

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: HYDRO-BIOS Apparatebau GmbH
Am Jägersberg 5-7
24161 Altenholz
und
Institut für Meereskunde an der CAU Kiel
Düsternbrooker Weg 20, 24105 Kiel

[Ab 2004: IFM-GEOMAR, Leibnitz Institut für
Meereswissenschaften an der CAU-Kiel
Dienstgebäude Westufer, Düsternbrooker Weg 20, 24105 Kiel]

Förderkennzeichen: 03F0316 A+B

**Vorhaben Bezeichnung: AMAM- Entwicklung eines autonomen hydrochemischen
Analysenmoduls**

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2001 - 30.09.2004

Berichtszeitraum: 01.10.2001 – 30.09.2004

Vorbemerkung

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines “Autonomen Mehrkanaligen Analysen-Moduls (AMAM)“ für die autonome und vor-Ort-Analyse von anorganischen Nährstoffen – Nitrat, Nitrit, Silikat, Phosphat und Ammonium – im aquatischen Milieu. Der Einsatz sollte sowohl im natürlichen als auch im stark belasteten Konzentrationsbereich möglich sein. Ein weiterer Aspekt war die Anpassung als Hydrochemie-Modul für das BMBF-Projekt “Blue Box“. AMAM soll aber auch als autonom arbeitendes Gerät eingesetzt werden können.

Dabei sollten die Kriterien Messbereich- und -genauigkeit, Größe und Gewicht, maximale Einsatzdauer und Herstellungskosten so ausgewogen erfüllt sein, dass die drei vorgesehenen Einsatzbereiche Forschung, Überwachung und allgemeine Datengewinnung in Forschung und Industrie/Privatbereich im marinen, limnischen und Abwassermilieu abgedeckt werden.

Im wissenschaftlichen Bereich (Forschung und Monitoring) sind die analytischen Anforderungen an die Module (Empfindlichkeit, Genauigkeit) am größten, die zu erwartenden Absatzzahlen aber voraussichtlich relativ gering.

Für den Industriebereich sind nicht unbedingt die (Forschungs-) Genauigkeiten gefragt, die mit AMAM erreicht werden können, dafür ist ein weitgehend autonomer Betrieb mit langen Zyklen interessant, für das Monitoring gelten die Kriterien aus beiden Bereichen mit der zusätzlichen Möglichkeit, AMAM an unzugänglichen oder wechselnden Orten einsetzen zu können, die mit den z.Zt. auf dem Markt befindlichen Geräten nur mit großem Aufwand oder gar nicht durchzuführen sind. Auch im Hinblick auf den Einsatz als hydrochemischer Sensor für “Blue Box“ oder “Ferry Box“ sind alle vorgenannten Bedingungen wichtig, wobei hier noch die Schnittstellenanpassung (CAN-Bus für Blue Box, RS 232 oder Stromschnittstelle 4 – 20 V für den industriellen Einsatz) realisiert werden sollen.

Für alle angedachten Einsatzzwecke stellt die zeitliche Begrenzung des autonomen Einsatzes durch notwendige Wartung oder durch begrenzte Haltbarkeit der Reagenzien ein außerordentlich wichtiges Kriterium dar.

Zusammenfassung

Mit zwei Einschränkungen wurden alle Projektziele, als da wären Empfindlichkeit, Genauigkeit, Messbereiche und Reagenzienstandzeiten für die fünf Nährstoffvariablen Nitrat, Nitrit, Silikat, Phosphat und Ammonium, weitgehend erreicht.

Die erste Einschränkung liegt nicht in unzureichender Leistungsfähigkeit der Module, sondern ist eine Einschränkung, die gleichermaßen für die konventionellen nährstoffanalytischen Methoden gilt. Die Nährstoffkonzentrationen in der Oberfläche der überwiegenden Teile der Weltozeane und des überwiegenden Teiles des Jahres sind so gering, dass sie kaum den analytischen Hintergrund übersteigen. Ausgenommen sind die küstennahen Regionen, Auftriebsgebiete oder Einflussbereiche größerer Flüsse sowie die Zeiträume während der produktionsarmen Phase (Winter-Remineralisierung). Damit ergeben sich aus ozeanischem Screening mit VOS (Volunteer Observing Ships) auch nur in diesen Bereichen interpretierbare Daten. Vermutlich wird also die „Datenausbeute“ hier deutlich hinter den Erwartungen zurückbleiben.

Die zweite Einschränkung ist gravierender und betrifft die mechanisch/hydraulische Betriebsstabilität.

