cdot (\lambda - \lambda_i)^2 + d_{4,i} \cdot (\lambda - \lambda_i)^3 \quad \text{Gl. 34}$$

Um einen glatten Verlauf der Funktion zu gewährleisten, müssen sich die einzelnen Polynome in den Datenpunkten schneiden und bis zur zweiten Ableitung stetig sein (s. Gl. 35). Kubische Splines sind so definiert, dass die Polynome jeweils genau durch die gegebenen Datenpunkte verlaufen (s. Gl. 36 und Gl. 37) [158].

$$\frac{\delta^j \bar{\tau}_{i,KS}(\lambda_{i+1})}{\delta \lambda^j} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta^j \bar{\tau}_{i+1,KS}(\lambda_{i+1})}{\delta \lambda^j}; j = 0, \dots, 2; i = 1, \dots, n - 2 \quad \text{Gl. 35}$$

$$\bar{\tau}_{i,KS}(\lambda_i) \stackrel{\text{def}}{=} \tau_{\lambda_i}; i = 1, \dots, n - 1 \quad \text{Gl. 36}$$

$$\bar{\tau}_{n-1,KS}(\lambda_n) = \tau_{\lambda_n} \quad \text{Gl. 37}$$

Das Gleichungssystem, das aus diesen Gleichungen resultiert, ist zweifach überbestimmt. Damit müssen für die Berechnung weitere Annahmen getroffen werden. Es können zum Beispiel die Steigungen an den Rändern der Funktion vorgegeben werden (s. Gl. 38 und Gl. 39) [158].

$$\frac{\delta \bar{\tau}_{1,KS}(\lambda_1)}{\delta \lambda} \stackrel{\text{def}}{=} f \quad \text{Gl. 38}$$

$$\frac{\delta \bar{\tau}_{n-1,KS}(\lambda_n)}{\delta \lambda} \stackrel{\text{def}}{=} g \quad \text{Gl. 39}$$

Kubische Splines werden oft als „natürliche“ Interpolation bezeichnet, da die errechnete Kurve durch Minimierung der Gesamtkrümmung wenig zu unerwünschter Oszillation neigt. Dieses Problem tritt in besonderem Maße bei Polynominterpolationen auf (s. Kapitel *Interpolation nach Lagrange*). Im Allgemeinen kann die Genauigkeit der Interpolation durch Erhöhung der Stützstellen erhöht werden [159].

2.2.4.2 Interpolation nach Sprague

Wie auch die kubischen Splines lässt sich die Interpolation nach Sprague der Gruppe

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

der Spline-Interpolationen zuordnen. Für n Datenpunkte werden $n - 1$ Polynome $\bar{\tau}_{i,S}(\lambda)$ fünften Grades berechnet (s. Gl. 40) [160].

$$\bar{\tau}_{i,S}(\lambda) = c_{1,i} + c_{2,i} \cdot n_i(\lambda) + c_{3,i} \cdot n_i(\lambda)^2 + c_{4,i} \cdot n_i(\lambda)^3 + c_{5,i} \cdot n_i(\lambda)^4 + c_{6,i} \cdot n_i(\lambda)^5 \quad \text{Gl. 40}$$

Die Funktionen $n_i(\lambda)$ lassen sich mit der Wellenlänge λ und der Wellenlänge bei der i -ten Stützstelle λ_i nach Gl. 41 berechnen [160].

$$n_i(\lambda) = \frac{\lambda - \lambda_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \quad \text{Gl. 41}$$

Die Koeffizienten c_i können mit der Transmission T_{λ_i} bei der Wellenlänge λ_i über das folgende Gleichungssystem berechnet werden (s. Gl. 42 bis Gl. 47) [160].

$$c_{1,i} = \tau_{\lambda_i} \quad \text{Gl. 42}$$

$$c_{2,i} = \frac{\tau_{\lambda_{i-2}} - 8 \cdot \tau_{\lambda_{i-1}} + 8 \cdot \tau_{\lambda_{i+1}} - \tau_{\lambda_{i+2}}}{12} \quad \text{Gl. 43}$$

$$c_{3,i} = \frac{\tau_{\lambda_{i-2}} + 16 \cdot \tau_{\lambda_{i-1}} - 30 \cdot \tau_{\lambda_i} + 16 \cdot \tau_{\lambda_{i+1}} - \tau_{\lambda_{i+2}}}{24} \quad \text{Gl. 44}$$

$$c_{4,i} = \frac{-9 \cdot \tau_{\lambda_{i-2}} + 39 \cdot \tau_{\lambda_{i-1}} - 70 \cdot \tau_{\lambda_i} + 66 \cdot \tau_{\lambda_{i+1}} - 33 \cdot \tau_{\lambda_{i+2}} + 7 \cdot \tau_{\lambda_{i+3}}}{24} \quad \text{Gl. 45}$$

$$c_{5,i} = \frac{13 \cdot \tau_{\lambda_{i-2}} - 64 \cdot \tau_{\lambda_{i-1}} + 126 \cdot \tau_{\lambda_i} - 124 \cdot \tau_{\lambda_{i+1}} + 61 \cdot \tau_{\lambda_{i+2}} - 12 \cdot \tau_{\lambda_{i+3}}}{24} \quad \text{Gl. 46}$$

$$c_{6,i} = \frac{-5 \cdot \tau_{\lambda_{i-2}} + 25 \cdot \tau_{\lambda_{i-1}} - 50 \cdot \tau_{\lambda_i} + 50 \cdot \tau_{\lambda_{i+1}} - 25 \cdot \tau_{\lambda_{i+2}} + 5 \cdot \tau_{\lambda_{i+3}}}{24} \quad \text{Gl. 47}$$

Zur Berechnung der Koeffizienten werden Daten außerhalb des gegebenen Datensatzes benötigt. Diese Daten können mit Hilfe der folgenden Gleichungen durch Extrapolation berechnet werden (s. Gl. 48 bis Gl. 51) [161].

$$T_{\lambda_{-1}} = \frac{884 \cdot \tau_{\lambda_1} - 1960 \cdot \tau_{\lambda_2} + 3030 \cdot \tau_{\lambda_3} - 2648 \cdot \tau_{\lambda_4} + 1080 \cdot \tau_{\lambda_5} - 180 \cdot \tau_{\lambda_6}}{209} \quad \text{Gl. 48}$$

$$T_{\lambda_0} = \frac{508 \cdot \tau_{\lambda_1} - 540 \cdot \tau_{\lambda_2} + 488 \cdot \tau_{\lambda_3} - 367 \cdot \tau_{\lambda_4} + 144 \cdot \tau_{\lambda_5} - 24 \cdot \tau_{\lambda_6}}{209} \quad \text{Gl. 49}$$

$$T_{\lambda_{n+1}} = \frac{-24 \cdot \tau_{\lambda_{n-5}} + 144 \cdot \tau_{\lambda_{n-4}} - 367 \cdot \tau_{\lambda_{n-3}} + 488 \cdot \tau_{\lambda_{n-2}} - 540 \cdot \tau_{\lambda_{n-1}} + 508 \cdot \tau_{\lambda_n}}{209} \quad \text{Gl. 50}$$

$$T_{\lambda_{n+2}} = \frac{-180 \cdot \tau_{\lambda_{n-5}} + 1080 \cdot \tau_{\lambda_{n-4}} - 2648 \cdot \tau_{\lambda_{n-3}} + 3033 \cdot \tau_{\lambda_{n-2}} - 1960 \cdot \tau_{\lambda_{n-1}} + 884 \cdot \tau_{\lambda_n}}{209} \quad \text{Gl. 51}$$

Die Interpolation nach Sprague findet häufig Anwendung, Daten mit gleichmäßigem Abstand zu interpolieren [160]. Durch Erhöhung der Anzahl der Datenpunkte kann im Allgemeinen die Genauigkeit der errechneten Kurve erhöht werden [159].

2.2.4.3 Interpolation nach Lagrange

Die Interpolation nach Lagrange lässt sich im Gegensatz zu den anderen beiden Rechenmethoden den Polynominterpolationen zuordnen. Das heißt, dass ein einziges Polynom berechnet wird, das die Gesamtheit der gegebenen Daten abbildet [159]. Dazu ist für n Datenpunkte ein Polynom $\bar{\tau}_L(\lambda)$ mit dem Grad $n - 1$ nötig, das mit Hilfe der Transmission τ_{λ_i} bei der Wellenlänge λ_i nach Gl. 52 berechnet wird [158].

$$\bar{\tau}_L(\lambda) = \sum_{i=1}^n \tau_{\lambda_i} \cdot F_i(\lambda) \quad \text{Gl. 52}$$

Das Lagrange-Fundamentalpolynom $F_i(\lambda)$ wird über Gl. 53 berechnet.

$$F_i(\lambda) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{\lambda - \lambda_k}{\lambda_i - \lambda_k} \quad \text{Gl. 53}$$

Die Berechnung von Polynominterpolationen wie der Lagrange-Interpolation ist vergleichsweise einfach, jedoch führt eine Erhöhung der Anzahl der Datenpunkte zu einer zunehmenden Oszillation der Funktion, auch Runge-Phänomen genannt. Damit führt ein größerer Datensatz im allgemeinen nicht zu einer besseren Approximation der Ausgangsdaten, weshalb sich die Interpolationsmethode nicht für jede Anwendung eignet [159].

2.2.5 Empirische Methoden zur Ermittlung der Weinfarbe

Da zur Berechnung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum viele Datenpunkte und eine aufwändige Berechnung nötig sind, wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen empirische Ansätze zur Berechnung der Farbkoordinaten entwickelt. Das Ziel der Arbeiten war jeweils die Reduktion des Mess- und Rechenaufwands. Im Folgenden sollen ausgewählte Methoden beschrieben werden.

Die Methode, die von Hardy et al. [162] entwickelt wurde, basiert auf der gewichteten Ordinatenmethode. Die Farbkoordinaten im CIE XYZ-Farbraum können über die Transmissionswerte τ bei 445, 495, 550 und 625 nm nach Gl. 54 bis Gl. 56 berechnet werden. Die Ergebnisse der Berechnung entsprechen derer, die mit Normlichtart C und CIE31 Normalbeobachter berechnet werden. Die CIE L*a*b*-Farbkoordinaten können anschließend nach Gl. 29 bis Gl. 31 (s. Kapitel 2.2.3) berechnet werden.

$$X_{\text{Hardy}} = 21 \cdot \tau_{445} + 35 \cdot \tau_{550} + 42 \cdot \tau_{625} \quad \text{Gl. 54}$$

$$Y_{\text{Hardy}} = 17 \cdot \tau_{495} + 63 \cdot \tau_{550} + 20 \cdot \tau_{625} \quad \text{Gl. 55}$$

$$Z_{\text{Hardy}} = 94 \cdot \tau_{445} + 24 \cdot \tau_{495} \quad \text{Gl. 56}$$

Die Arbeitsgruppe Ayala et al. entwickelte verschiedene Methoden zur Berechnung der Farbe von Wein, wobei zunächst zwischen Weiß-, Rosé und Rotwein unterschieden wurde. Später wurde eine Methode für alle Rebsorten entwickelt [163-166]. Die Berechnungen beruhen auf der Vektoranalysis. Die Primärvalenzen des CIE XYZ-Farbraums können nach Gl. 57 bis Gl. 59 errechnet werden und sind bezogen auf die CIE-Normlichtart D65 und den CIE64-Normalbeobachter [164]. Wichtig zu beachten ist, dass die Primärvalenzen jenen entsprechen, die bei der Vermessung mit einer Küvette der Schichtdicke von 2 mm erreicht werden würden.

$$X_{\text{Ayala}} = 15,779 \cdot \tau_{440} + 16,707 \cdot \tau_{530} + 60,681 \cdot \tau_{600} + 1,503 \quad \text{Gl. 57}$$

$$Y_{\text{Ayala}} = 6,922 \cdot \tau_{440} + 53,309 \cdot \tau_{530} + 41,728 \cdot \tau_{600} - 1,891 \quad \text{Gl. 58}$$

$$Z_{\text{Ayala}} = 92,143 \cdot \tau_{440} + 18,648 \cdot \tau_{530} - 4,647 \cdot \tau_{600} + 1,331 \quad \text{Gl. 59}$$

2.3 Ermittlung des Oxidationspotenzials von Wein

Neben der Weinfarbe spielt das Oxidationspotenzial eine wichtige Rolle für den Eindruck des Konsumenten von der Qualität des Weins. Während der Herstellung und Lagerung unterliegt Wein unterschiedlichen Reifungsprozessen. Da die Weinherstellung nicht unter Luftabschluss stattfindet, wird Sauerstoff in den Wein eingetragen, der eine Vielzahl von Reaktionen begünstigt. Diese zugrunde Reaktionen und deren Produkte beeinflussen direkt oder indirekt Eigenschaften des Weins, darunter das Aromaprofil, die Farbe oder die Adstringenz [6]. In gewissem Maße ist die Oxidation des Weins während der Lagerung erwünscht, weil es dabei zur Ausbildung eines einzigartigen Charakters kommt. Ein zu hoher Oxidationsgrad kann aber auch zur Ausbildung von Weinfehlern in Form von Fehleraromen oder einer unerwünschten Braunfärbung führen. Phenole und Schwermetalle, insbesondere Eisen und Kupfer, sind für Oxidationsprozesse im Wein von wesentlicher Bedeutung. Rotweine weisen im Vergleich zu Weißweinen meist höhere Eisenkonzentrationen auf, wobei in Deutschland keine gesetzliche Obergrenze festgelegt ist. Die meisten Weine beinhalten maximal 5 mg L^{-1} Eisen, wobei auch Eisengehalte bis 10 mg L^{-1} vorkommen können aber selten überschritten werden [167-169]. Der Kupfergehalt von

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Wein darf in Deutschland maximal 1 mg L^{-1} betragen [170], wobei er meist zwischen $0,02$ und $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ liegt [171, 172].

Die Polymerisation von Polyphenolen ist ein zentraler Prozess während der Lagerung von Wein. Sie führt unter anderem zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von 420 nm zu 520 nm und, vor allem durch Polymerisation der Tannine, zu einer Beeinflussung der Adstringenz [5]. Acetaldehyd, das in Wein in einer Konzentration von 10 bis 200 mg L^{-1} vorkommt [173], spielt eine wichtige Rolle bei der Polyphenolpolymerisation, da es dazu in der Lage ist, Brücken zwischen Flavonolen, Anthocyanen und Proanthocyanen zu bilden [6, 174]. Es ist ein natürliches Stoffwechselzwischenprodukt von Hefen und Milchsäurebakterien und kann zusätzlich durch Oxidation von Ethanol in der sogenannten Fenton-Reaktion gebildet werden. Als Zwischenprodukt entstehen Hydroxylradikale, die an weiteren Nebenreaktionen beteiligt sind, wie der Oxidation von Weinsäure. Dabei bildet sich Glyoxylsäure, die zusammen mit Flavanolen wie Catechin gelb-braune Xanthyliumionen ausbildet [5, 6, 175-177]. Der mehrstufige Prozess der Ethanol-Oxidation kann sowohl durch Eisen- als auch durch Kupfer-Ionen allein katalysiert werden. Sind beide Schwermetalle vorhanden, kommt es zur Ausbildung von Redox-Zyklen zwischen Eisen- und Kupfer-Ionen, was die Oxidations-Prozesse durch eine effizientere Regeneration von Fe^{3+} zu Fe^{2+} beschleunigt [178].

Schwermetalle beeinflussen die Weinqualität nicht nur in Sauerstoff-induzierten Reaktionen, sondern auch darüber hinaus. Da Eisen und Kupfer zu Komplexbildung neigen, kann es bei höheren Konzentrationen zu der Ausbildung einer Trübung kommen. Eisen bildet ab Konzentrationen von 4 mg L^{-1} [179] zum Beispiel Komplexe mit Proteinen, Pektinen oder Phenolen aus [180]. Auch das Ausfallen von unlöslichem Eisen(III)-phosphat als milchiger Niederschlag ist ein durch hohe Eisenkonzentrationen ausgelöster Weinfehler. Im Gegensatz dazu bilden sich Kupfertrübungen bereits bei geringeren Konzentrationen von ca. $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Dabei bilden sich Kupfersulfide, die als rötlich-braunes Sediment ausfallen [5, 181].

Es wurde bereits eine gesteigerte Oxidationsgeschwindigkeit von Wein mit steigendem Eisen- und Kupfergehalt gezeigt, wobei die zeitgleiche Anwesenheit beider Schwermetalle die Reaktionen begünstigt und schlecht kontrollierbar macht [175, 177, 182]. Deshalb sollte nach Möglichkeit ein niedriger Eisen- und Kupfergehalt in Wein angestrebt werden. Die Reduktion des Schwermetallgehalts bis auf null ist nicht

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

möglich, da sie unter anderem über das Wasser, den Boden, Dünger, Pflanzenschutzmittel und Gerätschaften in die Pflanzen und den Wein eingetragen werden. Zusätzlich dazu sind sie essenziell für den Stoffwechsel der Weinreben, insbesondere aufgrund der Beteiligung an der Bildung von Chlorophyll, ohne das keine Photosynthese möglich ist [5]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das Oxidationsverhalten von Weinen zu kontrollieren. Es können Oxidationsschutzmittel wie SO₂ hinzu gegeben werden. Außerdem können die Schwermetalle partiell entfernt werden. Die Verminderung des Eisengehalts kann über Blauschönung mit Kaliumhexacyanoferrat erfolgen. Zur Verringerung sowohl des Eisen- als auch des Kupfergehalts kommen der Einsatz eines Copolymers aus Polyvinylimidazol-Polyvinylpyrrolidon (PVPP) als Adsorptionsmittel mit anschließender Filtrierung [183, 184], oder die Stabilisierung mit Komplexbildnern wie Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Pektinsäure oder Alginsäure infrage [5, 185]. Für eine den Konzentrationen angemessene Behandlung und folglich gute Qualität des Endprodukts erfordern diese Methoden die analytische Bestimmung des Eisen- und Kupfergehalts. Bei einer Überdosierung des Kaliumhexacyanoferrats bleiben zum Beispiel Cyanverbindungen im Wein zurück, die sensorisch sowohl über die Farbe, als auch über Geschmack und Geruch wahrnehmbar und gesundheitsgefährdend sind [179]. Ein übermäßiger Einsatz von Polymeren reduziert neben Schwermetallen auch andere Komponenten des Weins und verändert dessen Qualität in unvorhersehbarer Weise [179].

Die kolorimetrische Messung von Eisen basiert im Allgemeinen auf Komplexbildungsreaktionen. Für die Eisen-Analytik in Wein stehen verschiedene Reagenzien zur Verfügung, wie Rhodanid [186], *ortho*-Phenantrolin [169], α,α -Dipyridyl [187, 188], 4,7-Diphenyl-1,10-phenantrolin [189], 2,5,6-Tripyridyl-s-triazin [190] oder Ferrozin [191]. Während der molare Extinktionskoeffizient von Eisen mit Rhodanid, *ortho*-Phenantrolin und α,α -Dipyridyl um 11.000 M⁻¹ cm⁻¹ liegt, sind 4,7-Diphenyl-1,10-phenantrolin und 2,5,6-Tripyridyl-s-triazin mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von etwa 23.400 M⁻¹ cm⁻¹ sensitiver gegenüber Eisen-Ionen [192]. Alle diese Nachweisreagenzien können im Weinkeller von ungeübtem Personal aufgrund ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung nicht verwendet werden. Im Gegensatz dazu eignet sich Ferrozin für diese Anwendung. Das Arensulfonsäuresalz Ferrozin (3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonsäure)-1,2,4-triazindinatriumsalz) ist ein

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Chelator und wird zur Bestimmung von Eisen(II)-Ionen in wässrigen Lösungen verwendet. Die stabilen magentafarbenen Ferrozin-Eisen(II)-Komplexe (s. Abbildung III-3) absorbieren Licht bei 562 nm.

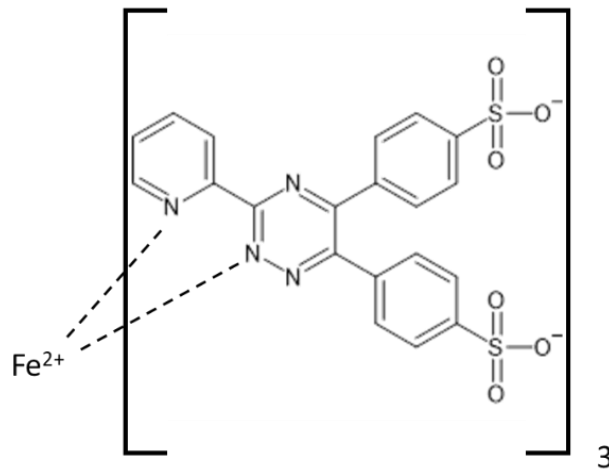


Abbildung III-3: Schematische Darstellung des Eisen(II)-Ferozin-Komplexes. Erstellt in Anlehnung an [193].

Der molare Extinktionskoeffizient liegt bei ca. $28.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [191, 194, 195]. Die Ausbildung der Komplexe findet bei pH-Werten zwischen 4 und 9 und im Verhältnis Ferrozin:Eisen 1:3 statt. Mit Ferrozin kann sowohl der Nachweis von Eisen(II)-Ionen in Lösung, als auch ein Gesamteisennachweis durchgeführt werden. Dazu wird der Probe ein Reduktionsmittel, meist Ascorbinsäure, zugegeben [195]. Der Nachweis interferiert nicht mit den meisten Metallen, für monovalente Kupfer-Ionen wird jedoch ebenfalls von der Ausbildung eines farbigen Komplexes berichtet. Die Interferenz von Kupfer mit dem Eisen-Nachweis kann durch Zugabe von Neocuproin zur Maskierung verhindert werden [191, 195].

2.4 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein

Die Kristallstabilität von Wein, auch Weinsteinstabilität genannt, ist ein bedeutender Parameter, der während der Produktion und Lagerung kontrolliert werden sollte. Sie beschreibt die Tendenz des Weins, während der Lagerung Kristalle auszubilden. Diese Kristalle, meist Kaliumhydrogen- oder Calciumtartrat, können von Konsumenten als Zeichen schlechter Qualität wahrgenommen werden. Daher ist die Kenntnis und gegebenenfalls Verbesserung der Weinsteinstabilität der produzierten Weine für Winzer von großer Bedeutung. Die Weinsteinstabilität wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, darunter der pH-Wert des Weins, der Alkohol-, Kolloid- und

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Polyphenolgehalt, die Lagertemperatur und die Kalium-, Calcium- und Weinsäurekonzentration [5].

Kaliumhydrogentartrat, auch bekannt als „echter Weinstein“, fällt aufgrund des hohen durchschnittlichen Kaliumgehalts von 899 mg L^{-1} für Weiß- und 1260 mg L^{-1} [196] für Rotwein häufig während der Lagerung aus. Calciumtartrat kann ebenfalls in Form von Weinstein auskristallisieren, wobei hohe Konzentrationen als Folge der Entsäuerung mit Calciumcarbonat auftreten können. Der Calciumgehalt von Weinen variiert stark, wobei von Konzentrationen von 38 bis mehr als 150 mg L^{-1} berichtet wird [196, 197]. Als calciumstabil gelten Weine mit einem Calciumgehalt zwischen 80 und 120 mg L^{-1} [198]. Die Kristallisation von Kaliumhydrogentartrat tritt im Vergleich zu der des Calciumtartrats zwar häufiger auf, letztere ist jedoch schwieriger zu kontrollieren.

Um die Kristallstabilität von Wein zu kontrollieren, kann der sogenannte Kältetest durchgeführt werden. Dabei werden füllfertige Wein für bis zu eine Woche im Kühlschrank gelagert und täglich durchmischt. Kristallisiert während dieser Zeit Weinstein aus, gilt der Wein als instabil und es müssen stabilisierende Maßnahmen getroffen werden. Die Kristallisation ist bei diesem Nachweis auf Kaliumhydrogentartrat zurückzuführen, da nur für dieses die kalte-induzierte Kristallisation möglich ist [5]. Das Auskristallisieren von Weinstein nach der Abfüllung kann durch zwei grundlegende Ansätze verhindert werden: das Entfernen der Salze aus übersättigter Lösung oder die Stabilisierung der Salze in Lösung. Kaliumhydrogentartrat kann durch Abkühlen auskristallisiert werden. Das Animpfen mit Impfkeimen kann die Kristallisation sowohl von Kaliumhydrogen- als auch von Calciumtartrat induzieren. Die Kristalle, die durch die beiden Methoden gewonnen werden, können im Anschluss durch Filtration entfernt werden. Die Zugabe von Metaweinsäure, einer polymerisierten Form der Weinsäure, stabilisiert die Salze in Lösung. Sie wirkt als Schutzkolloid und verhindert das Ausfallen von Weinstein, wobei die Wirkung zeitlich auf 4-12 Monate begrenzt ist. Das liegt daran, dass Metaweinsäure mit der Zeit zurück zu Weinsäure zerfällt, welche keine schützende Wirkung mehr aufweist, sondern das Ausfallen des Weinsteins zusätzlich begünstigt. Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Kristallstabilität stellen die Verwendung von Ionentauschern, Elektrodialyse, Umkehrosmose oder das Zusetzen eines Racemats aus D- und L-Weinsäure dar. [5]

2.4.1 Calcium-Messung in Wein

Nach OIV ist kann die Quantifizierung von Calcium in Wein zusammen mit Kalium, Eisen, Kupfer und Mangan durch mikrowellen-induzierter Plasma-Atomemissionsspektrometrie [107] oder mittels AAS [108] erfolgen. Die photometrische Bestimmung von Calcium in Lösung erfolgt meist auf Basis der komplexbildenden Eigenschaften, wobei die komplexometrische Titration die am häufigsten verwendete Methode darstellt. Dabei wird ein farbiger Calcium-Indikator-Komplex durch die Zugabe von EDTA aufgelöst, was zu einem Farbumschlag führt. Als Indikatoren kommen unter anderem Calcein [199], Thymolphthalein Komplexon [199], *ortho*-Kresolphthalein Komplexon (oKPK) [199-204], Calconcarbonsäure [199, 205] und Calcon [199, 205] infrage. Weitere verwendete Indikatoren sind Murexid [205, 206], Arsenazo III [207], Methylthymolblau (MTB) [208-210] oder Eriochromschwarz T [211]. Für die Anwendung im Weingut kommt eine Titration aufgrund des erhöhten Aufwands für die Analyse nicht in Betracht. Für die direkte photometrische Messung von Calcium eignen sich oKPK, Arsenazo III und MTB. Da Arsenazo III giftig ist, sollte für den geplanten Anwendungsbereich die Verwendung von oKPK und MTB (s. Abbildung III-4) bevorzugt werden.

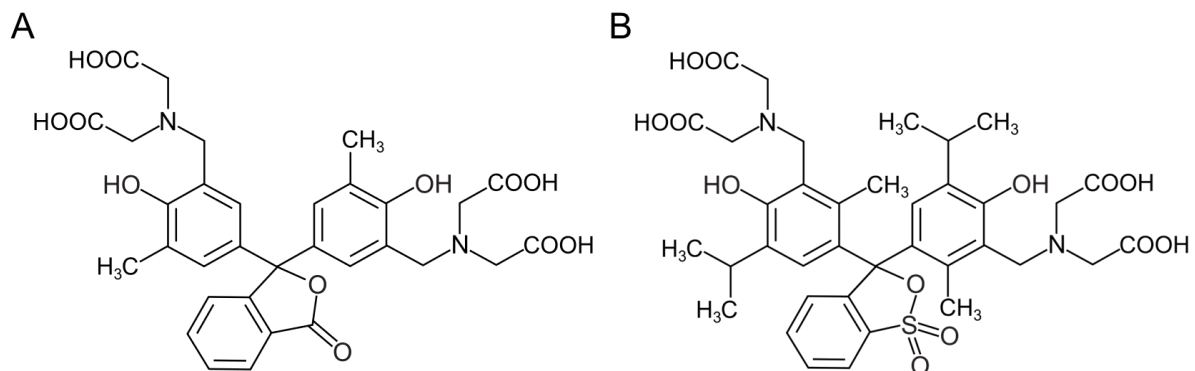


Abbildung III-4: Strukturformel von *o*-Kresolphthalein Komplexon (A) und Methylthymolblau (B).

Beide Indikatoren gehören zu der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. In alkalischer Lösung bilden sie farbige Komplexe mit Calcium aus, wobei sie ein Absorptionsmaximum von 570 nm für oKPK und 605 nm für MTB besitzen. Meist wird dabei ein pH-Wert zwischen 10 und 12 verwendet. [200, 208]

2.4.2 Kalium-Messung in Wein

Die Kaliumkonzentration in Wein kann nach OIV zusammen mit Calcium, Eisen, Kupfer und Mangan mittels mikrowellen-induzierter Plasma-

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Atomemissionsspektrometrie [107] vermessen werden. Auch die Messung mittels AAS [110] oder Flammenphotometrie [109] sind nach OIV zugelassen. Es gibt einige Nachweise für Kalium, wobei die meisten Nachweise auf der Bildung von Komplexen basieren. Dazu zählt der am häufigsten verwendete Nachweis, bei dem Kalium als schwer lösliches Kaliumtetrphenylborat ausgefällt wird, wobei die Extinktion der Lösung mit der Kaliumkonzentration korreliert [212-219]. Auch die Fällung mit Perchlorat, Pikrinsäure [220] oder als Dipicrylamin-Salz [221] sind gängige Methoden. Eine weit verbreitete Messmethode umfasst die Fällung von schwerlöslichem Kaliumcobaltnitrit, wobei quantitative Aussagen über die Kaliumkonzentration über Konzentrationsdifferenzen von Cobalt oder Nitrit getätigt werden [222]. So kann die Cobaltkonzentration über einen Nachweis basierend auf der Verwendung des Folin-Ciocalteu Reagenzes [223], α -Nitroso- β -naphthol [224], Thiocyanat [225], Nitroso-R-Salz [226] oder Terpyridin [227] eingeschätzt werden. Messmethoden basierend auf der Detektion von Nitrit umfassen zum Beispiel die Nutzung von α -Naphthylamin [228] oder Dimethylanilin [229]. Eine enzymatische Messung von Kalium basiert auf der Verwendung einer Pyruvatkinase, die von Kalium aktiviert wird. Die Umsetzung von Phosphoenolpyruvat zu Pyruvat startet wiederum die Umsetzung von Lactat durch eine Lactathydrogenase und damit die Oxidation von NADH, welche bei 340 nm verfolgt werden kann [230]. Bei der Fällung des Kaliums mit als Kaliumtetrphenylborat handelt es sich um die am einfachsten durchzuführende Methode, weshalb sie sich besonders für die Anwendung im Weinkeller eignet. Das ausgefallene Salz kann nach der Bildung aufgrund der Trübung der Analyselösung mittels Extinktions- oder Streulichtmessung detektiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird auf die Entwicklungen zu Analysemethoden für die Weinanalytik eingegangen. Zunächst wird beschrieben, wie die Farbe von Wein mit Hilfe des portablen Photometers gemessen werden kann. Im Anschluss werden die Ergebnisse zu den Entwicklungen einfacher Analysemethoden für die Eisen-, Calcium- und Kaliummessung in Wein erläutert.

3.1 Ermittlung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum

Die Weinfarbe kann nach OIV im CIE L*a*b*-Farbraum dargestellt werden [113]. Da für die Berechnung Transmissionsspektren der Weine benötigt werden, kann dieser Parameter bisher nicht in das portable Photometer integriert werden. Das Ziel dieses Kapitels ist es deshalb, eine Methode zur Bestimmung der CIE L*a*b*-Parameter auf Basis von acht Einzelmessungen zu entwickeln. Dazu werden zunächst Interpolationsmethoden entwickelt, die die Berechnung der Transmissionsspektren ermöglicht. Die Genauigkeit der damit berechneten CIE L*a*b*-Farbkoordinaten und derer, die aus empirischen Rechenmethoden resultieren, werden anschließend untersucht. Zuletzt wird die Farbe von Wein mit dem portablen Photometer bestimmt und die beste Methode in die App integriert.

3.1.1 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum auf Basis von einzelnen Transmissionsmessungen

Zur Ermittlung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum auf Basis einzelner Transmissionsmessungen wurden verschiedene Ansätze getestet. Im ersten Teil des Kapitels wurden Interpolationsmethoden zur Rekonstruktion von Transmissionsspektren von Rot- und Weißweinen auf Basis von einzelnen Transmissionsmessungen genutzt. Die Interpolationsmethoden umfassen kubische Splines [157], Interpolation nach Lagrange [159] und Interpolation nach Sprague [160]. Alle drei Methode werden durch die OIV zur Interpolation von Daten empfohlen, falls die Transmissionsdaten zur Berechnung von CIE L*a*b*-Farbkoordinaten in zu großen Intervallen aufgezeichnet wurden [231]. Dabei handelt es sich jedoch um wenige Nanometer. In diesem Kapitel sollen die Methoden zur Interpolation der Spektren über großen Wellenlängenbereiche hinweg genutzt und die Genauigkeit des berechneten Spektrums ermittelt werden. Des Weiteren existieren empirische Methoden, die

einzelne Transmissionsmessungen direkt mit den L*, a* und b*-Farbkoordinaten korrelieren. Dazu zählen die Methoden nach Ayala et al. [166] und die Methode nach Hardy et al. [162], die ebenfalls auf ihre Genauigkeit zur Ermittlung der Weinfarbe hin untersucht wurden.

3.1.1.1 Interpolation von Transmissionsspektren von Rot- und Weißweinen

Für eine gute Interpolation ist die Wahl geeigneter Stützpunkte ausschlaggebend. Sie sollten möglichst gleichverteilt und an markanten Stellen des Spektrums platziert werden. In einem ersten Schritt wurden Transmissionsspektren verschiedener Rot- und Weißweine auf solche markanten Stellen hin untersucht (s. Abbildung III-5, exemplarisch jeweils zwei Weine dargestellt). Die Transmissionsspektren der Rotweine wurden am Weincampus in Neustadt an der Weinstraße in einer 1 mm Durchflussküvette vermessen und für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt [232]. Die Transmissionsspektren der Weißweine wurden in Polystyrol-Makroküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm in einem UV/VIS-Spektrometer aufgezeichnet (Cary 60, Agilent Technologies, USA). Die Messung erfolgte jeweils im Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm mit einer Auflösung von 5 nm.

Rotweine besitzen im Allgemeinen im Vergleich zu Weißweinen eine niedrigere Transmission (s. Abbildung III-5).

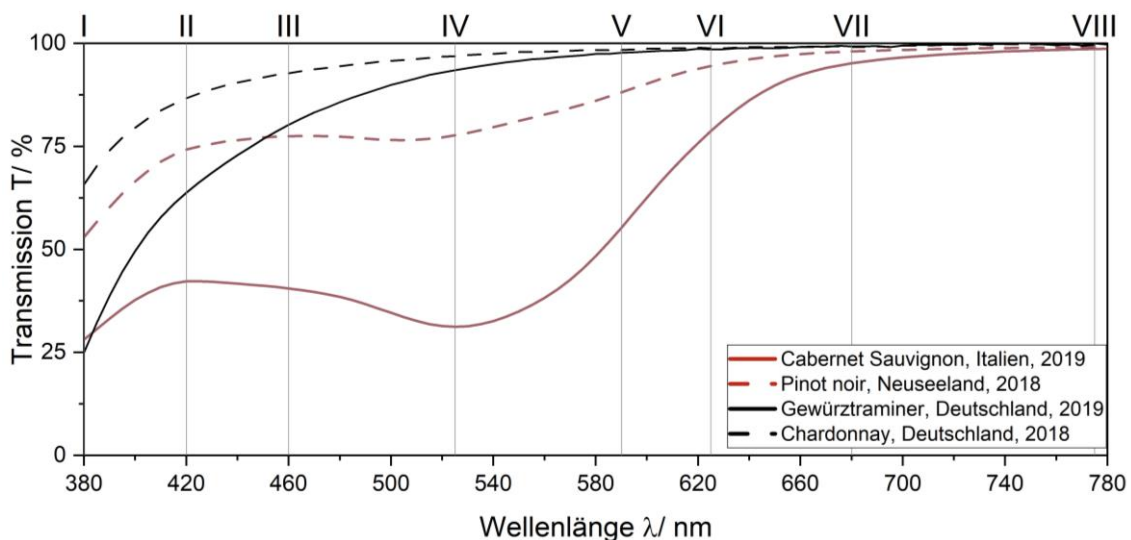


Abbildung III-5: Transmissionsspektren von je zwei Rotwein- (rot) und Weißweinspektren (schwarz) im Bereich von 380 bis 780 nm. Es sind markante Punkte eingezeichnet (I-VIII), die als Stützstellen zur Berechnung des Spektrums durch Interpolation geeignet sind.

Das hängt damit zusammen, dass der Phenolgehalt in Rotwein im Vergleich zu Weißwein fünf bis zehn Mal geringer ist. Zusätzlich weisen Rotweinspektren einen Hoch- und einen Tiefpunkt auf. Die Lage der Hoch- und Tiefpunkte wird von der

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

genauen Phenolzusammensetzung bestimmt und ist damit nicht für alle Rotweine identisch [5]. Die Spektren von Weißweinen verlaufen im Gegensatz dazu über den gesamten Wellenlängenbereich monoton steigend und weisen keine charakteristischen Punkte auf, anhand derer Stützstellen gewählt werden können. Das liegt daran, dass die Farbe von Weißwein hauptsächlich durch nicht-Flavonoide wie der Hydroxyzimtsäure und deren Derivate, sowie Flavonoide wie Quercetin und Kaempferol bestimmt wird. Außerdem lassen sich in Weißwein Carotinoide finden. Durch diese Bestandteile absorbiert Weißwein Licht im UV- und im Wellenlängenbereich bis 550 nm, was zu seiner gelben Färbung führt [5, 128]. Oberhalb dieses Wellenlängenbereichs existieren in Weißwein keine absorbierenden Inhaltsstoffe. Deshalb wurden die Stützstellen für die Interpolation von Rot- und Weißweinspektren auf Basis der Rotweinspektren ausgewählt. Die Verwendung der gleichen Stützstellen für alle Weine hat den Vorteil, dass bei der Integration in das portable Photometer die LEDs vor der Messung nicht getauscht werden müssen. Dadurch können Nutzer- und Programm-seitige Fehler vermieden werden. In Tabelle III-1 sind Stützstellen für die Interpolation der Spektren (I-VIII) markiert, deren Auswahl im Folgenden erläutert wird.

Tabelle III-1: Wahl der Stützstellen für die Interpolation von Transmissionsspektren von Weiß- und Rotweinen auf Basis markanter Wellenlängenbereiche in Transmissionsspektren von Rotweinen. Die Wahl der Stützstelle wurde auf Basis der Wellenlängen kommerziell verfügbarer SMD-LEDs getroffen.

Nummer der Stützstelle	Beschreibung	Wellenlängenbereich	Wellenlänge verfügbarer SMD-LED
I	Untere Grenze des Transmissionsspektrums	380 nm	380 nm
II	Bereich eines lokalen Maximums	400 – 440 nm	420 nm
III	Zusätzlicher Stützpunkt zur Überbrückung	440 – 510 nm	460 nm
IV	Bereich eines lokalen Minimums	510 – 560 nm	525 nm
V	Zusätzlicher Stützpunkt zur Überbrückung	560 – 620 nm	590 nm
VI	Starker Anstieg der Steigung des Spektrums	620 – 650 nm	625 nm
VII	Zusätzlicher Stützpunkt zur Überbrückung	650 – 775 nm	675 nm
VIII	Obere Grenze des Transmissionsspektrums	780 nm	775 nm

Die in Rotwein befindlichen Flavonole und Tannine absorbieren Licht im UV-Bereich

zwischen 350 und 370 nm, weshalb die Transmission am Rand des Spektrums bei 380 nm gering ausfällt, von Wein zu Wein jedoch stark variieren kann (Stützstelle I) [5]. Im Bereich zwischen 380 und 460 nm steigt die Transmission von Rotwein an, wobei sich zwischen 420 und 460 nm ein lokaler Hochpunkt beobachten lässt (Stützstelle II). Die sinkende Transmission bis ca. 520 - 530 nm lässt sich auf Anthocyane in der Flavylum-Form zurückführen, die je nach Substituent und pH-Wert ein Absorptionsmaximum zwischen 512 – 528 nm aufweisen (Stützpunkt IV) [233]. Im längerwelligen Bereich steigt die Transmission bis zu einer Wellenlänge von 640 - 660 nm stark an, was auf die Absorption der chinoiden Form der Anthocyane zurückzuführen ist, die ein Absorptionsmaximum von maximal 640 nm aufweist (Stützpunkt VI) [233]. Daraufhin konvergiert die Transmission der Rotweine gegen einen Wert von 100 %. Da zwischen den genannten Stützstellen große Bereiche ohne Datenpunkte liegen, sollen zusätzliche Transmissionsmessungen zwischen diesen Datenpunkten durchgeführt werden (s. Tabelle III-1). Dabei muss beachtet werden, dass nicht für jede Wellenlänge kommerziell erhältliche LEDs existieren. Die endgültige Position der Stützstellen wird deshalb abhängig von der kommerziellen Verfügbarkeit der entsprechenden LEDs gewählt. Dadurch kann die entwickelte Messmethode zukünftig ohne Anpassung in das portable Photometer integriert werden. Zur Interpolation der Messdaten zwischen den Stützstellen standen verschiedene Methoden zur Auswahl. Eine lineare Interpolation zwischen den Datenpunkten würde aufgrund der geringen Datendichte zu hohen Abweichungen führen und ist damit nicht zielführend. Die Interpolation der Spektren kann über Polynominterpolation erfolgen, welche für n Stützstellen in der Regel ein einziges Polynom $\leq n$ -ten Grades liefert [158]. Die Lagrange-Interpolation zählt zu dieser Gruppe [159] und wurde im Folgenden auf die Eignung für die Berechnung der Weinfarbe getestet. Weiterhin wurden mit kubischen Splines [157] bzw. der Sprague-Interpolation [160] sogenannte Spline-Interpolationen verwendet, die nicht ein einzelnes, sondern $n-1$ Polynome dritten bzw. fünften Grades liefern [158]. In einem ersten Schritt wurde die Genauigkeit der Interpolationsmethoden bei der Rekonstruktion von Transmissionspektren getestet. Die Berechnung der kubischen Splines und die Interpolation nach Sprague erfolgte mit Hilfe eines Matlab-Skripts (R2020b, MathWorks, USA) (s. Code-Auszug C-1 und Code-Auszug C-2 im Anhang), während die Interpolation nach Lagrange in Microsoft Excel (Version 2308, Microsoft

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Corporation) implementiert wurde. Zunächst wurden bekannte Rot- und Weißweinspektren rekonstruiert und das berechnete Spektrum mit dem ursprünglichen verglichen. Der Ansatz ermöglicht aufgrund der identischen Ausgangsdaten eine Beurteilung der Eignung der verschiedenen Rechenmethoden für diese Aufgabe ohne den Einfluss externer Fehlerquellen wie Messungenauigkeiten. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Verläufe von Rot- und Weißweinspektren werden die Interpolationsmethoden im Folgenden getrennt voneinander diskutiert. Zunächst wird auf die Ergebnisse für die Interpolation von Rotweinspektren eingegangen, woraufhin die der Weißweinspektren erläutert werden.

In Abbildung III-6 sind Spektren nach der Interpolation dargestellt, wobei jeweils Spektren mit den geringsten (s. Abbildung III-6 links) und den höchsten (s. Abbildung III-6 rechts) Abweichungen abgebildet sind.

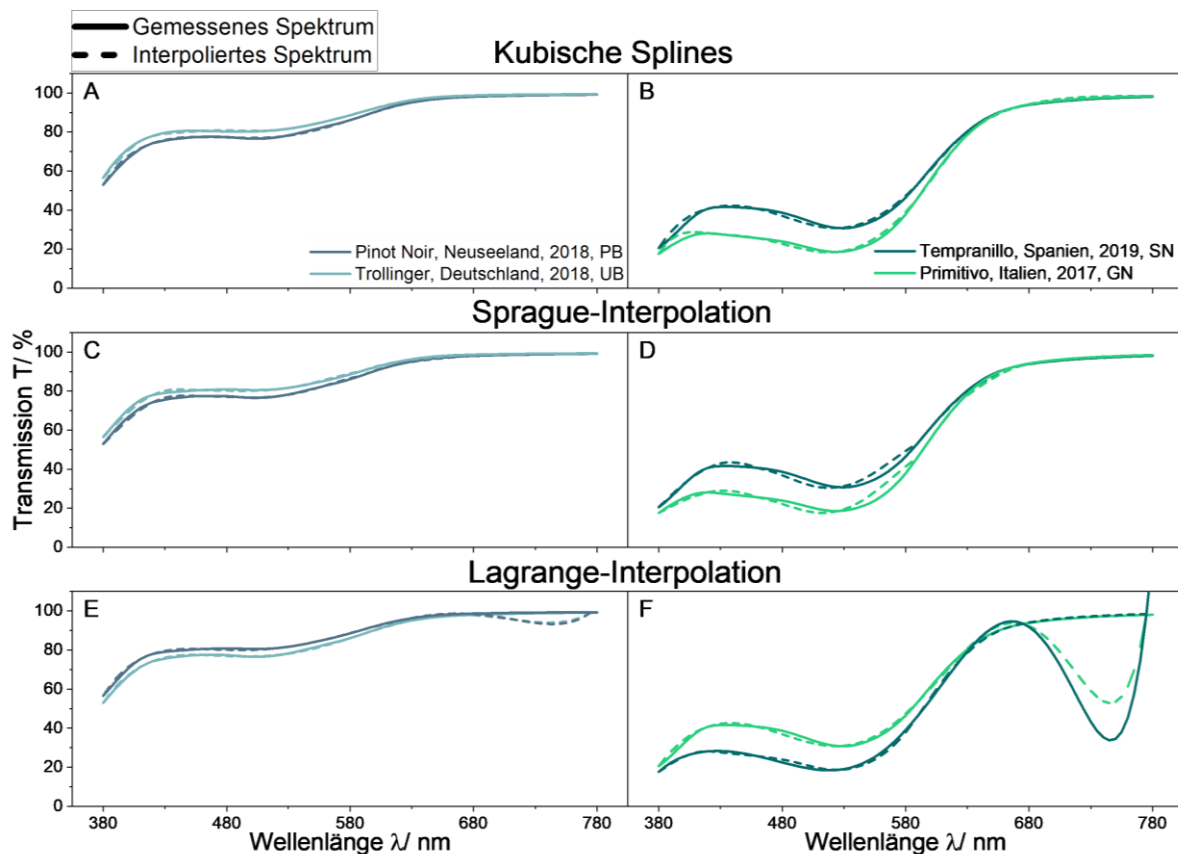


Abbildung III-6: Interpolation von Rotweinspektren mittels drei verschiedener Interpolationsmethoden auf Basis von acht Transmissionsmessungen bei 380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm. Vergleich der berechneten Verläufe (gestrichelt) mit Spektren, die am Laborspektrometer [232] gemessen wurden (durchgezogen). Interpolationsmethoden umfassen kubische Splines mit festgelegter Steigung an den Rändern (A und B), Interpolation nach Sprague (C und D) und Interpolation nach Lagrange (E und F). Es sind jeweils die zwei Verläufe mit den geringsten (links) und den höchsten (rechts) Abweichungen gezeigt. Die Transmissionspektren der Rotweine wurden vom Weincampus Neustadt a.d.W. gemessen und zur Verfügung gestellt.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Es kann in großen Bereichen eine Übereinstimmung der interpolierten und gemessenen Spektren beobachtet werden. Außerdem wiesen die Spektren hellerer Weine mit hoher Transmission tendenziell geringere Abweichungen auf als die dunkleren. Spezifische Regionen neigten wiederholt zu besonders großen Unterschieden. Um diese quantifizieren zu können, wurden die Fehlerquadrate FQ zwischen gemessenem Spektrum mit den Transmissionswerten T_λ und interpoliertem Spektrum mit den Transmissionswerten \bar{T}_λ nach Gl. 60 berechnet (s. Abbildung III-7).

$$FQ = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} (T_\lambda - \bar{T}_\lambda)^2 \quad \text{Gl. 60}$$

Da die Interpolationen auf Basis der Daten aus den gemessenen Transmissionsspektren durchgeführt wurden, stimmen die interpolierten Spektren an diesen Punkten exakt mit den gemessenen überein. Größere Abweichungen sind zwischen 380 nm und dem ersten lokalen Hochpunkt zu beobachten. Hier führt eine zu geringe oder zu hohe Krümmung der interpolierten Spektren zu einem lokalen Maximum der Fehlerquadrate. Diese Abweichungen sind für kubische Splines im Vergleich zu den anderen Interpolationsmethoden am stärksten ausgeprägt.

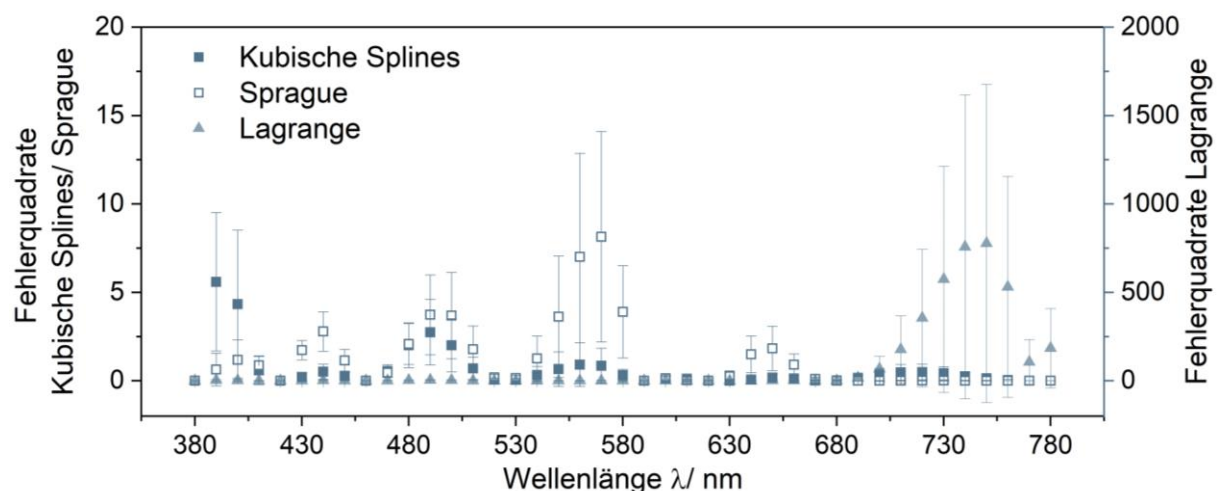


Abbildung III-7: Fehlerquadrate zwischen Rotweinspektren nach der Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren über die Wellenlänge. Mittelwert und Standardabweichung der Fehlerquadrate für 50 verschiedene Rotweine.

Die Besonderheit dieser Interpolationsmethode ist, dass die Steigung an den Rändern der Spektren aufgrund von zwei Freiheitsgraden bei der Berechnung festgelegt werden muss, wobei sie in diesem Fall über Steigungsdreiecke approximiert wurden. Um die Auswirkung dieser Steigung auf die Genauigkeit der Interpolation zu untersuchen, wurden für folgende Untersuchungen zusätzlich festgelegte

Steigungswerte verwendet. Bei 380 nm wurde sie dabei als eins, bei 780 nm als null vorgegeben. Neben der Krümmung bis zum ersten Transmissionsmaximum hat auch die Lage der charakteristischen Punkte einen Einfluss auf die Genauigkeit der Interpolation. Bei einigen der vermessenen Weine waren diese Punkte in den kürzer- oder längerwelligen Bereich verschoben, was insbesondere das erste Transmissionsminimum um 530 nm betraf. Solche Verschiebungen können über die Interpolation nicht abgebildet werden, da die interpolierten Spektren ihre lokalen Extrema unmittelbar an den Stützstellen aufweisen. Das führte dazu, dass sich insbesondere für die beiden Spline-Interpolationen vor und nach dem ersten lokalen Minimum die höchsten Fehlerquadrate zu beobachten waren. Aufgrund von Oszillation an den oberen Rändern der Spektren kam es bei der Interpolation nach Lagrange zwischen 675 und 780 nm zu den höchsten Fehlerquadraten. Diese Oszillation stellt eine bekannte Limitierung von Polynominterpolationen dar [159]. Eine Erhöhung der Anzahl an Stützstellen führt für Polynominterpolationen nicht zu einer höheren Genauigkeit, sondern geht aufgrund des erhöhten Polynomgrades und damit verbunden einer erhöhten Anzahl an Wendepunkten mit einer zunehmenden Neigung zu Oszillation einher [159]. Mögliche Ansätze zur Reduzierung dieser Oszillationseffekte können die Reduktion des Polynomgrades oder die Unterteilung der Daten in einzelne Abschnitte sein. Beides entspricht dem Ansatz von Spline-Interpolationen, weshalb hier keine Oszillation an den Rändern der Spektren beobachtet werden konnte. Um die Oszillation der Spektren nach der Polynominterpolation zu reduzieren, wurde die Anzahl der Stützstellen von acht auf sieben reduziert. Da die größten Abweichungen zum gemessenen Spektrum im Bereich zwischen 625 und 780 nm beobachtet werden konnten, wurde die Stützstelle bei 680 nm entfernt. Zur quantitativen Gesamtbewertung der verschiedenen Interpolationsmethoden, wurden die mittleren summierten Fehlerquadrate (SFQ) zwischen dem interpolierten und gemessenen Spektrum analog zu den Fehlerquadraten (s. Gl. 60) berechnet, jedoch über den gesamten Wellenlängenbereich summiert (s. Tabelle III-2). Für kubische Splines wurden, gefolgt von der Interpolation nach Sprague, die geringsten SFQ beobachtet. Dabei konnten die SFQ für kubische Splines durch Festlegung der Steigung an den Rändern des Spektrums im Vergleich zur Annäherung der Steigung über Steigungsdreieck um ca. 19 % verbessert werden.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Tabelle III-2: Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Rotweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen bei acht Wellenlängen (380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm). Dargestellt sind mittlere summierte Fehlerquadrate nach der Interpolation durch kubische Splines, Sprague-Interpolation und Lagrange-Interpolation. Die Berechnungen wurden für 56 Rotweine durchgeführt.

Interpolationsmethode	Bemerkung	Summierte Fehlerquadrate
Kubische Splines	Festgelegte Steigung am Rand	53,49 ± 27,06
	Annäherung der Steigung am Rand	66,01 ± 29,65
Sprague	-	112,44 ± 64,01
Lagrange	8 Stützstellen	6.964,66 ± 7.868,63
	7 Stützstellen	6.320,72 ± 11.389,14

Die Interpolation nach Lagrange lieferte im Vergleich zu den anderen Berechnungsmethoden bis zu 131-mal höhere SFQ. Die Reduktion der Stützstellen führte für die Polynominterpolation zwar zu einer leichten Verbesserung der mittleren SFQ, jedoch erhöhte sich dadurch die Standardabweichung. Von einer weiteren Optimierung der Interpolation nach Lagrange durch Anpassung der Stützstellen-Anzahl und -Position wurde aufgrund der guten Ergebnisse für die allgemein stabileren Spline-Interpolationen abgesehen. Die Diskussion der Ergebnisse wird folgend nur noch für kubische Splines mit festgelegter Steigung an den Rändern, Sprague-Interpolation und Lagrange-Interpolation mit acht Stützstellen durchgeführt. Neben der Interpolationsmethode selbst konnte ein Einfluss der Rebsorte auf die SFQ beobachtet werden (s. Tabelle III-3). Die interpolierten Spektren wiesen für die Rebsorten Pinot Noir und Trollinger für alle Methoden die höchste Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren auf. Die größten Abweichungen traten für die Rebsorten Cabernet Sauvignon, Primitivo, Tempranillo und Syrah auf. Zur Ermittlung der Ursache hierfür wurde der Zusammenhang der SFQ mit verschiedenen Charakteristiken untersucht (s. Abbildung C-12 A im Anhang). Es konnten verschiedene Parameter ermittelt werden, die die Höhe der SFQ beeinflussen. Wie bereits beschrieben korrelieren insbesondere Lage und Ausprägung der lokalen Extrema mit den SFQ, wobei das lokale Minimum im Vergleich zum lokalen Maximum höhere Korrelationskoeffizienten aufweist. Die Wellenlänge des Minimums korreliert dabei mit 94 bis 98 % am stärksten mit den resultierenden summierten Fehlerquadraten. Auch die Transmissionswerte an diesem Punkt scheinen mit einer Korrelation von -85 bis -95 % das Ergebnis der Interpolation zu beeinflussen, wobei eine geringere

Transmission in höheren SFQ resultiert. Die Korrelation der SFQ mit Lage und Höhe des lokalen Maximums ist weniger stark ausgeprägt, mit -80 bis -93 % lässt sie sich aber trotzdem nachweisen. Bedeutender als die Transmission der Extrempunkte ist der Koeffizient zwischen Transmission des Maximums und der des Minimums. Je höher die Transmissionsunterschiede sind, desto größer ist auch die Abweichung, die bei der Interpolation zu erwarten ist. Das liegt vermutlich daran, dass ein höherer Transmissionsquotient mit größeren Steigungen zwischen den Extrempunkten einhergeht, wodurch kleine Abweichungen der Lage der Punkte zu größeren Abweichungen im umliegenden Spektrum führen. Es wird angenommen, dass die Lage und Ausprägung dieser Extrempunkte im Zusammenhang mit dem Anthocyan-Gehalt stehen, da diese den Farbeindruck von Rotwein wesentlich prägen. Dieser Zusammenhang wird deshalb im folgenden Abschnitt näher untersucht.

Tabelle III-3: Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Rotweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden für verschiedene Rebsorten. Die Interpolationen wurden mit Hilfe von kubischen Splines, der Interpolation nach Sprague und der Interpolation nach Lagrange durchgeführt. Die vermessenen Rebsorten umfassen 56 Rotweine der Rebsorten Cabernet Sauvignon, Pinot Noir, Merlot, Primitivo, Syrah, Tempranillo und Trollinger.

Rebsorte	Interpolationsmethode		
	Kubische Splines, festgelegte Steigung am Rand	Sprague	Lagrange, 8 Stützstellen
Cabernet Sauvignon	67,75 ± 9,98	175,30 ± 42,42	17.991,63 ± 7.496,48
Merlot	51,33 ± 13,85	107,06 ± 39,30	6.468,66 ± 4.544,59
Pinot Noir	25,40 ± 18,63	45,59 ± 40,73	2.339,35 ± 2.369,23
Primitivo	72,10 ± 28,22	156,22 ± 72,73	8.367,44 ± 12.957,23
Syrah	69,58 ± 31,15	128,78 ± 23,52	13.814,45 ± 10.916,66
Tempranillo	64,65 ± 11,78	132,77 ± 40,43	9.277,11 ± 5.167,60
Trollinger	19,02 ± 9,09	31,56 ± 17,32	445,70 ± 583,18

Anthocyane sind aufgrund ihrer roten bis blau-violetten Farbe maßgeblich ursächlich für die Farbintensität von Rotwein. Auch der Flavonol-Gehalt beeinflusst die Farbe von Rotwein und könnte damit mit der Genauigkeit der Interpolation korrelieren. Auch wenn Flavonole nicht primär für die Weinfarbe verantwortlich sind, spielen sie bei der Alterung des Weins und dessen Farbentwicklung eine entscheidende Rolle. Sie sind an Prozessen wie Co-Pigmentierung beteiligt und können die Oxidation und Polymerisierung von Anthocyanen beeinflussen und damit die Weinfarbe [5, 234].

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Mattivi et al. [235] untersuchten sowohl den Gesamtgehalt, als auch die Verteilung verschiedener Anthocyane in Trauben unterschiedlicher Rebsorten. Trauben der Sorte Pinot Noir wiesen demnach mit $985,86 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$ den geringsten Anthocyangehalt auf, gefolgt von Trollinger mit $1.175,49 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$ und Merlot mit $1.145,25 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$. Die höchsten Anthocyan-Gehalte wurden in Syrah mit $2.336,73 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$, in Cabernet Sauvignon mit $2.150,24 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$, in Tempranillo mit $1.776,58 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$ und in Primitivo mit $1.313,14 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{Trauben}}$ wiedergefunden. Diese Ergebnisse sind konsistent mit anderen Untersuchungen [236]. Rebsorten mit geringerem zu erwartenden Anthocyan-Gehalt wiesen im Allgemeinen höhere Transmissionswerte auf und zeichneten sich damit durch geringere Abweichungen der interpolierten Spektren von den gemessenen aus. Das liegt vermutlich daran, dass die Ausprägung der lokalen Extrema in den Spektren durch einen geringen Anthocyan-Gehalt weniger stark ist, was zu den oben beschriebenen geringeren Steigungen im Spektrum führt. Im Gegensatz zum Anthocyan-Gehalt konnte für den zu erwartenden Flavonol-Gehalt mit durchschnittlich $-0,07 \%$ für keine Interpolationsmethode eine Korrelation mit den SFQ beobachtet werden. Verschiedene Anthocyane weisen unterschiedliche Absorptionsmaxima auf [5, 236, 237], weshalb deren spezifische Zusammensetzung in Verbindung mit der Lage der lokalen Extrempunkte und damit mit der Genauigkeit der Interpolation stehen könnte. Die Verschiebung des lokalen Minimums, das die stärkste Korrelation mit den SFQ aufwies, fand dabei in Bezug auf die Stützstelle bei 525 nm immer in Bereiche höherer Wellenlängen statt. Die Anthocyan-Zusammensetzung variiert zwischen einzelnen Rebsorten, wobei nicht für jedes der Anthocyane eine Korrelation mit den SFQ beobachtet werden konnte. Lediglich die prozentualen Anteile an Peonidin-3-Glucosid (Peo3G) bzw. Cyanidin-3-Glucosid (C3G) korrelierten mit -83 bis -91% bzw. -73 bis -80% negativ mit der Genauigkeit der Interpolation (s. Abbildung C-12 A im Anhang). Das könnte auf ihre Absorptionsmaxima zurückzuführen sein, die im Gegensatz zu den anderen Anthocyanen unterhalb von 525 nm liegen und damit unterhalb des entsprechenden Stützpunkts [134, 236, 238]. Das könnte einer bathochromen Verschiebung des lokalen Transmissionsminimums entgegenwirken. Peo3G und C3G sind in der Rebsorte Trollinger mit mehr als 65% am stärksten vertreten [235], wobei diese Spektren im Schnitt am genauesten interpoliert werden konnten. Im Gegensatz zu den Peo3G- und C3G-Gehalten begünstigt die

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Anwesenheit acetylierter und coumarylierter Derivate der Anthocyane aufgrund eines durch die zusätzliche funktionelle Gruppe erhöhten Absorptionsmaximums eine bathochrome Verschiebung des ersten lokalen Transmissionsminimums [6, 134, 236, 239-242]. Der Gehalt dieser Derivate in der Rebsorte Trollinger ist nur gering [235, 237]. In Pinot Noir, welcher nach Trollinger die geringsten SFQ aufwies, finden sich weder acetylierte, noch coumarylierte Anthocyane vor [235, 237, 240]. Im Gegensatz dazu weisen Trauben der Rebsorte Syrah, Tempranillo und Cabernet Sauvignon, die sich durch hohe Abweichungen bei der Interpolation von gemessenen Spektren auszeichnen, erhöhte Gehalte acetylierter und coumarylierter Anthocyane auf. Während der Gehalt an coumarylierten Anthocyanen in Syrah ca. 15-30 % [235, 237, 243] beträgt, liegt er bei Primitivo bzw. Tempranillo bei ca. 20 % [235, 240] bzw. 7–20 % [235, 244]. Sowohl bei Syrah, als auch bei Tempranillo überwiegt dabei Malvidin-3-*p*-coumarylglycosid [237, 243, 244], welches ein Absorptionsmaximum bei 530-535 nm besitzt [240, 241]. In Trauben der Rebsorte Cabernet Sauvignon machen acetylierte Derivate ca. 30 % der Anthocyane aus [235]. Der Großteil davon, ca. 97 %, ist Malvidin-3-acetylglycosid, das ein Absorptionsmaximum von 530 nm aufweist [240, 241]. Die Korrelationskoeffizienten der unterschiedlichen Anthocyane mit den SFQ fallen geringer aus, als die direkt am Spektrum beobachteten Parameter wie Lage und Ausprägung der Extrempunkte. Das könnte unterschiedliche Gründe haben. Für diese Arbeit wurden Anthocyan-Gehalt und -Zusammensetzung basierend auf Literaturwerten geschätzt. Da die Konzentration und Zusammensetzung der Anthocyane einzelner Weine stark variiert, reicht das möglicherweise für eine detailliertere Untersuchung ihres Einflusses auf die SFQ nicht aus. Trotzdem erlaubt die Verwendung der auf Basis von Literaturwerten abgeschätzten Gehalte für einzelne Rebsorten eine Abschätzung der Genauigkeit der Interpolation. In Zukunft könnten Anthocyan-Gehalt und -zusammensetzung für die einzelnen Weine gemessen und der Zusammenhang zu den Abweichungen, die bei der Interpolation auftreten, weiter untersucht werden, um Abhängigkeiten zu belegen. Es könnten so zum Beispiel intelligente Methoden genutzt werden, um die Ergebnisse der Interpolation durch Angabe zusätzlicher Parameter, wie Rebsorte, pH-Wert oder Alter der Weine, zu optimieren.

In Abbildung III-8 sind Weißweinspektren nach Interpolation mit den drei Methoden dargestellt, wobei jeweils die zwei Spektren mit den im Schnitt geringsten (s. Abbildung

III-8 links) und den höchsten (s. Abbildung III-8 rechts) Abweichungen dargestellt sind.

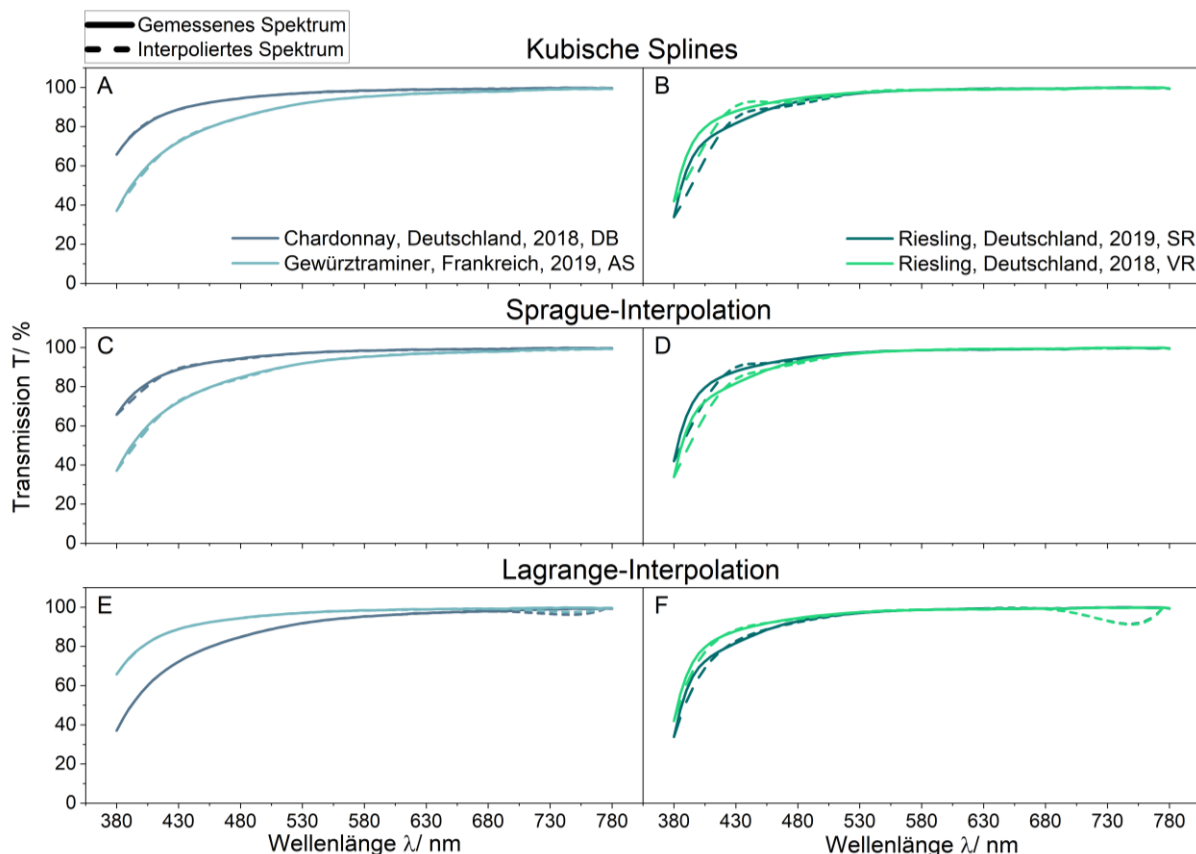


Abbildung III-8: Interpolation von Weißweinspektren mittels drei verschiedener Interpolationsmethoden auf Basis von fünf Transmissionsmessungen bei 380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm. Vergleich der berechneten Verläufe (gestrichelt) mit Spektren, die am Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessen wurden (durchgezogen). Interpolationsmethoden umfassen kubische Splines mit festgelegter Steigung an den Rändern (A und B), Interpolation nach Sprague (C und D) und Interpolation nach Lagrange (E und F). Es sind jeweils die zwei Verläufe mit den geringsten (links) und den höchsten (rechts) summierten Fehlerquadraten gezeigt.

Die berechneten Weißweinspektren stimmen in großen Bereichen den gemessenen Daten überein. Ähnlich zu den Ergebnissen der Rotweine können jedoch im Bereich zwischen 380 und 450 nm Abweichungen zum gemessenen Spektrum beobachtet werden, die auf ein fehlerhaftes Krümmungsverhalten der interpolierten Spektren zurückzuführen sind. Diese Diskrepanzen sind für die Spline-Interpolation im Vergleich zur Interpolation nach Lagrange ausgeprägter (s. Abbildung III-8 rechts und Abbildung III-9) und liegen im Mittel um das Vierfache höher als für Rotweinspektren. Die Ursache hierfür ist ein Überschwingen der Spektren im Bereich zwischen 395 und 460 nm, verursacht durch eine an dieser Stelle hohe Steigung und die darauffolgende starke Krümmung. Bei Rotwein tritt dieses Phänomen nicht auf, da hier die Steigung und Krümmung der Spektren aufgrund des lokalen Maximums geringer ausfällt. Oberhalb einer Wellenlänge von 460 nm liegen die Fehlerquadrate für die Spline-Interpolationen

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

dagegen durchweg unterhalb von eins (s. Abbildung III-9).

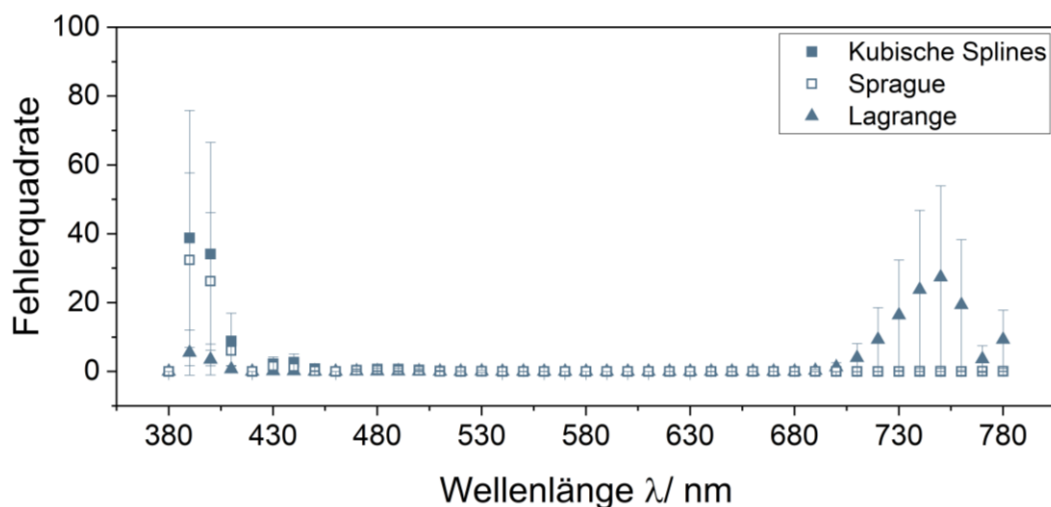


Abbildung III-9: Fehlerquadrate zwischen Weißweinspektren nach der Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren über die Wellenlänge. Mittelwert und Standardabweichung der Fehlerquadrate für 50 verschiedene Weißweine.

Das ist darauf zurückzuführen, dass die Spektren keine charakteristischen Punkte oder starke Änderungen des Steigungs- und Krümmungsverhaltens mehr aufweisen. Lediglich für die Lagrange-Interpolation lässt sich, wie auch bei den Rotweinen, eine Oszillation der Spektren zwischen 680 nm und 780 nm beobachten. Die daraus resultierenden Fehlerquadrate fallen im Mittel um den Faktor 25 geringer aus als für Rotwein. Die beste Übereinstimmung zwischen interpoliertem und gemessenem Spektrum kann für Weißwein mithilfe der Interpolation nach Sprague und über kubische Splines mit festgelegter Steigung am Rand erreicht werden (s. Tabelle III-4).

Tabelle III-4: Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Weißweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen bei acht Wellenlängen (380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm). Dargestellt sind mittlere summierte Fehlerquadrate nach der Interpolation durch kubische Splines, Sprague-Interpolation und Lagrange-Interpolation. Die Berechnungen wurden für 56 Weißweine durchgeführt.

Interpolationsmethode	Bemerkung	Weißwein
Kubische Splines	Festgelegte Steigung am Rand	183,43 ± 171,60
	Annäherung der Steigung am Rand	211,01 ± 143,51
Sprague	-	141,52 ± 105,14
Lagrange	8 Stützstellen	242,45 ± 230,17
	7 Stützstellen	5.625,06 ± 4.322,51

Bei den Weißweinspektren waren die SFQ-Werte für Spline-Interpolationen generell höher als bei Rotwein. Bei Verwendung kubischer Splines, unabhängig davon, ob die

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Steigung am Rand festgelegt war oder durch ein Steigungsdreieck angenähert wurde, waren die Abweichungen etwa dreimal größer, für die Sprague-Interpolation ca. 20% höher. Lediglich für die Interpolation nach Lagrange konnten im Vergleich zu Rotwein ca. 28-mal geringere Abweichungen erreicht werden. Eine Verringerung der Stützstellen von acht auf sieben führte zu einer deutlichen Erhöhung der SFQ um das ca. 20-fache. Die Oszillation oberhalb von 680 nm konnte damit nicht reduziert werden, sondern trat durch die verringerte Datendichte bereits ab ca. 590 nm auf. Das liegt vermutlich daran, dass die Weißweinspektren bereits ab ca. 500 nm gegen eine Transmission von 100 % konvergieren, wobei ein horizontaler Kurvenverlauf mit Polynomen eines hohen Grades nicht abgebildet werden kann. Um die Interpolation zu optimieren könnte versucht werden, weitere Stützstellen zu entfernen. Außerdem könnten Stützstellen oberhalb von 780 nm eingefügt werden, da die Oszillation jeweils oberhalb der letzten Stützstelle auftrat. Die Transmission müsste hier als 100% angenommen werden. Da die Verwendung der Spline-Interpolationen bereits eine gute Approximation der Spektren ermöglichte, wurde hiervon abgesehen. Aufgrund der jeweils niedrigsten SFQ wurden für weitere Untersuchungen ausschließlich die Methoden der kubischen Splines mit festgelegter Steigung an den Rändern, der Sprague-Interpolation und der Interpolation nach Lagrange auf Basis von acht Stützstellen berücksichtigt. Im Folgenden werden Korrelationen zwischen SFQ und verschiedenen Parametern, darunter sowohl Charakteristika der Spektren selbst als auch chemische Zusammensetzung, untersucht. Die entsprechende Korrelationsmatrix findet sich in Abbildung C-12 B im Anhang. Bei der Interpolation der Weißweinspektren zeigte sich analog zu Rotwein eine Abhängigkeit der SFQ von der Rebsorte. Die besten Ergebnisse wurden für Grauburgunder und Gewürztraminer erzielt. Die interpolierten Spektren der Rebsorten Riesling, Sauvignon Blanc, Chardonnay und Weißburgunder wiesen die größten Abweichungen zu den gemessenen Daten auf (s. Tabelle III-5). Die Besonderheit der Rebsorten Grauburgunder und Gewürztraminer liegt darin, dass sie im Gegensatz zu den anderen Weißwein-Rebsorten aus roten Trauben hergestellt werden, sodass sie tendenziell leicht dunklere Weine liefern. Grund dafür ist die Extraktion geringer Mengen an Anthocyanen und der im Vergleich zu anderen Rebsorten erhöhte Flavonol-Gehalt.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Tabelle III-5: Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Weißweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden für verschiedene Rebsorten. Die Interpolationen wurden mit Hilfe von kubischen Splines, der Interpolation nach Sprague und der Interpolation nach Lagrange durchgeführt. Die vermessenen Proben umfassen 56 Weißweine der Rebsorten Chardonnay, Riesling, Grauburgunder, Sauvignon Blanc, Weißburgunder und Gewürztraminer.

Rebsorte	Interpolationsmethode		
	Kubische Splines, festgelegte Steigung am Rand	Sprague	Lagrange, 8 Stützstellen
Chardonnay	160,85 ± 149,12	113,06 ± 96,40	218,96 ± 178,28
Riesling	399,16 ± 196,96	262,33 ± 122,72	523,10 ± 285,65
Grauburgunder	77,05 ± 39,36	84,77 ± 30,40	87,71 ± 49,90
Sauvignon Blanc	162,39 ± 108,52	152,10 ± 69,96	253,82 ± 143,62
Weißburgunder	158,48 ± 99,78	137,84 ± 72,02	181,32 ± 110,40
Gewürztraminer	78,51 ± 51,41	72,16 ± 41,46	106,15 ± 76,12

Laut Mattivi et al. ist der höchste Flavonol-Gesamtgehalt der von ihm untersuchten Rebsorten mit 39,61 mg kg⁻¹_{Trauben} in Gewürztraminer zu finden, gefolgt von Grauburgunder mit 28,58 mg kg⁻¹_{Trauben}, Chardonnay mit 19,88 mg kg⁻¹_{Trauben}, Sauvignon Blanc mit 9,61 mg kg⁻¹_{Trauben} und Riesling mit 5,40 mg kg⁻¹_{Trauben} [235]. Es wird vermutet, dass die gelbe Farbe von Weißwein zu einem Großteil von Flavonolen wie Quercetin und Kaempferol ausgelöst wird. Flavonole weisen ein Absorptionsmaximum bei ca. 360 nm auf, wobei es durch Oxidationsprozesse zu einer Verschiebung in längerwellige Bereiche kommen kann [5, 234]. Das führt aufgrund einer erhöhten Lichtabsorption im kurzwelligen Bereich zu einer verminderten Steigung am unteren Rand der Spektren und verhindert damit eine starke Krümmung zwischen 380 und 430 nm. Der Flavonol-Gehalt korreliert deshalb mit -88 bis -80 % negativ mit den SFQ der Interpolationsmethoden (s. Abbildung C-12 B im Anhang). Der Flavonol-Gehalt ist nicht alleine für die Färbung des Weins und damit für eine verminderte Steigung im kurzwelligen Bereich verantwortlich. Deshalb kann für die Steigung am Rand des Spektrums eine noch stärkere Korrelation mit den SFQ beobachtet werden. Für die Spline-Interpolationen liegt der Korrelationskoeffizient bei 97 % (s. Abbildung C-12 B im Anhang und Abbildung III-10). Da die größten Abweichungen bei der Interpolation nach Lagrange durch die Oszillation der Spektren an den Rändern ausgelöst werden, ist der Zusammenhang zwischen der Steigung bei 380 nm und den SFQ für diese Rechenmethode mit 85 % am wenigsten stark

ausgeprägt (s. Abbildung III-10 B).

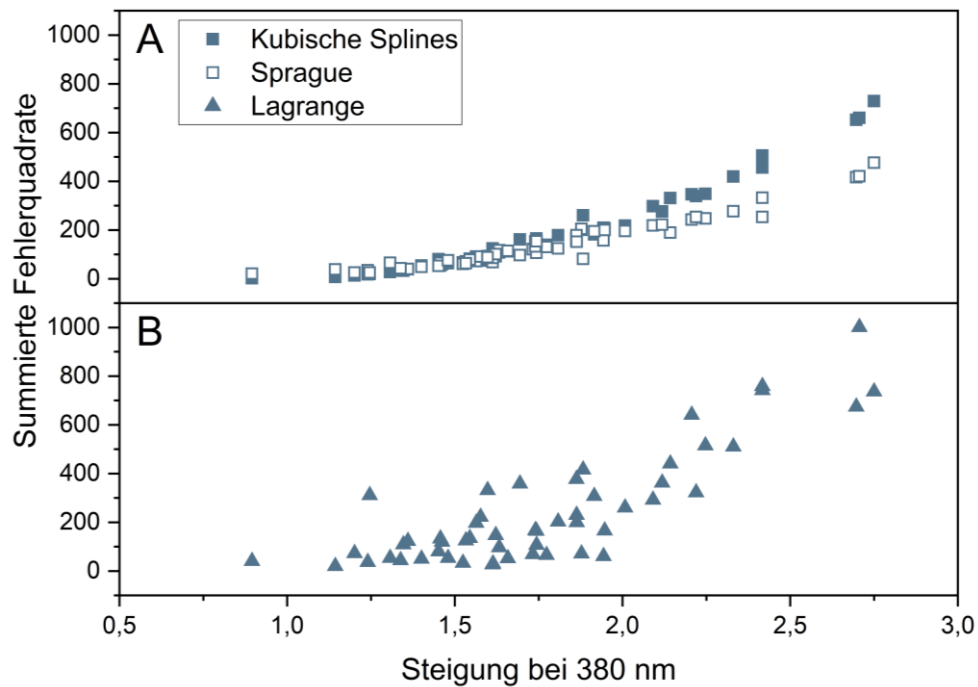


Abbildung III-10: Steigung von mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) vermessenen Weißweinspektren über die resultierenden summierten Fehlerquadrate. **A:** Summierte Fehlerquadrate nach Interpolation durch kubische Splines. **B:** Summierte Fehlerquadrate nach Interpolation nach Lagrange und Sprague.

3.1.1.2 Berechnung der CIE L*a*b*-Farbkoordinaten auf Basis von interpolierten Transmissionsspektren und empirischen Methoden

Das Ziel der Interpolation der Transmissionsspektren von Wein liegt in der anschließenden Ermittlung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum. Andere, empirische Ansätze, wie die nach Ayala et al. [164] und Hardy et al. [162], ermöglichen eine direkte Berechnung der Farbkoordinaten ohne Kenntnis der Transmissionsspektren. Die Ergebnisse beider Ansätze werden im folgenden Kapitel erläutert.

Die Ermittlung der Farbkoordinaten von Rot- und Weißweinen im CIE L*a*b*-Farbraum erfolgte nach Gl. 24 bis Gl. 32 berechnet (s. Kapitel 2.2.3), wobei den Vorgabe der OIV folgend der CIE64-Normalbeobachter und die Normlichtart D 65 gewählt wurde [150-152]. Unabhängig von der Weinsorte mussten die gemessenen Transmissionswerte mit Hilfe von Gl. 61 auf eine Schichtdicke von 10 mm umgerechnet werden [19].

$$\tau_{(b)} = \tau_{(a)}^{\frac{b}{a}} \quad \text{Gl. 61}$$

Die Berechnung der Weinfarbe im CIE XYZ-Farbraum mit Hilfe empirischer Methoden erfolgte wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben nach Gl. 54 bis Gl. 59. Die Umrechnung in den CIE L*a*b*-Farbraum erfolgte nach Gl. 29 bis Gl. 32. Für einen quantitativen

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Vergleich der Methoden wurde der euklidische Farbabstand zwischen diesen CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten und denen, die nach OIV berechnet wurden, nach Gl. 33 ermittelt. Dabei war wichtig, dass die Farbkoordinaten, die nach den empirischen Methoden ermittelt wurden, auch mit denen verglichen wurden, denen der gleiche CIE Normalbeobachter, die gleiche Normlichtart und die gleiche Schichtdicke zugrunde lagen. Für die empirische Methode nach Hardy et al. [162] mussten demnach die CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten für den CIE31-Normalbeobachter und die Normlichtart C, für Ayala et al. [164] für eine Schichtdicke von 2 mm berechnet werden (s. Kapitel 2.2.5). Je geringer dieser Farbabstand ist, desto besser kann die Weinfarbe mit der entsprechenden Methode ermittelt werden. In der Literatur werden unterschiedliche Angaben zu Farbabständen im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum gemacht, die für das menschliche Auge unterscheidbar sind. Meist wird eine Grenze von einem euklidischen Abstand von eins oder drei genannt [245, 246]. Hensel et al. [247] wiederum konnten zeigen, dass der für das menschliche Auge unterscheidbare euklidische Farbabstand von der Farbe des Weins abhängt. Für dunkle Rotweine betrug er 3,1, während helle Rotweine ab einem euklidischen Farbabstand von 8,1 und hell-gelbe Weißweine ab 0,60 unterschieden werden konnten. Ziel ist es also, die Farbe von Wein in einer Genauigkeit zu ermitteln, die für das menschliche Auge nicht erfassbar ist.

Der Farbabstand war für Weißwein für sämtliche Rechenmethoden geringer als für Rotwein (s. Abbildung III-11). Für die Berechnung basierend auf Spline-Interpolation wurde aufgrund der höheren SFQ ein gegenteiliger Effekt erwartet, wobei diese Abweichung mit der Beschaffenheit des CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraums erklärt werden kann. Der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum wurde mit dem Ziel entwickelt, Abstände innerhalb des Farbraums an die Wahrnehmung des menschlichen Auges anzupassen. Deshalb findet während der Berechnung eine Gewichtung der Transmissionsdaten mit einem Normalbeobachter und einer Normlichtquelle statt. Diese bilden die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für kurz-, mittel- und langwelliges Licht [151] (s. Abbildung III-2 A) bzw. die spektrale Leistungsverteilung (s. Abbildung III-2 B) verschiedener Lichtquellen [152] ab. Abweichungen der interpolierten Spektren lagen, ausgenommen die Interpolation nach Lagrange, für Weißweine im Bereich bis 410 nm, für Rotweine waren sie im gesamten Spektrum vorzufinden, vornehmlich aber zwischen 480 und 600 nm.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

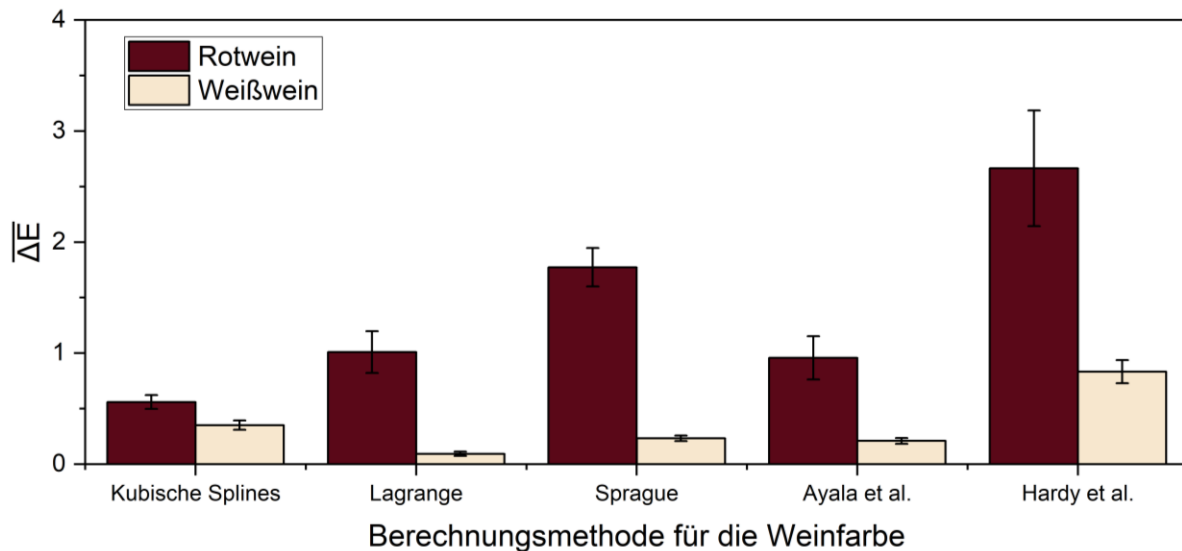


Abbildung III-11: Euklidischer Farbabstand zwischen den CIE L*a*b*-Koordinaten auf Basis der mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Transmissionsspektren zu denen, die auf Basis von acht Transmissionswerten mit dem Laborspektrometer ermittelt wurden. Die Interpolationsmethoden umfassen die Interpolation durch kubische Splines, nach Lagrange und nach Sprague, die empirische Ermittlung der Weinfarbe wurde nach Ayala et al. [164] und Hardy et al. [162] durchgeführt. Mittelwerte und 95 % Konfidenzintervall für jeweils 56 Rot- und 56 Weißweine.

Da das menschliche Auge unterhalb von 410 nm eine geringe Sensitivität aufweist [151], werden die Transmissionsdaten hier über den Normalbeobachter nur gering bis gar nicht gewichtet und fallen demnach bei der Berechnung der CIE L*a*b*-Farbkoordinaten kaum ins Gewicht. Die Abweichungen bei den interpolierten Rotweinspektren liegen im Gegensatz dazu in einem Wellenlängenbereich, für den das menschliche Auge eine große Sensitivität besitzt [151], was in einer starken Gewichtung für die Farbkoordinaten resultiert. Dadurch wirken sich die Abweichungen in den Rotweinspektren im Vergleich zu den Weißweinspektren deutlich mehr auf die anschließend errechnete Weinfarbe aus, was trotz geringerer SFQ zu höheren Farbabständen führt. Analog dazu können die Farbabstände für die Lagrange Interpolation erklärt werden. Trotz der Tatsache, dass die Spektren aus der Interpolation nach Lagrange jeweils die höchsten SFQ aufwiesen, war der erreichte mittlere euklidische Farbabstand für Weißwein von allen Interpolationsmethoden am geringsten, während er für Rotwein zwischen dem der beiden Spline-Interpolationen lag. Für die Lagrange-Interpolation traten die höchsten Abweichungen im Wellenlängenbereich ab ca. 700 nm auf. Auch im längerwelligen Bereich weist das menschliche Auge eine geringe Empfindlichkeit auf [151], sodass Transmissionswerte oberhalb von 650 nm kaum in die Berechnung der CIE L*a*b*-Koordinaten eingehen.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Das führt trotz großer Abweichung vom gemessenen Spektrum zu einer guten Abbildung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum.