Im Konzept für die Modulentwicklung war im Prinzip ein weiches Manifold (TYGON® Schläuche mit PE- oder Glasfittings) vorgesehen, das zur Erhöhung der Stabilität in den fertigen Modulen in Gießharz eingegossen werden sollte.

Die Labortests der Entwicklungs-Module (noch unvergossene Manifolds, Abb. 1a) erreichten ab 2003 zufriedenstellende Ergebnisse, so dass nach Fertigstellung der ersten Version der Betriebs- und Auswertesoftware die Module und ein komplettes System auf der Oceanology Intl. Im März 2004 in London vorgestellt werden konnten (Abb. 2a und b).

Bei den Langzeittests mit den noch unvergossenen Manifolds dieser Bauart (Abb. 1a) traten jedoch unangemessen viele Betriebsstörungen auf, die ein Eingreifen erforderten. Die längste bislang erreichte fehlerfreie Funktionszeit betrug 31 Tage bei zwei Proben am Tag plus Standardisierung. Dabei darf nicht verschwiegen werden, dass bei den täglichen Probenahmen eine Kontrolle der Module mit ggf. „vorbeugenden“ Wartungen bzw. Korrekturen durchgeführt wurde. Ohne diese „Wartung“ wären wohl nur maximal 20 Tage

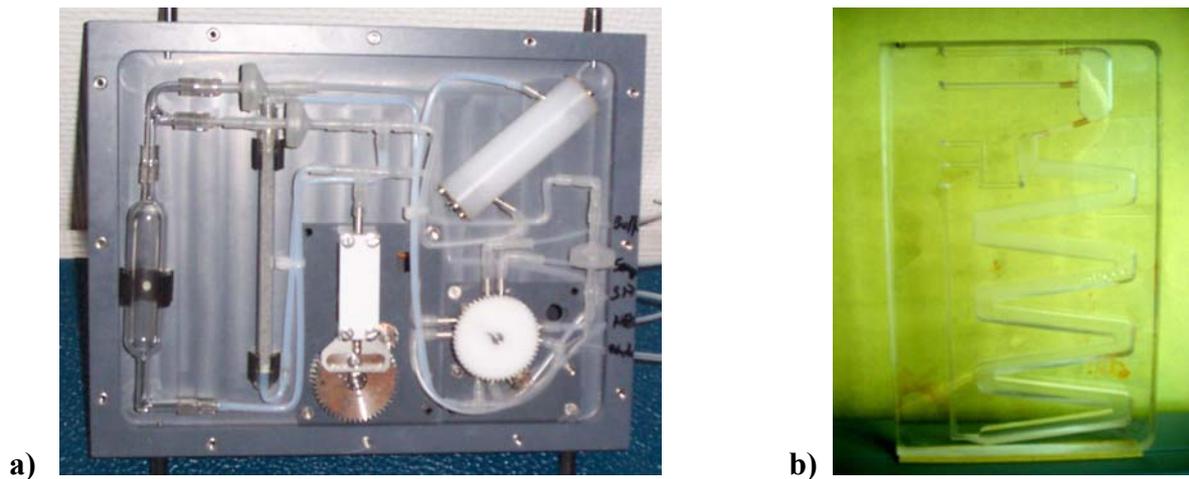


Abbildung 1: Konventionell aufgebautes „Weich Manifold“ (a) und „Hart Manifold“ Element.

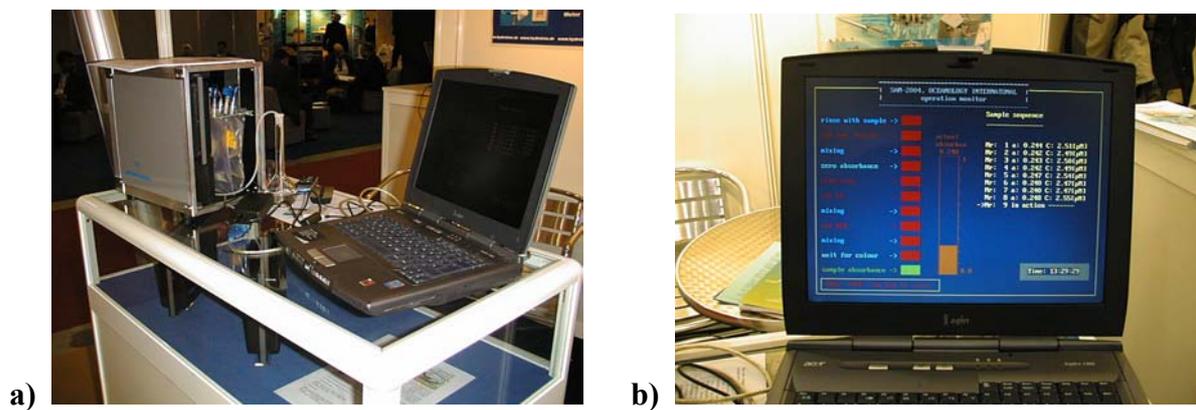


Abbildung 2: Einkanaliges AMAM System (a) auf der Ocenol. Intl. 2004, London mit Display der Betriebs- und Auswerte-Software (b).