Die Höhe der Farbabstände nach der Rechenmethode nach Ayala et al. [164] sind vergleichbar mit denen der Interpolationsmethoden (s. Abbildung III-11). Dagegen wurden die höchsten Farbabstände sowohl für Rot- als auch für Weißwein für die Berechnung nach Hardy et al. [162] verzeichnet. Äquivalent zu den Interpolationsmethoden wurde die Farbe der Weißweine besser abgebildet als die der Rotweine. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass die empirischen Methoden den gleichen Fehlerquellen unterliegen, wie die Interpolationsmethoden. Die Entwicklung der empirischen Formeln basiert ebenfalls auf der Wahl charakteristischer Punkte in den Weinspektren. So liegen die mittels Hauptkomponentenanalyse ausgewählten Transmissionswerte für die Berechnung nach Ayala et al. [164] bei 440, 530 und 600 nm. Diese Punkte entsprechen den lokalen Maxima von Rotweinspektren bzw. dem Bereich der größten Steigung. Des Weiteren kann in den Normspektralwertfunktionen bei 440 und 600 nm jeweils ein lokales Maximum beobachtet werden [151], weshalb diese Wellenlängen für die Berechnung der Weinfarbe besonders von Bedeutung sind. Die Berechnung nach Hardy et al. basiert auf ähnlichen Wellenlängen und Auswahlkriterien. In experimentellen Untersuchungen wurden je nach Farbe des Weins euklidische Farbabstände zwischen 0,6 und 8,1 als für den Betrachter nicht unterscheidbar beschrieben [245-247]. Für Weißwein lagen alle berechneten Farbabstände unter einem Wert von drei, für Rotwein konnten für alle Rechenmethoden außer die Interpolation mittels Kubischer Splines vereinzelt höhere Farbabstände beobachtet werden (s. Tabelle III-6). Abgesehen der Berechnung nach Hardy et al. lagen alle Farbabstände der Weißweine unter einem Wert von eins, wobei die Berechnung nach Lagrange und nach Ayala et al. ebenfalls Farbabstände unter 0,6 lieferten. Für die Interpolation mittels kubischer Splines bzw. nach Sprague wurde diese Grenze nicht für alle Weißweine erreicht. Für Rotwein lag ein geringerer Anteil Farbabstände unterhalb von eins, wobei die kubischen Splines mit 93,33 % gefolgt von der Berechnung nach Ayala et al. mit 73,21 % die zuverlässigsten Ergebnisse lieferten. Für die Interpolation nach Sprague wurde für einen Wein ein Farbabstand oberhalb von drei ermittelt. Außerdem konnte ein Wein weder nach Ayala et al., noch über Interpolation nach Lagrange korrekt abgebildet werden und erreichte damit für beide Methoden einen Farbabstand oberhalb von drei.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

*Tabelle III-6: Euklidische Farbabstände von verschiedenen Berechnungsmethoden für die Weinfarbe im CIE L*a*b* Farbraum zur Berechnungsmethode nach der OIV. Es sind die prozentualen Anteile der getesteten Weine unterhalb einem Farbabstand von eins und einem Farbabstand von drei aufgetragen. Getestet wurden 47 Rot- und 53 Weißweine.*

Berechnungs- methode	Prozentualer Anteil an Rotweinen / %				Prozentualer Anteil an Weißweinen / %		
	$\Delta E^* < 1$	$\Delta E^* < 3$	$\Delta E^* < 3,1$ $L^* < 20$	$\Delta E^* < 8,1$ $L^* \geq 20$	$\Delta E^* < 0,6$	$\Delta E^* < 1$	$\Delta E^* < 3$
Kubische Splines	93,33	100	100	100	98,11	100	100
Sprague	17,78	97,78	96,43	100	88,68	100	100
Lagrange	55,56	97,78	96,43	100	100	100	100
Ayala et al. [164]	73,21	98,21	96,43	100	100	100	100
Hardy et al.[162]	26,79	64,44	71,43	100	18,87	77,36	100

Diese Ergebnisse entsprechen denen, die von Ayala et al. für ihre Rechenmethode gezeigt wurden. Bei ihren Untersuchungen konnte die Farbe von 97,3 % der getesteten Weine mit einem Farbabstand kleiner als drei ermittelt werden konnte [164]. Über die Berechnung nach Hardy et al. [162] wies die Weinfarbe von 28,57 % aller Rotweine einen Farbabstand über drei auf, wobei für zwei Weine ein Wert über fünf erreicht wurde. Das sind die höchsten Werte, die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelt wurden. Für Rotweine mit einem Helligkeitswert $L^* < 20$, für die laut Hensel et al. der sichtbare Farbabstand bei 3,1 liegt, konnten mittels kubischer Splines alle Weinfarben innerhalb dieser Grenze berechnet werden. Alle anderen Methoden lieferten schlechtere Annäherungen. Für dunkle Rotweine mit einem Helligkeitswert $L^* > 20$ lagen alle berechneten Farben innerhalb der von Hensel et al. genannten Unterscheidungsschwelle von einem Farbabstand von 8,1.

Zur Integration in das portable Analysesystem kamen die Interpolation mittels kubischer Splines und die empirische Berechnung nach Ayala et al. infrage, wobei sich für kubische Splines entschieden wurde. Das hat den Grund, dass sie zum einen für beide Weinsorten die beste Approximation der Weinfarbe lieferte, zum anderen bieten die Interpolationsmethoden im Allgemeinen den Vorteil, dass sie nachträglich bezüglich der Berechnungsmethode für die Ermittlung der Farbkoordinaten angepasst werden können. Das wäre zum Beispiel bei einer Anpassung von Normalbeobachter oder Normlichtquelle nötig, wobei empirische Methoden diese Flexibilität nicht bieten und die gesamte Rechenmethode angepasst werden müsste.

3.1.2 Integration der Messung und Berechnung der Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum in das portable Photometer

Ziel der Untersuchungen war die Integration der Weinfarbe-Berechnung auf Basis einzelner Transmissionsmessungen in das portable Analysesystem. Im letzten Kapitel wurde dazu bereits die Interpolation mittels kubischer Splines ausgewählt. Trotzdem wurden zunächst alle Interpolationsmethoden auf ihre Genauigkeit bei der Verwendung in Kombination mit dem portablen Analysesystem hin untersucht. Das Ermöglicht die Beurteilung der Auswirkungen neuer Fehlerquellen, die aus der Verwendung des portablen Photometers resultieren. Am Ende dieses Kapitels soll die präziseste Methode zur Weinfarbbestimmung in die App integriert werden, um sie Nutzern ohne Zuhilfenahme von externen Rechenprogrammen zur Verfügung zu stellen.

3.1.2.1 Interpolation von Transmissionsspektren von Rot- und Weißweinen mit Hilfe des portablen Photometers

Rotwein wurde im portablen Analysesystem mit einer Küvette der Schichtdicke 4 mm vermessen. Das hat den Hintergrund, dass eine Schichtdicke von 10 mm zu hohen Absorptionswerten bis zu vier führt. Für das verwendete Laborspektrometer wird der photometrischer Messbereich für bis zu 3,5 Absorptionseinheiten [248] angegeben. Damit kann der Rotwein nicht in Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm vermessen werden. Eine Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm, die normalerweise für die Vermessung von Rotwein verwendet wird, kann aufgrund ihrer abweichenden Abmaße im Vergleich zu den standardmäßig verwendeten Makroküvetten im portablen Photometer nicht ohne Adapter oder Änderung der Geometrie verwendet werden. Eine Schichtdicke von 4 mm war für die Vermessung von unverdünntem Rotwein ausreichend gering und führte für alle Proben zu Extinktionswerten unterhalb von 1,5. Die Berechnung der CIE L*a*b*-Koordinaten erfolgt laut OIV mit Transmissionsdaten, die bei einer Schichtdicke von 10 mm aufgezeichnet wurden. Deshalb müssen die Messdaten auf eine Schichtdicke von 10 mm umgerechnet werden. Dadurch ergeben sich verschiedene mögliche Abläufe für die Weinfarbberechnung: Die Interpolation der Spektren könnte auf Basis der ermittelten Transmissionswerte bei einer Schichtdicke von 4 mm erfolgen. Des Weiteren könnten die Transmissionswerte vor der Interpolation auf eine Schichtdicke von 1 oder 10 mm umgerechnet werden. Im Anschluss an die Interpolation müssen die Transmissionswerte auf eine Schichtdicke

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

von 10 mm rückgerechnet werden. In Abbildung III-12 sind gemessene und interpolierte Spektren einer Weinprobe aufgezeichnet.

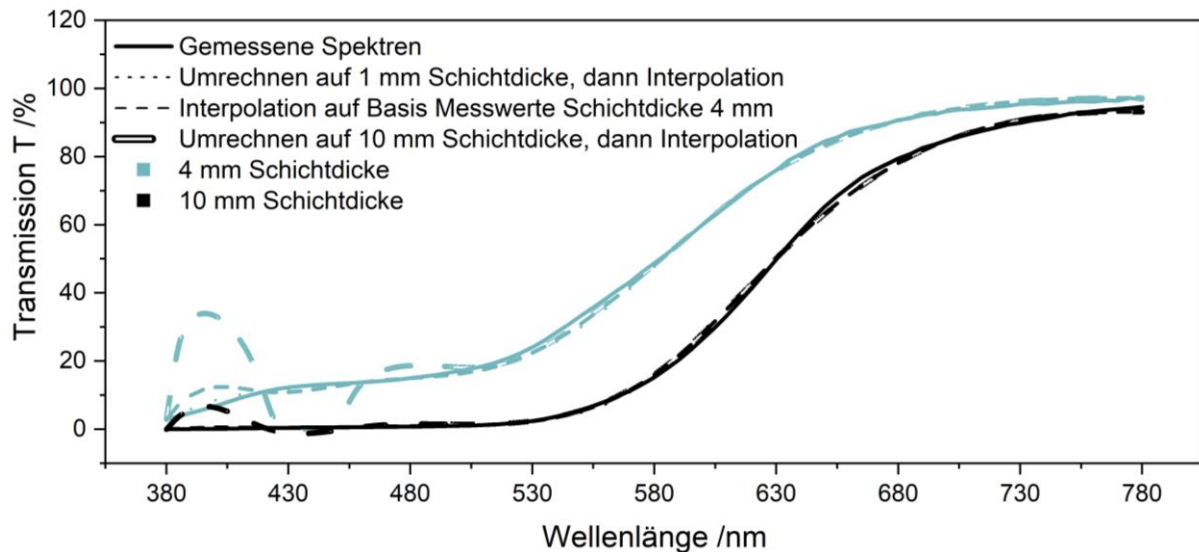


Abbildung III-12: Einfluss der Schichtdicke auf die Interpolation von Rotweinspektren am Beispiel der Interpolation mittels kubischer Splines. Das Spektrum wurde von einem Cabernet Sauvignon (Cabernet Sauvignon, Australien, 2016) mit einer 4 mm Glasküvette und einer 10 mm Polystyrol-Halbmikroküvette mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) aufgezeichnet (durchgezogene Linie). Die Messdaten der Schichtdicke von 4 mm wurden direkt interpoliert (gestrichelte Linie) oder zuvor auf Schichtdicken von 1 mm (gepunktete Linie) oder 10 mm (umrandete gestrichelte Linie) transformiert und anschließend interpoliert. Im Anschluss wurden die Messdaten auf eine Schichtdicke von 4 mm (grün-grau) oder 10 mm (schwarz) rückgerechnet.

Transmissionsdaten, die bei einer Schichtdicke von 10 mm aufgezeichnet wurden, sind bis ca. 525 nm annähernd konstant (s. Abbildung III-12, durchgezogen, schwarz), während für die Schichtdicke von 4 mm ein durchgehender Anstieg der Transmission beobachtet werden kann (s. Abbildung III-12, durchgezogen, grün-grau). Wurden die Transmissionsdaten jeweils zunächst auf eine Schichtdicke von 1 mm umgerechnet, dann interpoliert und anschließend auf eine Schichtdicke von 4 mm bzw. 10 mm zurückgerechnet (s. Abbildung III-12, gepunktet), konnten die gemessenen Spektren gut abgebildet werden. Je höher die Schichtdicke bei der Interpolation war, auf der die Messdaten beruhen, desto mehr neigte das interpolierte Spektrum zu Oszillation, insbesondere im Bereich unterhalb von 525 nm. Das entspricht den Ergebnissen der vorherigen Kapitel. Hier konnten Spektren von Rotweinen hoher Transmission aufgrund der insgesamt geringeren Krümmung der Spektren besser approximiert werden. Die Oszillation der Spektren wird durch die anschließende Rück-Transformation auf eine Schichtdicke von 10 mm, wie sie für die Berechnung der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten nötig ist, nahezu umgangen. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch bei der anschließenden Berechnung der Weinfarbe wider. Die Umrechnung der

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

bei einer Schichtdicke von 4 mm aufgezeichneten Transmissionsdaten auf eine Schichtdicke von 1 mm führte nach der anschließenden Interpolation und Farbberechnung für sieben Rotweine zu einem euklidischen Farbabstand von $0,98 \pm 0,25$, die direkte Interpolation zu $0,97 \pm 0,37$ und die Umrechnung auf 10 mm zu $3,62 \pm 2,14$.

Tabelle III-7: Vergleich drei verschiedener Methoden zur Interpolation von Rot- und Weißweinspektren auf Basis von Transmissionsmessungen des portablen Analysesystems bei acht Wellenlängen (380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm). Die Weine wurden in einer Glasküvette mit einer Schichtdicke von 4 mm vermessen. Dargestellt sind mittlere summierte Fehlerquadrate nach der Interpolation durch kubische Splines, Sprague-Interpolation und Lagrange-Interpolation. Die Berechnungen wurden für jeweils 36 Rot- und Weißweine durchgeführt.

Interpolationsmethode	Bemerkung	Rotwein	Weißwein
Kubische Splines	Festgelegte Steigung am Rand	755,45 ± 755,83	618,24 ± 429,17
	Annäherung der Steigung am Rand	875,73 ± 800, 91	710,10 ± 423,41
Sprague	-	733,45 ± 687,13	639,76 ± 409,44
Lagrange	8 Stützstellen	13.429,42 ± 13.691,17	3.479,11 ± 2.352,00
	7 Stützstellen	57.056,14 ± 88.550,98	7.097,14 ± 8.592,73

Auf Basis dieser Ergebnisse können die spektralen Daten der Rotweine, die bei einer Schichtdicke von 4 mm aufgezeichnet wurden, direkt für die Farbberechnung verwendet werden, was die Methode um einen Rechenschritt erleichtert. Im Folgenden wurden die Transmissionspektren von Rot- und Weißweinen auf Basis von Messungen mit dem portablen Photometer interpoliert und die SFQ zu dem am Laborspektrometer vermessenen Spektrum berechnet (s. Tabelle III-7). Mit dem portablen Analysesystem wurden für alle Interpolationsmethoden höhere SFQ erreicht, als bei der Berechnung auf Basis der Transmissionswerte des Laborspektrometers (s. Kapitel 3.1.1). Das liegt daran, dass die Interpolation zuvor direkt anhand der Transmissionswerte aus den Spektren erfolgte, weshalb die Transmissionswerte an den Stützstellen exakt übereinstimmten. Bei der Verwendung des portablen Photometers wurden durch den Kalibrierungsprozess und die Messung mit einem anderen Messgerät selbst zusätzliche Ungenauigkeiten eingeführt, was zu erhöhten Fehlerquadraten führt. Dadurch fallen die SFQ im Gegensatz zu den Untersuchungen zuvor an den Stützstellen nicht auf null ab (s. Abbildung C-12 A im Anhang und Abbildung C-13 im Anhang).

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Tabelle III-8: Verteilung der summierten Fehlerquadrate nach der Berechnung von Rot- und Weißweinspektren mit drei verschiedenen Interpolationsmethoden auf Basis von Messungen mit dem portablen Photometer für verschiedene Rebsorten. Die Weine wurden in einer Glasküvette mit einer Schichtdicke von 4 mm vermessen. Die Interpolationen wurden mit Hilfe von kubischen Splines, der Interpolation nach Sprague und der Interpolation nach Lagrange durchgeführt.

Rebsorte	Interpolationsmethode		
	Kubische Splines, festgelegte Steigung am Rand	Sprague	Lagrange, 8 Stützstellen
Rotwein			
Cabernet Sauvignon	1.375,82 ± 909,53	1.039,69 ± 742,71	19.278,79 ± 18351,2
Pinot Noir	250,38 ± 323,11	292,92 ± 258,87	6.021,35 ± 8.761,81
Merlot	615,25 ± 442,05	540,8 ± 388,14	14.970,99 ± 12.525,47
Primitivo	1.559,59 ± 1.142,01	1.369,47 ± 1.184,63	23.851,53 ± 12.725,52
Syrah	1.426,24 ± 744,31	1.040,9 ± 719,27	9015,15 ± 8.824,08
Tempranillo	928,08 ± 659,3	730,34 ± 420,67	18.679,61 ± 17.315,02
Trollinger	176,67 ± 137,76	174,27 ± 113,62	4.283,42 ± 3.255,14
Weißwein			
Chardonnay	598,12 ± 249,92	3.975,93 ± 3.152,42	603,36 ± 274,93
Riesling	1.007,89 ± 679,24	3.336,5 ± 1.388,55	974,56 ± 645,32
Grauburgunder	505,22 ± 261,29	3.134,76 ± 1.945,00	556,73 ± 272,89
Sauvignon Blanc	595,08 ± 301,18	3.628,31 ± 1.929,00	658,26 ± 335,92
Weißburgunder	428,99 ± 144,75	2.337,2 ± 1.854,9	477,01 ± 147,05
Gewürztraminer	439,41 ± 90,84	3.806,75 ± 3.219,14	470,49 ± 105,27

Die Interpolation der Spektren konnte für Weißwein präziser durchgeführt werden, als für Rotwein, wobei sich die SFQ durch die Verwendung des portablen Analysesystems für Weißwein um das 5,4-fache, für Rotwein um das Neunfache erhöhten. Äquivalent zu den vorangegangenen Ergebnissen wurde für Pinot Noir und Trollinger die präziseste Abbildung der Spektren erreicht, während die höchsten SFQ für die Rebsorten Primitivo, Syrah, Cabernet Sauvignon und Tempranillo erreicht wurden (s. Tabelle III-8). Für Weißwein führten alle Interpolationsmethoden für alle Rebsorten zu ähnlich hohen Abweichungen. Eine Ausnahme bildete Riesling, bei dem die Interpolation im Schnitt doppelt so hohe SFQ lieferte. Tendenziell konnten die besten Interpolationen für Weißburgunder und Gewürztraminer erreicht werden (s. Tabelle

III-8).

3.1.2.2 Berechnung der CIE L*a*b*-Farbkoordinaten auf Basis von interpolierten Transmissionsspektren mit Hilfe des portablen Photometers

Nach Interpolation der Rot- und Weißweinspektren wurden im folgenden Kapitel die Farbkoordinaten der Weine bestimmt und mit denen der auf Basis des gemessenen Spektrums ermittelten verglichen (s. Abbildung III-13).

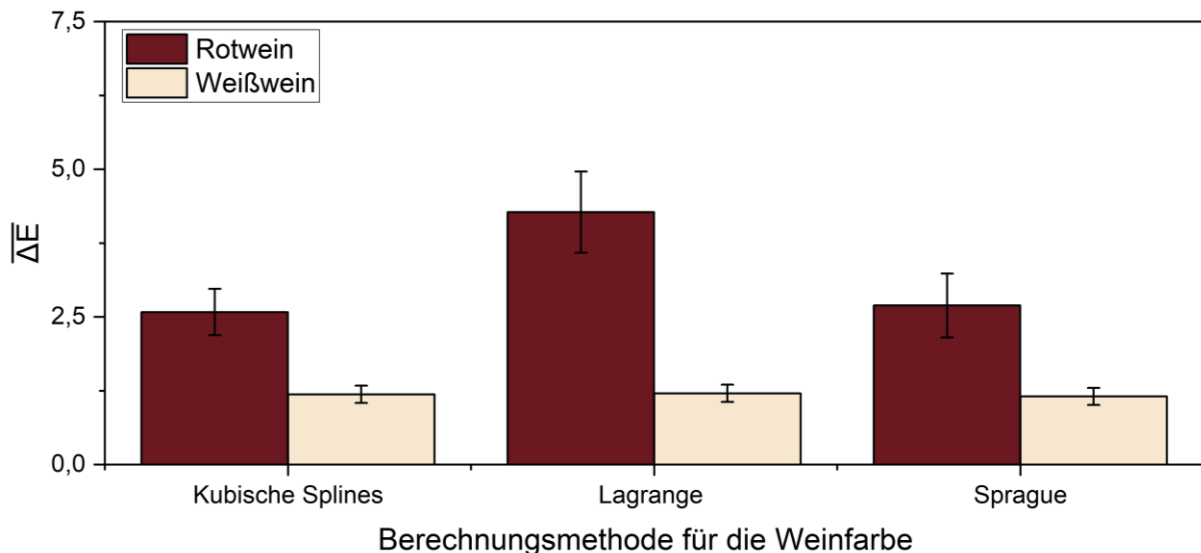


Abbildung III-13: Erreichter euklidischer Farbabstand zwischen den CIE L*a*b*-Koordinaten auf Basis der mit einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Transmissionsspektren zu denen, die auf Basis einzelner Transmissionswerte mit dem portablen Photometer ermittelt wurden. Die Weine wurden in einer Glasküvette mit einer Schichtdicke von 4 mm vermessen. Aufgetragen sind Mittelwert und 95 %-Konfidenzintervall für jeweils 36 Rot- und 36 Weißweine. Die Interpolationsmethoden umfassen die Interpolation durch kubische Splines mit festgelegter Steigung am Rand, nach Lagrange mit 8 Stützstellen und nach Sprague.

Die Verwendung des portablen Analysesystems führte für Rotwein im Mittel um eine Erhöhung der berechneten Farbabstände um 2,73, für Weißwein waren sie im Mittel um 0,95 höher. Die Interpolation nach Lagrange führte für Rotwein zu den höchsten Farbabständen, wobei sie durch kubische Splines am besten dargestellt werden konnte. Die Unterschiede der Farbabstände nach Interpolation nach Sprague und mittels kubischer Splines fielen jedoch vergleichbar hoch aus. Für Weißwein eigneten sich alle Interpolationsmethoden gleich gut, um die Weinfarbe darzustellen. Rotweine wiesen zwar im Mittel einen Farbabstand unter einem Wert von drei auf, einige, insbesondere sehr dunkle Weine, lagen jedoch oberhalb dieser Grenze (s. Tabelle III-6). Während für Rotweine mit einem Helligkeitswert L* kleiner als 20 zwischen 70,60 % für Sprague und 79,41 % für kubische Splines ein Farbabstand kleiner drei erreicht werden konnte, waren es für die Rotweine mit einem Helligkeitswert L* über

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

20 nur noch 17,65 % bis 41,17 %.

*Tabelle III-9: Euklidische Farbabstände von verschiedenen Berechnungsmethoden für die Weinfarbe im CIE L*a*b* Farbraum zur Berechnungsmethode nach der OIV, basierend auf Messungen mit dem portablen Photometer. Getestet wurden 56 Rot- und 56 Weißweine.*

Berechnungs- methode	Prozentualer Anteil Rotweine / %					Prozentualer Anteil Weißweine / %			
	$\Delta E^* < 1$	$\Delta E^* < 3$	$\Delta E^* < 3,1$	$\Delta E^* < 1$	$\Delta E^* < 3$	$\Delta E^* < 8,1$	$\Delta E^* < 0,6$	$\Delta E^* < 1$	$\Delta E^* < 3$
	$L^* < 20$			$L^* \geq 20$			Alle		
Kubische Splines	17,65	79,41	82,35	5,88	41,17	94,11	9,43	45,28	100
Sprague	5,88	70,60	70,60	5,88	17,65	88,24	13,21	47,17	100
Lagrange	8,82	44,12	47,06	0	23,53	88,24	7,55	41,51	100

Die von Hensel et al. [247] definierten Farbabstände konnten für die Interpolation mittels kubischer Splines für helle Rotweine für 82,35 % und für dunkle Rotweine für 94,11 % der vermessenen Weine eingehalten werden. Eine Möglichkeit, die Genauigkeit der Berechnung zu steigern wäre die Verwendung einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm. Dazu müsste die Messkammer jedoch angepasst oder ein Adapter entwickelt werden. Der Rotwein könnte weiterhin verdünnt werden, um Transmissionsunterschiede zwischen den Hoch- und Tiefpunkten besser erfassen zu können. Für Weißweine lagen die Farbabstände aller ermittelten Weißweinfarben unterhalb eines Werts von drei. Davon lagen wiederum 41,51 % für die Interpolation nach Lagrange und 45,28 % bzw. 47,17 % für die Interpolation mittels kubischer Splines bzw. Sprague unter einem Farbabstand von eins. Der von Hensel et al. definierten Farbabstand von 0,6 konnte nur für 7,55 bis 13,21 % der Weine eingehalten werden. Alles in Allem lässt sich die Farbe sowohl von Rot- als auch von Weißweinen mithilfe des portablen Photometers mit großer Genauigkeit bestimmen. Aufgrund der unterschiedlichen euklidischen Farbabstände, die in der Literatur als vom menschlichen Auge unterscheidbar betitelt werden, ist nicht klar, ob die berechneten Farbwerte für Beobachter sichtbar unterschiedlich von den eigentlichen Farbwerten der Weinproben sind. Es sollte beachtet werden, dass die Stichproben und das Sensorik-Panel aufgrund des hohen Aufwands in den genannten Untersuchungen jeweils nur klein waren. In den Untersuchungen von Martínez et al. zum Beispiel basieren die Erkenntnisse auf der Auswertung von jeweils 15 Weinen mit zehn

Testpersonen [245], an den Experimenten von Hensel et al. waren 23 Personen beteiligt [247]. Insbesondere wegen der großen Bandbreite an Helligkeiten und Farbnuancen, die Weine entwickeln können, sollte die Stichprobenanzahl für eine gesicherte Aussage über eine unterscheidbare Farbdifferenz erhöht werden.

Die entwickelte Farbbestimmungsmethode reduziert im Vergleich zur Methode nach der OIV die Anzahl der benötigten Messpunkte von 90 auf 8 und bietet durch die Messung in einem portablen Photometer eine einfach und schnell durchzuführende, günstige Möglichkeit, die Farbe von Weinen mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode kann in Zukunft durch Anpassungen der Schichtdicke oder Verdünnung der Rotweinproben verbessert werden. Für die die Einschätzung der Weinfarbe, deren Konformität mit der für die Rebsorte erwarteten Farbe und den Fortschritt der Alterung durch den Winzer kann die Methode auch ohne diese Anpassung verwendet werden. In einem letzten Schritt sollte die Berechnung der Spektren und der Weinfarbe direkt in die App integriert werden.

3.1.2.3 Integration in die App des portablen Analysesystems

Da die Berechnung der Weinfarbe eine Vielzahl von Rechenschritten umfasst, sollte sie aufgrund der beschränkten Rechenkapazitäten des Mikrocontrollers in der App implementiert werden. Damit müssen vom Arduino lediglich die LEDs nacheinander angesteuert, und die Messwerte übergeben werden. Nach Erhalt der acht Messwerte können diese über die App zu den Transmissionswerten umgerechnet werden, gefolgt von der Interpolation der Spektren und der Berechnung der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten.

Für die Kalibrierung können sowohl für Rot-, als auch für Weißweine Kalibrierungskurven hinterlegt werden. Diese Kalibrierung wurde aufgrund der unsymmetrischen Spektren durchgeführt. LEDs emittieren nur annähernd monochromatisches Licht, typischerweise besitzen sie eine Halbwertsbreite von 20-30 nm [63]. Die verwendeten LEDs weisen eine Halbwertsbreite von ca. 10 nm auf [65, 100]. Damit wird jeweils 5 nm über und unterhalb der Peak-Wellenlänge immer noch 50 % der Lichtintensität erreicht, weshalb der Verlauf des Spektrums in der unmittelbaren Umgebung um die Stützstelle ebenfalls einen Einfluss auf den Messwert des Photometers hat. Das ist auch der Grund für die Trennung der Kalibrierungs-Datensätze von Rot- und Weißwein. Zur Vermeidung von Nutzerfehlern sollte die Erkennung der Weinsorte automatisch erfolgen, wobei sie auf Basis der Messwerte

ermittelt werden musste. Die größte Differenz der Entladezeiten für Rot- und Weißweine wurde bei einer Wellenlänge von 525 nm beobachtet. Hier besitzt Rotwein ein Transmissionsminimum, während Weißwein typischerweise bereits Transmissionswerte oberhalb von 80 % aufweist (s. Abbildung III-5). Als Unterscheidungskriterium wurde der Mittelwert aus der Entladezeit des Rotweins mit der niedrigsten und des Weißweins mit der höchsten Transmission herangezogen. Um die Genauigkeit des interpolierten Spektrums zu verbessern, wurden verschiedene Randbedingungen für die Messwerte festgelegt: Zum einen wurden Transmissionswerte auf einen maximalen Wert von 100 % beschränkt. Für Weißweinspektren wurde weiterhin ein stetiger Anstieg des Spektrums mit steigender Wellenlänge vorausgesetzt, um ein Überschwingen durch Messfehler bei konstanter Transmission zu vermeiden. Die Berechnung der kubischen Splines wurde ebenfalls in die App implementiert, wobei für die dafür nötige Berechnung einer Koeffizientenmatrix der Thomas-Algorithmus nach Mazumder [249] genutzt wurde. Die für die Berechnung der CIE $L^*a^*b^*$ -Farbkoordinaten benötigten Daten zum CIE64-Normalbeobachter und der Normlichtquelle D65 wurden in der App hinterlegt und die Berechnung nach OIV implementiert.

In der App kann die Messung durch Auswahl des Weinfarbe-Programms initiiert werden, wobei dem Mikrocontroller ein entsprechender Token übergeben wird. Der Arduino steuert als Folge jede LED über das Schieberegister an, wobei der jeweilige Messwert an die App übergeben wird. Der Fortschritt der Messung wird mithilfe eines Fortschrittsbalkens dargestellt. Nach Berechnung der kubischen Splines wird das berechnete Spektrum in der App in einem Diagramm dargestellt (s. Abbildung II-25 D in Kapitel 3.4.2 im Teil II der Arbeit). Im Anschluss folgt die Berechnung der Farbkoordinaten im CIE XYZ- und CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum, die zuletzt für den Nutzer ausgegeben werden.

3.2 Ermittlung der Eisenkonzentration von Wein

Für die photometrische Bestimmung der Eisenkonzentration in Lösung gibt es unterschiedliche etablierte Methoden. Die OIV empfiehlt die Verwendung der AAS [250]. Das dafür benötigte Spektrometer ist jedoch teuer, weshalb es wie auch andere moderne Ausstattung in Weinbetrieben selten vorhanden ist [251, 252]. Deshalb soll im folgenden Kapitel eine Analysemethode entwickelt werden, die die Quantifizierung

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

von Eisen mit Hilfe des portablen Photometers ermöglicht. Ein potentiell geeignetes kolorimetrisches Verfahren basiert auf der Verwendung von Ferrozin, das mit Eisen(II)-Ionen rosafarbene Komplexe ausbildet. In Wein wird eine Eisenkonzentration von bis zu $10 \text{ mg}_{\text{Gesamteisen}} \text{ L}^{-1}$ erwartet, wobei sie für die meisten Weine bei maximal $5 \text{ mg}_{\text{Gesamteisen}} \text{ L}^{-1}$ liegt [167-169], sodass die NWG einer Messmethode unterhalb dieses Wertes liegen muss. Zunächst wurden verschiedene Protokolle (s. Kapitel B.2.1 im Anhang) auf ihre Eignung zum Einsatz in diesen Konzentrationsbereichen getestet (s. Tabelle III-10).

Tabelle III-10: Verschiedene Messprotokolle zum Nachweis von Gesamteisen. Die Eisenkonzentration einer Eisen(II)-chlorid Standard-Lösung wurde mit verschiedenen Messprotokollen, angelehnt an Schäfer [253], Nguyen et al. [254] und Carpenter et al. [255] vermessen.

Reihe	1	2	3	4	5
Verdünnungsfaktor Eisenstandard laut Messprotokoll	10	2,5	10	2,6	10,4
Verhältnis Ferrozin:Eisen(II)-Ionen	9	4	22	40	159
Molarer Extinktionskoeffizient/ $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	2.711,23	3.016,90	8.628,48	27.185,23	28.911,62
Quelle	[253]*	[254]	[255]	[254]*	[254]*

* Die Konzentrationen wurden nicht direkt wie in der Literatur angegeben verwendet, sondern die Ferrozin-Konzentration angepasst

Für die Versuchsreihen 1 bis 3 wurde für eine Eisenkonzentration von $5 \text{ mg}_{\text{Eisen(II)}} \text{ L}^{-1}$ eine Absorption von weniger als 0,25 beobachtet (s. Abbildung C-14 im Anhang). Die ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten betragen somit weniger als $10.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In der Literatur wird für den Eisen-Ferrozin-Komplex jedoch von höheren molaren Extinktionskoeffizienten von bis zu $28.000 - 30.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ berichtet [194, 195, 256]. Prinzipiell wurde den Proben genügend Ferrozin zugesetzt, da die Komplexe in einem Ferrozin:Eisen(II)-Verhältnis von 1:3 ausgebildet werden [191] (s. Tabelle III-10). Smith et al. [256] zeigten jedoch, dass mit steigendem Ferrozin-Überschuss auch der molare Extinktionskoeffizient zunimmt. Eine Erhöhung des Ferrozin:Eisen(II)-Verhältnisses von 15 auf 40 führte in den Untersuchungen von Smith et al. zu einer Zunahme dieses Kennwerts von ca. 15.000 auf ca. $27.500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Oberhalb dieses Verhältnisses konnten nur noch geringe Änderungen der Absorption beobachtet werden. Diesen Ergebnissen entsprechend wurde das Ferrozin:Eisen(II)-Verhältnis in Versuchsreihe 4 von vorher 4 auf 40 erhöht, wodurch ein molarer Extinktionskoeffizient von $27.185 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden konnte

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

(s. Tabelle III-10). Die Absorptionsänderung zwischen 0 und $5 \text{ mg}_{\text{Eisen(II)}} \text{ L}^{-1}$ konnte damit von vorher maximal 0,25 auf ca. 0,93 erhöht werden (s. Abbildung C-14 im Anhang). Im weiteren Verlauf wird deshalb die Methode, wie sie in Versuchsreihe 4 genutzt wurde, für den Einsatz im Wein optimiert. Nguyen et al. [254] schlugen für Durchführung der Eisen-Messung in Wein die Verwendung zwei verschiedener Protokolle vor. Während die Ferrozin-Methode in Weißwein ohne weitere Anpassungen durchgeführt wurde, war das für Rotwein aufgrund der hohen Absorption am Absorptionsmaximum der Ferrozin-Eisen(II)-Komplexe nicht möglich. Deshalb wurde Rotwein um den Faktor vier verdünnt und zur Reduktion der Farbe eine Natriumdisulfit-Lösung hinzugegeben. Durch die Zugabe dieses Reduktionsmittels können Anthocyane, die hauptsächlich für die Farbe des Rotweins verantwortlich sind, gebleicht werden [257-259]. Das resultiert in einer Verringerung der Absorption von Rotwein im Bereich zwischen 500 und 600 nm [258], was Interferenzen mit photometrischen Messungen in dem Bereich vermindert. Die Analyse des Eisengehalts wurde im Folgenden sowohl in Weißwein als auch in Rotwein durchgeführt. Der Weißwein wurde ohne zusätzliche Verdünnung analysiert (vgl. Versuchsreihe 4 in Tabelle III-10, ab jetzt „Weißweinmethode“ genannt). Der Rotwein wurde nach Verdünnung um den Faktor vier und der Entfärbung mittels Natriumdisulfit vermessen (vgl. Versuchsreihe 5 in Tabelle III-10, ab jetzt „Rotweinmethode“ genannt). Beide Weinsorten wurden mit Eisen(III)-chlorid aufdotiert, um die Eignung der Methoden über unterschiedliche Konzentrationsbereiche hinweg zu untersuchen. Darüber hinaus können die NWG und BG nach DIN 32645 [99] bestimmt und die Vollständigkeit der Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) überprüft werden. Die Basiskonzentration von Eisen in den Weinen wurde mithilfe von Kalibriergeraden der Standardlösungen ermittelt. Die Konzentrationen nach dem Aufdotieren wurden anhand der eingesetzten Volumina berechnet und mit den auf Basis der Standardreihe ermittelten verglichen (s. Abbildung III-14). Alle Rotweine wiesen nach Reduktion mit Natriumdisulfit eine geringe Restabsorption auf, die vor der Zugabe des Ferrozins gemessen und von der Absorption der Ferrozin-Proben abgezogen werden muss. Für alle im Laufe der Arbeit untersuchten Rotweine lag sie bei $0,28 \pm 0,01$ und wurde aufgrund der geringen Abweichung als konstant angenommen. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Entfärbung der während der Alterung von Wein entstehenden polymeren Pigmente durch Disulfit nicht so effektiv ist wie für monomere

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Anthocyane [257, 258], was die resultierende Restabsorption beeinflusst. Diesem Effekt wirkt entgegen, dass Rotweine mit zunehmendem Alter häufig von einem tiefen Purpurrot zu einem helleren, bräunlich-orangenem Farbton übergehen [5], was mit einer allgemein verminderten Absorption und Blauverschiebung des Absorptionsmaximums einhergeht und Interferenzen bei der Eisen-Messung vermindert. Aufgrund der verschiedenen Effekte, die die Restabsorption des Rotweins nach Disulfid-Zugabe beeinflussen, sollte diese in zukünftigen Versuchen auf Basis von Proben verschiedener Rebsorten und Reifegraden untersucht werden. Es sollte in dem Zusammenhang geprüft werden, ob die Restabsorption zur Reduktion der Analyseschritte für alle Weine als konstant angenommen werden kann oder jeweils vermessen werden muss.

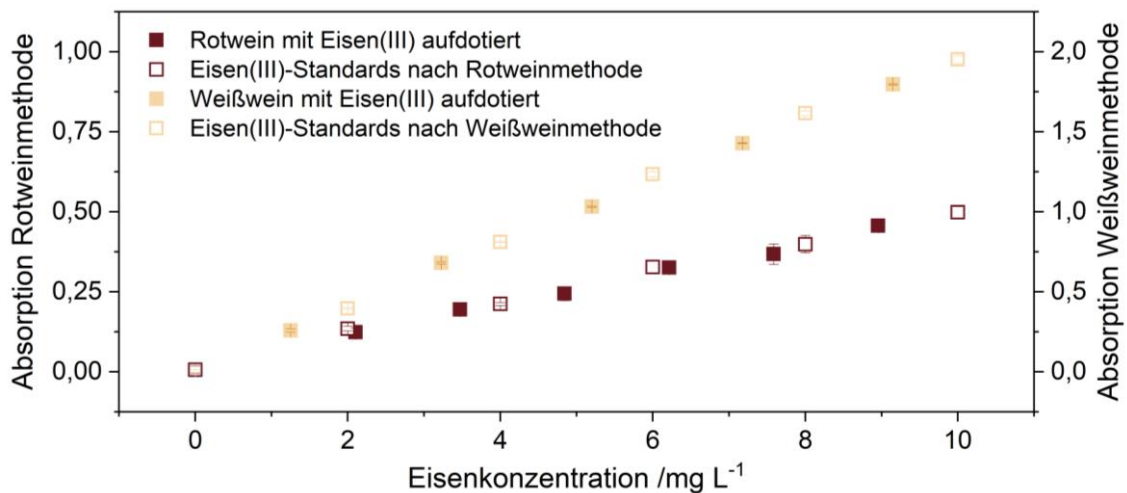


Abbildung III-14: Photometrische Messung von Eisen in Rot- und Weißwein mit und ohne Kupfer-Zugabe. **A:** Ergebnisse der photometrischen Messung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in mit Eisen(III) aufdotiertem Weiß- und Rotwein. Vermessung unverdünnter Weißweine nach Versuchsreihe 4 und um den Faktor vier verdünnte Rotweine nach Entfärbung mit Natriumdisulfid nach Versuchsreihe 5 (s. Tabelle III-10 und Tabelle B-9). **B:** Untersuchung des Einflusses von Kupfer-Ionen auf die Eisen-Messung mit Ferrozin mit und ohne Neocuproin als Maskierungsmittel. Eisen(III)-Standards wurden mit 1 mg L^{-1} Kupfer versetzt und mit und ohne Neocuproin mit der Rotweinemethode vermessen. Mittelwert und Standardabweichung für je drei Replikate.

Im betrachteten Konzentrationsbereich zeigte sich für beide Weintypen eine lineare Korrelation zwischen der Eisenkonzentration und der gemessenen Absorption. Die vier Mal niedrigere Absorption des Rotweins im Vergleich zu dem Weißwein ist auf den zusätzlichen Verdünnungsschritt zurückzuführen. Der getestete Weißwein enthielt basierend auf der Berechnung anhand der Standardkurve $1,25 \pm 0,26 \text{ mg L}^{-1}$ Eisen, der Rotwein $1,44 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$. Auf Basis dieser Ausgangskonzentrationen wurden die Eisenkonzentrationen der mit Eisen(III)-chlorid aufdotierten Weine anhand des Pipettierschemas berechnet. Diese Konzentrationen stimmten zu $99,75 \pm 2,46 \%$ für

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Weißwein und $99,14 \pm 3,50$ % für Rotwein mit denen überein, die auf Basis der Absorptionswerte ermittelt wurden.

Für die Ferrozin-Methode wird von Interferenzen mit anderen Metall-Kationen, insbesondere Kupfer, berichtet [191, 195]. Der Kupfer-Gehalt von Wein ist in Deutschland aufgrund der toxischen Wirkung in der Weinverordnung auf 1 mg L^{-1} begrenzt [260]. In den folgenden Versuchen wurde die Auswirkung von Kupfer-Ionen auf die Ferrozin-Messung untersucht. Zusätzlich wurde einem Teil der Proben Neocuproin zugegeben, welches zur Maskierung von Kupfer-Ionen während der Eisen-Messung verwendet werden kann [191, 195]. In den Experimenten zeigte sich, dass weder die Präsenz von Kupfer, noch von Neocuproin einen erkennbaren Effekt auf die Ergebnisse hatte (s. Abbildung III-15).

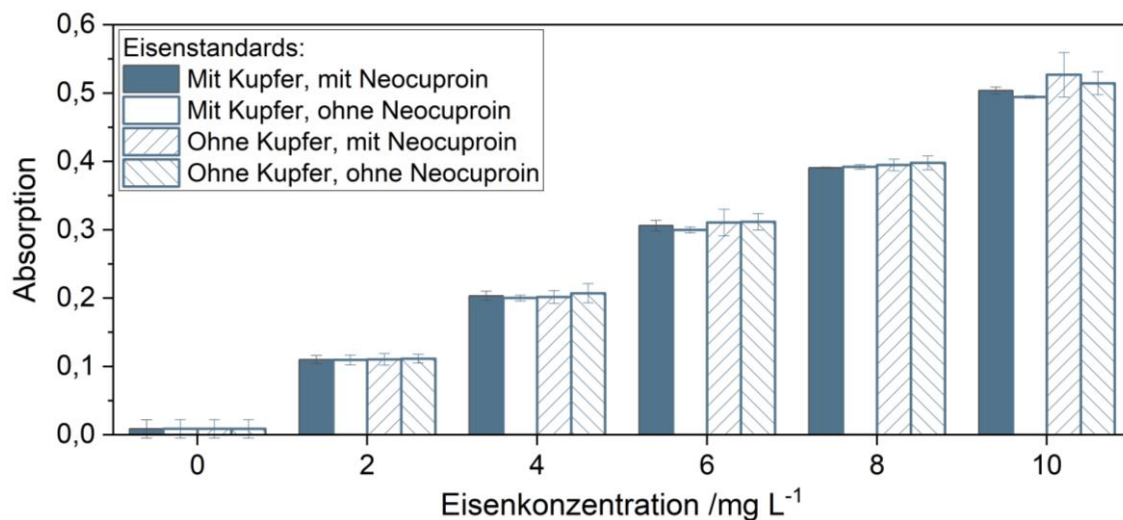


Abbildung III-15: Untersuchung des Einflusses von Kupfer-Ionen auf die Eisen-Messung mit Ferrozin mit und ohne Neocuproin als Maskierungsmittel. Eisen(III)-Standards wurden mit 1 mg L^{-1} Kupfer versetzt und mit und ohne Neocuproin mit der Rotweinmethode vermessen. Mittelwert und Standardabweichung für je drei Replikate.

Stookey et al. [191] konnten für einen 1 mg L^{-1} Eisen-Standard nach Zugabe von 1 mg L^{-1} Kupfer im Vergleich zu dem Standard ohne Kupfer eine Überschätzung der Eisen-Konzentration um bis zu 3 % beobachten, die mit steigendem Kupfer-Gehalt weiter zunahm. Diese Abweichung würde in dem betrachteten Konzentrationsbereich zu einer Überschätzung der Eisen-Konzentration um maximal $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ führen, was einer Änderung der Absorption um maximal 0,02 entspricht. Diese Abweichung liegt innerhalb der Standardabweichung der Messpunkte, die über alle durchgeführten Versuchsreihen maximal 0,03 betrug. Zusätzlich dazu liegt die Kupfer-Konzentration in den meisten Weinen unterhalb von $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ [171, 172], wodurch der erwartete Einfluss auf die Messung weiter vermindert wird. Es wurde sich deshalb zugunsten

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

einer einfachen Analysemethode dazu entschieden, in zukünftigen Versuchen auf die Zugabe von Neocuproin zu verzichten. Für alle von Stookey et al. [191] untersuchten Metalle interferierte neben Kupfer lediglich Cobalt(II) mit dem Ferrozin-Nachweis. Für Konzentrationen bis 8 mg L^{-1} wurden Abweichungen bis zu 5 % nachgewiesen. Da Cobalt in Wein nur in geringen Konzentrationen von etwa $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vorzufinden ist [261], wurde die Auswirkung dieses Metalls auf die Messung nicht weiter betrachtet.

Im Folgenden Abschnitt soll das Messprotokoll für die Eisen-Messung in Wein weiter vereinfacht werden. Die Änderungen umfassen die Vereinheitlichung der Analyse für alle Weintypen, die Reduzierung der Analyseschritte und die Minimierung der benötigten Laborausstattung. Rot- und Weißwein besitzen zwei verschiedene Analyseprotokolle, was zu Analysefehlern führen kann. Da die Messmethode für Weißwein nicht für Rotwein geeignet ist, soll in Zukunft die Rotweinmethode für beide Weintypen genutzt werden. Für aufdotierte Rot- und Weißweine konnten nahezu identische Zusammenhänge zwischen Eisenkonzentration und Absorption beobachtet werden (s. Abbildung C-15 A im Anhang), weshalb im Folgenden für alle Messungen die Rotweinmethode verwendet wird.