fehlerfreier Betrieb erreicht worden. Die Ursache sehen wir in den Druckschwankungen oder Druckpulsen als Folge der (Kolben-) Pumpenaktion und der Ventilumsteuerungen, die zu Undichtigkeiten oder Blockierungen im Fließsystem und vor allem im Mehrwegeventil führen. Da wir nicht überzeugt waren, dass ein Vergießen der Manifolds das Problem wirklich dauerhaft lösen würde, haben wir uns dazu entschieden, die Module als „harte Manifolds“ auszuführen (Abb. 1b). In diesen Hart-Manifolds ist das gesamte Fließsystem mit Reaktionsvolumina usw. aus einem geeigneten Kunststoffmaterial (z.Zt. Acrylglas) geätzt, wobei auch die Pumpe, das Mehrwegeventil und alle anderen Komponenten fest integriert

sind. Die ersten Versuchstypen sind bereits erfolgreich getestet. Bevor wir sie als Prototypen für die Fertigung akzeptieren können, müssen sie sich allerdings noch in Langzeit-Erprobungen bewähren.

Analytische Parameter

Da die Bestimmungen der chemischen Variablen im Analysenmodul sich mit Ausnahme der Reagenzienstandzeiten grundsätzlich nicht unterscheiden, haben wir die Gerätetestreihen vorwiegend auf die Bestimmung von Nitrat (bzw. Nitrat+Nitrit) und gelöstes Phosphat ausgerichtet. Die Variablen Nitrit, Ammonium und Silikat wurden bislang nur im Laborsystem mit standardisierten Seewasserproben getestet (Abb. 3 bis 7). Ihre Messempfindlichkeiten und Genauigkeiten für natürliche Wasserproben werden analog zu den Nitrat+Nitrit und Phosphatmodulen angenommen.