Für die aktuelle Messmethode ist der Einsatz von zwei Reduktionsmitteln nötig: Ascorbinsäure zur Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) und Natriumdisulfit zur Entfärbung des Rotweins. Die Verwendung von Natriumdisulfit für beide Schritte und damit ein Ersetzen der Ascorbinsäure würde den Analyseprozess erleichtern, insbesondere weil Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure und Natriumdisulfit im Weinbetrieb nicht in Lösung gelagert werden können und jeweils eine andere Methode zur Zugabe gefunden werden muss. Um die Eignung des Natriumdisulfits für die Reduktion von Eisen zu untersuchen, wurden Eisen(III)-Standards nach Zugabe von Ascorbinsäure und nach Zugabe von Natriumdisulfit mit Ferrozin vermessen. Die Reduktion mit Natriumdisulfit führte tendenziell zu einer Verminderung der Absorptionswerte (s. Abbildung C-15 A im Anhang), wobei die Abweichung mit $1,61 \pm 3,99 \%$ für die meisten Standards innerhalb der Standardabweichung lag. Aufgrund des maximal geringen Einflusses des Reduktionsmittels auf die Messung wurde in folgenden Versuchen nur noch Natriumdisulfit verwendet. Die NWG der Eisenmessung nach diesem Protokoll liegt bei $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, die BG bei $0,36 \text{ mg L}^{-1}$. Eine Validierung der Messmethode erfolgte über Referenzmessungen eines Weißweins und drei Rotweinen mittels AAS und optischer Emissionsspektroskopie mit

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die Messwerte der AAS wurden vom Weincampus in Neustadt zur Verfügung gestellt, während die Messungen mittels MS-ICP vom Lehrgebiet für Fluidverfahrenstechnik der RPTU in Kaiserslautern durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III-11 aufgeführt.

Tabelle III-11: Validierung der Ferrozin-Messmethode für Rot- und Weißweine mit Hilfe von Messungen mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die ermittelten Eisenkonzentrationen für einen Weiß- und drei Rotweine nach Vermessung mit den drei Messmethoden sind dargestellt. ¹Die Ergebnisse der ICP-OES wurden vom Lehrgebiet für Fluidverfahrenstechnik der RPTU in Kaiserslautern zur Verfügung gestellt. ²Die Ergebnisse der AAS wurden von der Arbeitsgruppe Lebensmitteltechnologie und Oenologie des Weincampus in Neustadt zur Verfügung gestellt.

Wein	Eisenkonzentration Ferozin-Methode / mg L ⁻¹	Eisenkonzentration ICP-OES ¹ / mg L ⁻¹	Eisenkonzentration AAS ² / mg L ⁻¹
Müller-Thurgau, Deutschland, 2022	0,53 ± 0,02	0,86	0,65 ± 0,002
Cabernet-Sauvignon, Südafrika, 2020	2,05 ± 0,02	2,18	2,41 ± 0,002
Dornfelder- Spätburgunder, Deutschland, 2022	3,18 ± 0,003	3,42	3,38 ± 0,002
Merlot, Italien, 2020	2,04 ± 0,02	2,34	2,46 ± 0,002

Die Bestimmung des Eisengehalts über die Ferrozin-Methode führte im Vergleich zur AAS zu um $0,28 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$ niedrigeren Messwerten, im Vergleich zur ICP-OES lagen sie $0,25 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ niedriger. Auch Nguyen et al. [254] konnte Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Ferrozin-Methode und AAS beobachten, wobei sie im Gegensatz zu den hier gezeigten im Mittel um $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ zu hoch ausfielen. Das wurde auf eine Reaktion mit anderen Metallen in Wein, wie Kupfer, Magnesium und Calcium, zurückgeführt. Braunschweig et al. [262] stellten fest, dass sowohl die Ferrozin-Methode als auch die Messung mit o-Phenanthrolin in biologischen Proben im Vergleich zu den Referenzmessungen systematisch niedrigere Eisenkonzentrationen anzeigen. Die beobachteten Abweichungen lagen dabei zwischen 5 und 16 % und wurden auf die Anwesenheit anderer Komplexbildner zurückgeführt. Auch Kononets et al. [263] berichten von ähnlichen Effekten bei der Vermessung von Wasserproben, wobei die Abweichungen auch in diesem Fall auf andere Komplexbildner zurückgeführt wurden, wie Humin- und Fulvinsäure. Diese kommen zwar in Wein nicht in nennenswerten Konzentrationen vor, es gibt jedoch andere Komplexbildner, die zur Unterschätzung der Eisenkonzentration in Wein führen

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

könnten. Dazu zählen zum Beispiel Zitronensäure, Weinsäure und Polyphenole. Zitronensäure kommt in Wein mit bis zu 300 mg L^{-1} vor [264] und bildet starke Komplexe mit Eisen(III) und Eisen(II) aus, wobei die logarithmische Komplexbildungskonstante bei 12,0 bis 13,7 liegt [265]. Weinsäure bildet ebenfalls Komplexe zu Eisen aus, jedoch wird für diesen Komplex von geringen logarithmischen Komplexbildungskonstanten von 2-3 berichtet [266]. Die logarithmische Komplexbildungskonstante für Ferrozin und Eisen(II) liegt mit ca. 15,70 [256] über denen der anderen genannten Komplexbildner. Zusammen mit dem großen Überschuss an Ferrozin in der Analyselösung ist der Einfluss der Säuren auf die Messung vermutlich klein. Es sollte trotzdem in Zukunft die Auswirkung dieser Komplexbildner auf die Ferrozin-Messung geprüft werden. Neben der Abweichung der Messergebnisse der Ferrozin-Methode zu den Referenzmessungen, wurden auch zwischen diesen Unterschiede beobachtet. Die Ergebnisse der AAS und ICP-OES variieren um $0,15 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ bzw. $11,98 \pm 13,98 \%$. Es sollte in Zukunft geprüft werden, worauf diese Messunsicherheiten bei der Eisenmessung zurückzuführen sind.

Im letzten Schritt zur Vereinfachung des Messablaufs sollte die Zugabe der Chemikalien so gestaltet werden, dass weder Stammlösungen angesetzt, noch mehrfach kleine Volumina dosiert werden müssen. Es gab dazu verschiedene Ansätze:

- 1) Vorlegen der Chemikalien in flüssiger Form in einer Küvette mit Deckel im Kühlschrank und Zugabe des unverdünnten Weins
- 2) Eintrocknen der Chemikalien bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Küvette, Lagerung bei Raumtemperatur und Zugabe des verdünnten Weins

Da eine dauerhafte Lagerung von Reduktionsmitteln aufgrund von Oxidationsprozessen nicht in flüssiger Form erfolgen kann, sollte das Natriumdisulfit in beiden Fällen mit einem Spatel zugegeben werden. Beide Methoden lieferten für eine Lagerdauer von mindestens drei Wochen übereinstimmende Absorptionswerte mit der Messung mit frisch angesetzten Chemikalien (s. Abbildung III-16 A) und erwiesen sich damit als praktikabel. Die Proben wurden ebenfalls im portablen Photometer vermessen, wobei die erhaltenen Messwerte mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,999 korrelierten (s. Abbildung III-16 B).

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

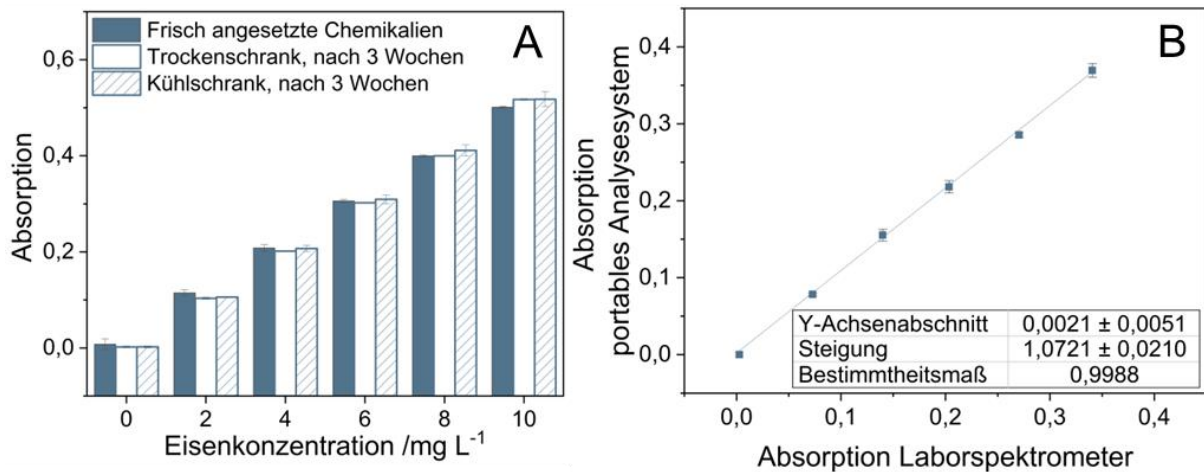


Abbildung III-16: Messung von Eisen in Rotwein nach Vereinfachung der Messmethode mit dem portablen Analysesystem. **A:** Ergebnisse der Ferrozin-Messung von Eisen(III)-Standards nach Vereinfachung durch Eintrocknen der Chemikalien im Trockenschrank und Lagerung der Chemikalien in einer Küvette im Kühlschrank und anschließender Messung über drei Wochen. Natriumdisulfit wurde mit einem Spatel zugegeben. **B:** Übereinstimmung der Ferrozin-Messung von Eisen(III)-Standards, vermessen mit dem portablen Analysesystem im Vergleich zum Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Mittelwert und Standardabweichung für drei Replikate.

Die Kalibriergeraden können in Zukunft in der App integriert werden, wodurch anstelle des Messwerts direkt die resultierende Eisenkonzentration ausgegeben werden kann. Damit wäre es auch möglich, Handlungsempfehlungen für Winzer in der App zu hinterlegen.

3.3 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein

Ausgefallener Weinstein wirkt für viele Konsumenten wie ein Zeichen schlechter Qualität. Deshalb ist es von Bedeutung, dies zu vermeiden. Für die Kristallstabilität von Wein sind sowohl die Calcium- als auch die Kaliumkonzentration von Bedeutung. Im folgenden Kapitel werden deshalb photometrische Methoden zur Ermittlung der Konzentration beider Stoffe in Wein entwickelt und in das portable Photometer integriert.

3.3.1 Ermittlung der Calciumkonzentration von Wein

Nach OIV empfohlene Messmethoden für Calcium [14], wie AAS, Flammenphotometrie und mikrowellen-induzierte Plasma-Atomemissionsspektrometrie kamen aufgrund der benötigten teuren Messgeräte nicht für den Einsatz im Weinbetrieb infrage. Deshalb soll im folgenden Kapitel eine photometrische Messmethode für Calcium in Wein entwickelt werden. Potenziell geeignete kolorimetrische Verfahren basieren auf der Verwendung von *ortho*-Kresolphthalein Komplexon (oKPK), das mit

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Calcium rosafarbene Komplexe ausbildet und Methylthymolblau (MTB), dessen Komplexe mit dem Erdalkalimetall eine blau-grüne Färbung aufweisen. In Wein wird eine Calciumkonzentration von bis zu 150 mg L^{-1} erwartet, wobei sie für die meisten Weine zwischen 50 und 100 mg L^{-1} liegt [196, 197]. Zunächst wurden die genannten Indikatoren auf die Eignung zur Detektion von Calcium in diesem Konzentrationsbereich nach Kapitel B.2.2.1 im Anhang getestet. Der Calcium-Nachweis mit MTB wurde zunächst in reinen Calcium-Standards der Konzentration 0 bis 100 mg L^{-1} durchgeführt (s. Abbildung III-17 A).

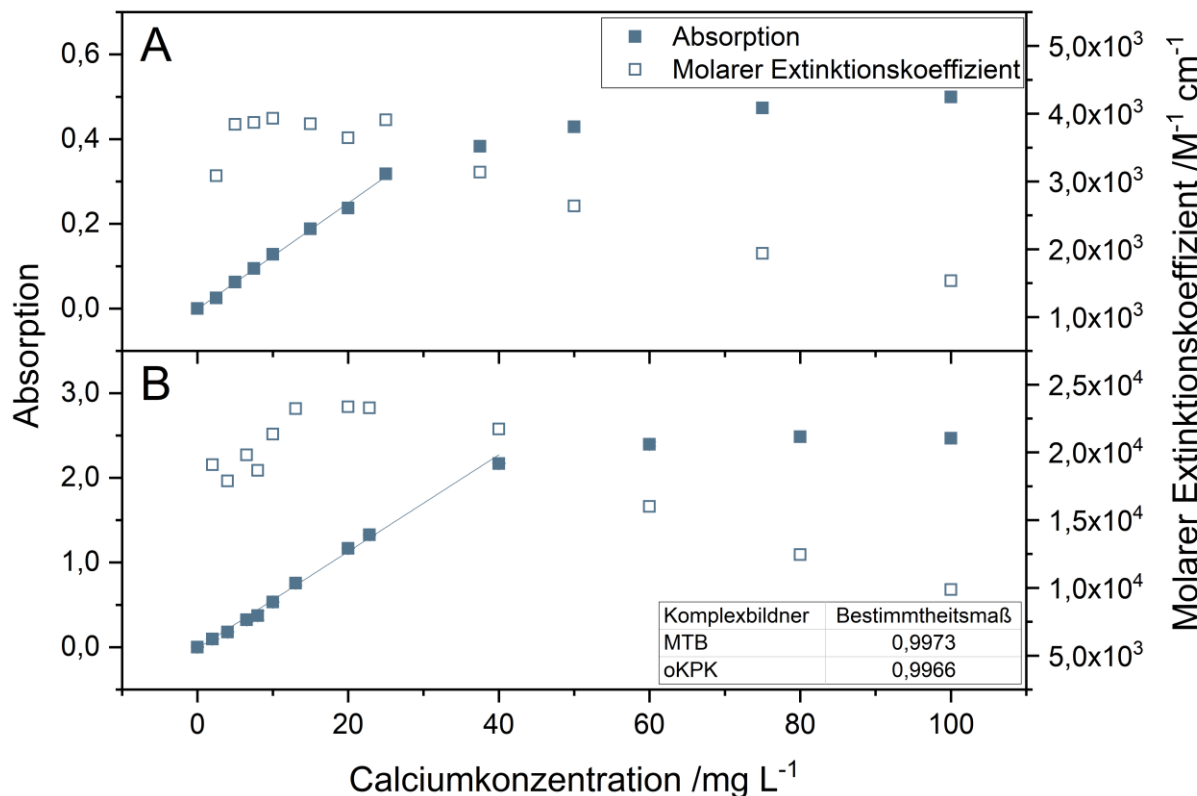


Abbildung III-17: Photometrische Messung von Calcium mit o-Kresolphthalein Komplexon und Methylthymolblau in Calcium-Standards. **A:** Ergebnisse der photometrischen Messung von Calcium der Konzentration 0 bis 200 mg L^{-1} in wässriger Lösung mit Methylthymolblau bei pH 12. Gezeigt sind Absorption und molare Extinktionskoeffizienten über die Calciumkonzentration. **B:** Ergebnisse der photometrischen Messung von Calcium der Konzentration 0 bis 100 mg L^{-1} in wässriger Lösung mit o-Kresolphthalein Komplexon bei pH 11. Gezeigt sind Absorption und molare Extinktionskoeffizienten über die Calciumkonzentration.

In diesem Bereich konnte eine Zunahme der Absorption um $0,5$ beobachtet werden. Bis zu einer Konzentration von 25 mg L^{-1} konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption und der Calciumkonzentration beobachtet werden. Bei mehr als 25 mg L^{-1} nahm die Absorption nur noch in geringerem Maße zu, was vermutlich auf eine Limitierung des Farbstoffs zurückzuführen ist. Eine höhere Farbstoffkonzentration konnte nicht eingesetzt werden, da bei der aktuellen Durchführung für 0 mg L^{-1} bereits

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

eine Absorption von 1,3 vorlag. Damit würde eine weitere Erhöhung der Farbstoffkonzentration vermutlich aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu einer Verschlechterung der Linearität und einer schlechteren Auflösung der Messung führen. Die Problematik der hohen Grundabsorption des MTB unter Abwesenheit von Calcium wurde bereits von Gindler und King beschrieben [208]. Es wurde betont, dass ein Spektrometer mit heller Lichtquelle eine Voraussetzung für eine gute Auflösung des Nachweises sei. Der molare Extinktionskoeffizient im linearen Bereich betrug $4.410 \pm 131 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Calcium-Nachweis mit oKPK führte für Calcium-Standards einer Konzentration bis 100 mg L^{-1} zu einer Absorptionszunahme um 2,48 (s. Abbildung III-17 B). Bis zu einer Konzentration von ca. 40 mg L^{-1} konnte bis auf kleine Abweichungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Calciumkonzentration und der Absorption beobachtet werden. Im Bereich kleiner und großer Konzentrationen fallen Abweichungen in den molaren Extinktionskoeffizienten auf. Zwischen 10 mg L^{-1} und 40 mg L^{-1} Calcium liegt dieser Kennwert bei $22.583 \pm 1.129 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, während er unterhalb dieser Konzentration $18.860 \pm 802 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und oberhalb $12.774 \pm 3.073 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Untersuchungen von Corns und Ludman [267]. Demnach ist ein linearer Zusammenhang zwischen Calciumkonzentration und Absorption bei einem molaren Calcium:oKPK-Verhältnis von 0,32 bis 1,06 zu beobachten, was in dem hier durchgeführten Versuch einer Calciumkonzentration von 6,21 bis $20,58 \text{ mg L}^{-1}$ entspricht. Dieses Phänomen ist laut Corns und Ludman auf strukturelle Änderungen des Ca-oKPK-Komplexes zurückzuführen. Im Bereich geringer Calciumkonzentrationen liegen die Ca^{2+} -oKPK-Komplexe hauptsächlich im Verhältnis 1:1 vor, wobei höhere Calciumkonzentrationen die Ausbildung von Komplexen im Verhältnis 2:1 zur Folge haben [267]. Entscheidend für die Absorption von Phtaleinen ist deren Ionisationsstufe. Während sie im sauren Milieu keine Absorption aufweisen, kann im neutralen bis leicht basischen Milieu aufgrund der Abgabe von Protonen des Phenolatsauerstoffs, der Öffnung des Lactonrings und der damit verbundenen Delokalisierung der π -Elektronen eine rosa Färbung beobachtet werden. Eine weitere Abgabe der beiden Protonen am Stickstoff der Iminodiacetat-Gruppe führt zu einer Intensivierung der Färbung. Während des letzten Ionisierungsschritt, also bei der Abgabe des letzten Protons, konnte die größte Absorptionszunahme beobachtet werden [268]. Damit besitzen die 2:1-Komplexe für die Absorptionsänderung während

der Calcium-Detektion mit oKPK eine entscheidende Rolle, was zu einem erhöhten Extinktionskoeffizienten bei deren Ausbildung führt. Es wurde weiterhin gezeigt, dass nicht jede Koordination von Calcium an oKPK mit einer Farbänderung einhergeht. Bei dem gewählten basischen pH-Wert liegt bereits ca. 30 % des oKPK bis auf ein Proton deprotoniert vor und weist damit auch ohne Calcium bereits eine Färbung auf [267]. Eine Limitierung des verfügbaren Farbstoffs wird für ein molares Ca-oKPK-Verhältnis von 1,06 beschrieben, was einer Konzentration von $20,58 \text{ mg L}^{-1}$ entspricht [267]. Damit sinkt der molare Extinktionskoeffizient mit steigender Calciumkonzentration langsam. Da die Abweichungen vom linearen Verlauf bei einer Calciumkonzentration von 0 bis 40 mg L^{-1} mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9956 nur gering waren, wird dieser Bereich als Arbeitsbereich für die Messmethode angenommen. oKPK weist damit im Vergleich zu MTB einen größeren linearen Bereich auf. Es lassen sich außerdem deutlich höhere molare Extinktionskoeffizienten und damit eine bessere Auflösung erreichen. Trotzdem sollen beide Messmethoden für den Einsatz in Wein getestet werden. Da Rotwein eine hohe Eigenabsorption im relevanten Wellenlängenbereich besitzt und die Calciumkonzentration in Wein außerhalb des linearen Bereichs der Messmethode liegt, wurde der Wein um den Faktor 10 verdünnt und mit Calcium so aufdotiert, dass der gesamte lineare Bereich beider Messmethoden bis 25 mg L^{-1} abgedeckt wird (s. Abbildung III-18). Die Konzentration des nicht aufdotierten Weins wurde mittels Ionenchromatografie (s. Kapitel B.2.2.3 im Anhang) gemessen und lag bei $80,8 \text{ mg L}^{-1}$, sodass die Calciumkonzentration des für den Nachweis verdünnten Weins bei $8,08 \text{ mg L}^{-1}$ lag (s. Tabelle C-12 im Anhang). Die restlichen Konzentrationen wurden anhand des zugegebenen Calciums berechnet. Es konnte für beide Messmethoden ein linearer Zusammenhang zwischen der Calciumkonzentration im Rotwein und der Absorption beobachtet werden. Die berechneten Calciumkonzentrationen stimmte für die MTB-Messung zu $100,37 \pm 7,41 \%$, für die oKPK-Messung zu $99,28 \pm 3,58 \%$ (s. Tabelle C-13 im Anhang) mit denen überein, die mittels Ionenchromatografie ermittelt wurden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden für die Rotweinproben lag für MTB niedriger, als für die Standards, während sie für oKPK nahezu identisch waren. Die Abweichungen sind jedoch so gering, dass sich scheinbar beide Messmethoden prinzipiell für den Einsatz im Wein zu eignen scheinen.

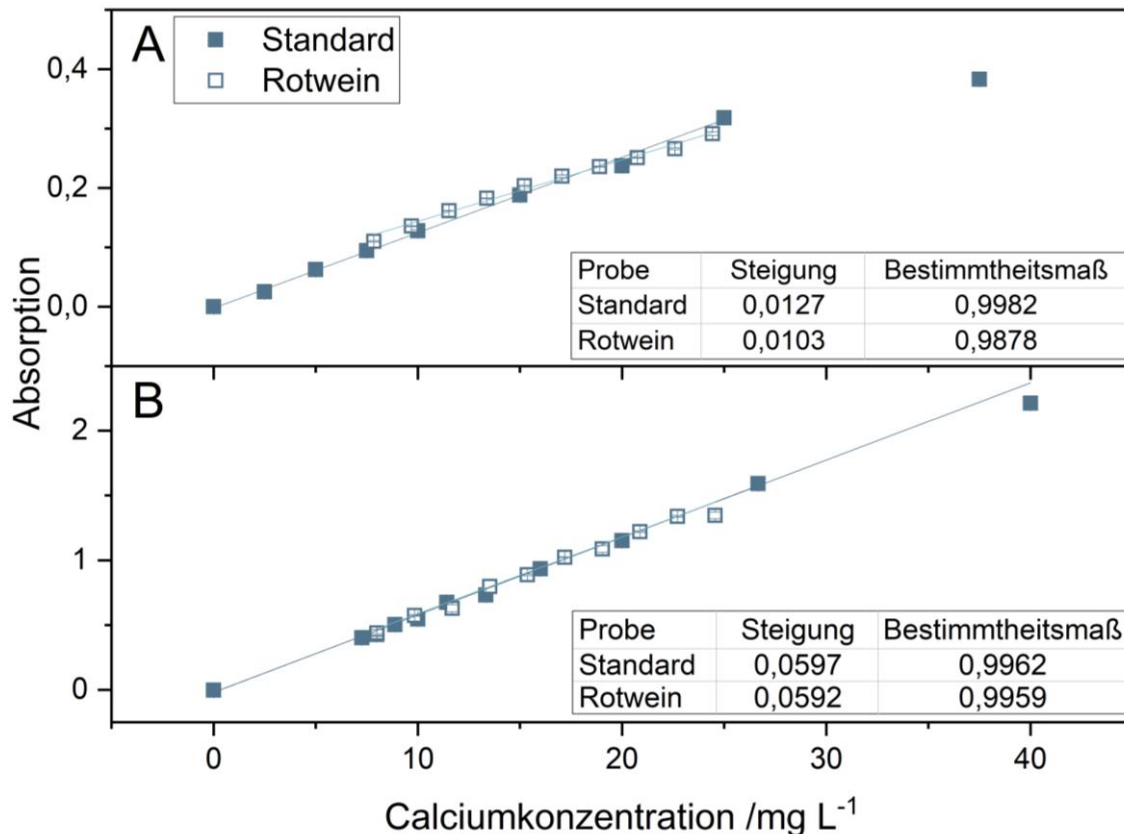


Abbildung III-18: Photometrische Messung von Calcium in mit Calcium aufdotiertem Rotwein. **A:** Ergebnisse der photometrischen Messung von mit Calcium aufdotiertem Rotwein mit Methylthymolblau bei pH 12. Die Absorption wurde bei 605 nm vermessen. **B:** Ergebnisse der photometrischen Messung von mit Calcium aufdotiertem Rotwein mit o-Kresolphthalein Komplexon bei pH 11. Die Absorption wurde bei 575 nm vermessen.

In einem letzten Schritt sollten deshalb die Calcium-Konzentrationen verschiedener Weinproben gemessen werden. Es wurden je drei Rot- und Weißweine nach einer Verdünnung um den Faktor 10 vermessen. Dabei führte die MTB-Messung zu einer Calcium-Wiederfindungsrate von $100,28 \pm 20,41 \%$ (s. Tabelle C-15 im Anhang). Damit liegt der Mittelwert zwar bei fast 100 %, jedoch schwanken die Werte stark. Das liegt vor Allem daran, dass die untersuchten Weine Calciumkonzentrationen zwischen $57,62$ und $92,15 \text{ mg L}^{-1}$ (s. Tabelle C-12 im Anhang) aufwiesen. Damit würde die Absorptionsänderung zwischen dem Wein mit der geringsten und der höchsten Calciumkonzentration $0,05$ betragen. Damit ist die Auflösung des Nachweises sehr gering und kleinste Fehler während der Analyse wirken sich stark auf die ermittelte Calciumkonzentration aus. Einflussfaktoren, die hier eine Rolle spielen sind unter Anderem die pH-Wert-Änderung von dem sauren pH-Wert des Weins hin zu pH 12, die bei jedem Wein eine spezifische Absorptionsänderung hervorruft und gemessen werden muss, oder kleinste Änderungen der Farbstoff- oder Weinkonzentration. Auch

eine geringere Verdünnung des Weins würde nicht zu einer ausreichend besseren Auflösung führen und wäre begrenzt durch die hohe Eigenabsorption von Rotwein. Damit eignet sich die Messmethode nicht, um Weine im Weinkeller ohne Laborausstattung, die für eine ausreichend hohe Präzision bei der Verwendung eines solchen Nachweises unerlässlich ist, zu untersuchen. Deshalb wird der MTB-Nachweis im Folgenden nicht weiter untersucht. Für oKPK führte eine Untersuchung der sechs Weine zu einer Wiederfindungsrate von $102,96 \pm 2,93 \%$ (s. Tabelle C-15 im Anhang). Damit betrug die Abweichung zu der mit Hilfe der Ionenchromatografie gemessenen Calciumkonzentration $2,27 \pm 1,56 \text{ mg L}^{-1}$, wobei sie mit $3,46 \pm 1,12 \text{ mg L}^{-1}$ für Rotwein um das mehr als dreifache höher lag als für Weißwein, bei dem sie im Mittel $1,10 \pm 0,76 \text{ mg L}^{-1}$ betrug. Die NWG des Nachweises wurde ermittelt und betrug für die Anwendung im aufdotierten Rotwein $1,32 \text{ mg L}^{-1}$, die BG $3,33 \text{ mg L}^{-1}$. Das entspricht unter Einberechnung der Verdünnungsfaktoren des Weins einer NWG in von $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ und einer BG von $33,3 \text{ mg L}^{-1}$, was unterhalb den zu erwartenden Konzentrationen liegt.

Für die oKPK-Messung wird von Interferenzen mit Magnesium berichtet [200, 203], welches in Wein in einer mit Calcium vergleichbaren Konzentration vorliegt [196, 198]. Um Interferenzen mit dem Nachweis zu verhindern, wird während der Messung das Maskierungsmittel 8-Hydroxychinolin zugegeben. Um zu untersuchen, ob für die Anwendung in Wein genügend Maskierungsmittel zugesetzt wurde, wurde die Magnesiumkonzentration eines $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ -Calciumstandards im Bereich von 0 bis 15 mg L^{-1} variiert und die Absorption der Lösung mit oKPK gemessen (s. Abbildung III-19). Zum Vergleich wurde der Standard ohne die Zugabe des Maskierungsmittels vermessen. Wird dem Calcium-Magnesium-Standard kein Maskierungsmittel zugegeben, kann eine steigende Absorption mit steigender Magnesiumkonzentration beobachtet werden, wobei sie zwischen 0 und 15 mg L^{-1} um 0,43 ansteigt (s. Abbildung III-19). Daraus resultiert ein molarer Extinktionskoeffizient von $5.552 \pm 1.349 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (s. Tabelle C-13 im Anhang). Das ist geringer als der Extinktionskoeffizient für Calcium, bei dem er bei $26.089 \pm 1.115 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt, jedoch würde die Messung damit durch den hohen Magnesiumgehalt von Wein trotzdem in hohem Maße gestört werden. Auch Anderegg et al. [268] zeigten in reiner Lösung bei pH 11 einen um das ca. dreifache geringeren molaren Extinktionskoeffizienten des Magnesium-oKPK-Komplexes im Vergleich zu dem Calcium-oKPK-Komplex. Der

geringere Extinktionskoeffizient kann vermutlich damit erklärt werden, dass die Ladungsdichte von Magnesium größer ist als die von Calcium, wodurch die Elektronendichte im π -Elektronensystem durch dieses Ion stärker verringert wird. Die Zugabe von 8-Hydroxychinolin führt über alle Magnesiumkonzentrationen zu einer annähernd konstanten Absorption von $0,63 \pm 0,017$ (s. Abbildung III-19). Der molare Extinktionskoeffizient für Magnesium konnte damit um den Faktor 6,3 auf 887 ± 477 verringert werden. Damit ist die Konzentration an Maskierungsmittel für den Anwendungsfall ausreichend.

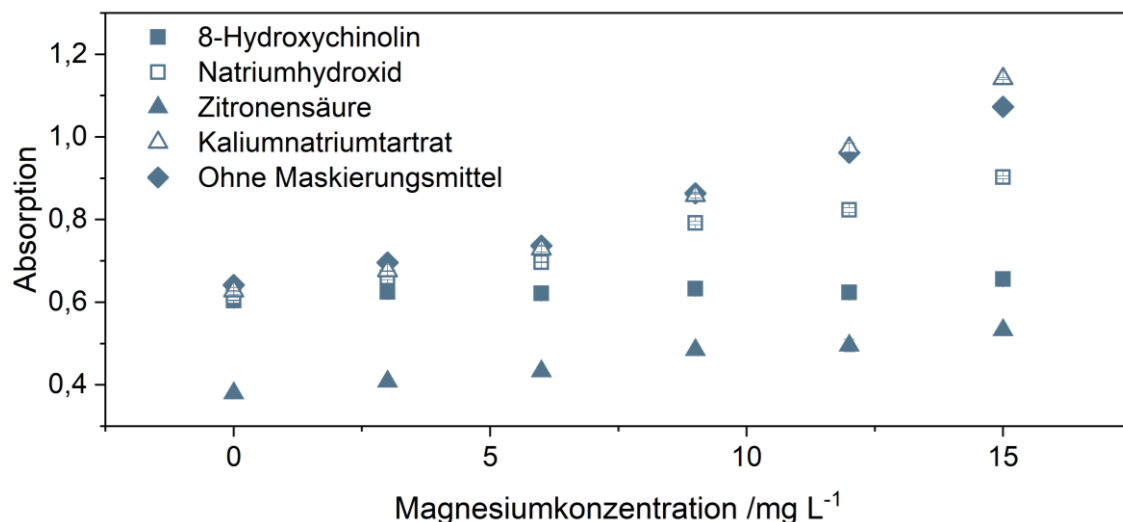


Abbildung III-19: Photometrische Messung von Calcium in Calcium-Standards der Konzentration $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ mit 0 bis 15 mg L^{-1} Magnesium mit *o*-Kresolphthalein Komplexon unter der Zugabe verschiedener Maskierungsmittel. Die Messung erfolgte ohne Maskierungsmittel und unter Zugabe von 8-Hydroxychinolin, Natriumhydroxyd, Zitronensäure oder Kaliumnatriumtartrat mit *o*-Kresolphthalein Komplexon. Die Absorption wurde bei 575 nm vermessen. Mittelwert und Standardabweichung für je drei Replikate.

8-Hydroxychinolin ist unter anderem giftig und karzinogen, weshalb untersucht wurde, ob es substituiert werden kann. Dazu wurde die Maskierung mit Zitronensäure und Kaliumnatriumtartrat [199] und das Ausfällen von Magnesiumhydroxid unter Zugabe von Natronlauge [206] getestet (s. Abbildung III-19 und Tabelle C-13 im Anhang). Ohne 8-Hydroxychinolin kam es jedoch für jeden Fall zu erhöhten molaren Extinktionskoeffizienten für Magnesium, weshalb für diese Anwendung lediglich die Verwendung von 8-Hydroxychinolin zielführend ist.

Die Ergebnisse von portablen Photometer und Laborspektrometer korrelierten zu $99,52 \%$ (s. Tabelle C-15 im Anhang). Aufgrund der Verfügbarkeit an LEDs wurde die Messung bei 590 nm durchgeführt, was zu Wiederfindungsraten von $103,62 \pm 6,64 \%$ für das portable Photometer und $102,61 \pm 6,55$ für das Laborspektrometer führte (s. Tabelle C-15 im Anhang). In Zukunft sollte zur Optimierung der Messung eine 575 nm

LED in das portable Photometer integriert und verwendet werden. In Zukunft könnte die Messmethode durch die Verwendung von Tropfflaschen oder die Zugabe der Chemikalien in fester Form mittels Spatel weiter vereinfacht werden.

3.3.2 Ermittlung der Kaliumkonzentration von Wein

Nach OIV empfohlene Messmethoden für Kalium [14], wie AAS oder Flammenphotometrie, kommen analog zu Calcium aufgrund der benötigten teuren Messgeräte nicht für den Einsatz im Weinbetrieb infrage. Deshalb sollte eine Methode entwickelt werden, die die Kalium Messung mit Hilfe des portablen Photometers ermöglicht. Eine gängige Methode zur Bestimmung von Kalium stellt die Fällung als schwer lösliches Kaliumtetrphenylborat und die anschließende Trübungsmessung dar [218, 219]. Bei der Zugabe von Natriumtetrphenylborat in eine Lösung, die Kalium enthält, bildet sich das schwer lösliche Kaliumtetrphenylborat, das als weißer Niederschlag ausfällt und mittels spektroskopischer Methoden gemessen werden kann. Da das Tetrphenylborat in saurer Lösung instabil ist [219, 269, 270], wird zum Einstellen des pH-Werts NaOH zugegeben. Zunächst wurde der Einfluss des pH-Werts auf die Messung untersucht, indem ein pH-Wert von 12,4 bzw. 13 eingestellt wurde (s. Kapitel B.2.2.2 im Anhang). Beide Versuche wurden außerdem mit und ohne Zugabe von Natriumcarbonat durchgeführt, das dem Versuch häufig zur Verminderung von Interferenzen mit Erdalkali- oder Schwermetallionen zugesetzt wird [271] (s. Abbildung III-20).

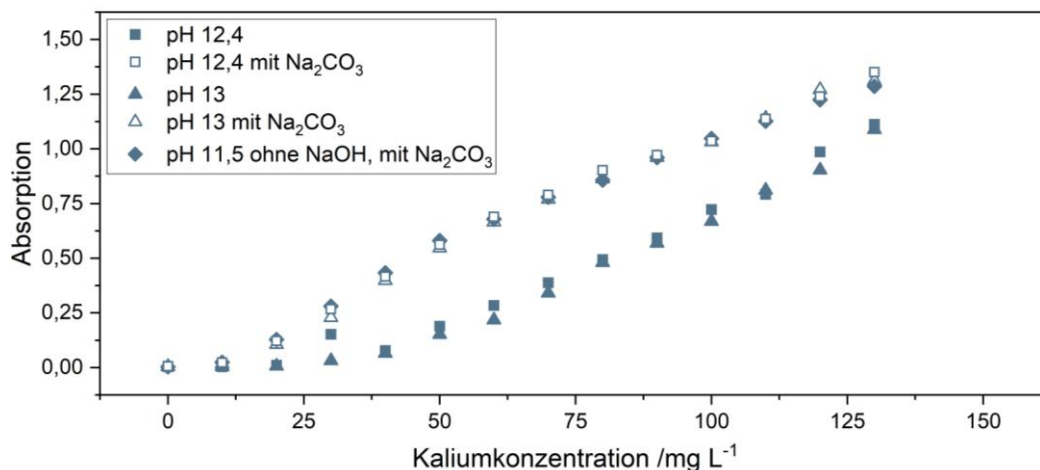


Abbildung III-20: Photometrische Messung von Kalium in Kalium-Standards der Konzentration 0-130 mg L⁻¹ mit Tetraphenylborat bei unterschiedlichen pH-Werten und unter Zugabe von Natriumcarbonat. Die Messung erfolgte bei 780 nm.

Ohne Zugabe des Carbonats konnte sowohl für pH 12,4 als auch für pH 13 eine Zunahme der Absorption bei 780 nm von 0 auf ca. 1,1 beobachtet werden. Der pH-

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Wert hatte keinen merklichen Einfluss auf den Verlauf der Absorption über die Konzentration. Unterhalb von 40-50 mg L⁻¹ entstand bei beiden pH-Werten nahezu keine messbare Trübung. Auch bei Zugabe von Natriumcarbonat konnte kein Effekt des pH-Werts auf die Messwerte beobachtet werden. Die Zugabe bewirkte jedoch eine Steigerung der maximalen gemessenen Absorption bei 130 mg L⁻¹ von vorher 1,1 auf ca. 1,3-1,4. Außerdem konnte bereits ab einer Kaliumkonzentration von 10 mg L⁻¹ ein Anstieg der Trübung beobachtet werden, was zu einer Vergrößerung des linearen Bereichs von vorher 40-130 mg L⁻¹ zu 10-130 mg L⁻¹ (s. Tabelle III-12). Das kann verschiedene Gründe haben. Zum Einen bewirkt eine höhere Ionenstärke eine schlechtere Löslichkeit des Tetraphenylborats [214, 215, 219, 272], sodass dieses bereits bei geringeren Konzentrationen in einem als Trübung detektierbarem Niederschlag ausfällt. Diese Erklärung würde die Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Zugabe des Natriumcarbonats erklären, nicht aber die Tatsache, dass der Versuch bei pH 13 die gleiche Absorption zeigte wie der Versuch bei pH 12,4, da die Gesamt-Ionenkonzentration aufgrund der NaOH-Zugabe höher ist. Auf der anderen Seite besitzt Carbonat eine Pufferwirkung, die zur Stabilisierung des pH-Werts während der Messung führen könnte. Da die pH-Werte zum Ende der Messung jedoch zwischen den Versuchen gleich waren, wird diese Begründung ausgeschlossen. Zusätzlich dazu bilden Schwermetalle und Erdalkalimetalle, die die Messung mit Tetraphenylborat stören könnten, Carbonat-Salze aus, sodass Interferenzen dieser Ionen durch die Zugabe des Na₂CO₃ vermindert werden könnten. Die Versuche wurden in diesem Fall jedoch in Reinstwasser durchgeführt, sodass der Einfluss von Störionen auf die in Reinstwasser vorhandenen Restionen reduziert und damit minimal sein sollte. Eine weitere Vermutung könnte sein, dass zusätzliches Natrium durch das Natriumcarbonat eine Ausfällung des Natriumtetraphenylborats zusätzlich zu dem Kaliumtetraphenylborats bewirkt, jedoch ist die Natriumkonzentration im Versuch ohne NaOH-Zugabe geringer als in allen anderen Versuchen, trotzdem kann eine frühe Ausbildung der Trübung beobachtet werden. Dementsprechend müssen die Carbonat-Ionen ausschlaggebend für diese Beobachtung sein. Xiao et al. [213] zeigten ebenfalls eine erhöhte Streuung während der Detektion von Kalium mit Tetraphenylborat unter Anwesenheit von Carbonat- und Phosphat-Ionen, jedoch wurde dieser Effekt bei einer 1000-fach höheren Konzentration im Vergleich zu der Kaliumkonzentration beobachtet. Begründet wurde

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

die erhöhte Lichtstreuung mit der Ausbildung von erweiterten Aggregaten durch Carbonat- oder Phosphat-Ionen um die Kaliumtetraphenylborat Partikel. Die Auswirkungen einer geringeren Konzentration dieser Ionen wurde in den Untersuchungen nicht gezeigt. In anderen Untersuchungen wurde gezeigt, dass Carbonat- und Sulfat-Ionen nicht mit dem Tetraphenylborat-Nachweis interferieren [217, 269, 273]. Deshalb sollte in zukünftigen Untersuchungen die Auswirkung der Carbonat-Ionen auf die Tetraphenylborat-Messung untersucht werden.

Die Tetraphenylborat-Nachweise bei verschiedenen pH-Werten und mit und ohne Zugabe des Natriumcarbonats wurden anschließend in jeweils drei Rot- und Weißweinen getestet. Der Wein wurde vor der Vermessung um den Faktor 10 verdünnt (s. Tabelle III-12). Außerdem wurde der Kaliumgehalt der Weine mittels Ionenchromatografie (s. Kapitel B.2.2.3 im Anhang) vermessen (s. Tabelle C-16 im Anhang). Für den Nachweis wurden Wiederfindungsraten im Wein zwischen 96 und 106 % ermittelt (s. Tabelle III-12).

Tabelle III-12: Auswirkungen des pH-Werts und der Zugabe von Carbonat-Ionen auf die Kalium-Messung mit Hilfe von Tetraphenylborat. Die Auswirkungen sind anhand des Bestimmtheitsmaßes der Kalibrierkurve in Kaliumstandards der Konzentration 0-130 mg L⁻¹ und anhand der Wiederfindungsraten bei der Vermessung von jeweils drei Rot- und Weißweinen gezeigt. Die Absorption wurde bei 780 nm vermessen.

Versuchsreihe	Bestimmtheitsmaß		Wiederfindungsrate in Wein/ %
	Auswertung ab 10 mg L ⁻¹	Auswertung ab 50 mg L ⁻¹	
pH 12,4	0,9620	0,9914	99,90 ± 4,22 %
pH 12,4 mit Na₂CO₃	0,9880	0,9945	101,34 ± 0,84 %
pH 13	0,9585	0,9935	103,31 ± 1,45 %
pH 13 mit Na₂CO₃	0,9897	0,9954	100,34 ± 1,34 %
pH 11,5 ohne NaOH mit Na₂CO₃	0,9859	0,9981	101,34 ± 2,36 %

Im Schnitt lagen sie für alle Versuchsreihen um die 100 %. Lediglich der Versuch bei pH 13 ohne Carbonat-Zugabe wies eine erhöhte Wiederfindungsrate auf. Das kann daran liegen, dass bei pH 13 schwer lösliche Hydroxide der Erdalkalimetalle ausgebildet werden [206], die bei einem Ausfällen die Streuung der Probe erhöhen. Dabei spielt insbesondere Magnesium eine Rolle, da es im Vergleich zu Calcium bereits bei geringeren pH-Werten ab pH 10-12 beginnt, auszufallen [274]. Diese

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Vermutung kann durch die Tatsache bestätigt werden, dass die beiden Weine mit den höchsten Wiederfindungsraten von 103 bzw. 106 % die höchsten Magnesium-Gehalte von 101 bzw. 128 mg L⁻¹ (s. Tabelle C-16 im Anhang) aufweisen, während die anderen getesteten Weine im Mittel 74,47 mg L⁻¹ ± 5,04 mg L⁻¹ Magnesium enthalten. Diese Abweichungen treten bei Verwendung des Natriumcarbonats nicht auf. Das hat vermutlich den Hintergrund, dass die Löslichkeit der Magnesium- und Calciumcarbonate besser ist, als die der Hydroxide [275]. Damit verbleibt eine größere Menge in Lösung, wodurch Interferenzen durch das Ausfallen vermindert werden. In der Literatur wird die Interferenz von Ammonium-Ionen mit dem Kaliumnachweis mittels Tetraphenylborat beschrieben [273]. Da Kalium in Wein in einer etwa zehnfach höheren Konzentration vorliegt (s. Tabelle C-16 im Anhang), wird nicht mit Abweichungen gerechnet. Für den Einsatz im Weinkeller eignet sich der Tetraphenylborat-Nachweis unter Zugabe von Natriumcarbonat bei allen getesteten pH-Werten. Da die Zugabe des Reagenzes mit Natriumcarbonat und die Zugabe von NaOH jeweils ein Analyseschritt sind, sollte auf die Zugabe der Base verzichtet werden. Die Wiederfindungsrate war bei diesem Versuch zwar leicht schlechter, die Analysemethode würde damit aber auf das Zutropfen eines Reagenzes reduziert werden. Die NWG für diesen Nachweis liegt bei 6,43 mg L⁻¹, die BG bei 17,70 mg L⁻¹. Unter Einberechnung der Verdünnungsfaktoren entspricht das in Wein für die NWG einer Konzentration von 64,3 mg L⁻¹ und für die BG einer Konzentration von 177,0 mg L⁻¹. Damit liegt sie unterhalb der zu erwartenden Kaliumkonzentration in Wein. Es sollten jedoch in Zukunft weitere Weine mit Hilfe der Methode untersucht werden, um die Eignung der einfachen Messmethode zu validieren. Außerdem sollte eine Vereinfachung der Analyseschritte implementiert werden, beispielsweise durch die Zugabe der Chemikalien mit Hilfe einer Tropfflasche oder in fester Form mit Hilfe eines Spatels.

4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Messmethoden entwickelt, die Winzern die einfache Analyse der Weinfarbe und des Eisen-, Calcium- und Kaliumgehalts in Wein mit dem portablen Photometer ermöglichen.

Die Weinfarbe im CIE L*a*b*-Farbraum kann mit dem portablen Photometer nicht direkt nach OIV berechnet werden, weil dafür ein Transmissionsspektrum im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich benötigt wird. Deshalb wurde die Berechnung durch zwei Ansätze durchgeführt und die Ergebnisse verglichen: die Interpolation der Spektren, wobei acht Messpunkte als Stützpunkte dienten und die Nutzung empirischer Rechenmethoden.

Die Transmissionsspektren von Rot- und Weißweinen konnte erfolgreich auf Basis von drei Interpolationsmethoden durchgeführt werden. Für Rotwein lieferte die Interpolation mittels kubischer Splines die besten Transmissionsspektren, für Weißwein die Interpolation nach Sprague. Dabei konnten für Rotwein Korrelationen zwischen der Genauigkeit der Interpolation und dem Anthocyangehalt, mit bis zu 91 % insbesondere dem Gehalt an Peo3G und C3G beobachtet werden. Auch die Lage und Ausprägung der Extrempunkte im Spektrum waren mit einer Korrelation bis zu 98 % ausschlaggebend. Für Weißwein wurden solche Korrelationen mit bis zu 80 % zu dem Flavonolgehalt bzw. mit bis zu 97 % mit der Steigung der Spektren bei 380 nm beobachtet. Die Interpolationsmethoden ermöglichten eine genaue Ermittlung der Weinfarbe, wobei die Unterschiede zwischen der ermittelten Farbe nach OIV zu derer basierend auf der Interpolation für die meisten Weine so gering waren, dass sie vermutlich vom menschlichen Auge nicht erfasst werden können. Die höchste Genauigkeit wurde für Weißweine und helle Rotweine beobachtet, während die Farbe dunkler Rotweine die höchsten Abweichungen aufzeigte. Die Berechnung der Weinfarbe wurde abschließend in die Photometer-App integriert. In Zukunft könnte die verwendete Küvetten-Schichtdicke für eine genauere Messung roter Weine verringert oder ein Verdünnungsschritt implementiert werden. Auch der Einfluss der Anthocyan- und Flavonol-Konzentration auf die Genauigkeit der Farbbestimmung könnte Bestandteil weiterer Untersuchungen werden. Da bisher nur wenige Studien dazu existieren, sollte außerdem anhand eines größeren Panels untersucht werden, welcher Farbabstand durch das menschliche Auge erfassbar ist. Die Farbberechnung könnte außerdem durch Eingabe verschiedener Metadaten, wie des Alters oder der

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Rebsorte und durch den Einsatz künstlicher Intelligenz verbessert werden. Es könnte weiterhin untersucht werden, ob auf Basis der Weinfarbe weitere Eigenschaften der Weine ermittelt werden können.

Es wurde eine Analysemethode für den Eisengehalt in Wein basierend auf der Ausbildung eines farbigen Komplexes mit Ferrozin entwickelt. Dabei wurde die Ferrozinkonzentration für eine maximale Sensitivität angepasst. Außerdem konnte auf das Kupfer-Maskierungsmittel Neocuproin verzichtet werden, da dieses Schwermetall in den zu erwartenden Konzentrationen keine Interferenzen mit der Messmethode aufwies. Das für die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) verwendete Reduktionsmittel Ascorbinsäure wurde durch Natriumdisulfit substituiert, das zusätzlich der Entfärbung von Rotwein und damit der Verminderung von Interferenzen mit der photometrischen Messung dient. Die Messmethode wurde weiterhin durch Nutzung von mit Ferrozin beschichteten Küvetten oder Zugabe einer gebrauchsfertigen Ferrozin-Lösung und Zugabe von Natriumdisulfit mit Hilfe eines Spatels vereinfacht. Die so entwickelte Analysemethode wies eine NWG von $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, eine BG von $0,36 \text{ mg L}^{-1}$ und eine gute Übereinstimmung mit der AAS und ICP-OES auf, wobei maximale Abweichungen von $0,28 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$ beobachtet wurden. Außerdem konnte eine Übereinstimmung von 99,9 % zwischen Laborspektrometer und portablem Photometer beobachtet werden. Damit konnte die Messmethode erfolgreich in das portable Photometer integriert werden. In Zukunft könnte geprüft werden, wie lange die verwendeten Chemikalien maximal gelagert werden können. Außerdem sollten insbesondere stark gealterte Weine mit hohem Anteil an polymerisierten Anthocyanen vermessen werden, um zu testen, ob auch die Grundabsorption dieser Weine gut mittels Natriumdisulfit reduziert werden kann.

Der Calciumgehalt in Wein konnte erfolgreich auf Basis der Bildung eines farbigen Komplexes mit oKPK ermittelt werden. Der Nachweis wies eine NWG von $1,32 \text{ mg L}^{-1}$ und eine BG von $3,33 \text{ mg L}^{-1}$ auf, wobei der Wein mit einem Faktor von 10 verdünnt wurde. Die Wiederfindungsrate in Wein betrug $102,96 \pm 2,93 \%$. Damit kann die Analyse in Wein durchgeführt werden. In Zukunft könnte untersucht werden, ob 8-Hydroxychinolin, das zur Maskierung von Magnesium eingesetzt wird, ersetzt werden kann. Auch könnte die Messmethode durch den Einsatz von Tropfflaschen oder die Zugabe der Chemikalien in fester Form mittels Spatel vereinfacht werden.

Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

Die Messung des Kaliumgehalts in Wein erfolgte über die Fällung als Kaliumtetraphenylborat. Dabei wurde der Einfluss von Natriumcarbonat und des pH-Werts auf die Genauigkeit der Messung untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei einem pH-Wert von 13 und unter Zugabe von Natriumcarbonat erzielt, wobei eine Wiederfindungsrate von $100,34 \pm 1,34 \%$ erreicht wurde. Trotzdem könnte die Messung in Weinbetrieben bei pH 11,5 durchgeführt werden, was zwar in einer leicht schlechteren Wiederfindungsrate von $101,34 \pm 2,36 \%$ resultiert, die Analyseschritte jedoch von zwei auf einen reduziert. Die NWG dieser Messmethode betrug $6,43 \text{ mg L}^{-1}$, die BG $17,70 \text{ mg L}^{-1}$, wobei um den Faktor 10 verdünnter Wein eingesetzt wurde. Damit kann die Messmethode für Wein eingesetzt werden. In Zukunft könnte die Analyseverfahren durch die Verwendung von Tropfflaschen oder die Zugabe der Chemikalien in fester Form mittels Spatel vereinfacht werden.

IV Gesamtzusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines kostengünstigen photometrischen Analysesystems, das sich für die Durchführung von Absorptions-, Fluoreszenz- und Streulichtmessungen eignet. In einem zweiten Schritt sollte die Einsatzfähigkeit des Geräts am Beispiel der Weinanalyse demonstriert und einfach durchzuführende Messprotokolle zum Einsatz im Weinkeller entwickelt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein portables Mikrocontroller-basiertes Photometer entwickelt, das auf der Kombination aus LED als Lichtquelle und Phototransistor als Lichtsensor basiert. Der flexible Einsatz für viele Anwendungsfälle wurde durch die Implementierung von tauschbaren LED- und Sensorplatinen gewährleistet. Es wurde außerdem eine sensitive Messschaltung entwickelt, die auf der Entladung eines Kondensators mit Hilfe des Photostroms des Sensors basiert. Diese Schaltung wurde im Laufe der Arbeit optimiert und mathematisch und simulativ beschrieben, wobei die Messwerte mit bis zu 99,99 % mit denen eines Laborspektrometers korrelierten. Für eine intuitive Bedienung und die Verbesserung der Nutzerfreundlichkeit wurde eine Smartphone-App programmiert, die die Steuerung des Geräts und das Auslesen von Daten über BLE ermöglicht. Neben der Anzeige von Messergebnissen können so auch Fehlermeldungen und Hinweise zur korrekten Bedienung angezeigt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Messprotokolle für die Weinfarbe im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum und den Eisen-, Calcium- und Kaliumgehalt in Wein entwickelt.

Die Bestimmung der Weinfarbe basierte auf der Interpolation von Transmissionsspektren. Die Farbe von Weißwein im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum konnte im Vergleich zu Rotwein mit höherer Genauigkeit abgebildet werden, wobei wiederum die Farbe heller Rotweine im Vergleich zu dunklen Rotweinen genauer ermittelt werden konnte. Die Farbe konnte für einen Großteil der Weine so genau bestimmt werden, dass die Farbunterschiede zur tatsächlichen Farbe vermutlich nicht vom menschlichen Auge erfasst werden können. Die Interpolation mittels kubischer Splines lieferte die besten Ergebnisse und wurde in die App des portablen Photometers integriert.

Es wurde weiterhin ein vereinfachtes Messprotokoll für die Ermittlung des Gesamteisens in Wein auf Basis des Ferrozin-Nachweises entwickelt. Das Reduktionsmittel Natriumdisulfit wurde für die partielle Entfärbung von Wein eingesetzt, um Interferenzen mit der Weinfarbe zu vermeiden. Das Messprotokoll wurde außerdem hinsichtlich der Anzahl der benötigten Chemikalien und

Gesamtzusammenfassung und Ausblick

Analyseschritte und der benötigten Laborausstattung vereinfacht. Die Nachweisgrenze der Methode lag bei $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ und die Bestimmungsgrenze bei $0,36 \text{ mg L}^{-1}$. Eine Validierung mittels Atomabsorptionsspektrometrie und optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma zeigte große Übereinstimmung mit der entwickelten Methode und eine maximale Abweichung um $0,28 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$.

Auch für die Kristallstabilität in Wein wurden zwei Messmethoden entwickelt, die die Detektion von Calcium mit *o*-Kresolphthalein Komplexon und von Kalium mit Tetraphenylborat umfassen. Beide Messmethoden liefern für die Anwendung im Wein gute Wiederfindungsraten von $103,62 \pm 6,64 \%$ bzw. $101,34 \pm 2,36 \%$. Die Nachweisgrenze des *o*KPK-Nachweises beträgt $1,32 \text{ mg L}^{-1}$, die Bestimmungsgrenze $3,33 \text{ mg L}^{-1}$. Die Nachweisgrenze für diesen Kalium-Nachweis liegt bei $6,43 \text{ mg L}^{-1}$, die Bestimmungsgrenze bei $17,70 \text{ mg L}^{-1}$.

Zukünftig könnten verschiedene Aspekte im Mittelpunkt von Untersuchungen stehen. Das portable Photometer könnte weiterentwickelt werden, wobei die Einbindung in Prozesse zur on-line Analytik ein Aspekt darstellen konnte. Diese ist durch die Herstellung mittels 3D-Druck einfach durchzuführen. Es müsste jedoch ein Durchflusssystem integriert werden, was zum Beispiel mit Hilfe von Durchflussküvetten realisierbar wäre. Auch könnte die App weiterentwickelt werden. Die Nutzerfreundlichkeit könnte durch integrierte Anleitungen, Sprachpakete und die Speicherung von Messdaten auf dem Smartphone oder online verbessert werden. Auch die Implementierung von Handlungsempfehlungen auf Basis der erzielten Messergebnisse wäre hierfür denkbar.

Die bereits entwickelten Messroutinen könnten weiter verbessert oder vereinfacht werden. Die Genauigkeit der Berechnung der Weinfarbe könnte durch eine Verdünnung der Weine und die Eingabe von Metadaten, verbunden mit einer intelligenten Auswertung, optimiert werden. Für die Kristallstabilität sollte ein Tropfflaschensystem entwickelt oder die Zugabe der Chemikalien in fester Form mittels Spatel angestrebt werden. Auch sollten alle Untersuchungen anhand größerer Stichproben mit Weinen unterschiedlicher Rebsorten, Jahrgänge und Herkunftsländer durchgeführt werden.

Neben den entwickelten Methoden könnten in Zukunft weitere photometrische Analysen für die Untersuchung der Weinqualität entwickelt und in das Analysesystem

Gesamtzusammenfassung und Ausblick

implementiert werden. Dazu zählen zum Beispiel mikrobiologische Parameter wie die Hefevitalität und -viabilität vor der Vergärung von Most, der Polyphenolgehalt, der Gehalt an freiem oder des gesamten Schwefeldioxids, die Eiweißstabilität oder der pH-Wert. Auch die Implementierung kleinerer Küvetten oder Kapillaren wäre denkbar, um auch die kostengünstige Durchführung von Enzymtests zu ermöglichen. Das Messsystem bietet außerdem das Potential, Anwendung in weiteren Industriezweigen zu finden. Dazu zählt neben der lebensmittelverarbeitenden Industrie auch die biotechnologische Industrie. Auch in der Lehre könnte es eingesetzt werden, wobei die physikalischen Grundlagen oder umweltanalytische Aspekte im Mittelpunkt stehen könnten. In dem Zusammenhang wäre auch ein Einsatz im Citizen Science Bereich denkbar. Dazu wären weitere Anpassungen des Geräts möglich, zum Beispiel die Integration eines Akkus.

Mit dieser Arbeit konnte damit der Grundstein gelegt werden, um umfassende Prozessanalytik auch in Bereichen mit niedrigen finanziellen Ressourcen zu implementieren. Durch solche Anwendungsbeispiele können in Zukunft Hürden zur Integration solcher portabler Messsysteme abgebaut werden, um so die Wettbewerbsfähigkeit insbesondere kleiner und mittelständischer Betriebe zu verbessern und Lebensmittelausschuss aufgrund von Prozessfehlern zu vermeiden.

V Literaturangaben

- [1] A. Kohl, S. S.: Nachhaltigkeit in der Lebensmittelindustrie, 2020.
https://www.bzfe.de/fileadmin/resources/import/pdf/eifonline_nachhaltigkeit_lebensmittelindustrie_web.pdf, abgerufen am: 02.12.2023
- [2] J. Athai, M. Kuntschner u. T. Schmidt: Lebensmittelabfälle und -verluste in der Primärproduktion und in der Verarbeitung doi: 10.3220/WP1678867614000, Braunschweig 2023
- [3] Statistisches Bundesamt: Betriebe mit Weinbau. Landwirtschaftszählung Nr. 2030223209004, 2021.
https://www.statistischebibliothek.de/mir/receive/DEHeft_mods_00144902, abgerufen am: 02.12.2023
- [4] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Bodennutzung und pflanzliche Erzeugung. Weinbau. <https://www.bmel-statistik.de/landwirtschaft/bodennutzung-und-pflanzliche-erzeugung/weinbau>, abgerufen am: 02.12.2023
- [5] Jackson, R. S.: Wine science. Principles and applications. Food science and technology international series. Amsterdam, Heidelberg, Amsterdam: Acad. Press; Elsevier 2008
- [6] Patrick Nickolaus: Einfluss von Sauerstoff auf die Polymerisation von Rotweinpigmenten, Dissertation. Kaiserslautern 2018
- [7] Moulton, K. u. Lapsley, J. (Hrsg.): Successful Wine Marketing. Boston, MA, s.l.: Springer US 2001
- [8] Parr, W. V., Geoffrey White, K. u. Heatherbell, D. A.: The nose knows: influence of colour on perception of wine aroma. Journal of Wine Research 14 (2003) 2-3, S. 79–101
- [9] Parpinello, G. P., Versari, A., Chinnici, F. u. Galassi, S.: Relationship among sensory descriptors, consumer preference and color parameters of Italian Novello red wines. Food Research International 42 (2009) 10, S. 1389–1395
- [10] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Ertragslage Garten- und Weinbau 2022. Daten und Analyse, 11055 Berlin 2022. <https://www.bmel-statistik.de/fileadmin/daten/2000000-2022.pdf>, abgerufen am: 25.11.2023
- [11] Di Nonno, S. u. Ulber, R.: Smartphone-based optical analysis systems. The Analyst (2021)

Literaturangaben

- [12] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of international methods of wine and must analysis. 2020
- [13] Matissek, R., Steiner, G. u. Fischer, M.: Lebensmittelanalytik. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2013
- [14] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of international methods of wine and must analysis. 2023
- [15] PoolLab 2.0 Photoemter. https://www.poolandliving.at/poollab-2-0-photometer-elektronischer-wassertester.html?gclid=CjwKCAiAiP2tBhBXEiwACslnvDLTTrRMun8Vh0T9DuGvqDvN4XR8JVBWBUNlyU7moLRlrIPKOV6BoCP1MQAvD_BwE, abgerufen am: 04.02.2024
- [16] Reflectoquant System. https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytics-sample-prep/test-kits-and-photometric-methods/instrumental-test-systems-for-quantitative-analyses/reflectoquant-system/LOb.qB.OjIAAAE_Jhh3.Lxj,nav, abgerufen am: 04.02.2024
- [17] Spectroquant Prove 100. <https://www.merckmillipore.com/DE/de/analytics-and-sample-preparation/spectroquant-prove/spectroquant-prove-100/wc2b.qB.V3YAAAFQpR92i3EE,nav>, abgerufen am: 04.02.2024
- [18] DNAPhone. Smart Analysis. <https://www.dnaphone.it/en/home-2/>, abgerufen am: 04.02.2024
- [19] Gey, M.: Instrumentelle Analytik und Bioanalytik. Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum 2015
- [20] Hinderer, F.: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie. Einführung in die spektroskopische Analyse mit UV- und sichtbarer Strahlung. Springer eBook Collection. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Imprint Springer Spektrum 2020
- [21] Instrumentelle Analytik. Grundlagen — Geräte — Anwendungen. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer 1996
- [22] Lambert, J.-H.: Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Augsburg: Sumptibus Vidae Eberhardi Klett 1760

Literaturangaben

- [23] Beer: Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik und Chemie* 162 (1852) 5, S. 78–88
- [24] Harris, D. C.: Lehrbuch der quantitativen Analyse. Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum 2014
- [25] 5030-5:2019. *Spektrale Strahlungsmessung - Physikalische Empfänger Für Spektrale Strahlungsmessungen - Begriffe, Kenngrößen, Auswahlkriterien*
- [26] Ritgen, U.: Analytische Chemie II. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2020
- [27] Deng, Z., Guo, L., Chen, X. u. Wu, W.: Smart Wearable Systems for Health Monitoring. *Sensors (Basel, Switzerland)* 23 (2023) 5
- [28] Prakashan, D., P R, R. u. Gandhi, S.: A Systematic Review on the Advanced Techniques of Wearable Point-of-Care Devices and Their Futuristic Applications. *Diagnostics (Basel, Switzerland)* 13 (2023) 5
- [29] Kalinowska, K., Wojnowski, W. u. Tobiszewski, M.: Smartphones as tools for equitable food quality assessment. *Trends in Food Science & Technology* 111 (2021), S. 271–279
- [30] Farahani, B. u. Monsefi, A. K.: Smart and collaborative industrial IoT: A federated learning and data space approach. *Digital Communications and Networks* 9 (2023) 2, S. 436–447
- [31] Shen, L., Hagen, J. A. u. Papautsky, I.: Point-of-care colorimetric detection with a smartphone. *Lab on a chip* 12 (2012) 21, S. 4240–4243
- [32] Hong, J. I. u. Chang, B.-Y.: Development of the smartphone-based colorimetry for multi-analyte sensing arrays. *Lab on a chip* 14 (2014) 10, S. 1725–1732
- [33] Muhammad-Aree, S. u. Teepoo, S.: On-site detection of heavy metals in wastewater using a single paper strip integrated with a smartphone. *Analytical and bioanalytical chemistry* 412 (2020) 6, S. 1395–1405
- [34] Kumar, S. K. A., Vijayakrishna, K., Sivaramakrishna, A., Brahmmananda Rao, C. V. S., Sivaraman, N. u. Sahoo, S. K.: Development of the Smartphone-Assisted Colorimetric Detection of Thorium by Using New Schiff's Base and Its Applications to Real Time Samples. *Inorganic chemistry* 57 (2018) 24, S. 15270–15279
- [35] Zhang, L., Lin, H., Wang, C., Liu, W.-R., Li, S., Cheng, Y., Xu, J., Gao, H., Li, K., Copner, N., Chen, X. u. Wang, Y.: A solid-state colorimetric fluorescence Pb²⁺

- sensing scheme: mechanically-driven CsPbBr₃ nanocrystallization in glass. *Nanoscale* 12 (2020) 16, S. 8801–8808
- [36] Sumriddetchkajorn, S., Chaitavon, K. u. Intaravanne, Y.: Mobile-platform based colorimeter for monitoring chlorine concentration in water. *Sensors and Actuators B: Chemical* 191 (2014), S. 561–566
- [37] Liu, L. u. Bi, H.: Utilising Smartphone Light Sensors to Measure Egg White Ovalbumin Concentration in Eggs Collected from Yinchuan City, China. *Journal of Chemistry* 2020 (2020), S. 1–8
- [38] Wang, L.-J., Naudé, N., Chang, Y.-C., Crivaro, A., Kamoun, M., Wang, P. u. Li, L.: An ultra-low-cost smartphone octochannel spectrometer for mobile health diagnostics. *Journal of biophotonics* 11 (2018) 8, e201700382
- [39] Jian, D., Wang, B., Huang, H., Meng, X., Liu, C., Xue, L., Liu, F. u. Wang, S.: Sunlight based handheld smartphone spectrometer. *Biosensors & bioelectronics* 143 (2019), S. 111632
- [40] Rajendran, V. K., Bakthavathsalam, P. u. Jaffar Ali, B. M.: Smartphone based bacterial detection using biofunctionalized fluorescent nanoparticles. *Microchimica Acta* 181 (2014) 15-16, S. 1815–1821
- [41] Friedrichs, A., Busch, J. A., van der Woerd, H. J. u. Zielinski, O.: SmartFluo: A Method and Affordable Adapter to Measure Chlorophyll a Fluorescence with Smartphones. *Sensors (Basel, Switzerland)* 17 (2017) 4
- [42] Zhang, C., Kim, J. P., Creer, M., Yang, J. u. Liu, Z.: A smartphone-based chloridometer for point-of-care diagnostics of cystic fibrosis. *Biosensors & bioelectronics* 97 (2017), S. 164–168
- [43] Friedrichs, A., Ferdinand, O., Montenegro, M. L. M. u. Zielinski, O.: SmartFluo goes FDOM: Advancement of the DIY fluorometer approach towards UV excitation. *OCEANS 2017 - Aberdeen. IEEE 2017 - 2017*, S. 1–7
- [44] Ludwig, S. K. J., Zhu, H., Phillips, S., Shiledar, A., Feng, S., Tseng, D., van Ginkel, L. A., Nielen, M. W. F. u. Ozcan, A.: Cellphone-based detection platform for rbST biomarker analysis in milk extracts using a microsphere fluorescence immunoassay. *Analytical and bioanalytical chemistry* 406 (2014) 27, S. 6857–6866
- [45] Zhu, H., Sikora, U. u. Ozcan, A.: Quantum dot enabled detection of *Escherichia coli* using a cell-phone. *The Analyst* 137 (2012) 11, S. 2541–2544

- [46] Sahoo, S. K., Mohapatra, S., Chakrabarty, A., Sumesh, C. G., Jha, V. N., Tripathi, R. M. u. v.d. Puranik: Determination of uranium at ultra trace level in packaged drinking water by laser fluorimeter and consequent ingestion dose. *Radioprotection* 45 (2010) 1, S. 55–66
- [47] Malthus, T. J., Ohmsen, R. u. van der Woerd, H. J.: An Evaluation of Citizen Science Smartphone Apps for Inland Water Quality Assessment. *Remote Sensing* 12 (2020) 10, S. 1578
- [48] Lopez-Ruiz, N., Curto, V. F., Erenas, M. M., Benito-Lopez, F., Diamond, D., Palma, A. J. u. Capitan-Vallvey, L. F.: Smartphone-based simultaneous pH and nitrite colorimetric determination for paper microfluidic devices. *Analytical chemistry* 86 (2014) 19, S. 9554–9562
- [49] Su, K., Zou, Q., Zhou, J., Zou, L., Li, H., Wang, T., Hu, N. u. Wang, P.: High-sensitive and high-efficient biochemical analysis method using a bionic electronic eye in combination with a smartphone-based colorimetric reader system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 216 (2015), S. 134–140
- [50] Tabatabai, M. A.: A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environmental Letters* 7 (1974) 3, S. 237–243
- [51] Zárate, N., Pérez-Olmos, R. u. Reis, B. F. d.: Turbidimetric determination of sulfate in rainwater employing a LED based photometer and multicommutated flow analysis system with in-line preconcentration. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 6, S. 1009–1014
- [52] Intaravanne, Y., Sumriddetchkajorn, S. u. Nukeaw, J.: Cell phone-based two-dimensional spectral analysis for banana ripeness estimation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 168 (2012), S. 390–394
- [53] Vallejos, S., Muñoz, A., Ibeas, S., Serna, F., García, F. C. u. García, J. M.: Solid sensory polymer substrates for the quantification of iron in blood, wine and water by a scalable RGB technique. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 48, S. 15435
- [54] Coskun, A. F., Wong, J., Khodadadi, D., Nagi, R., Tey, A. u. Ozcan, A.: A personalized food allergen testing platform on a cellphone. *Lab on a chip* 13 (2013) 4, S. 636–640

- [55] Iqbal, Z. u. Bjorklund, R. B.: Assessment of a mobile phone for use as a spectroscopic analytical tool for foods and beverages. *International Journal of Food Science & Technology* 46 (2011) 11, S. 2428–2436
- [56] Preechaburana, P., Macken, S., Suska, A. u. Filippini, D.: Mobile phone analysis of NT-proBNP using high dynamic range (HDR) imaging. *Procedia Engineering* 5 (2010), S. 584–587
- [57] Pohanka, M.: Photography by Cameras Integrated in Smartphones as a Tool for Analytical Chemistry Represented by an Butyrylcholinesterase Activity Assay. *Sensors (Basel, Switzerland)* 15 (2015) 6, S. 13752–13762
- [58] Oncescu, V., O'Dell, D. u. Erickson, D.: Smartphone based health accessory for colorimetric detection of biomarkers in sweat and saliva. *Lab on a chip* 13 (2013) 16, S. 3232–3238
- [59] Oncescu, V., Mancuso, M. u. Erickson, D.: Cholesterol testing on a smartphone. *Lab on a chip* 14 (2014) 4, S. 759–763
- [60] Lee, S., Oncescu, V., Mancuso, M., Mehta, S. u. Erickson, D.: A smartphone platform for the quantification of vitamin D levels. *Lab on a chip* 14 (2014) 8, S. 1437–1442
- [61] Ngo, Y.-L. T., Nguyen, P. L., Jana, J., Choi, W. M., Chung, J. S. u. Hur, S. H.: Simple paper-based colorimetric and fluorescent glucose sensor using N-doped carbon dots and metal oxide hybrid structures. *Analytica chimica acta* 1147 (2021), S. 187–198
- [62] Flores-Fuentes, W., Miranda-Vega, J. E., Rivas-López, M., Sergiyenko, O., Rodríguez-Quíñonez, J. C. u. Lindner, L.: Comparison between Different Types of Sensors Used in the Real Operational Environment Based on Optical Scanning System. *Sensors (Basel, Switzerland)* 18 (2018) 6
- [63] Macka, M., Piasecki, T. u. Dasgupta, P. K.: Light-emitting diodes for analytical chemistry. *Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.)* 7 (2014), S. 183–207
- [64] Arduino Nano 33 BLE. Datasheet. https://docs.arduino.cc/hardware/nano-33-ble?_gl=1*dx4lu0*_ga*MzMwNzUzODQ5LjE2ODE0NTQ1NzQ.*_ga_NEXN8H46L5*MTY4Mjg1MjE3Ny4xMC4xLjE2ODI4NTI2MTEuMC4wLjA.., abgerufen am: 30.04.2023

Literaturangaben

- [65] Roithner Lasertechnik GmbH: Roithner Lasertechnik, Standard LEDs.
https://www.roithner-laser.com/led_standard.html, abgerufen am: 16.08.2023
- [66] Larry Godfrey: Choosing the Detector for your Unique Light Sensing Application, 2003. <http://denethor.wlu.ca/pc300/sensors/ChoosingTheDetector.pdf>, abgerufen am: 23.04.2023
- [67] Amtsblatt der Europäischen Union: Entscheidung der Kommission vom 10. Juni 2009 zur Änderung des Anhangs der Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der ausgenommenen Verwendungen von Blei, Cadmium und Quecksilber zwecks Anpassung an den technischen Fortschritt, 2009. <http://data.europa.eu/eli/dec/2009/443/oj>, abgerufen am: 23.04.2023
- [68] Mouser electronics Inc.: Phototransistor SFH300, 2020.
https://www.mouser.de/ProductDetail/OSRAM-Opto-Semiconductors/SFH-300-FA-3-4/?qs=K5ta8V%252BWhtZU3h4yIF8ddQ==&gclid=EAlalQobChMI5Zn5r_Hc7gIVIeh3Ch2TngduEAAYASAAEgJ1w_D_BwE, abgerufen am: 14.12.2022
- [69] Hering, E., Bressler, K. u. Gutekunst, J.: Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2014
- [70] Bernstein, H.: Messelektronik und Sensoren. Grundlagen der Messtechnik, Sensoren, analoge und digitale Signalverarbeitung. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg 2013
- [71] Villiers, C. A. de, Lapsley, M. C. u. Hall, E. A. H.: A step towards mobile arsenic measurement for surface waters. *The Analyst* 140 (2015) 8, S. 2644–2655
- [72] Mudanyali, O., Dimitrov, S., Sikora, U., Padmanabhan, S., Navruz, I. u. Ozcan, A.: Integrated rapid-diagnostic-test reader platform on a cellphone. *Lab on a chip* 12 (2012) 15, S. 2678–2686
- [73] García, A., Erenas, M. M., Marinetto, E. D., Abad, C. A., Orbe-Paya, I. de, Palma, A. J. u. Capitán-Vallvey, L. F.: Mobile phone platform as portable chemical analyzer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 156 (2011) 1, S. 350–359
- [74] Schäfer, M., Bräuler, V. u. Ulber, R.: Bio-sensing of metal ions by a novel 3D-printable smartphone spectrometer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 255 (2018), S. 1902–1910

Literaturangaben

- [75] Miranda, J. C., Kamogawa, M. Y. u. Reis, B. F.: Development of a portable setup and a multicommutated flow analysis procedure for the photometric determination of Fe(III) and Fe(II) in fresh water. *Sensors and Actuators B: Chemical* 207 (2015), S. 811–818
- [76] Vargas-Muñoz, M. A., Danchana, K., Cerdà, V. u. Palacio, E.: Field-deployable method for iron analysis using a simple preconcentration procedure and a 3D portable spectrophotometric system. *Microchemical Journal* 170 (2021), S. 106774
- [77] Dutta, S., Sarma, D., Patel, A. u. Nath, P.: Dye-Assisted pH Sensing Using a Smartphone. *IEEE Photonics Technology Letters* 27 (2015) 22, S. 2363–2366
- [78] Khoshmaram, L., Saadati, M. u. Sadeghi, F.: Magnetic solid-phase extraction and a portable photocolourimeter using a multi-colour light emitting diode for on-site determination of nitrite. *Microchemical Journal* 152 (2020), S. 104344
- [79] L. M. Morais, C. de, Carvalho, J. C., Sant'Anna, C., Eugênio, M., Gasparotto, L. H. S. u. Lima, K. M. G.: A low-cost microcontrolled photometer with one color recognition sensor for selective detection of Pb 2+ using gold nanoparticles. *Analytical Methods* 7 (2015) 18, S. 7917–7922
- [80] João, A. F., Squissato, A. L., Fernandes, G. M., Cardoso, R. M., Batista, A. D. u. Muñoz, R. A.: Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. *Microchemical Journal* 146 (2019), S. 1134–1139
- [81] Zastrow, D. (Hrsg.): *Elektrotechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 1988
- [82] Weißgerber, W.: *Elektrotechnik für Ingenieure 1. Gleichstromtechnik und Elektromagnetisches Feld ; ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Grundstudium ; mit zahlreichen Beispielen und 121 Übungsaufgaben mit Lösungen*. Studium. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden 2009
- [83] Linse, H.: *Elektrotechnik für Maschinenbauer. Grundlagen und Anwendungen*. Springer eBook Collection Computer Science and Engineering. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 2005
- [84] Busch, R.: *Elektrotechnik und Elektronik. Für Maschinenbauer und Verfahrenstechniker*. Springer eBook Collection Computer Science & Engineering. Wiesbaden: Teubner 2006

Literaturangaben

- [85] Art Pini: Die Grundlagen zu Fotodioden und Fototransistoren und ihrer Anwendung, 2022. <https://www.digikey.it/de/articles/the-basics-of-photodiodes-and-phototransistors-and-how-to-apply-them#:~:text=Der%20Fototransistor%20ist%20ein%20Sperrschicht,Fotodiode%20mit%20eingebautem%20Stromverst%C3%A4rker%20vorstellen.>, abgerufen am: 23.04.2023
- [86] Statista GmbH: Entwicklung des Marktvolumens für 3D-Druck von 2014 bis 2019 und Prognose bis 2026, 2022. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1357865/umfrage/entwicklung-des-marktvolumens-fuer-3d-druck/>, abgerufen am: 29.04.2023
- [87] © Statistisches Bundesamt: Industrie 4.0: Roboter und 3D-Drucker immer weiter verbreitet. Pressemitteilung Nr. 180 vom 12. April 2021. https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/04/PD21_180_52911.html#:~:text=Insgesamt%20setzten%206%20%25%20aller%20Unternehmen,in%207%20%25%20der%20Unternehmen%20verwendet., abgerufen am: 29.04.2023
- [88] TE Connectivity Ltd.: Datenblatt TE Connectivity Twin Leaf Crimp-Anschlussklemme. <https://www.te.com/de/product-5-583853-3.html>, abgerufen am: 29.10.2023
- [89] Anika Blicke, Dr. Claus-Dieter Patz, Anja Giehl, Prof. Helmut Dietrich: Weinanalysenmethoden auf Basis der Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie. Abschlussbericht des Forschungsprojektes Nr. 99HS003 des Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, 2003
- [90] SHARP Microelectronics GmbH: Photodiode/ Phototransistor Application Circuit, 1999. <http://educyclopedia.karadimov.info/library/Sharp%20photodevices.pdf>, abgerufen am: 03.06.2023
- [91] Hamamatsu Photonics K.K.: Datenblatt Hamamatsu S1223-01. Si PIN Photodiode, 2013. https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/ssd/s1223_series_kpin1050e.pdf, abgerufen am: 29.05.2023
- [92] Di Nonno, S. u. Ulber, R.: Portuino-A Novel Portable Low-Cost Arduino-Based Photo- and Fluorimeter. Sensors (Basel, Switzerland) 22 (2022) 20

Literaturangaben

- [93] Analog Devices, Inc.: Data Sheet AD780. 2.5 V/3.0 V High Precision Reference. <https://www.mouser.de/datasheet/2/609/ad780-3119397.pdf>, abgerufen am: 30.04.2023
- [94] Sean King: Luminous Intensity of an LED as a Function of Input Power. ISB Journal of Physics (2008) Vol. 2, Iss. 2
- [95] Texas Instruments Inc.: LM134/LM234/LM334 3-Terminal Adjustable Current Sources. Data Sheet, 2000. <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm334.pdf?ts=1682862852765>, abgerufen am: 01.05.2023
- [96] © 2018 Nordic Semiconductor ASA: nRF52840. Product Specification v1.1, 2019. https://content.arduino.cc/assets/Nano_BLE_MCU-nRF52840_PS_v1.1.pdf?_gl=1*y2gux2*_ga*MzMwNzUzODQ5LjE2ODE0NTQ1NzQ.*_ga_NEXN8H46L5*MTY4MjgzMzk0Mi44LjEuMTY4MjgzNTQ1MC4wLjAuMA., abgerufen am: 30.04.2023
- [97] Osram Opto Semiconductors: PSPICE Library for Phototransistor. SFH300, 2011. <https://www.osram.com/apps/downloadcenter/os/?path=%2Fos-files%2FElectrical+Simulation%2FIR%2FSilicon+Photodetectors%2FSpice+Libraries%2F>, abgerufen am: 30.10.2023
- [98] Texas Instruments Inc.: Low power, single-supply, rail-to-rail operational amplifiers Micro Amplifier™ Series. OPA344, 2020. <https://rocelec.widen.net/view/pdf/fsllthxnf6/sbos107a.pdf?t.download=true&u=50efqw>, abgerufen am: 30.04.2023
- [99] DIN 32625:2008-11. *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*
- [100] Roithner Lasertechnik GmbH: Datenblatt SMD LED 380 nm. RLCU-380
- [101] RS Components Deutschland GmbH: Datenblatt SMD LED 780 nm. OIS-170-775-X-T. <https://docs.rs-online.com/67e9/0900766b816468bb.pdf>, abgerufen am: 12.11.2023
- [102] VuMA.: Anteil der Smartphone-Nutzer* in Deutschland in den Jahren 2012 bis 2021, In Statista 2021. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/585883/umfrage/anteil-der-smartphone-nutzer-in-deutschland/>, abgerufen am: 29.04.2023

Literaturangaben

- [103] ©StatCounter: Mobile Operating System Market Share Worldwide. Mar 2022 - Sep 2023, 2023. <https://gs.statcounter.com/os-market-share/mobile/worldwide>, abgerufen am: 29.10.2023
- [104] Bonacina, M.: Arduino Handbuch für Einsteiger. Landshut: BMU Media GmbH 2019
- [105] Gessler, R. u. Krause, T.: Wireless-Netzwerke für den Nahbereich. Eingebettete Funksysteme: Vergleich von standardisierten und proprietären Verfahren. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg 2015
- [106] Sauter, M.: Grundkurs mobile Kommunikationssysteme. LTE-Advanced Pro, UMTS, HSPA, GSM, GPRS, Wireless LAN und Bluetooth. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg 2018
- [107] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS323-12 Simultaneous analysis of iron, copper, potassium, calcium and manganese in wines, using MP/AES (microwaveinduced plasma atomic emission spectrometry). <https://www.oiv.int/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-3-other-non-organic-compounds/simultaneous-analysis-of-iron%2C-copper%2C-potassium%2C-calcium-and-manganese-in-wines%2C-using>, abgerufen am: 07.01.2024
- [108] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS322-04 Calcium. <https://www.oiv.int/index.php/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-2-cations/calcium-%28type-ii%29>, abgerufen am: 07.01.2024
- [109] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS322-02B Potassium. <https://www.oiv.int/index.php/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-2-cations/potassium-%28flame-photometry%29-%28type-iii%29>, abgerufen am: 07.01.2024

- [110] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS322-02A Potassium.
<https://www.oiv.int/index.php/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-2-cations/potassium-%28aas%29-%28type-ii%29>,
abgerufen am: 07.01.2024
- [111] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS322-05A Iron, 2022.
<https://www.oiv.int/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-2-cations/iron-%28aas%29-%28type-iv%29>, abgerufen am: 30.09.2023
- [112] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS322-05B Iron, 2022.
<https://www.oiv.int/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-2-non-organic-compounds/section-3-2-2-cations/iron-%28colorimetry%29-%28type-iv%29>, abgerufen am:
30.09.2023
- [113] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS2-11 Chromatic characteristics according to CIE Lab. 2006
- [114] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Internationale Organisation für Rebe und Wein (OIV), 2021.
<https://www.bmel.de/DE/themen/landwirtschaft/pflanzenbau/weinbau/oiv-wein.html>, abgerufen am: 11.11.2023
- [115] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS311-02 Glucose and fructose.
<https://www.oiv.int/standards/annex-a-methods-of-analysis-of-wines-and-musts/section-3-chemical-analysis/section-3-1-organic-compounds/section-3-1-1-sugars/glucose-and-fructose-%28enzymatic-method%29-%28type-ii%29>,
abgerufen am: 07.01.2024
- [116] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS313-09 Citric Acid.

Literaturangaben

- <https://www.oiv.int/public/medias/2503/oiv-ma-as313-07.pdf>, abgerufen am:
16.02.2024
- [117] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS313-07 Lactic Acid.
<https://www.oiv.int/public/medias/2503/oiv-ma-as313-07.pdf>, abgerufen am:
16.02.2024
- [118] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS2-07B Chromatic characteristics. 2006
- [119] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS2-10 Folin-Ciocalteu Index.
<https://www.oiv.int/public/medias/2477/oiv-ma-as2-10.pdf>, abgerufen am:
05.11.2023
- [120] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS315-01 Acetaldehyde. 2006
- [121] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS315-05A Hydroxymethylfurfural (HMF). 2006
- [122] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS321-04 Total phosphorus. 2006
- [123] Organisation Internationale de la Vigne et du Vin: Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. OIV-MA-AS2-08 Wine turbidity. 2006
- [124] Puckette, M.: Wine Folly. The Essential Guide to Wine. East Rutherford: Penguin Publishing Group 2015
- [125] Sáenz-Navajas, M.-P., Echavarri, F., Ferreira, V. u. Fernández-Zurbano, P.: Pigment composition and color parameters of commercial Spanish red wine samples: linkage to quality perception. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 232 (2011) 5, S. 877–887
- [126] Chaves, M., Zea, L., Moyano, L. u. Medina, M.: Changes in color and odorant compounds during oxidative aging of Pedro Ximenez sweet wines. Journal of agricultural and food chemistry 55 (2007) 9, S. 3592–3598

- [127] Wang, Q. J. u. Spence, C.: Drinking through rosé-coloured glasses: Influence of wine colour on the perception of aroma and flavour in wine experts and novices. *Food research international (Ottawa, Ont.)* 126 (2019), S. 108678
- [128] Waterhouse, A. L.: Wine phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences* 957 (2002), S. 21–36
- [129] REVILLA, E., GARCÍA-BENEYTEZ, E., CABELLO, F., Marti-Ortega, G. u. Ryan, J. M.: Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *Journal of chromatography. A* 915 (2001) 1-2, S. 53–60
- [130] González-Neves, G., Franco, J., Barreiro, L., Gil, G., Moutounet, M. u. Carbonneau, A.: Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 225 (2007) 1, S. 111–117
- [131] Cortell, J. M., Halbleib, M., Gallagher, A. V., Righetti, T. L. u. Kennedy, J. A.: Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. Cv. Pinot Noir) anthocyanins. 1. Anthocyanin concentration and composition in fruit. *Journal of agricultural and food chemistry* 55 (2007) 16, S. 6575–6584
- [132] Cortell, J. M., Halbleib, M., Gallagher, A. V., Righetti, T. L. u. Kennedy, J. A.: Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. Cv. Pinot Noir) anthocyanins. 2. Anthocyanins and pigmented polymers in wine. *Journal of agricultural and food chemistry* 55 (2007) 16, S. 6585–6595
- [133] Dominik Durner, B. W.: Die Rolle der Mikrooxygenierung in der Weinbereitung. https://www.ktbl.de/fileadmin/user_upload/ATW-Berichte/Kellerwirtschaft/ATW_138-Bericht.pdf, abgerufen am: 22.07.2023
- [134] He, F., Liang, N.-N., Mu, L., Pan, Q.-H., Wang, J., Reeves, M. J. u. Duan, C.-Q.: Anthocyanins and their variation in red wines I. Monomeric anthocyanins and their color expression. *Molecules (Basel, Switzerland)* 17 (2012) 2, S. 1571–1601
- [135] Ribéreau-Gayon, P.: *Handbook of enology. Volume 2: The chemistry of wine stabilization and treatments.* Chichester, West Sussex, England: John Wiley 2006
- [136] Lee, J., Durst, R. W., Wrolstad, R. E., Eisele, T., Giusti, M. M., Hach, J., Hofsommer, H., Koswig, S., Krueger, D. A., Kupina, S, Martin, S. K., Martinsen, B. K., Miller, T. C., Paquette, F., Ryabkova, A., Skrede, G., Trenn, U. u.

Literaturangaben

- Wightman, J. D.: Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC INTERNATIONAL* 88 (2005) 5, S. 1269–1278
- [137] Cruz, L., Basílio, N., Mateus, N., Freitas, V. de u. Pina, F.: Natural and Synthetic Flavylum-Based Dyes: The Chemistry Behind the Color. *Chemical reviews* 122 (2022) 1, S. 1416–1481
- [138] Gueffroy, D. E., Kepner, R. E. u. Webb, A. D.: Acylated anthocyanin pigments in *Vitis vinifera* grapes: Identification of malvidin-3-(6-p-coumaroyl) glucoside. *Phytochemistry* 10 (1971) 4, S. 813–819
- [139] Anderson, D. W., Gueffroy, D. E., Webb, A. D. u. Kepner, R. E.: Identification of acetic acid as an acylating agent of anthocyanin pigments in grapes. *Phytochemistry* 9 (1970) 7, S. 1579–1583
- [140] Tamura, H., Hayashi, Y., Sugisawa, H. u. Kondo, T.: Structure determination of acylated anthocyanins in Muscat Bailey a grapes by homonuclear Hartmann-Hahn (HOHAHA) spectroscopy and liquid chromatography-mass spectrometry. *Phytochemical Analysis* 5 (1994) 4, S. 190–196
- [141] Lopes, P., Richard, T., Saucier, C., Teissedre, P.-L., Monti, J.-P. u. Glories, Y.: Anthocyanone A: a quinone methide derivative resulting from malvidin 3-O-glucoside degradation. *Journal of agricultural and food chemistry* 55 (2007) 7, S. 2698–2704
- [142] Lee, C. Y. u. Jaworski, A.: Phenolic Compounds in White Grapes Grown in New York. *American Journal of Enology and Viticulture* 38 (1987) 4, S. 277–281
- [143] Cilliers, J. J. L. u. Singleton, V. L.: Characterization of the products of nonenzymic autoxidative phenolic reactions in a caffeic acid model system. *Journal of agricultural and food chemistry* 39 (1991) 7, S. 1298–1303
- [144] Helmholtz, H. von u. Brüning, J.: *Handbuch der physiologischen Optik*. *Historia scientiarum, Fachgebiete Kulturwissenschaften, Physik, Mathematik, Biowissenschaften*, Bd. 3. Hildesheim: Olms-Weidmann 2003
- [145] Grassmann: XXXVII. On the theory of compound colours. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 7 (1854) 45, S. 254–264

Literaturangaben

- [146] Wright, W. D.: A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. Transactions of the Optical Society 30 (1929) 4, S. 141–164
- [147] Wright, W. D.: A re-determination of the mixture curves of the spectrum. Transactions of the Optical Society 31 (1930) 4, S. 201–218
- [148] J. Guild: The colorimetric properties of the spectrum. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character 230 (1931) 681-693, S. 149–187
- [149] Bühler, P., Schlaich, P. u. Sinner, D.: Digitale Farbe. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2018
- [150] DIN EN ISO 11664-3:2020. *Colorimetry - Part 3: CIE tristimulus values*
- [151] DIN EN ISO 11664-1:2019. *Colorimetry - Part 1: CIE standard colorimetric observers (ISO/CIE 11664-1:2019)*
- [152] DIN EN ISO 11664-2:2011. *Colorimetry - Part 2: CIE standard illuminants*
- [153] MacAdam, D. L.: Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight*. Journal of the Optical Society of America 32 (1942) 5, S. 247
- [154] DIN EN ISO 11664-5:2017. *Colorimetry – Part 5: CIE 1976 $L^*u^*v^*$ Colour space and u', v' uniform chromaticity scale diagram*
- [155] DIN EN ISO 11664-4:2020. *Colorimetry – Part 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ colour space*
- [156] Stiles, W. S. u. Burch, J. M.: N.P.L. Colour-matching Investigation: Final Report (1958). Optica Acta: International Journal of Optics 6 (1959) 1, S. 1–26
- [157] Czichos, H. u. Hennecke, M.: Das Ingenieurwissen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2012
- [158] Engeln-Müllges, G., Niederdrenk, K. u. Wodicka, R.: Numerik-Algorithmen. Verfahren, Beispiele, Anwendungen. Xpert.press. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2011
- [159] Dahmen, W. u. Reusken, A.: Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2008
- [160] Kerf, J. L. de: The interpolation method of Sprague-Karup. Journal of Computational and Applied Mathematics 1 (1975) 2, S. 101–110
- [161] Westland, S.: Interpolation of Spectral Data. In: Luo, R. (Hrsg.): Encyclopedia of Color Science and Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2014, S. 1–3
- [162] A. C. Hardy: Handbook of Colorimetry. M.I.T. PRes 1966

Literaturangaben

- [163] Ayala, F., Echávarri, J. F. u. Negueruela, A. I.: A New Simplified Method for Measuring the Color of Wines. I. Red and Rosé Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 48 (1997) 3, S. 357–363
- [164] Ayala, F., Echávarri, J. F. u. Negueruela, A. I.: A New Simplified Method for Measuring the Color of Wines. III. All Wines and Brandies. *American Journal of Enology and Viticulture* 50 (1999) 3, S. 359–363
- [165] Ayala, F., Echávarri, J. F. u. Negueruela, A. I.: A New Simplified Method for Measuring the Color of Wines. II. White Wines and Brandies. *American Journal of Enology and Viticulture* 48 (1997) 3, S. 364–369
- [166] F. Ayala, J. F. Echávarri und A. I. Negueruela: A New Simplified Method for Measuring the Color of Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* (1997) Bd. 50, S. 359–369
- [167] Byrne, J., Saywell, L. G. u. Cruess, W. V.: The Iron Content of Grapes and Wine. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 9 (1937) 2, S. 83–84
- [168] Riganakos, K.: Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines. *Food chemistry* 82 (2003) 4, S. 637–643
- [169] Saywell, L. G. u. Cunningham, B. B.: Determination of Iron: Colorimetric o-Phenanthroline Method. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 9 (1937) 2, S. 67–69
- [170] Europäische Kommission, Generaldirektion Landwirtschaft und ländliche Entwicklung: Amtsblatt der Europäischen Union. Delegierte Verordnung (EU) 2019/934 der Kommission vom 12. März 2019 zur Ergänzung der Verordnung (EU) Nr. 1308/2013 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Anbauflächen, auf denen der Alkoholgehalt der Weine erhöht werden darf, der zugelassenen önologischen Verfahren und der Einschränkungen für die Erzeugung und Haltbarmachung von Weinbauerzeugnissen, des Mindestalkoholgehalts von Nebenerzeugnissen und deren Beseitigung sowie der Veröffentlichung von OIV-Dossiers, 2022. https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_del/2019/934/oj, abgerufen am: 10.09.2023
- [171] Ajtony, Z., Szoboszlai, N., Suskó, E. K., Mezei, P., György, K. u. Bencs, L.: Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry

Literaturangaben

- for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta* 76 (2008) 3, S. 627–634
- [172] Z.J. Suturović, N. M.: Determination of zinc, cadmium, lead and copper in wines by potentiometric stripping analysis. *Molecular Nutrition & Food Research* (1998) Volume 42, Issue 01, S. 36–38
- [173] Guittin, C., Maçna, F., Picou, C., Perez, M., Barreau, A., Poitou, X., Sablayrolles, J.-M., Mouret, J.-R. u. Farines, V.: New Online Monitoring Approaches to Describe and Understand the Kinetics of Acetaldehyde Concentration during Wine Alcoholic Fermentation: Access to Production Balances. *Fermentation* 9 (2023) 3, S. 299
- [174] Fulcrand, H., Cheynier, V., Oszmianski, J. u. Moutounet, M.: An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-OL condensation. *Phytochemistry* 46 (1997) 2, S. 223–227
- [175] Oszmianski, J., Cheynier, V. u. Moutounet, M.: Iron-Catalyzed Oxidation of (+)-Catechin in Model Systems. *Journal of agricultural and food chemistry* 44 (1996) 7, S. 1712–1715
- [176] Laurie, V. F. u. Waterhouse, A. L.: Oxidation of glycerol in the presence of hydrogen peroxide and iron in model solutions and wine. Potential effects on wine color. *Journal of agricultural and food chemistry* 54 (2006) 13, S. 4668–4673
- [177] Cacho, J., Castells, J. E., Esteban, A., Laguna, B. u. Sagristá, N.: Iron, Copper, and Manganese Influence on Wine Oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture* 46 (1995) 3, S. 380–384
- [178] Danilewicz, J. C.: Interaction of Sulfur Dioxide, Polyphenols, and Oxygen in a Wine-Model System: Central Role of Iron and Copper. *American Journal of Enology and Viticulture* 58 (2007) 1, S. 53–60
- [179] Simon Bachmann: Kupfer und Eisen Ade! aus der industriellen Forschung, 2017. https://www.eaton.com/ecm/idcplg?IdcService=GET_FILE&allowInterrupt=1&RevisionSelectionMethod=LatestReleased&Rendition=Primary&dDocName=PCT_3344964, abgerufen am: 30.09.2023
- [180] Vernhet, A., Pellerin, P., Prieur, C., Osmianski, J. u. Moutounet, M.: Charge Properties of Some Grape and Wine Polysaccharide and Polyphenolic Fractions. *American Journal of Enology and Viticulture* 47 (1996) 1, S. 25–30

Literaturangaben

- [181] Langhans, E. u. Schlotter, H.: Ursachen der Kupfertrübung. Dtsch. Weinbau 1985 40, S. 530–536
- [182] Rigaud, J., Cheynier, V., Souquet, J.-M. u. Moutounet, M.: Influence of must composition on phenolic oxidation kinetics. Journal of the Science of Food and Agriculture 57 (1991) 1, S. 55–63
- [183] Untersuchungen zum Einsatz von PVI/PVP bei Bier und Wein, Schubert, M., 2011
- [184] R. EDER, A. SCHREINER, G. SCHLAGER, K. PISCHINGER und S. WENDELIN: Anwendung metallselektiver Harze zur Kupfer- und Eisenentfernung im Wein. <http://www.alva.at/images/Publikationen/alva2001/ederrein.pdf>, abgerufen am: 10.09.2023
- [185] Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Mosel: Praxisleitfaden Oenologie. Grundlegende Informationen zur Kellerwirtschaft für Weinbaubetriebe an der Mosel und der Ahr, 2023.
[https://www.dlr.rlp.de/Internet/global/themen.nsf/\(DLR_RLP_Aktu_ALL_XP_RD\)/AF11E29C48E9812EC12587410026EE8C/\\$FILE/Praxisleitfaden%20Oenologie%202023.pdf](https://www.dlr.rlp.de/Internet/global/themen.nsf/(DLR_RLP_Aktu_ALL_XP_RD)/AF11E29C48E9812EC12587410026EE8C/$FILE/Praxisleitfaden%20Oenologie%202023.pdf), abgerufen am: 30.09.2023
- [186] Wagner, C. D., Clever, H. L. u. Peters, E. D.: Evaluation of Ferrous Thiocyanate Colorimetric Method. Analytical chemistry 19 (1947) 12, S. 980–982
- [187] Blau, F.: Über neue organische Metallverbindungen. Monatshefte für Chemie 19 (1898) 1, S. 647–689
- [188] Blau, F.: Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21 (1888) 1, S. 1077–1078
- [189] Smith, G. F., McCurdy, W. H. u. Diehl, H.: The colorimetric determination of iron in raw and treated municipal water supplies by use of 4:7-diphenyl-1:10-phenanthroline. The Analyst 77 (1952) 917, S. 418
- [190] Collins, P. u. Diehl, H.: Determination of iron in wine using 2,4,6-tripyridyl-s-triazine. Analytica chimica acta 22 (1960), S. 125–127
- [191] Stookey, L. L.: Ferrozine---a new spectrophotometric reagent for iron. Analytical chemistry 42 (1970) 7, S. 779–781
- [192] L. Nykänen: Eisenbestimmung in Wein. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A 1960 114. Band, Heft 3, S. 181–189

Literaturangaben

- [193] Hirayama, T. u. Nagasawa, H.: Chemical tools for detecting Fe ions. *Journal of clinical biochemistry and nutrition* 60 (2017) 1, S. 39–48
- [194] Dey, M. u. Brummett, A. E.: Isolation and Assays of Bacterial Dimethylsulfoniopropionate Lyases. *Methods in enzymology* 605 (2018), S. 291–323
- [195] Carter, P.: Spectrophotometric determination of serum iron at the submicrogram level with a new reagent (ferrozine). *Analytical Biochemistry* 40 (1971) 2, S. 450–458
- [196] COX, R. J., EITENMILLER, R. R. u. POWERS, J. J.: MINERAL CONTENT OF SOME CALIFORNIA WINES. *Journal of Food Science* 42 (1977) 3, S. 849–850
- [197] Véstia, J., Barroso, J. M., Ferreira, H., Gaspar, L. u. Rato, A. E.: Predicting calcium in grape must and base wine by FT-NIR spectroscopy. *Food chemistry* 276 (2019), S. 71–76
- [198] Schwedt, G., Schweizer, A. u. Hendrich, G.: Quantifying analysis of calcium species in wine from the point of view of calcium stability. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 187 (1988) 3, S. 229–234
- [199] Date, Y. u. Tôei, K.: The Selective Titrations of Calcium in the Presence of Magnesium. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 36 (1963) 5, S. 518–521
- [200] Connerty, H. V. u. Briggs, A. R.: Determination of serum calcium by means of orthocresolphthalein complexone. *American journal of clinical pathology* 45 (1966) 3, S. 290–296
- [201] Pollard, F. H. u. Martin, J. V.: The spectrophotometric determination of the alkaline-earth metals with murexide, eriochrome black T and with o-cresolphthalein complexone. *The Analyst* 81 (1956) 963, S. 348
- [202] Anderegg, C., Flaschka, H., Sallmann, R. u. Schwarzenbach, G.: A phthalein responding to alkaline earth ions and its analytical applications. *Helv Chim Acta* (1954) 37, S. 113–120
- [203] STERN, J. u. LEWIS, W. H.: The colorimetric estimation of calcium in serum with o-cresolphthalein complexone. *Clinica chimica acta; international journal of clinical chemistry* 2 (1957) 6, S. 576–580
- [204] Sarkar, B. C. u. Chauhan, U. P.: A new method for determining micro quantities of calcium in biological materials. *Analytical Biochemistry* 20 (1967) 1, S. 155–166

- [205] Pohling, R.: Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2015
- [206] Flaschka, H.: Photometric titrations—III The consecutive titration of calcium and magnesium. *Talanta* 8 (1961) 10, S. 720–725
- [207] Janssen, J. W. u. Helbing, A. R.: Arsenazo III: an improvement of the routine calcium determination in serum. *European journal of clinical chemistry and clinical biochemistry : journal of the Forum of European Clinical Chemistry Societies* 29 (1991) 3, S. 197–201
- [208] Gindler, E. M. u. King, J. D.: Rapid colorimetric determination of calcium in biologic fluids with methylthymol blue. *American journal of clinical pathology* 58 (1972) 4, S. 376–382
- [209] Themelis, D. G., Tzanavaras, P. D., Anthemidis, A. N. u. Stratis, J. A.: Direct, selective flow injection spectrophotometric determination of calcium in wines using methylthymol blue and an on-line cascade dilution system. *Analytica chimica acta* 402 (1999) 1-2, S. 259–266
- [210] Jamaludeen, A., Neelamegam, P. u. Rajendran, A.: Determination of calcium in wine using reconfigurable PSoC based spectrophotometer. *Journal of Analytical Chemistry* 69 (2014) 3, S. 270–275
- [211] Taylor, C. G., Clinch, J., Guy, M. J., Clark, R. E. D., Israel, Y., Menon, V. P. M. u. Das, M. S.: The simultaneous spectrophotometric micro-determination of calcium and magnesium with eriochrome black T and ethylenediaminetetra-acetic acid. *The Analyst* 83 (1958) 988, S. 425
- [212] Pflaum, R. T. u. Howick, L. C.: Spectrophotometric Determination of Potassium with Sodium Tetraphenylborate. *Analytical chemistry* 28 (1956) 10, S. 1542–1544
- [213] Xiao, J., Chen, J., Ren, F., Chen, Y. u. Xu, M.: Highly sensitive determination of trace potassium ion in serum using the resonance light scattering technique with sodium tetraphenylboron. *Microchimica Acta* 159 (2007) 3-4, S. 287–292
- [214] D.J. McCabe: Caesium, Potassium, and Sodium Tetraphenylborate Solubility in Salt Solution, 1996. <https://www.osti.gov/servlets/purl/626456>, abgerufen am: 14.01.2024
- [215] E. Siska: The Solubility of Difficulty Soluble Tetraphenyl Borate Compounds. I. The Solubility of Potassium, Caesium and Ammonium Tetraphenyl Borate. *Magyar Kemiai Folyoirat* (1976) 82, S. 275

Literaturangaben

- [216] Gregorowicz, Z. u. Buhl, F.: Turbidimetrische Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander mit Natriumtetraphenylborat. *Microchimica Acta* 49 (1961) 1, S. 129–133
- [217] Paul, A. D. u. Gibson, J. A.: Qualitative test for potassium using sodium tetraphenylboron. *Journal of Chemical Education* 36 (1959) 8, S. 380
- [218] Engelbrecht, R. M. u. McCoy, F. A.: Determination of Potassium by Tetraphenylborate Method. *Analytical chemistry* 28 (1956) 11, S. 1772–1773
- [219] Sporek, K. u. Williams, A. F.: The quantitative determination of potassium as the tetraphenylboron salt. *The Analyst* 80 (1955) 950, S. 347
- [220] Caley, E. R.: THE RAPID COLORIMETRIC ESTIMATION OF POTASSIUM. *Journal of the American Chemical Society* 53 (1931) 2, S. 539–545
- [221] Kolthoff, L. M. u. Bendix, G. H.: Determination of Potassium with Hexanitrodiphenylamine (Dipicrylamine) Reagent. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 11 (1939) 2, S. 94–98
- [222] Whittles, C. L. u. Little, R. C.: A colorimetric method for the determination of potassium and its application to the analysis of soil extracts. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1 (1950) 11, S. 323–326
- [223] Abul-Fadl, M. A.: Colorimetric determination of potassium by Folin-Ciocalteu phenol reagent. *The Biochemical journal* 44 (1949) 3, S. 282–285
- [224] Kolthoff, I. M. u. Jacobsen, E.: The Composition and Formation of Cobalt Complexes with 1-Nitroso-2-naphthol. *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957) 14, S. 3677–3681
- [225] Hannachi, A., Valkonen, A., Rzaigui, M. u. Smirani, W.: Thiocyanate precursor impact on the formation of cobalt complexes: Synthesis and characterization. *Polyhedron* 161 (2019), S. 222–230
- [226] Koch, K. H., Ohls, K., Sebastiani, E. u. Riemer, G.: Direkte photometrische Bestimmung von Kobalt in Eisen, Stählen, Erzen und Schlacken mit Nitroso-R-Salz. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 249 (1970) 5, S. 307–312
- [227] Indumathy, R., Radhika, S., Kanthimathi, M., Weyhermuller, T. u. Unni Nair, B.: Cobalt complexes of terpyridine ligand: crystal structure and photocleavage of DNA. *Journal of inorganic biochemistry* 101 (2007) 3, S. 434–443

- [228] Sawicki, E. u. Noe, J. L.: A sensitive new method for the determination of nitrites and nitrogen dioxide with 4-aminoazobenzene-1-naphthylamine. *Analytica chimica acta* 25 (1961) 2, S. 166–169
- [229] Nikonorov, V. V. u. Moskvina, L. N.: Spectrophotometric determination of nitrite with 4-iodo-N,N-dimethylaniline. *Analytica chimica acta* 306 (1995) 2-3, S. 357–360
- [230] Mazzachi, R. D., Mazzachi, B. C. u. Berry, M. N.: A manual spectrophotometric method for the measurement of serum sodium and potassium by enzyme activation. *European journal of clinical chemistry and clinical biochemistry : journal of the Forum of European Clinical Chemistry Societies* 32 (1994) 9, S. 709–717
- [231] International Commission on Illumination: Colorimetry. CIE technical report, 15:2004. Vienna: Commission Internationale de l'Eclairage 2004
- [232] Marcel Hensel: Laufende Dissertation, Rheinland-Pfälzische Technische Universität. Kaiserslautern
- [233] Heredia, F., Francia-Aricha, E., Rivas-Gonzalo, J., Vicario, I. u. Santos-Buelga, C.: Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes—I. pH effect. *Food chemistry* 63 (1998) 4, S. 491–498
- [234] GUTIERREZ, I., LORENZO, E. u. ESPINOSA, A.: Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel, and Syrah. *Food chemistry* 92 (2005) 2, S. 269–283
- [235] Mattivi, F., Guzzon, R., Vrhovsek, U., Stefanini, M. u. Velasco, R.: Metabolite profiling of grape: Flavonols and anthocyanins. *Journal of agricultural and food chemistry* 54 (2006) 20, S. 7692–7702
- [236] Liang, Z., Wu, B., Fan, P., Yang, C., Duan, W., Zheng, X., Liu, C. u. Li, S.: Anthocyanin composition and content in grape berry skin in *Vitis* germplasm. *Food chemistry* 111 (2008) 4, S. 837–844
- [237] K. WENZEL, H. H. DIETRICH u. M. HEIMFARTH: Anthocyanin composition in berries of different grape varieties, 1987
- [238] Grant, D. C. u. Helleur, R. J.: Rapid screening of anthocyanins in berry samples by surfactant-mediated matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight

- mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry* : RCM 22 (2008) 2, S. 156–164
- [239] Fu Liang Han, Yan Xu: Effect of the structure of seven anthocyanins on self-association and colour in an aqueous alcohol solution, 2015.
http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-79042015000100009
- [240] Dimitrovska, M., Bocevaska, M., Dimitrovski, D. u. Murkovic, M.: Anthocyanin composition of Vranec, Cabernet Sauvignon, Merlot and Pinot Noir grapes as indicator of their varietal differentiation. *Zeitschrift fr Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 232 (2011) 4, S. 591–600
- [241] Ivanova, V., Dörnyei, Á., Stefova, M., Stafilov, T., Vojnoski, B., Kilár, F. u. Márk, L.: Rapid MALDI-TOF-MS Detection of Anthocyanins in Wine and Grape Using Different Matrices. *Food Analytical Methods* 4 (2011) 1, S. 108–115
- [242] Vivar-Quintana, A. M., Santos-Buelga, C. u. Rivas-Gonzalo, J. C.: Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines. *Analytica chimica acta* 458 (2002) 1, S. 147–155
- [243] Somers, T. C.: Grape phenolics: The anthocyanins of *Vitis vinifera*, variety shiraz. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 17 (1966) 5, S. 215–219
- [244] REVILLA, E., GARCÍA-BENEYTEZ, E. u. CABELLO, F.: Anthocyanin fingerprint of clones of Tempranillo grapes and wines made with them. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 15 (2009) 1, S. 70–78
- [245] Martínez, J. A., Melgosa, M., Pérez, M. M., Hita, E. u. Negueruela, A. I.: Note. Visual and Instrumental Color Evaluation in Red Wines. *Food Science and Technology International* 7 (2001) 5, S. 439–444
- [246] Gonnet, J.-F.: Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited—1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food chemistry* 63 (1998) 3, S. 409–415
- [247] Hensel, M., Scheiermann, M., Fahrer, J. u. Durner, D.: New Insights into Wine Color Analysis: A Comparison of Analytical Methods to Sensory Perception for Red and White Varietal Wines. *Journal of agricultural and food chemistry* (2023)
- [248] Agilent Technologies, Inc.: Agilent Cary 60 UV-Vis-Spektralphotometer. Effizient. Genau. Flexibel., 2023. https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7789DEE_Cary_60_UV-Vis_Bro.pdf, abgerufen am: 18.11.2023

- [249] Mazumder, S.: Numerical methods for partial differential equations. Finite difference and finite volume methods. London, San Diego, Waltham, MA, Oxford: Academic Press Imprint of Elsevier 2016
- [250] International organisation of vine and wine: International Oenological Codex ISBN: 978-2-85038-063-1, Paris, Frankreich 2023.
https://www.oiv.int/sites/default/files/publication/2023-04/CODEX%20complet%202023%20EN_2.pdf, abgerufen am: 16.08.2023
- [251] Urutyunyan, V. u. Yeritsyan, A.: Assessment of training needs of winemakers and management systems of the wineries in Armenia. BIO Web of Conferences 5 (2015), S. 3005
- [252] Cyndi: Winery Lab Equipment. Types, Recommendations & Innovations, 2023.
<https://thegrapevinemagazine.net/2023/01/winery-lab-equipment/#:~:text=Types%20of%20Lab%20Equipment%20Used,analysis%20and%20yeast%2Dassimilable%20nitrogen.>, abgerufen am: 26.08.2023
- [253] Matthias Schäfer: Entwicklung eines Smartphonephotometers zur Anwendung in der Umweltanalytik und dem Weinbau, Technische Universität Dissertation. Kaiserslautern 2019
- [254] Nguyen, T. H. u. Waterhouse, A. L.: A Production-Accessible Method: Spectrophotometric Iron Speciation in Wine Using Ferrozine and Ethylenediaminetetraacetic Acid. Journal of agricultural and food chemistry 67 (2019) 2, S. 680–687
- [255] Carpenter, C. E. u. Ward, R. E.: Iron Determination by Ferrozine Method. In: Nielsen, S. S. (Hrsg.): Food Analysis Laboratory Manual. Food Science Text Series. Cham: Springer International Publishing 2017, S. 157–159
- [256] Smith, G. L., Reutovich, A. A., Srivastava, A. K., Reichard, R. E., Welsh, C. H., Melman, A. u. Bou-Abdallah, F.: Complexation of ferrous ions by ferrozine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Implication for the quantification of iron in biological systems. Journal of inorganic biochemistry 220 (2021), S. 111460
- [257] Somers, T. C.: The polymeric nature of wine pigments. Phytochemistry 10 (1971) 9, S. 2175–2186
- [258] Chris Somers, T. u. Evans, M. E.: Spectral evaluation of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, “chemical age”. Journal of the Science of Food and Agriculture 28 (1977) 3, S. 279–287

Literaturangaben

- [259] He, J., Carvalho, A. R. F., Mateus, N. u. Freitas, V. de: Spectral features and stability of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments isolated from red wines. *Journal of agricultural and food chemistry* 58 (2010) 16, S. 9249–9258
- [260] Bundesrepublik Deutschland: Weinverordnung. WeinV. 1995
- [261] S. Catarino, A. Neves, R. Bruno de Sousa: Determination of cobalt in wine and must by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Analytical method development and validation*):65-72, 2009
- [262] Braunschweig, J., Bosch, J., Heister, K., Kuebeck, C. u. Meckenstock, R. U.: Reevaluation of colorimetric iron determination methods commonly used in geomicrobiology. *Journal of microbiological methods* 89 (2012) 1, S. 41–48
- [263] Kononets, M. Y., Pakhomova, S. V., Rozanov, A. G. u. Proskurnin, M. A.: Determination of Soluble Iron Species in Seawater Using Ferrozine. *Journal of Analytical Chemistry* 57 (2002) 7, S. 586–589
- [264] Landete, J. M., Ferrer, S. u. Pardo, I.: Which lactic acid bacteria are responsible for histamine production in wine? *Journal of applied microbiology* 99 (2005) 3, S. 580–586
- [265] Königsberger, L. C., Königsberger, E., May, P. M. u. Hefter, G. T.: Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma. *Journal of inorganic biochemistry* 78 (2000) 3, S. 175–184
- [266] Timberlake, C. F.: Iron–tartrate complexes. *J. Chem. Soc.* 0 (1964) 0, S. 1229–1240
- [267] Corns, C. M. u. Ludman, C. J.: Some observations on the nature of the calcium-cresolphthalein complexone reaction and its relevance to the clinical laboratory. *Annals of clinical biochemistry* 24 (Pt 4) (1987), S. 345–351
- [268] Anderegg, G., Flaschka, H., Sallmann, R. u. Schwarzenbach, G.: Metallindikatoren VII. Ein auf Erdalkaliionen ansprechendes Phtalein und seine analytische Verwendung. *Helvetica Chimica Acta* 37 (1954) 1, S. 113–120
- [269] Iwachido, T.: Determination of potassium by titrimetry. *Talanta* 13 (1966) 3, S. 341–346
- [270] Iwachido, T.: Modified titration of potassium. *Talanta* 13 (1966) 12, S. 1697–1699
- [271] Ferrante, M., Nisi, S., Laubenstein, M. u. Angelis, F. de: Selective precipitation of potassium in seawater samples for improving the sensitivity of plain γ -ray spectrometry. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC 2015, S. 70004

Literaturangaben

- [272] Kozitskii, V. P.: Solubility of sodium tetraphenylborate in solutions of NaCl, Na₂NO₃, Na₂SO₄, NaCl+MgCl₂ at 25. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science 21 (1972) 1, S. 10–12
- [273] Khreish, E. A. u. Boltz, D. F.: Indirect spectrophotometric and atomic absorption spectrometric methods for the determination of potassium. Microchimica Acta 58 (1970) 6, S. 1174–1180
- [274] Vassallo, F., La Corte, D., Cancilla, N., Tamburini, A., Bevacqua, M., Cipollina, A. u. Micale, G.: A pilot-plant for the selective recovery of magnesium and calcium from waste brines. Desalination 517 (2021), S. 115231
- [275] University of Rhode Island, Department of Chemistry: Solubility Product Constants near 25 °C.
<https://www.chm.uri.edu/weuler/chm112/refmater/KspTable.html>, abgerufen am: 14.01.2024
- [276] KTH, Versand durch schrauben24-herbst: Spanschrauben. 3x12 ASIN B084GQXHTN. <https://www.amazon.de/St%C3%BCck-Spanplattenschrauben-3x12-Halbrundkopf-Holzschrauben/dp/B084GQXHTN?th=1>, abgerufen am: 14.10.2023
- [277] Hileyu, Verkauf durch LORIADI Shop: Klappscharniere ASIN B085KX77W7. https://www.amazon.de/Scharniere-Edelstahl-Scharnier-Steckverbinder-Schublade/dp/B085KX77W7/ref=sr_1_5?__mk_de_DE=%C3%85M%C3%85%C5%BD%C3%95%C3%91&crid=36TM5QXF5D1XR&keywords=mini+scharniere+50+st%C3%BCck&qid=1650465050&srefix=mini+schaniere+50+st%C3%BCck%2Caps%2C63&sr=8-5, abgerufen am: 14.10.2023
- [278] Magnete.com, Vertrieb durch Tordic GmbH: Neodym Power-Magnet ASIN B00MI9T0E8. https://www.amazon.de/gp/product/B00MI9T0E8/ref=ppx_yo_dt_b_search_asin_title?ie=UTF8&th=1, abgerufen am: 14.10.2023
- [279] KTH, Versand durch schrauben24-herbst: Spanschrauben. 3x16 ASIN B084GQT9RN. <https://www.amazon.de/St%C3%BCck-Spanplattenschrauben-3x16-Halbrundkopf-Holzschrauben/dp/B084GQT9RN>, abgerufen am: 14.10.2023
- [280] AZ-Delivery Vertriebs GmbH: Buchsenleiste ASIN B09Z6W9JRX. https://www.amazon.de/gp/product/B09Z6W9JRX/ref=ppx_yo_dt_b_search_asin_title?ie=UTF8&th=1, abgerufen am: 14.10.2023

Literaturangaben

[281] GALDOEP: JST 2-Pin Steckverbinder ASIN B0BMXSTZZZ.

https://www.amazon.de/gp/product/B0BMXSTZZZ/ref=ppx_yo_dt_b_search_asin_title?ie=UTF8&th=1, abgerufen am: 14.10.2023

[282] SunshirerTronic: Micro USB Verlängerungskabel ASIN B0016SJ3IA.

https://www.amazon.de/gp/product/B0016SJ3IA/ref=ppx_yo_dt_b_search_asin_title?ie=UTF8&th=1, abgerufen am: 14.10.2023

A Anhang - Verwendete Materialien

A.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle A-1: Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Weitere Angaben	Lieferant/ Hersteller
Ammoniumacetat	$C_2H_7NO_2$	Sigma Aldrich
Ascorbinsäure	$C_6H_8O_6$	Sigma Aldrich
Borsäure	H_3BO_3	Carl Roth
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	TCI Deutschland
Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat	$FeCl_2$	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Eisen(III)-chlorid	$FeCl_3$	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Ethanol	C_2H_5OH	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Ferrozin	$C_{20}H_{12}N_4Na_2O_6S_2$	TCI Deutschland
Folin-Ciocalteus Phenolreagenz	Gebrauchsfertiges Reagenz	Sigma Aldrich
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	Sigma Aldrich
Kaliumchlorid	KCl	Sigma Aldrich
Kaliumnatriumtartrat	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Carl Roth
Kupfer(II)-sulfat	$CuSO_4$	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	Carl Roth
Monoethanolamin	C_2H_7NO	VWR International
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	TCI Deutschland
Natriumdisulfit	$Na_2S_2O_5$	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Natriumhydrogencarbonat	$NaHCO_3$	Carl Roth
Natriumhydroxid	NaOH	Sigma Aldrich
Natriumtetraphenylborat	$C_4H_4KNaO_6$	TCI Deutschland
Neocuproin	$C_{12}H_{12}N_2$	Thermo Scientific
Methylthymolblau Dinatriumsalz	$C_{37}H_{40}N_2Na_4O_{13}S$	Thermo Scientific
o-Kresolphthalein Komplexon	$C_{32}H_{32}N_2O_{12}$	VWR International
Polyvinylpyrrolidon	C_6H_9NO	VWR International
Salzsäure	HCl	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern
Zitronensäure	$C_6H_8O_7$	Chemikalienausgabe RPTU in Kaiserslautern

A.2 Verwendete Weine

Tabelle A-2: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten Rotweine.

Bezeichnung	Rebsorte	Herkunft	Jahrgang	Hersteller/ Name
CS-AU-16-WF	Cabernet Sauvignon	Australien	2016	Wakefield
CS-DE-18-PS	Cabernet Sauvignon	Deutschland	2018	Pastorenstück Kleiner Schwarzer
CS-FR-18-TC	Cabernet Sauvignon	Frankreich	2018	Trésor Cathare
CS-IT-18-FA	Cabernet Sauvignon	Italien	2018	Feudo Arancio
CS-IT-19-CF	Cabernet Sauvignon	Italien	2019	Castel Firmian
CS-US-14-TV	Cabernet Sauvignon	USA	2014	Two Vines
CS-SP-16-GC	Cabernet Sauvignon	Spanien	2016	Gran Coronas Reserva
LB-DE-18-CW	Lemberger	Deutschland	2016	Collegium Wirttemberg
LB-DE-18-GN	Lemberger	Deutschland	2018	Graf Neipperg
LB-DE-19-BM	Lemberger	Deutschland	2019	Bunter Mergel
LB-OE-17-RV	Lemberger	Österreich	2017	Reserve
LB-OE-18-DK	Lemberger	Österreich	2018	Deutschkreutz
ML-FR-16-JP	Merlot	Frankreich	2016	Jean Pierre
ML-FR-18-RS	Merlot	Frankreich	2018	Rothschild
ML-FR-19-MT	Merlot	Frankreich	2019	Monteran
ML-IT-18-AR	Merlot	Italien	2018	Amatore Rosso
ML-NZ-18-SC	Merlot	Neuseeland	2018	Sileni Cellar Selection
ML-US-17-TV	Merlot	USA	2017	Two Vines
ML-US-18-NV	Merlot	USA	2018	Noble Vines
PM-IT-17-GN	Primitivo	Italien	2017	Ghenos
PM-IT-17-HS	Primitivo	Italien	2017	Hess
PM-IT-19-TR ^b	Primitivo	Italien	2019	Torrevento
PM-IT-20-CN	Primitivo	Italien	2020	Cinolo
PM-IT-20-GS	Primitivo	Italien	2020	Gran Sasso
PM-US-17-SD	Primitivo	USA	2017	The seven deadly zins
PM-US-18-BT	Primitivo	USA	2018	The Big Top
PN-DE-13-LB	Pinot Noir	Deutschland	2013	Löwenberg
PN-DE-17-IH	Pinot Noir	Deutschland	2017	Im Helfdirgott
PN-DE-18-EB	Pinot Noir	Deutschland	2018	Eberbach
PN-DE-19-PW	Pinot Noir	Deutschland	2019	Peth-Wetz
PN-FR-19-CS	Pinot Noir	Frankreich	2019	Campet STE
PN-NZ-18-PB	Pinot Noir	Neuseeland	2018	Private Bin
PN-NZ-19-RS	Pinot Noir	Neuseeland	2019	Rapaura Springs
SY-AU-18-KH	Syrah	Australien	2018	Koonunga Hill

Anhang - Verwendete Materialien

Bezeichnung	Rebsorte	Herkunft	Jahrgang	Hersteller/ Name
SY-FR-20-CC	Syrah	Frankreich	2020	Châteu De Saint Cosme Côtes du Rouge
SY-FR-19-LR	Syrah	Frankreich	2019	La Vie Joulie Rouge
SY-FR-19-SL	Syrah	Frankreich	2019	Solar 6
SY-IT-19-FA	Syrah	Italien	2019	Feudo Arancino
SY-NZ-19-SC	Syrah	Neuseeland	2019	Sileni Cellar Selection
SY-US-17-BB	Syrah	USA	2017	Boom! Boom!
TN-SP-12-MG	Tempranillo	Spanien	2012	Marqué de Sadoval Gran Reserva
TN-SP-15-ER	Tempranillo	Spanien	2015	Esquador Rioja Reserva
TN-SP-15-FR	Tempranillo	Spanien	2015	Faustino Rioja Reserva Limited Edition
TN-SP-18-ET	Tempranillo	Spanien	2018	Esquador Rioja Tinto
TN-SP-18-GS	Tempranillo	Spanien	2018	Gran Sello
TN-SP-19-FC	Tempranillo	Spanien	2019	Faustino Rioja Creanza
TN-SP-19-SN	Tempranillo	Spanien	2019	Senor Cresta
TR-DE-17-AL	Trollinger	Deutschland	2017	Aldinger
TR-DE-18-BR	Trollinger	Deutschland	2018	Brüssele
TR-DE-18-CW	Trollinger	Deutschland	2018	Collegium Wirtemberg
TR-DE-18-UB	Trollinger	Deutschland	2018	Uhlberger
TR-DE-18-WW ^a	Trollinger	Deutschland	2018	Wöhrwag
TR-IT-19-EV	Trollinger	Italien	2019	Edelvernatsch
TR-IT-19-SE	Trollinger	Italien	2019	St. Michel Eppan
TR-IT-19-SH	Trollinger	Italien	2019	Schiava Alte Rebe

Tabelle A-3: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten Rotweine.

Bezeichnung	Rebsorte	Herkunft	Jahrgang	Hersteller/ Name
CD-AU-19-KH	Chardonnay	Australien	2019	Koonunga Hill
CD-DE-16-VB	Chardonnay	Deutschland	2016	Von Buhl
CD-DE-18-DB	Chardonnay	Deutschland	2018	Domäne Bergstraße
CD-FR-18-CR	Chardonnay	Frankreich	2018	Cote des Roses
CD-IT-20-FA	Chardonnay	Italien	2020	Feudo Arancino
CD-SP-19-PC	Chardonnay	Spanien	2019	Pago de Cirrus
CD-US-18-CR	Chardonnay	USA	2018	Canyon Road
GB-DE-19-HM	Grauburgunder	Deutschland	2019	Hundertmorgern
GB-DE-19-KC	Grauburgunder	Deutschland	2019	Königschaff-hauser
GB-DE-19-KS	Grauburgunder	Deutschland	2019	Kaiserstraße
GB-FR-17-LP	Grauburgunder	Frankreich	2017	Les Princes Abbes
GB-IT-19-CN	Grauburgunder	Italien	2019	Cinolo
GB-IT-20-GR	Grauburgunder	Italien	2020	Grifon
GB-NZ-18-SC	Grauburgunder	Neuseeland	2018	Sileni Cellar Selection
GT-DE-16-TP	Gewürztraminer	Deutschland	2016	Tina Pfaffmann
GT-DE-18-PK	Gewürztraminer	Deutschland	2018	Philipp Kuhn

Anhang - Verwendete Materialien

Bezeichnung	Rebsorte	Herkunft	Jahrgang	Hersteller/ Name
GT-DE-19-AD	Gewürztraminer	Deutschland	2019	A. Diehl
GT-DE-19-HA	Gewürztraminer	Deutschland	2019	Hensel Aufwind
GT-DE-19-KR	Gewürztraminer	Deutschland	2020	Kesselring
GT-DE-19-PV	Gewürztraminer	Deutschland	2019	P. J. Valkenberg
GT-FR-18-DP	Gewürztraminer	Frankreich	2018	Domaine Paul Blanc
GT-FR-19-AH	Gewürztraminer	Frankreich	2019	Antoine Heinrich
GT-FR-19-AS	Gewürztraminer	Frankreich	2019	André Stentz
GT-IT-19-KN	Gewürztraminer	Italien	2019	Kornell
GT-IT-19-SE	Gewürztraminer	Italien	2019	St. Michel Eppan
GT-SP-18-VC	Gewürztraminer	Spanien	2018	Vinos Divertidos Cojon
GT-SP-19-VV	Gewürztraminer	Spanien	2019	Vina del Vero
RL-DE-15-ST	Riesling	Deutschland	2015	Schätzel
RL-DE-17-CB	Riesling	Frankreich	2017	Cleébourg
RL-DE-18-MP	Riesling	Deutschland	2018	MP
RL-DE-18-VR	Riesling	Deutschland	2018	Viva La Riesling Spätlese
RL-DE-18-WK	Riesling	Deutschland	2018	Winkel Kabinett
RL-DE-19-BO	Riesling	Deutschland	2019	Bosch
RL-DE-19-DL	Riesling	Deutschland	2019	Dr. Loosen
RL-DE-19-SR	Riesling	Deutschland	2019	Stern
RL-DE-19-SU	Riesling	Deutschland	2019	St. Urbans-Hof Saar
RL-DE-19-WS	Riesling	Deutschland	2019	Wechselspiel Scheurebe
RL-DE-20-BJ	Riesling	Deutschland	2020	Bassermann Jordan
RL-US-13-CM	Riesling	USA	2013	Chateau St. Michele
SB-DE-18-MP	Sauvignon Blanc	Deutschland	2018	MP
SB-DE-19-DI	Sauvignon Blanc	Deutschland	2019	Das ist ... Pfalz
SB-FR-18-ML	Sauvignon Blanc	Frankreich	2018	Mas la Chevalière
SB-FR-19-LF	Sauvignon Blanc	Frankreich	2019	La Fleur Saint-Michel
SB-IT-19-IP	Sauvignon Blanc	Italien	2019	I Palazzi
SB-NZ-20-SC	Sauvignon Blanc	Neuseeland	2020	Sileni Cellar Selection
SB-US-19-NV	Sauvignon Blanc	USA	2019	Noble Vines
WB-DE-17-SI	Weißburgunder	Deutschland	2017	Schwedheim
WB-DE-18-SW	Weißburgunder	Deutschland	2018	Stefan Winter
WB-DE-19-BS	Weißburgunder	Deutschland	2019	Bickensohler
WB-DE-20-BJ	Weißburgunder	Deutschland	2020	Bassermann Jordan
WB-DE-20-KP	Weißburgunder	Deutschland	2020	Karl Pfaffmann
WB-FR-17-LP	Weißburgunder	Frankreich	2017	Les Princes Abbes
WB-IT-19-CO	Weißburgunder	Italien	2019	Cora
KM-UN-21-WH	Königliche Mädchentraube	Ungarn	2021	Weinhaus Kft

A.3 Verwendete Geräte

Tabelle A-4: Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Geräte.

Gerät	Modell und Ausstattung	Hersteller
3D-Drucker	Qidi Tech X-MAX	Zhejiang QIDI Technology Co., Ltd, Ruian, China
Analysewaage	ABS 220-4	Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland
Analysewaage	ABT 220-4M	Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland
Fluoreszenzspektrometer	LS 55	Perkin Elmer Inc., Waltham, USA
Ionenchromatographie	930 Compact IC Flex	Metrohm AG, Herisau, Schweiz
Lötstation	Ersa i-con Pico	Kurtz Holding GmbH & Co. Beteiligungs KG, Kreuzwertheim-Wiebelbach, Deutschland
Magnetrührer	PT1000	Heidolph Instruments, Schwabach, Deutschland
Oszilloskop	DSO-X 2024A	Keysight Technologies, Santa Rosa, USA
Tablet	Samsung Galaxy Tab S6	Samsung Electronics, Suwon, Südkorea
UV/VIS-Spektrometer	Cary 60	Agilent Technologies, Santa Clara, USA
Vortex-Mixer	Reax Top	Heidolph Instruments, Schwabach, Deutschland

A.4 Verwendete Bauteile

Tabelle A-5: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten elektronischen Komponenten für die Entwicklung des portablen Photometers.

Bauteilgruppe	Bezeichnung	Spezifikation	Hersteller
Mikrocontroller	Arduino Nano BLE	nRF52840 Chip, 32-bit ARM Cortex-M4 CPU, Taktfrequenz 64 MHz, Bluetooth 5.0	Arduino SA, Lugano, Schweiz
Leuchtdiode	RLCU-380	Diffusionsspannung 3,30 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	RLCU-420	Diffusionsspannung 2,97 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	RLCU-460	Diffusionsspannung 2,77 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	RLCU-525	Diffusionsspannung 2,82 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	RLCU-590	Diffusionsspannung 1,92 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	RLCU-625	Diffusionsspannung 1,82 V	Roithner Laser-technik GmbH, Wien, Österreich
	OIS-150 675p	Diffusionsspannung 1,82 V	OSA Opto Light GmbH, Berlin, Deutschland
	OIS-170 775	Diffusionsspannung 1,76 V	OSA Opto Light GmbH, Berlin, Deutschland
Keramikkondensator	SR211C104KAR	Kapazität 0,1 μ F, Nennspannung 100 V, Toleranz ± 10 %	AVX Corporation, Greenville, USA
Folienkondensator	MKS2D022201A00	Kapazität 0,022 μ F, Nennspannung 100 V, Toleranz ± 5 %	WIMA GmbH & Co. KG, Mannheim, Deutschland
	MKS2D041001K00	Kapazität 1 μ F, Nennspannung 100 V, Toleranz ± 5 %	WIMA GmbH & Co. KG, Mannheim, Deutschland
Silizium-Photodiode	S1223-01	Messbereich 320 – 1100 nm, Höchste Sensitivität bei 960 nm	HAMASATU Photonics K.K., Hamasatu, Japan
Silizium-Phototransistor	SFH300	Messbereich 420 – 1100 nm, Höchste Sensitivität bei 880 nm	OSRAM Licht AG, München, Deutschland
Konstantspannungsquelle	AD780AN	Ausgangsspannung 2,5 oder 3 V, maximale Abweichung ± 1 mV	Analog Devices Inc., Norwood, Massachusetts, USA
Konstantstromquelle	LM234Z-3	Programmierbar von 1 μ A bis 10 mA, maximale Abweichung (25 °C, 2,5 V, 0,1 – 1 mA) ± 1 %	Texas Instruments Inc., Dallas, USA
Analoger Schalter	ADG619BRMZ	Einschaltzeit (25 °C, 3,3 V) maximal 120 ns, Ausschaltzeit (25 °C, 3,3 V) maximal 75 ns	Analog Devices Inc., Norwood, Massachusetts, USA

Anhang - Verwendete Materialien

Bauteilgruppe	Bezeichnung	Spezifikation	Hersteller
Operationsverstärker	OPA344PA	Eingangswiderstand $10^{13} \Omega$, 3 pF	Texas Instruments Inc., Dallas, USA
Schieberegister	SN74HC595	Eingangs-Leckstrom $\pm 0,1 \mu\text{A}$ (6 V)	Texas Instruments Inc., Dallas, USA
Temperatursensor	DS18B20	Messbereich -55 - 125 °C, Abweichung $\pm 0,5 \text{ °C}$ (-10 – 85 °C)	Maxim Integrated Products, Inc., San José, Kalifornien, USA
Digitales Potentiometer	AD8400	Widerstand 1 k Ω , 256 Positionen, Schleiferwiderstand 53 Ω	Analog Devices Inc., Norwood, Massachusetts, USA
	MCP42010,	Widerstand 10 k Ω , 256 Positionen, Schleiferwiderstand 52 Ω	Microchip Technologies Inc., Chandler, USA

Tabelle A-6: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten nicht-elektronischen Komponenten für die Entwicklung des portablen Photometers.

Bezeichnung	Bestandteile	Weitere Informationen	Hersteller	Anzahl
Messkammer	Grundkörper	Additive Fertigung,	Material4Print GmbH & Co. KG, Löhne, Deutschland	1
	Deckel	Hergestellt aus Polylactic Acid, Tiefschwarz		1
	Bodenplatte			1
	Schrauben	TX10, 3 mm x 12 mm	[276]	4
	Bodenplatte			
Klappscharniere	Scharniere	Edelstahl, 18 mm x 16 mm	[277]	2
	Schrauben	4 mm x 8 mm	[277]	8
Neodym-Magnete		3 mm x 3 mm x 1 mm	[278]	2
Platinensteckverbinder	Crimp- Federgehäuse	10-polig, 2-reihig, Rastermaß 2,54 mm, Teilenummer. 583718-1	TE Connectivity Ltd., Bensheim, Deutschland	3
	Crimpanschluss	Gabelkontakt, Teilenummer. 5-583853-3	TE Connectivity Ltd., Bensheim, Deutschland	60
	Schrauben	TX10, 3 mm x 16 mm	[279]	6
PCB Platine	Hauptplatine	Erstellt mit KiCAD (Version 7.0.1, Open-Source- Programm)	Fertigung durch Shenzhen JLC Electronics Co., Ltd, Shenzhen, China	1
	LED-Platine			≥ 1
	Phototransistor- Platine			1
DIP-IC-Adapter	8-Pin Sockel	Für OPA344PA und AD780AN		2
	14-Pin Sockel	Für SN74HC595		2
Buchsenleiste		Für Arduino Nano BLE	[280]	1
Platinensteckverbinder	10-polig	Gerade, Stift- und Buchsenleiste, Rastermaß 2,54 mm	Reichelt Elektronik GmbH, Sande, Deutschland	2
	2-polig	Gerade, Stift- und Buchsenleiste, Rastermaß 2,54 mm	[281]	4
Matte Folie		255 Hollywood Frost, 83% Transmission, Artikelnummer 184688	Thomann GmbH, Burgebrach, Deutschland	<1
USB Verlängerungskabel		90°-Winkel-Stecker, Länge 0,2 m	[282]	

A.5 Verwendete sonstige Materialien

Tabelle A-7: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten sonstigen Materialien.

Material	Zusatzinformationen	Hersteller
Küvetten	Polystyrol, Halbmikroküvette	VWR, Seattle, USA
Küvetten	Polystyrol, Makroküvette	VWR, Seattle, USA
Küvetten	Quarzglas QS, Mikroküvette, Fluoreszenz	Hellma Analytics
Reaktionsgefäße	15 und 50 mL	VWR, Seattle, USA
Reaktionsgefäße	2 mL	Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland

A.6 Verwendete Software

Tabelle A-8: Aufzählung der in dieser Arbeit verwendeten Software.

Software	Version	Hersteller	Anwendung
Excel	Version 2310	Microsoft Corporation, Redmond, USA	Auswertung von Messdaten
Powerpoint	Version 2310	Microsoft Corporation, Redmond, USA	Erstellung von Abbildungen
OriginLab	Version 2019b	OriginLab Corporation, Northampton, USA	Erstellung von Diagrammen
FreeCAD	Version 0.20.2	Open-Source-Software	Konstruktion von 3D-Bauteilen
LTSpice	Version 17.1.8	Analog Devices, Inc., Wilmington, USA	Simulation elektrischer Schaltungen
Arduino IDE	Version 2.1.0	Open-Source-Software	Programmierung Arduino Mikrocontroller
Android Studio	Version 2022.1.1	Open-Source-Software	Programmierung Android-App
Matlab	Version R2020b	MathWorks, Natick, USA	Interpolation von Spektre mittels kubischer Splines und nach Sprague

B Anhang - Verwendete Methoden

B.1 Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

B.1.1 Bestimmung des Polyphenol-Gehalts mittels Folin-C-Assay

Zum Vergleich der Messergebnisse des portablen Photometers mit dem eines Laborspektrometers wurde der Polyphenolgehalt in Weinproben mittels Folin-C-Assay untersucht. Als Standards dienten Gallussäure-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0 bis 100 mg L⁻¹. Rotweinproben wurde vor der Messung um den Faktor 1:50 verdünnt. Die Durchführung erfolgte nach OIV, wobei die Volumina der verwendeten Reagenzien angepasst wurde [119]. 200 µL des entsprechenden Standards wurde mit 1400 µL destilliertem Wasser, 100 µL Folin-C-Reagenz und 300 µL einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung vermischt. Nach 30 min Inkubation bei Raumtemperatur wurde die Absorption der Proben bei einer Wellenlänge von 775 nm im Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, USA) und dem portablen Photometer vermessen.

B.2 Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

B.2.1 Ermittlung des Oxidationspotenzials von Wein

Das Oxidationspotenzial von Wein hängt zum großen Teil von den enthaltenen Metallen, insbesondere Eisen und Kupfer, ab. Im Laufe der Arbeit soll deshalb eine photometrische Methode für eine Quantifizierung von Eisen in Wein entwickelt werden. Für die Entwicklung einer Messmethode für Eisen in Wein wurden verschiedene Testreihen durchgeführt, die sich in den verwendeten Chemikalien und deren Konzentration unterschieden (s. Tabelle B-9). Alle benötigten Chemikalien wurden in destilliertem Wasser gelöst. Für Versuchsreihe 1 wurde eine Reagenzien-Lösung angesetzt, die alle Chemikalien enthielt. Als Standards dienten Eisen(II)-chlorid- und Eisen(III)-chlorid-Lösungen. Für die Messungen wurden jeweils alle aufgeführten Reagenzien mit den Standards vermischt und nach 30 min die Absorption der Lösung mithilfe eines UV/VIS-Spektrometers (Cary 60, Agilent Technologies, Kalifornien, USA) bei einer Wellenlänge von 562 nm vermessen.

Anhang - Verwendete Methoden

Tabelle B-9: Verwendete Chemikalien für die verschiedenen Messprotokolle zum Nachweis von Gesamteisen in Standards und Wein. Die Protokolle sind an Schäfer [253], Nguyen et al. [254] und Carpenter et al. [255] angelehnt.

Reihe		Ferrozin-Lösung	Ascorbinsäure-Lösung	Sonstige Chemikalie	Angaben zu sonstiger Chemikalie	Eisen-Standard	Quelle
1	Konzentration	Direkt eingewogen	Direkt eingewogen	Neocuproin	Direkt eingewogen	0–0,18 mM	[253]*
	Eingesetztes Volumen	4,5 mL der Reagenzien-Lösung	4,5 mL der Reagenzien-Lösung		4,5 mL der Reagenzien-Lösung	0,5 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	1 mM	1,7 %		0,6 mM	0-0,02 mM	
2	Konzentration	71 mM	0,1 %	-	-	0–0,18 mM	[254]
	Eingesetztes Volumen	0,01 mL	1,5 mL		-	1,0 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	0,28 mM	0,0034		-	0-0,071 mM	
3	Konzentration	1 mM	0,02 %	Ammonium-acetat	300 g L ⁻¹	0–0,18 mM	[255]
	Eingesetztes Volumen	1,25 mL	1,25 mL		2 mL	0,5 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	0,25 mM	0,28*10 ⁻³		120 g L ⁻¹	0–0,018	
4	Konzentration	71 mM	0,1 %	-	-	0–0,18 mM	[254]*
	Eingesetztes Volumen	0,1 mL	1,5 mL		-	1,0 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	2,7 mM	3,2*10 ⁻³		-	0-0,069 mM	
5	Konzentration	71 mM	0,1 %	Natrium-disulfit	5,26 µM	0–0,18 mM	[254]*
	Eingesetztes Volumen	0,1 mL	1,5 mL		0,75 mL	0,25 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	2,7 mM	3,2*10 ⁻³		1,57 µM	0-0,018 mM	
6	Konzentration	71 mM	-	Natrium-disulfit	3,78 µM	0–0,18 mM	[254]*
	Eingesetztes Volumen	0,1 mL	-		2,25 mL	0,25 mL	
	Endkonzentration Analyselösung	2,7 mM	-		3,40 µM	0-0,018 mM	

* Die Konzentrationen wurden nicht direkt wie in der Literatur angegeben verwendet, sondern Konzentrationen der Chemikalien angepasst

B.2.2 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein

B.2.2.1 Photometrische Ermittlung der Calciumkonzentration von Wein

Im Folgenden sind zwei kolorimetrische Methoden beschrieben, die zum Nachweis von Calcium-Ionen während dieser Arbeit verwendet und angepasst wurden. Für beide Messmethoden wurde die gleiche Calcium-Stammlösung verwendet, die aus

Anhang - Verwendete Methoden

Calciumcarbonat angesetzt wurde. Für eine 1000 mg L^{-1} Stammlösung wurden 2,497 g Calciumcarbonat in 60 mL konzentrierter Salzsäure gelöst und mit VE-Wasser auf 1 L aufgefüllt.

Die Ermittlung der Calciumkonzentration in Wein mit Methylthymolblau erfolgte analog zu Gindler et al. [208]. Für den Nachweis wurden verschiedene Lösungen angesetzt (s. Tabelle B-10). Die Calciumstandards für diesen Assay wurden in 0,1 M Salzsäure auf eine Konzentration zwischen 0 und 100 mg L^{-1} verdünnt. Vor der Messung wurden die Standards und Weinproben mit VE-Wasser um den Faktor 10 verdünnt. Für die kolorimetrische Messung von Calcium wurde jeweils 0,15 mL der Standards mit 1 mL des Methylthymolblau-Arbeitsreagenzes gemischt und die Absorption der Lösungen nach 5 min bei 605 nm an einem UV/VIS Spektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Kalifornien, USA) gemessen.

Tabelle B-10: Verwendete Chemikalien für die Messung von Calcium in Calcium-Standards und Wein mit Methylthymolblau [200].

Lösung	Name	Chemikalie	Konzentration
1	<i>Methylthymolblau-Stammlösung</i>	<i>Methylthymolblau Natriumsalz</i>	180 mg L^{-1}
		<i>Polyvinylpolypyrrolidon</i>	6 g L^{-1}
		<i>8-Hydroxychinolin</i>	$7,2 \text{ g L}^{-1}$
		<i>Konzentrierte Salzsäure</i>	10 mL L^{-1}
2	<i>Basen-Stammlösung</i>	<i>Natriumsulfit</i>	24 g L^{-1}
		<i>Monoethanolamin</i>	220 mL L^{-1}
		<i>Eisessig</i>	5 mL L^{-1}
3	<i>Methylthymolblau-Arbeitsreagenz</i>	<i>Methylthymolblau-Stammlösung</i>	500 mL L^{-1}
		<i>Basen-Stammlösung</i>	500 mL L^{-1}

Die Ermittlung der Calciumkonzentration in Wein mit *o*-Kresolphthalein Komplexon erfolgte analog zu Connerty et al. [200]. Dafür wurden unterschiedliche Lösungen angesetzt (s. Tabelle B-9). Der Nachweis wurde mit Calcium-Standards der Konzentration 0 bis 100 mg L^{-1} durchgeführt, die durch Verdünnung mit dem Isoelektrischen Puffer (s. Tabelle B-9, Lösung 1) hergestellt wurden. Vor der Messung wurden die Standards und Weinproben mit VE-Wasser um den Faktor 10 verdünnt. Für die Messung der Calciumkonzentration wurde jeweils 0,1 mL der Standards mit 0,9 mL des *o*-Kresolphthalein Komplexon Arbeitsreagenzes vermischt und die Absorption der Lösungen nach 5 min mit einem UV/VIS Spektrometer (Cary 60, Agilent

Anhang - Verwendete Methoden

Technologies, Kalifornien, USA) bei 575 nm vermessen. Wein wurde nach einer Verdünnung um den Faktor zehn vermessen.

Tabelle B-11: Verwendete Chemikalien für die Messung von Calcium in Calcium-Standards und Wein mit *o*-Kresolphthalein Komplexon [200].

Lösung	Name	Chemikalie	Konzentration
1	<i>Isoelektrischer Puffer, pH 5,2</i>	<i>Eisessig</i>	6 mL L ⁻¹
		1 M NaOH	76 mL L ⁻¹
2	<i>14,8 M Aminoethanol-Borat Puffer</i>	<i>Borsäure</i>	36 g L ⁻¹
		<i>Monoethanolamin</i>	900 mL L ⁻¹
3	<i>o-Kresolphthalein Komplexon Stammlösung</i>	<i>o-Kresolphthalein Komplexon</i>	0,8 g L ⁻¹
		1 M NaOH	5 mL L ⁻¹
		<i>Eisessig</i>	5 mL L ⁻¹
4	<i>Maskierungsmittel-Stammlösung 8-Hydroxychinolin</i>	<i>8-Hydroxychinolin</i>	50 g L ⁻¹
		<i>Ethanol</i>	950 mL L ⁻¹
5	<i>Maskierungsmittel-Stammlösung Zitronensäure</i>	<i>Zitronensäure</i>	72,29 g L ⁻¹
6	<i>Maskierungsmittel-Stammlösung Kaliumnatriumtartrat</i>	<i>Kaliumnatriumtartrat Tetrahydrat</i>	91,77 g L ⁻¹
7	<i>NaOH-Lösung für Fällung</i>	<i>Natriumhydroxid</i>	13,76 g L ⁻¹
8	<i>o-Kresolphthalein Komplexon Arbeitsreagenz</i>	<i>14,8 M Aminoethanol-Borat Puffer (Lösung 2)</i>	50 mL L ⁻¹
		<i>Maskierungsmittel-Stammlösung (Lösung 4-6)</i>	15 mL L ⁻¹
		<i>o-Kresolphthalein Komplexon Stammlösung</i>	50 mL L ⁻¹

B.2.2.2 Photometrische Ermittlung der Kaliumkonzentration von Wein

Die Kaliumkonzentration in Standards und Wein wurde mit Natriumtetraphenylborat bestimmt. Dazu wurden Kaliumstandards aus Kaliumchlorid in Wasser hergestellt. Für eine 1000 mg L⁻¹ Stammlösung wurden 1,907 g Kaliumchlorid in 1000 mL Wasser gelöst. Die verwendeten Kaliumstandards wurden auf einen Bereich von 0 bis 130 mg L⁻¹ verdünnt. Wein wurde vor der Messung mit VE-Wasser um den Faktor 10 verdünnt. Zum Nachweis von Kalium wurden jeweils 0,3 mL der Standards oder des verdünnten Weins mit 0,1 mL einer NaOH-Lösung und 0,6 mL einer 0,26 %igen (w/v) Natriumtetraphenylborat-Lösung vermischt. Nach 5 min wurde die Absorption der

Anhang - Verwendete Methoden

Lösung bei 780 nm mit einem UV/VIS Spektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Kalifornien, USA) vermessen. Für Versuche ohne NaOH wurde dieses mit VE-Wasser ersetzt. Für Versuche mit Natriumcarbonat wurde zu der 0,26 %igen Natriumtetraphenylborat-Lösung zusätzlich $1,055 \text{ g L}^{-1}$ Natriumcarbonat gegeben.

B.2.2.3 Ermittlung der Konzentration verschiedener Kationen in Wein mittels Ionenchromatografie

Die Konzentration von Natrium, Ammonium, Kalium, Calcium und Magnesium in Wein wurde mittels Ionenchromatografie (n 930 Compact IC Flex; METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland) bestimmt. Es wurde eine Kationensäule (Metrosep C6-250/4.0) verwendet. Als Eluent diente 4 mM Salpetersäure mit 0,7 mM Dipicolinsäure, der Fluss wurde auf $0,9 \text{ mL min}^{-1}$, die Messung erfolgte bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einem Druck von 9,2 MPa. Der zu vermessende Wein wurde mit 2 mM Salpetersäure um den Faktor 10 verdünnt. Und so chromatografisch vermessen.

C Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

C.1 Entwicklung eines photometrischen Analysesystems

C.1.1 Entwicklung der Messkammer des portablen Photometers

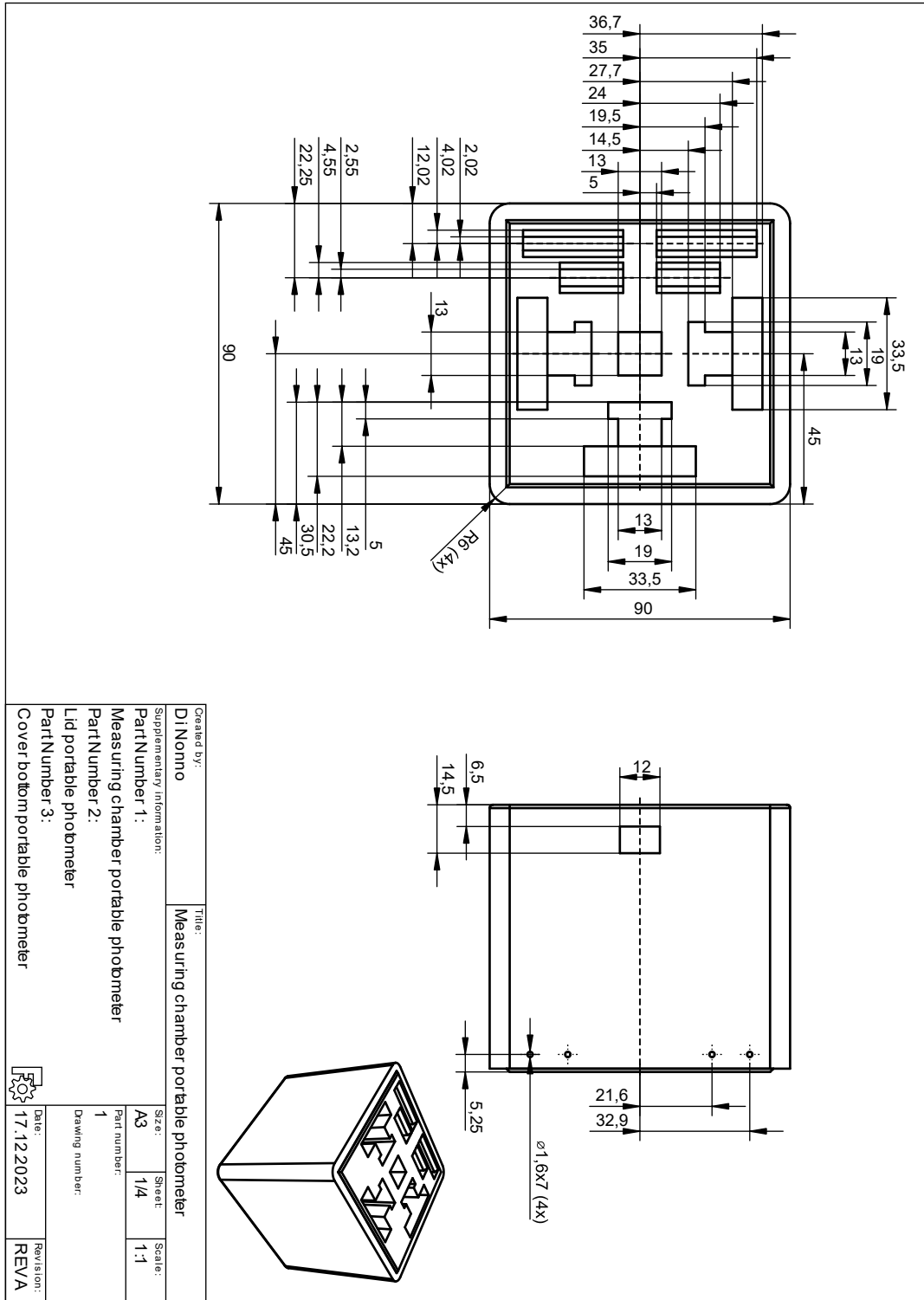


Abbildung C-1: Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 1 von 4.

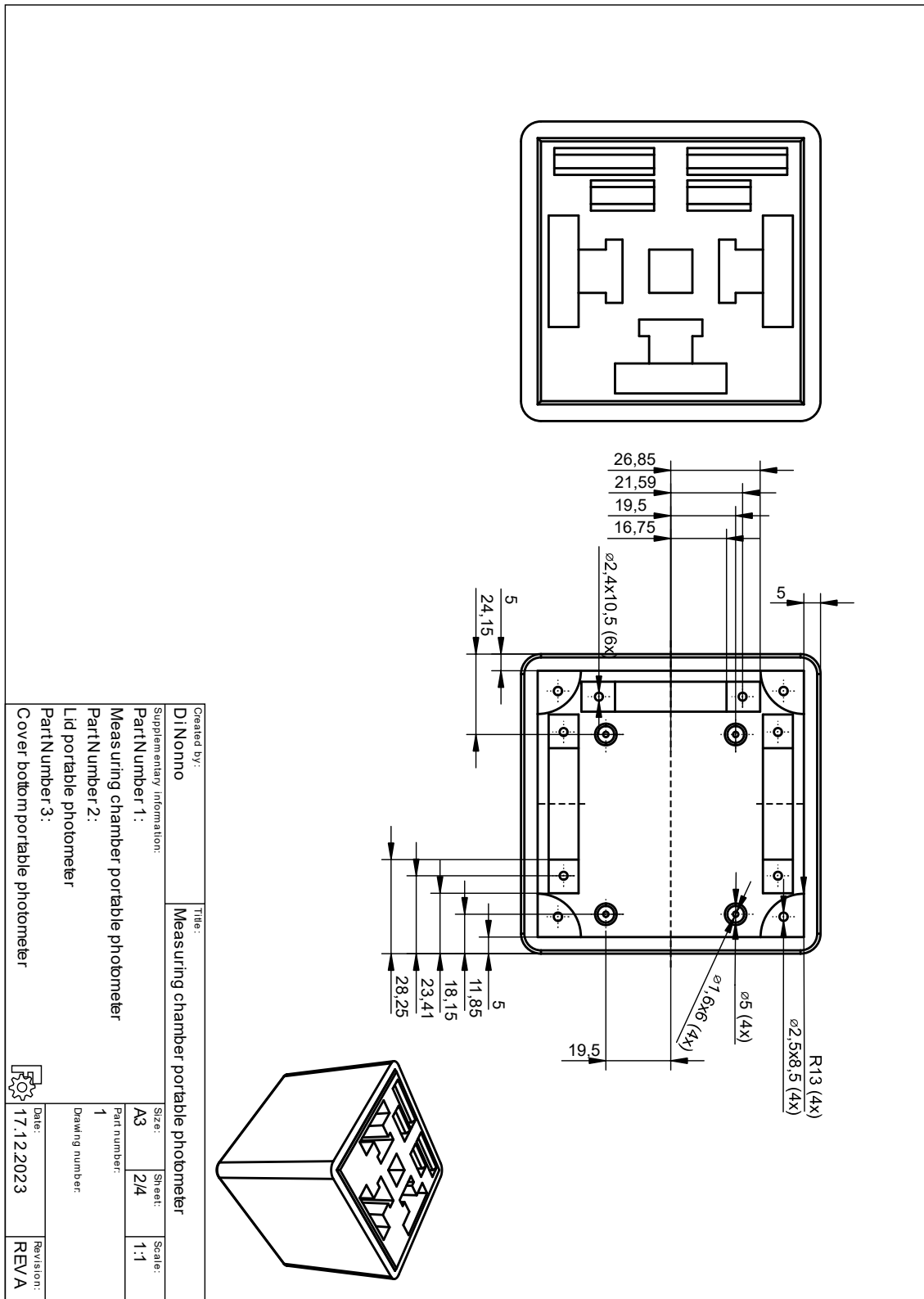


Abbildung C-2: Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 2 von 4.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

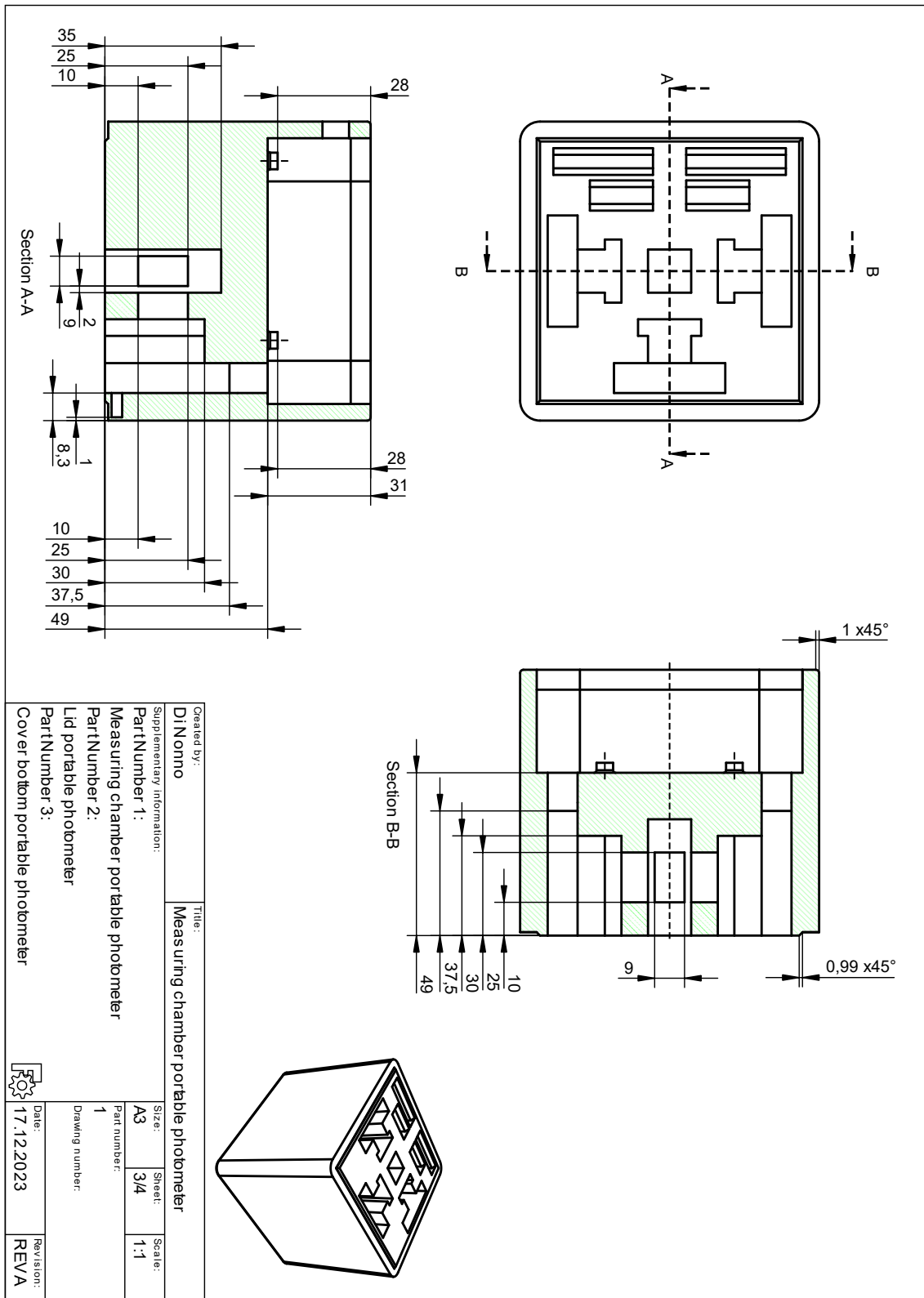


Abbildung C-3: Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 3 von 4.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

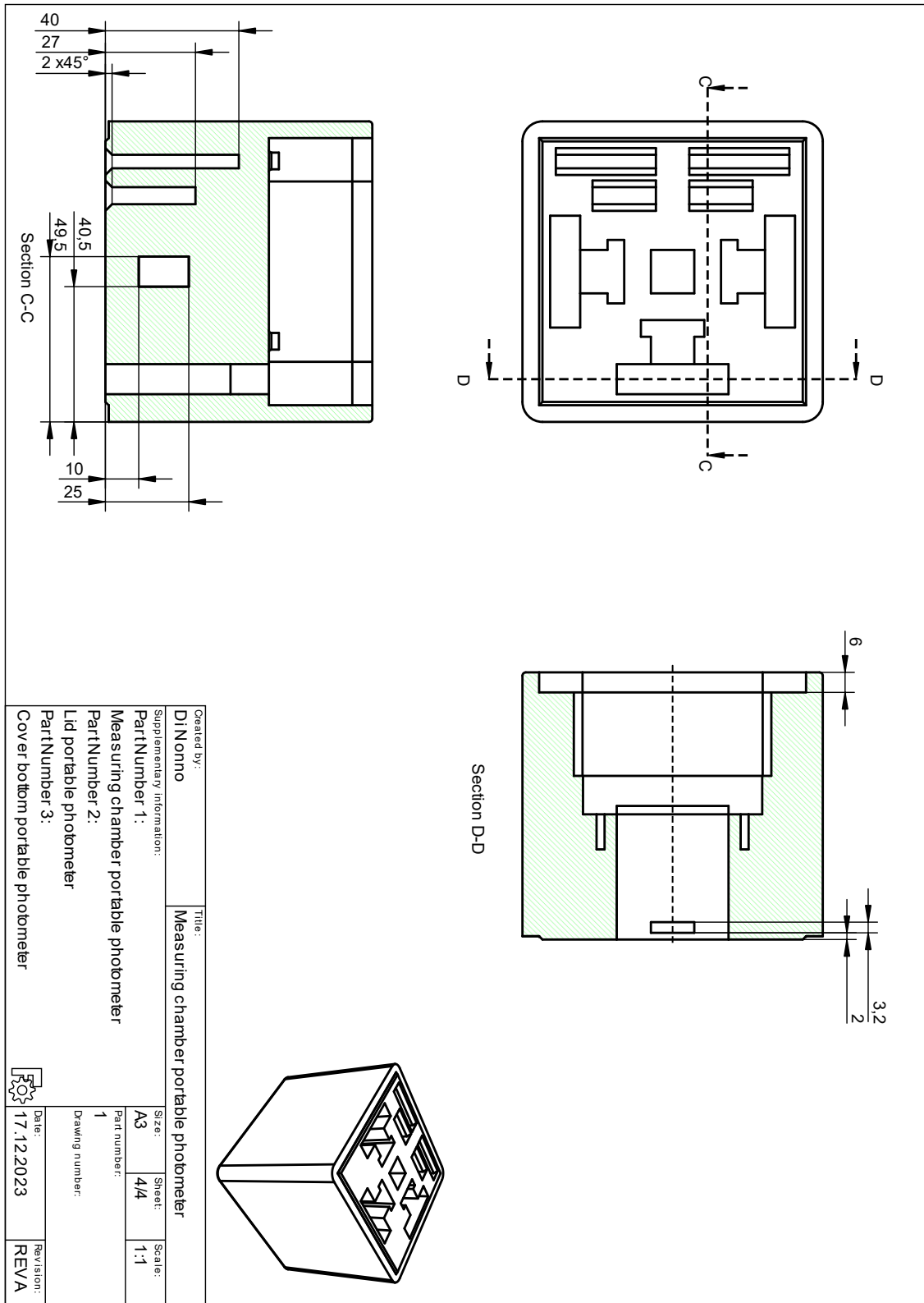


Abbildung C-4: Konstruktionszeichnung der Messkammer des portablen Photometers. Zeichnung 4 von 4.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

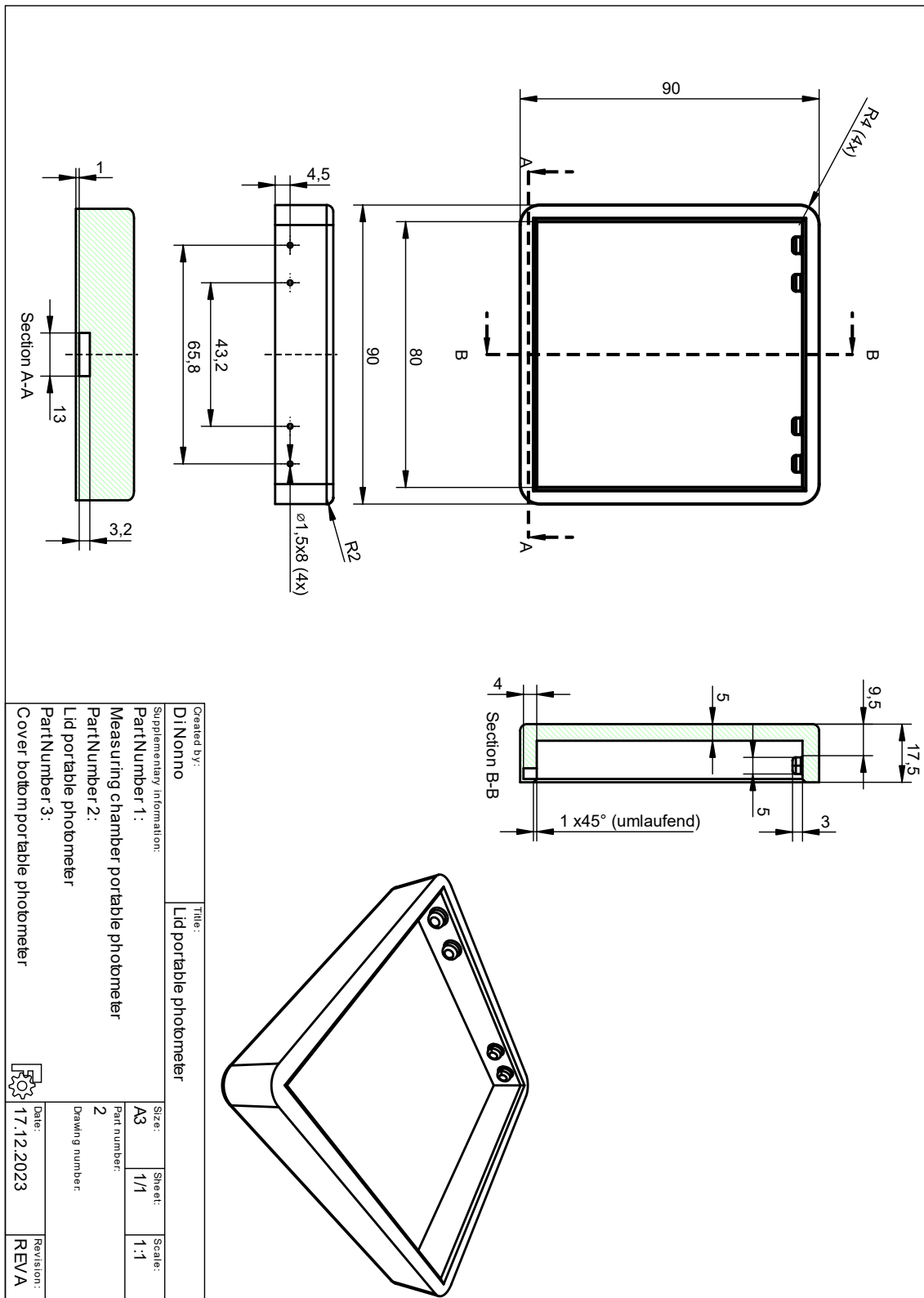


Abbildung C-5: Konstruktionszeichnung des Deckels des portablen Photometers.

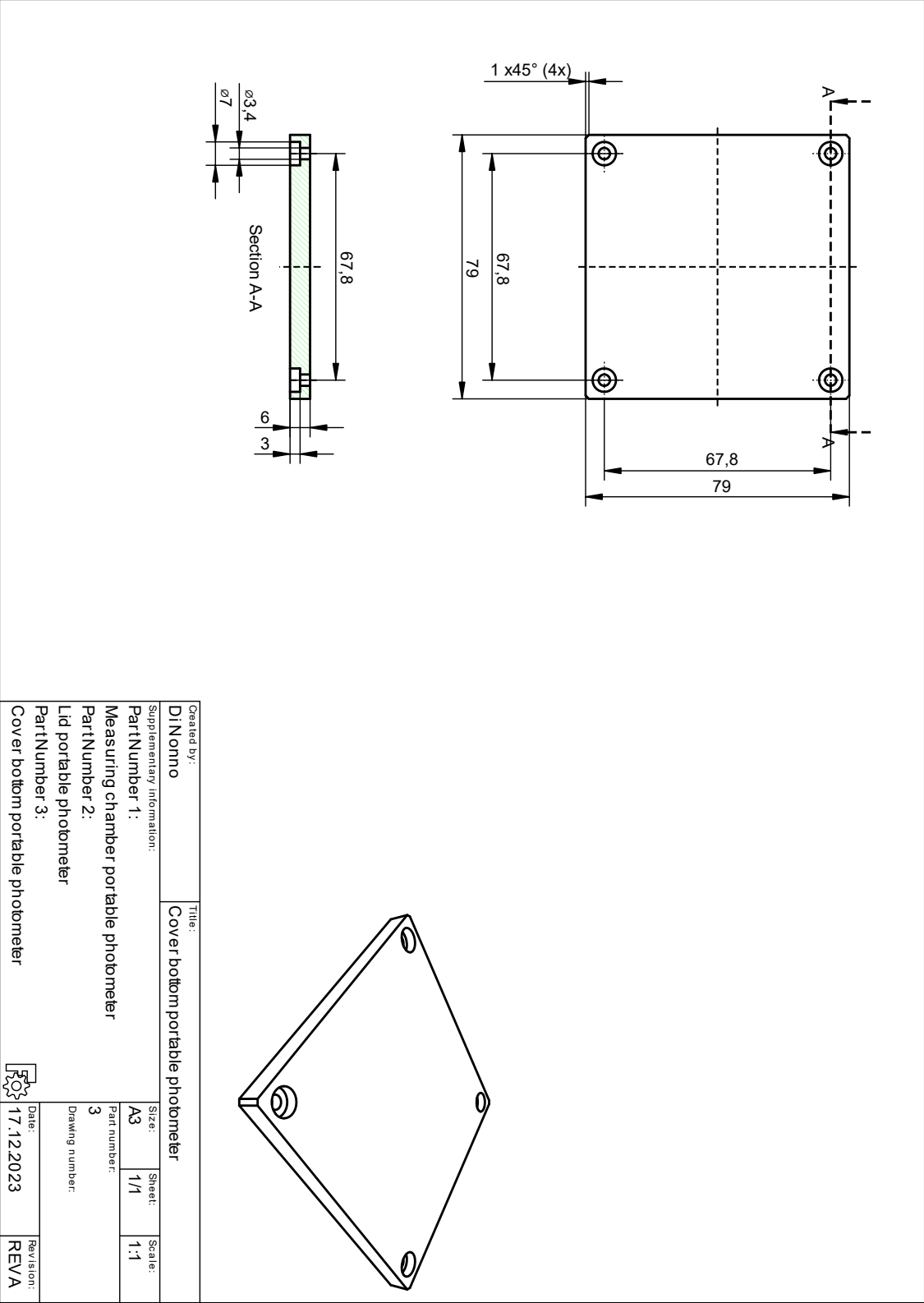


Abbildung C-6: Konstruktionszeichnung der Bodenplatte des portablen Photometers.

C.1.2 Entwicklung der Messschaltung des portablen Photometers

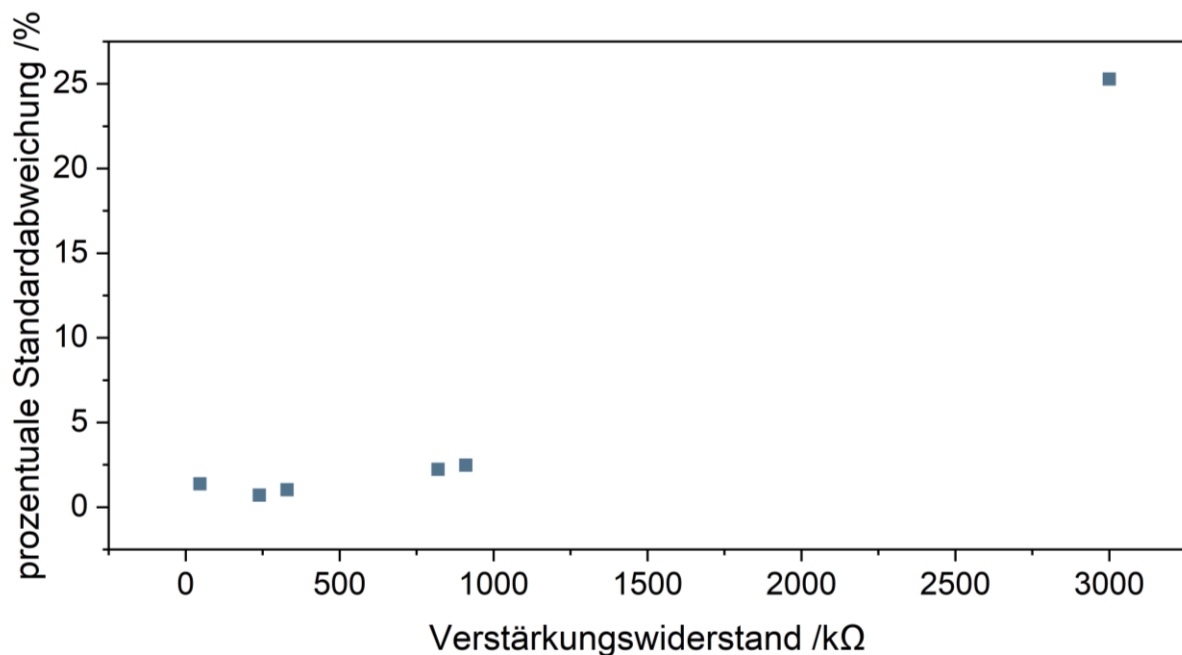


Abbildung C-7: Verstärkung des Photostroms einer Photodiode mit einem Operationsverstärker (OPA380) mit verschiedenen Verstärkungswiderständen. Es wurden die Photodiode S1223-01 (HAMASATU Photonics K.K., Hamasatu, Japan) verwendet.

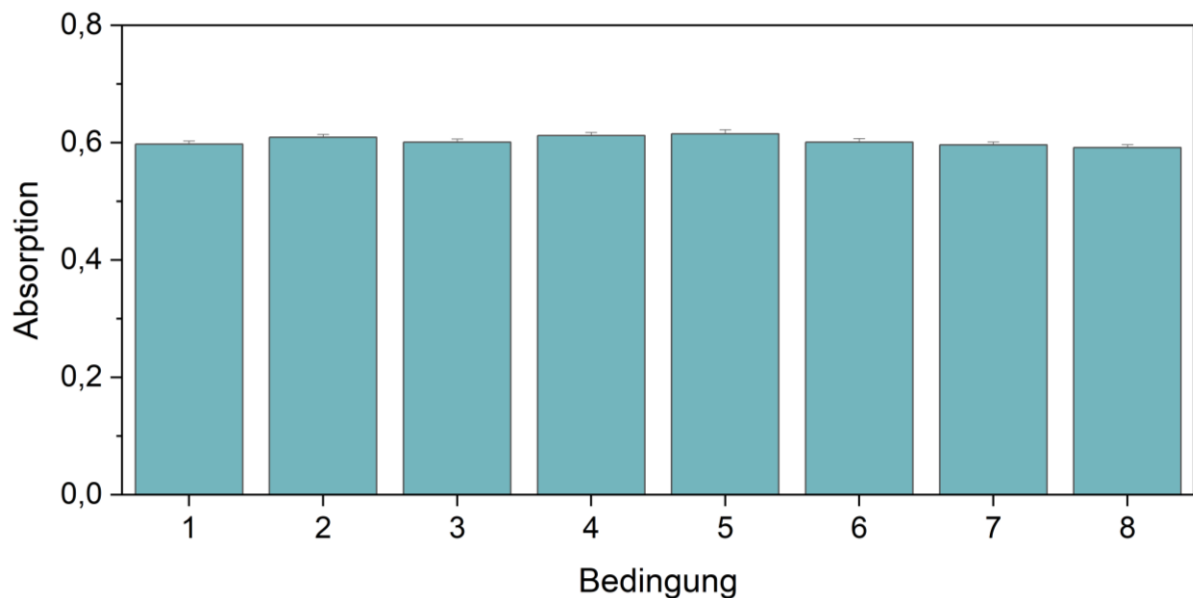


Abbildung C-8: Vermessung eines 60 mg L^{-1} Gallussäure-Standards mit dem portablen Photometer nach Neukalibration und bei unterschiedlichen LED-Einstellungen, Spannungsgrenzen für die Kondensator-Entladung und Spannungsversorgungen. Der Gallussäure-Standard wurde nach dem Folin-C-Assay behandelt und die Absorption bei einer Wellenlänge von 775 nm vermessen. Der Kondensator wurde bis zu einer Spannung von 1 V entladen. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Als Spannungsquelle diente der USB-Eingang eines Computers. Die Messung fand an drei aufeinander folgenden Tagen nach Kalibrierung der LED-Helligkeit (1-3, Entladedauer $121488 \pm 1692 \mu\text{s}$), nach manuellem Einstellen auf geringere Beleuchtungsintensitäten (4: Entladedauer $275700 \mu\text{s}$; 5: $400400 \mu\text{s}$), bei einer anderen Spannungsgrenze von $0,5 \text{ V}$ für die Kondensatorentladung (6) und unter Verwendung eines 10 W Netzteils (7) und bei einer Temperatur von $14,5 \text{ °C}$ (8) statt.

C.1.3 Programmierung des portablen Analysesystems

C.1.3.1 Flussdiagramme zur Steuerung des portablen Photometers

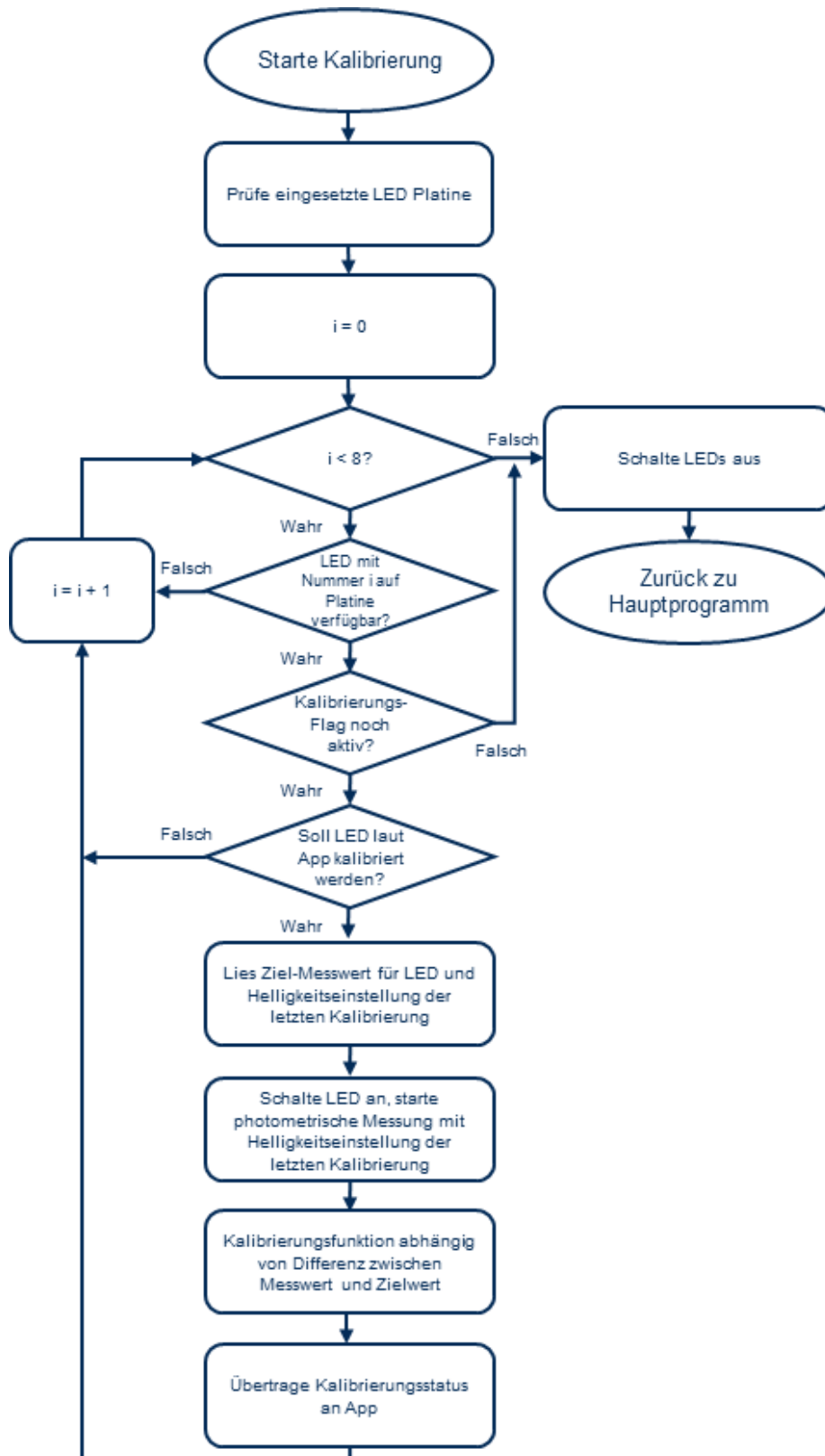


Abbildung C-9: Flussdiagramm der Temperatur-Messung des portablen Photometers.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

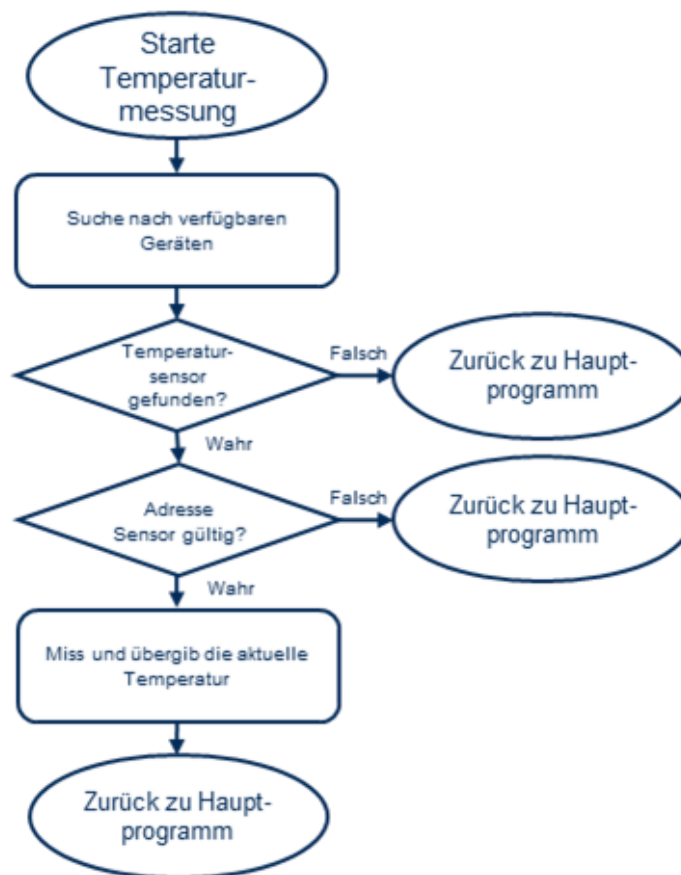
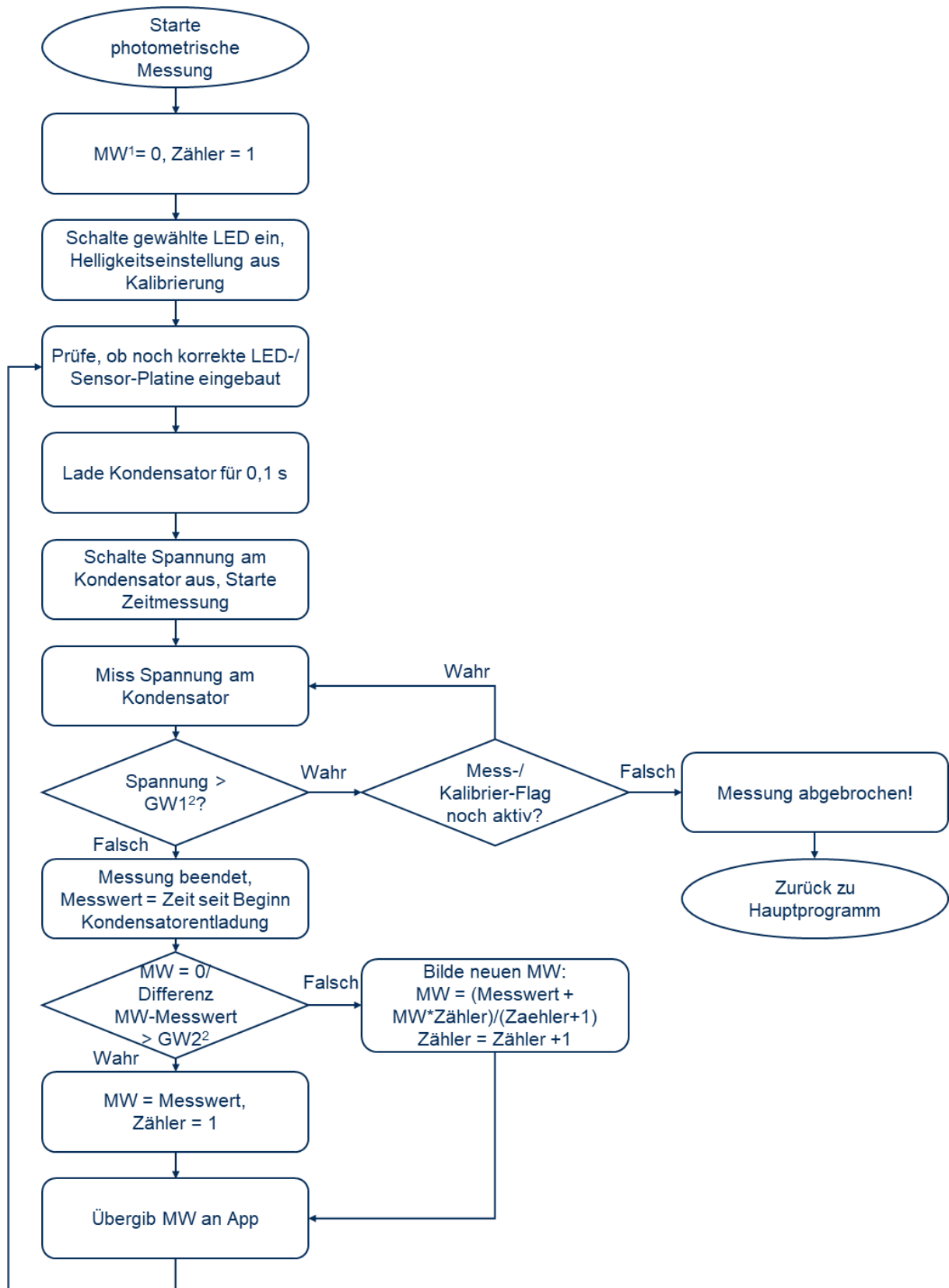


Abbildung C-10: Flussdiagramm der LED-Kalibrierung des portablen Photometers.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen



¹ Variable für Mittelwertbildung der Messwerte

² Definierter Grenzwert für Mittelwertbildung

Abbildung C-11: Flussdiagramm der Steuerung des portablen Photometers. Ablauf der photometrischen Messung.

C.2 Entwicklung von Messprotokollen zur Weinanalyse

C.2.1 Ermittlung der Farbe von Wein mithilfe des portablen Photometer

C.2.1.1 Skripte zur Berechnung der Interpolationen

Code-Auszug C-1: Berechnung kubischer Splines auf Basis von 8 Transmissionsmessungen bei den Wellenlängen 380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm.

```
% hier werden die Wellenlängen eingegeben
x = [
380
420
460
525
590
625
675
775
];

% hier werden die zugehörigen Transmissionen eingegeben
y = [
t_380
t_420
t_460
t_525
t_590
t_625
t_675
t_775
];

a = (y(2)-y(1))./(x(2)-x(1));
b = (y(8)-y(7))./(x(8)-x(7));

% yy liefert die Koeffizienten der Spline-Interpolation
% Über Werte a und b, die neben y stehen ([a y b]) kann Steigung an den
% Rändern der Interpolation festgelegt werden

yy = spline(x,[1; y; 0]);
```

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

Code-Auszug C-2: Interpolation nach Sprague auf Basis von 8 Transmissionsmessungen bei den Wellenlängen 380, 420, 460, 525, 590, 625, 675 und 775 nm.

```
% hier werden die Wellenlängen eingegeben
x = [
380
420
460
525
590
625
675
775
];

% hier werden die zugehörigen Transmissionen eingegeben
y = [
t_380
t_420
t_460
t_525
t_590
t_625
t_675
t_775
];

a = (884*y(1)-1960*y(2)+3033*y(3)-2648*y(4)+1080*y(5)-180*y(6))/209;
b = (508*y(1)-540*y(2)+488*y(3)-367*y(4)+144*y(5)-24*y(6))/209;
c = (-24*y(3)+144*y(4)-367*y(5)+488*y(6)-540*y(7)+508*y(8))/209;
d = (-180*y(3)+1080*y(4)-2648*y(5)+3033*y(6)-1960*y(7)+884*y(8))/209;

w = [a; b; y; c; d];

b = size(y);

% e liefert die Koeffizienten für die Sprague-Interpolation
% und wird zunächst allokiert
e = zeros(b(1)-1,6);

for i=3:9
a0 = w(i);
a1 = (w(i-2)-8*w(i-1)+8*w(i+1)-w(i+2))/12;
a2 = (-w(i-2)+16*w(i-1)-30*w(i)+16*w(i+1)-w(i+2))/24;
a3 = (-9*w(i-2)+39*w(i-1)-70*w(i)+66*w(i+1)-33*w(i+2)+7*w(i+3))/24;
a4 = (13*w(i-2)-64*w(i-1)+126*w(i)-124*w(i+1)+61*w(i+2)-12*w(i+3))/24;
a5 = (-5*w(i-2)+25*w(i-1)-50*w(i)+50*w(i+1)-25*w(i+2)+5*w(i+3))/24;

e(i-2,1)= a0;
e(i-2,2)= a1;
e(i-2,3)= a2;
e(i-2,4)= a3;
e(i-2,5)= a4;
e(i-2,6)= a5;
end
```

C.2.1.2 Abbildungen und Tabellen

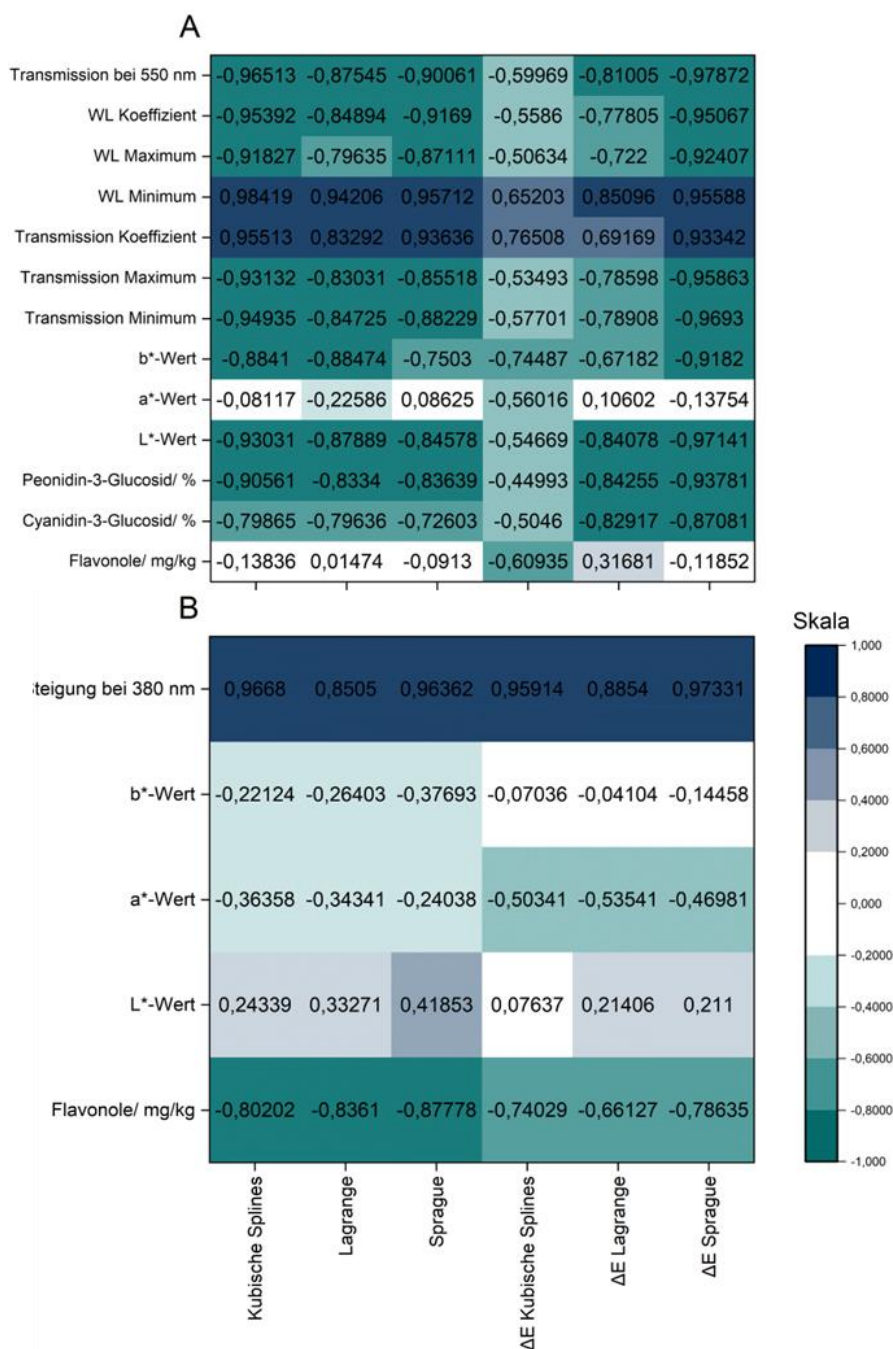


Abbildung C-12: Korrelationsmatrix für die summierten Fehlerquadrate (SFQ) und die euklidischen Farbabstände (ΔE) im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum nach Interpolation durch kubische Splines mit an den Rändern festgelegter und angenäherter Steigung, nach Lagrange mit sieben und acht Stützstellen und nach Sprague. Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten erfolgte für Rotwein über gemittelte Eigenschaften für die Rebsorten Cabernet Sauvignon, Merlot, Pinot Noir, Primitivo, Syrah, Tempranillo und Trollinger und für Weißwein für die Rebsorten Chardonnay, Riesling, Grauburgunder, Sauvignon Blanc, Weißburgunder und Gewürztraminer. **A:** Korrelation der SFQ bzw. ΔE nach Interpolation von Rotweinspektren mit den Kennwerten mit der höchsten Korrelation mit diesen. **B:** Korrelation der SFQ bzw. ΔE nach Interpolation von Weißweinspektren mit den Kennwerten mit der höchsten Korrelation mit diesen.

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

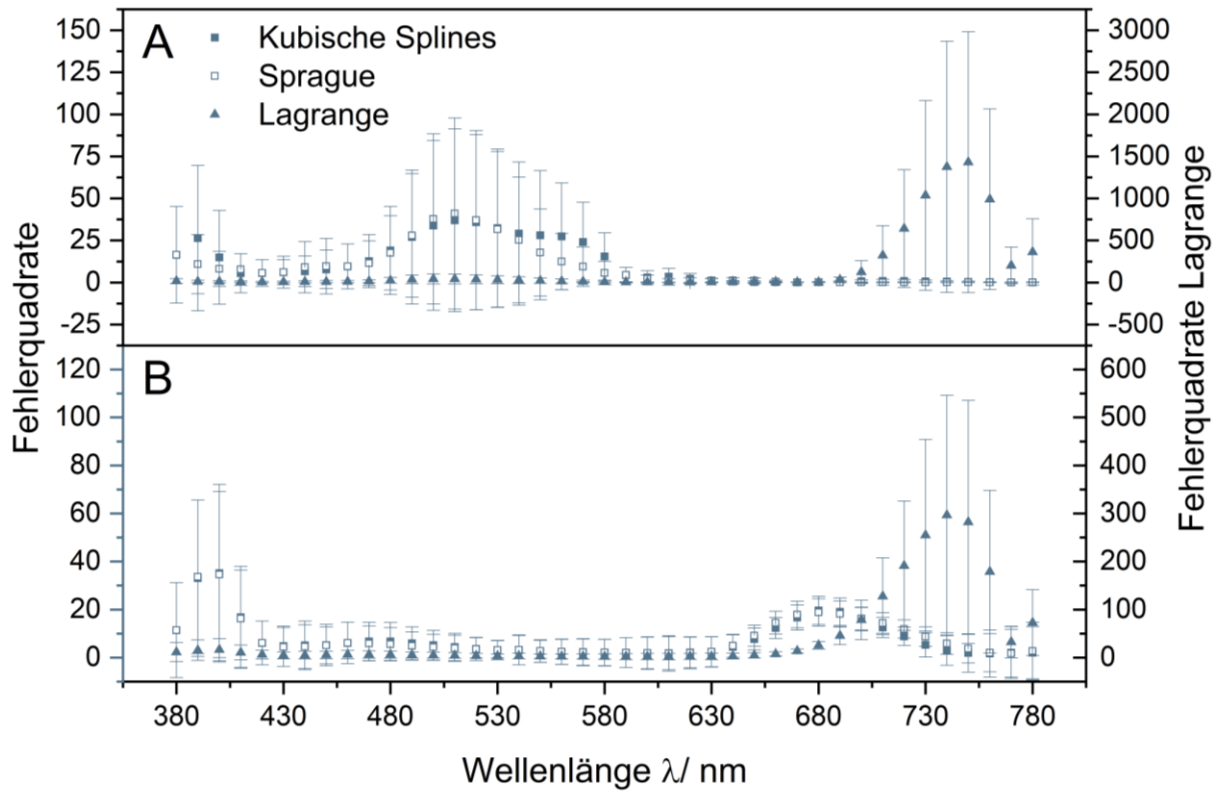


Abbildung C-13: Wellenlängenabhängige Fehlerquadrate zwischen Rot- und Weißweinspektren nach Vermessen der Ermittlung der Transmissionswerte mit dem portablen Photometer und Interpolation mit kubischen Splines, nach Lagrange und nach Sprague zu den mit dem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessenen Spektren. **A**: Fehlerquadrate über die Wellenlänge für Rotwein. **B**: Fehlerquadrate über die Wellenlänge für Weißwein. Mittelwert und Standardabweichung für jeweils 36 Weine.

C.2.2 Ermittlung des Oxidationspotenzials von Wein mit Hilfe des portablen Photometers

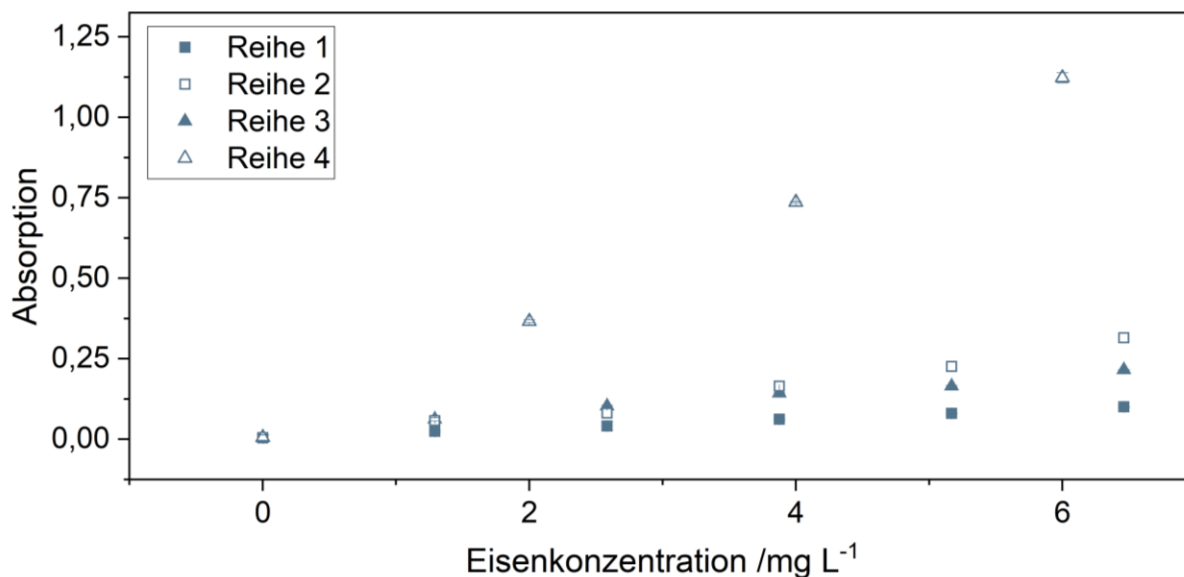


Abbildung C-14: Nachweis von Eisen(II) in Eisen(II)-chlorid-Standards in wässriger Lösung mit Ferrozin nach unterschiedlichen Messprotokollen. Reihe 1 nach Carpenter et al. [255], Reihe 2 angepasste Methode nach Schäfer [253]; Reihe 4 nach Nguyen et al. [254], Reihe 5 nach Nguyen et al. [254] mit angepasster Ferrozin-Konzentration. Konzentrationen der eingesetzten Reagenzien siehe Tabelle B-9. Mittelwert und Standardabweichung für je drei Replikate.

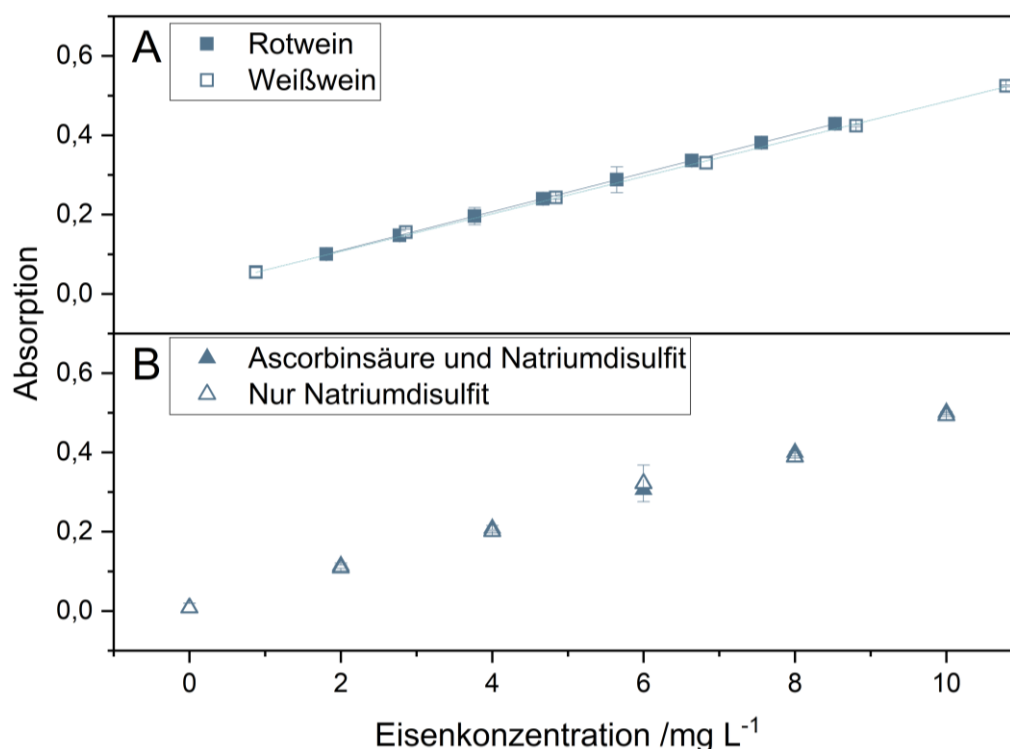


Abbildung C-15: Ergebnisse der photometrischen Messung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in mit Eisen(III) aufdotiertem Rot- und Weißwein. **A:** Vermessung von um den Faktor vier verdünnte Rot- und Weißweine nach Zugabe von Natriumdisulfit zur Entfärbung nach Versuchsreihe 5 (s. Tabelle B-9). **B:** Ergebnisse der Vermessung von Eisen(III)-Standards nach Reduktion zu Eisen(II) mit Ascorbinsäure und nach Reduktion durch Natriumdisulfit. Mittelwert und Standardabweichung für drei Replikate.

C.2.3 Ermittlung der Kristallstabilität von Wein mit Hilfe des portablen Photometers

Tabelle C-12: Natrium-, Ammonium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalt von jeweils drei für die Analyse der Kristallstabilität verwendeten Rot- und Weißweine. Die Kationen-Konzentration wurde mittels Ionenchromatografie ermittelt.

Wein	Gutedel, Wiihus Markgräflerland GmbH, Deutschland, 2022	Müller-Thurgau, Winzergenossen-schaft Wolfenweiler eG, Deutschland, 2021	Königliche Mädchentraube, Weinhaus Kft, Ungarn, 2021	Vino Merlot Maria Collina, Italien, 2022	African Rock Cabernet Sauvignon, Südafrika, 2021	Dornfelder-Spätburgunder, Deutschland, 2022
Natrium-Konzentration/ mg/L	9,12	15,84	53,84	21,14	29,66	9,36
Ammonium-Konzentration/ mg/L	98,62	18,24	19,91	27,86	67,95	25,98
Kalium-Konzentration/ mg/L	922,78	734,86	709,15	899,39	1044,1	903,55*
Calcium-Konzentration/ mg/L	67,63	84,82	92,15	80,80	62,65	62,65
Magnesium-Konzentration/ mg/L	70,11	70,74	101,18	80,8	127,58	127,58

Tabelle C-13: Photometrisch ermittelte Calcium-Konzentrationen bei der Vermessung von mit Calcium aufdotiertem Rotwein. Die Messung wurde mit den Farbstoffen Methylthymolblau und o-Kresolphthalein Komplexon bei den Wellenlängen 605 bzw. 570 nm durchgeführt. Die Referenzmessung erfolgte mit Hilfe der Ionenchromatografie.

Calciumkonzentration im Wein / mg L ⁻¹	Ermittelte Konzentration mit Methylthymolblau-Messung / mg L ⁻¹	Ermittelte Konzentration mit o-Kresolphthalein Komplexon-Messung / mg L ⁻¹
80.8	78.44	80.06
99.184	114.09	98.46
117.568	121.02	116.86
135.952	146.93	135.26
154.336	155.41	153.66
172.72	176.60	172.05
191.104	181.57	190.45
209.488	205.93	208.85
227.872	206.18	227.25
246.256	226.80	245.65

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

Tabelle C-14: Auswirkungen der Zugabe verschiedener Maskierungsmittel auf die photometrische Messung von Calcium und Magnesium mit o-Kresolphthalein Komplexon. Molare Extinktionskoeffizienten für Calcium-Standards der Konzentration $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ und Magnesium-Standards der Konzentration 0 bis 15 mg L^{-1} . Wiederfindungsraten für Calcium in jeweils drei Rot- und Weißweinen. Die Messung erfolgte ohne Maskierungsmittel und unter Zugabe von 8-Hydroxychinolin, Natriumhydroxyd, Zitronensäure oder Kaliumnatriumtartrat. Die Absorption wurde bei 575 nm vermessen. Mittelwert und Standardabweichung für je drei Replikate.

	Molarer Extinktionskoeffizient / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Molarer Extinktionskoeffizient / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Wiederfindungsrate/ %	
	Calcium	Magnesium	Rotwein	Weißwein
8-Hydroxychinolin	22.162 ± 3.948	887 ± 477	$105,25 \pm 1,74$	$100,68 \pm 1,64$
Natriumhydroxid	25.661 ± 1.200	4.236 ± 586	$170,28 \pm 16,23$	$146,41 \pm 5,93$
Zitronensäure	13.296 ± 534	2.414 ± 259	$187,32 \pm 27,63$	$146,68 \pm 2,96$
Kaliumnatriumtartrat	25.357 ± 1.045	5.917 ± 1893	$158,66 \pm 14,59$	$133,83 \pm 8,32$
Ohne Maskierungsmittel	26.089 ± 1.115	5.552 ± 1349	$176,63 \pm 18,81$	$150,69 \pm 3,78$

Tabelle C-15: Photometrisch ermittelte Calciumkonzentrationen bei der Vermessung von je drei Rot- und Weißweinen. Die Messung wurde mit Methylthymolblau (MTB) und o-Kresolphthalein Komplexon (oKPK) mit unterschiedlichen Maskierungsmitteln bei einer Wellenlänge von 605 bzw. 570 nm durchgeführt.

Wein	Gutedel, Wiihus Markgräferland GmbH, Deutschland, 2022	Müller-Thurgau, Winzergenossenschaft Wolfenweiler eG, Deutschland, 2021	Königliche Mädchentraube, Weinhaus Kft, Ungarn, 2021	Vino Merlot Maria Collina, Italien, 2022	African Rock Cabernet Sauvignon, Südafrika, 2021	Dornfelder-Spätburgunder, Deutschland, 2022
Kaliumkonzentration mittels MTB-Nachweis/ mg L^{-1}	65,42	64,73	98,54	110,50	97,21	81,21
Kaliumkonzentration mittels oKPK-Nachweis bei der Verwendung verschiedener Maskierungsmittel / mg L^{-1}						
8-Hydroxychinolin	66,97	86,79	92,79	82,05	67,19	59,92
Zitronensäure	100,61	4,45	133,23	125,62	134,86	107,59
Kaliumnatriumtartrat	96,93	110,62	117,73	112,29	107,69	92,81
NaOH	103,50	120,11	133,23	121,66	117,34	97,13
Ohne Maskierungsmittel	104,85	125,72	137,13	123,23	121,81	102,85
Kaliumkonzentration mittels oKPK-Nachweis bei 590 nm / mg L^{-1}						
Laborspektrometer	66,57	87,07	93,61	82,58	72,26	64,11
Portables Photometer	63,66	87,29	89,12	85,20	67,57	64,29

Anhang - Ergänzende Details zu den Versuchen

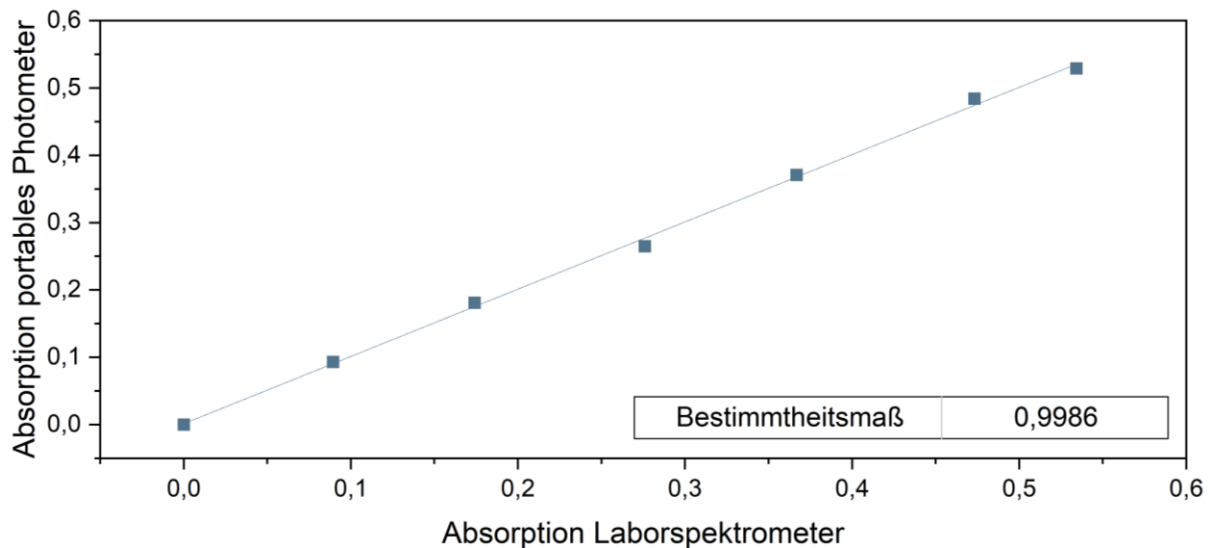


Abbildung C-16: Photometrisch ermittelte Calciumkonzentrationen bei der Vermessung von Calcium-Standards mit o-Kresolphthalein Komplexon mit dem portablen Photometer im Vergleich zu einem Laborspektrometer (Cary 60, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Die Absorption wurde bei einer Wellenlänge von 590 nm ermittelt.

Tabelle C-16: Photometrisch ermittelte Kaliumkonzentrationen bei der Vermessung von je drei Rot- und Weißweinen. Die Messung wurde nach Ausfällen von Kalium mit Natriumtetraphenylborat bei einer Wellenlänge von 780 nm durchgeführt.

Wein	Gutedel, Wiihus Markgräflerland GmbH, Deutschland, 2022	Müller-Thurgau, Winzergenossen-schaft Wolfenweiler eG, Deutschland, 2021	Königliche Mädchentraube, Weinhaus Kft, Ungarn, 2021	Vino Merlot Maria Collina, Italien, 2022	African Rock Cabernet Sauvignon, Südafrika, 2021	Dornfelder-Spätburgunder, Deutschland, 2022
pH 12,4	93,32	73,70	71,16	95,99	100,67	85,09
pH 12,4 mit Na ₂ CO ₃	76,91	75,24	71,22	91,86	105,73	90,96
pH 13	144,98	75,04	73,22	92,50	110,47	92,30
pH 13 mit Na ₂ CO ₃	91,13	73,31	72,53	91,33	103,76	90,33
pH 11,5 ohne NaOH mit Na ₂ CO ₃	95,29	72,01	74,00	90,87	106,43	89,51

D Anhang - Angaben zur Person

D.1 Veröffentlichungen

Peer Review Veröffentlichungen:

- Hensel, M.*; **Di Nonno, S.***; Mayer, Y.; Scheiermann, M.; Fahrer, J.; Durner, D.; Ulber, R. Specification and Simplification of Analytical Methods to Determine Wine Color. *Processes* 2022, 10, 2707, doi:10.3390/pr10122707
- **Di Nonno, S.**; Ulber, R. Portuino - A Novel Portable Low-Cost Arduino-Based Photo- and Fluorimeter. *Sensors* 2022, 22, 7916. <https://doi.org/10.3390/s22207916>
- **S. Di Nonno**, R. Ulber, Smartphone-based optical analysis systems, 2021, *The Analyst*, 10.1039/D1AN000025J
- D. Strieth, J. Stiefelmaier, B. Wrabl, J. Schwing, A. Schmeckeber, **S. Di Nonno**, K. Muffler, R. Ulber, A new strategy for a combined isolation of EPS and pigments from cyanobacteria, *Journal of Applied Phycology*, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02063-x>
- J. Stiefelmaier, D. Strieth, **S. Di Nonno**, N. Erdmann, K. Muffler, R. Ulber; Characterization of terrestrial phototrophic biofilms of cyanobacterial species; *Algal Research*, <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101996>
- D. Strieth, **S. Di Nonno**, J. Stiefelmaier, J. Kollmen, D. Geib, R. Ulber, Co-cultivation of diazotrophic terrestrial cyanobacteria and *Arabidopsis thaliana*, 2020, *Engineering and Life Sciences*, DOI: 10.1002/elsc.202000068

Sonstige Veröffentlichungen:

- **S. Di Nonno**, M. Scharfenberger-Schmeer, D. Durner, M. Hensel, R. Ulber; Photometrisches Analysesystem für die Weinanalytik; *Der Lebensmittelbrief* 2023 (34) 2, 26-27

D.2 Vorträge

- S. Di Nonno; Übersichtsvortrag über laufende Arbeiten am Lehrstuhl für BioVT, RPTU Verfahrenstechnik Doktorandenseminar (2023), Annweiler, Deutschland
- S. Di Nonno, R. Ulber; Use of low-cost sensors for process control in wine industry, RPTU Verfahrenstechnik Doktorandenseminar (2023), Annweiler, Deutschland
- J. Kollmen, R. Mofrad, S. Di Nonno, D. Strieth; Luffa - die optimale Lösung als biologisch abbaubarer Aufwuchskörper für terrestrische Cyanobakterien; 13. Bundesalgenstammtisch, Frankfurt am Main, Deutschland
- S. Di Nonno; R. Ulber; Arduino-based photo- and fluorimeter for application in wine analysis and bioprocess industry; (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development (2022); Aachen, Deutschland
- J. Kollmen, R. Mofrad, S. Di Nonno, D. Strieth; Luffa – the optimal biodegradable carrier for the adherent cultivation of terrestrial cyanobacteria?; (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development (2022); Aachen, Deutschland
- M. Hensel, S. Di Nonno, M. Scheiermann, Y. Mayer, R. Ulber, D. Durner, Neue Impulse und Einblicke in die Farbbestimmung von Rot- und Weißweinen, 10. Anwendertreffen der Weinanalytik (2022), Neustadt a.d.W., Deutschland
- M. Scharfenberger-Schmeer, A. Moraru, C. Dietzel, P. Wegmann-Herr, M., D. Durner, S. Di Nonno, R. Ulber, T. Schwarz, K. Boonrod, G. Krczal, Überwachung von Bakterien in der Weinbereitung, 10. Anwendertreffen der Weinanalytik (2022), Neustadt a.d.W., Deutschland
- S. Di Nonno, Y. Mayer, D. Strieth, R. Ulber; Portable photo- and fluorimeter for application in wine industry; 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology (2021), Digital
- D. Strieth, J. Stiefelmaier, S. Di Nonno, J. Kollmen, R. Ulber; Diazotrophic terrestrial cyanobacteria as nitrogen supplier for Arabidopsis thaliana, Himmelfahrtstagung on Bioprocess Engineering 2021 - New Bioprocesses, New Products (2021), Digital
- S. Di Nonno; Portables Photometer zur Ermittlung der Farbe von Rot- und Weißweinen; Institutskolloquium (2021), Kaiserslautern, Deutschland

- J. Stiefelmaier, D. Strieth, S. Di Nonno, J. Walther, R. Ulber; Oberflächenassoziierte Kultivierung terrestrischer Cyanobakterien in emersen Photobioreaktoren; 11. Bundesalgenstammtisch 2018 (2018), Karlsruhe, Deutschland

D.3 Poster

- S. Di Nonno, R. Ulber, Portable multiple-LED photometer for application in bioprocesses, Himmelfahrtstagung on Bioprocess Engineering - Novel production routes and processes for bio-pharmaceuticals and industrial bioeconomy (2023), Weimar, Deutschland
- S. Di Nonno, R. Ulber ,Arduino-based photo- and fluorimeter for histamine measurement in wine, Himmelfahrtstagung on Bioprocess Engineering - Future Bioprocesses for a Sustainable Industry (2022), Mainz, Deutschland
- S. Di Nonno, D. Strieth, R. Ulber, Arduino-based photo- and fluorimeter for measurements on site, Himmelfahrtstagung on Bioprocess Engineering 2021 - New Bioprocesses, New Bioproducts (2021), Digital
- D. Strieth, J. Stiefelmaier, S. Di Nonno, D. Kronenberger, R. Ulber; Climate-friendly production of renewable resources by the innovative use of diazotrophic, terrestrial cyanobacteria; 2020; Biofilms 9, Digital
- D. Strieth, J. Stiefelmaier, S. Di Nonno, D. Kronenberger, R. Ulber, Klimafreundliche Produktion nachwachsender Rohstoffe durch die innovative Verwendung von stickstofffixierenden Cyanobakterien; 2020; ProcessNet-Jahrestagung; Digital
- J. Stiefelmaier, D. Strieth, S. Di Nonno, R. Ulber; Surface-associated cultivation of terrestrial cyanobacteria in emerse photobioreactors; TUK Verfahrenstechnik Doktorandenseminar (2018), Landau, Deutschland

D.4 Betreute studentische Arbeiten

Im Folgenden sind studentische Arbeiten aufgelistet, die einen Beitrag zur Dissertation geliefert haben.

- Yannick Mayer, Implementierung photometrischer Methoden in ein 3D-gedrucktes Messsystem zur Analyse von Weinproben, Projektarbeit, 2021
- Yannick Mayer, Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Bestimmung der Farbe von Weinen mit dem Laborspektrometer und einem portablen Analysesystem, Bachelorarbeit, 2021
- Max Schott, Entwicklung eines portablen Analysesystems zur Verwendung in der Weinindustrie, Projektarbeit, 2022
- Michelle Deniz, Implementierung der Weinfarbebestimmung in ein portables Analysesystem, Bachelorarbeit, 2022
- Vaishnavan Sivagunarajah, Analyse unterschiedlicher Weinparameter mit einem portablen Analysesystem., Projektarbeit, 2023
- Laura Kraft, Entwicklung von Messmethoden zur photometrischen Analyse von Wein, Projektarbeit, 2024

Zusätzlich sind im Folgenden studentische Arbeiten aufgelistet, die keinen Beitrag zur Dissertation geliefert haben.

- Fabian Lorig, Implementierung von Wasseranalysemethoden in ein 3D-gedrucktes Analysesystem, Projektarbeit, 2021
- Juliane Hau, Implementierung der Histaminmessung mit Quantum Dots in ein portables Analysesystem, Projektarbeit, 2021
- Florian Justen, Test und Entwicklung von Wasseranalysemethoden zur Durchführung mit einem portablen Analysesystem, Projektarbeit, 2021
- Apoorva Hebbar, Analytik mit einem 3D-gedruckten Analyseystem, Praktikum, 2021
- Nils Rossel, Untersuchung der Hefeviabilität mit Hilfe eines portablen Analysesystems, Projektarbeit, 2021
- Katharina Oehlenschläger, Untersuchung der Hefeviabilität mit Hilfe eines portablen Analysesystems, Projektarbeit, 2022
- Iqra Javaid, Karim Aldaboussi, pH-Messung in Wein mit einem portablen Analysesystem, Projektarbeit im Team, 2022

Anhang - Angaben zur Person

- Ann-Catrin Hellriegel, Entwicklung von Quantum Dots zur Messung von Histamin in Rot- und Weißwein, Projektarbeit, 2022
- Anna Przyklenk, Untersuchung der Hefeviabilität mit Hilfe eines portablen Analysesystems, Projektarbeit, 2022
- Sarah Karazma, Fluoreszenzphotometrischer Nachweis von Histamin mit Nanopartikeln, Projektarbeit, 2022
- Maximilian Koch, Entwicklung eines optischen Sensors für einen Fed-Batch Bioreaktor., Projektarbeit, 2023
- Malte Niestriepke, Entwicklung der Sensorik für einen Fed-Batch Bioreaktor zur aeroben Fermentation von *S. cerevisiae*., Masterarbeit, 2023
- William Warren, Messen verschiedener Parameter in Wein mit einem portablen Analysesystem. Measurement of different parameters in wine with a portable analysis system., Praktikum, 2023
- Rabia Yamanoglu, Entwicklung eines Fütterungssubstrats für die Kultivierung von *S. cerevisiae* in der Weinproduktion, Praktikum, 2023
- Monika Lorenz, Entwicklung einer Hefe-Vitalitätsmessung zur Beurteilung einer Fed-batch-Methode zur Vermehrung von *S. cerevisiae* für die Vergärung von Traubenmost., Masterarbeit, 2024
- India Dos Santos Pinto, Entwicklung eines 99 €-Bioreaktors zur Produktion von Phytase mit *Blastobotrys adeninivorans*, Projektarbeit, 2024
- Yannik Schneider, Optimierung der Phytaseproduktion mit *Blastobotrys adeninivorans*, Projektarbeit, 2024
- Eric Seburger, Charakterisierung eines 99 €-Bioreaktors zur Produktion von Phytase mit *Blastobotrys adeninivorans* im Vergleich zu kommerziellen Rührkesselreaktoren, Projektarbeit, 2024
- Karita Samantha, Entwicklung eines Fütterungssubstrats für die Kultivierung von *S. cerevisiae* in der Weinproduktion, Projektarbeit, 2024

D.5 Lebenslauf

ZUR PERSON

Name Sarah Di Nonno

Staatsangehörigkeit Deutsch



AKADEMISCHER UND BERUFLICHER WERDEGANG

Seit 10/2023 Stellvertretende Doktorandenvertretung RPTU in
Kaiserslautern

Seit 2022 Gewähltes Mitglied des Fachbereichsrats Maschinenbau und
Verfahrenstechnik der RPTU in Kaiserslautern

Seit 08/2018 **Promotion**

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrgebiet für Bioverfahrens-
technik, RPTU in Kaiserslautern

07/2020 **Master Bio- und Chemieingenieurwissenschaften**

Technische Universität Kaiserslautern

2018 – 2020 **Hilfswissenschaftlerin**

Lehrgebiet für Bioverfahrenstechnik, RPTU in Kaiserslautern

2018 – 2020 **Mentorin im Ada Lovelace Projekt**

Lehrgebiet für Bioverfahrenstechnik, RPTU in Kaiserslautern

10/2018 **Bachelor Bio- und Chemieingenieurwissenschaften**

Technische Universität Kaiserslautern

06/2014 **Allgemeine Hochschulreife**

Gymnasium am Krebsberg, Neunkirchen, Deutschland

FORT- UND WEITERBILDUNGEN

- Honigsachkundeschulung
- Imkerkurs
- OriginLab-Kurs
- Mental Health – Gelassener durch die Promotion
- Professional Communication in and between Teams – Giving and Receiving Feedback
- Viva Defense – Preparing for Disputation

PREISE

- **Best Poster Award** (2022), Himmelfahrtstagung on Bioprocess Engineering - Future Bioprocesses for a Sustainable Industry, Mainz (Deutschland)
- **1. Platz** „99 € Bioreaktor“-Wettbewerb (2023), Dresden (Deutschland)