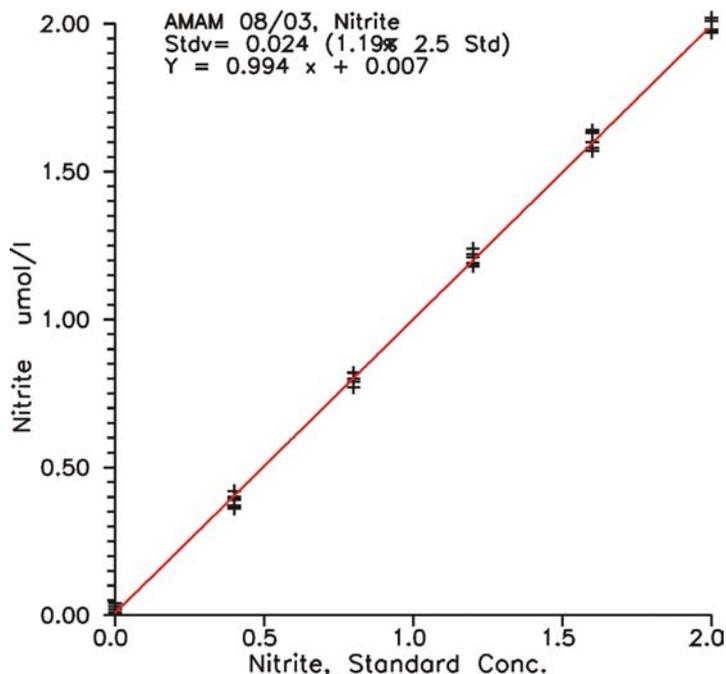


Abbildung 3: AMAM-Labor-Registrierungen für Nitrit in Standardseewasser

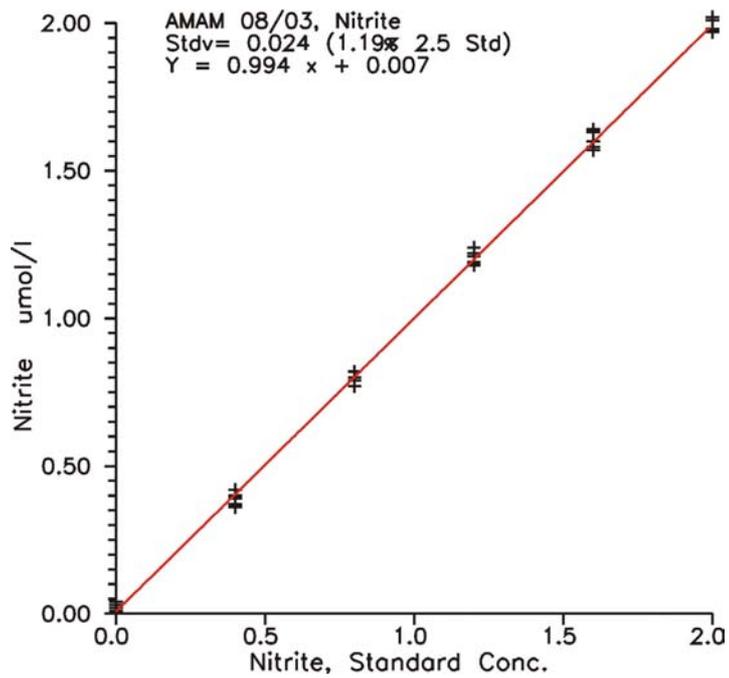


Abbildung 4: AMAM-Labor-Registrierungen für Nitrat in Standardseewasser

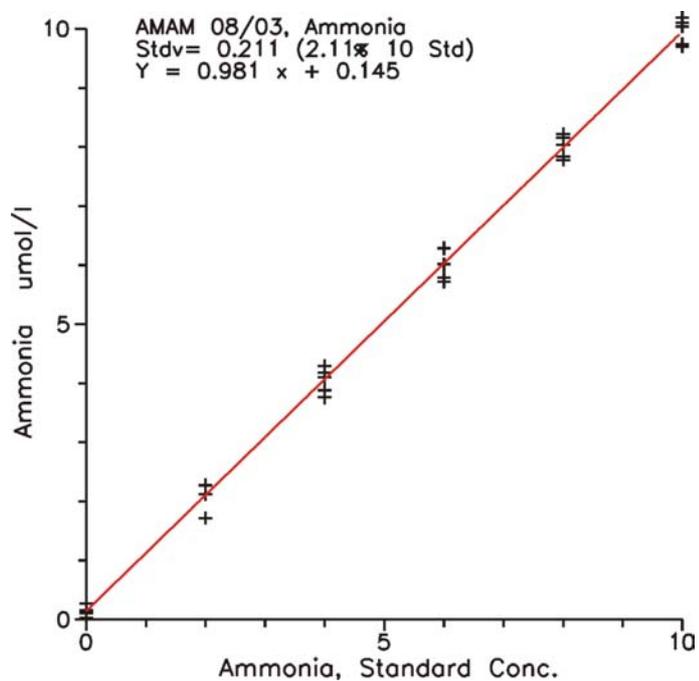


Abbildung 5: AMAM-Labor-Registrierungen für Ammonium in Standardseewasser

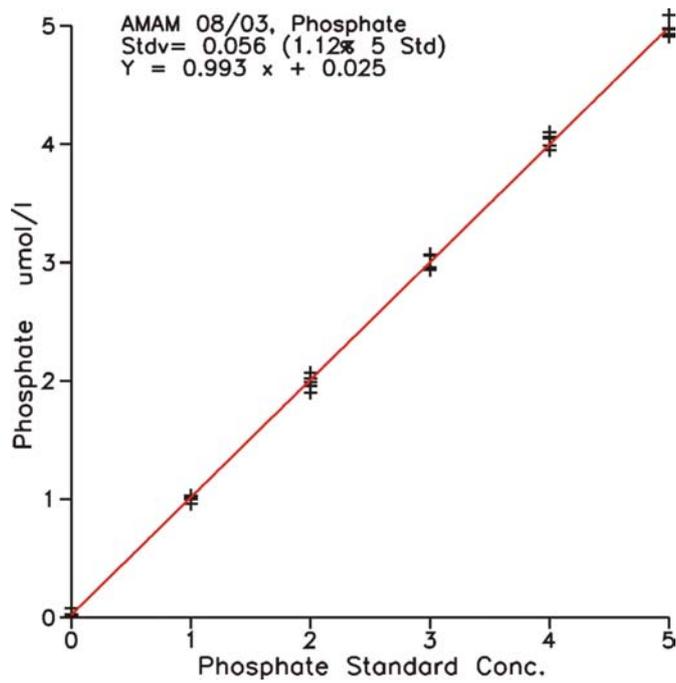


Abbildung 6: AMAM-Labor-Registrierungen für Phosphat in Standardseewasser

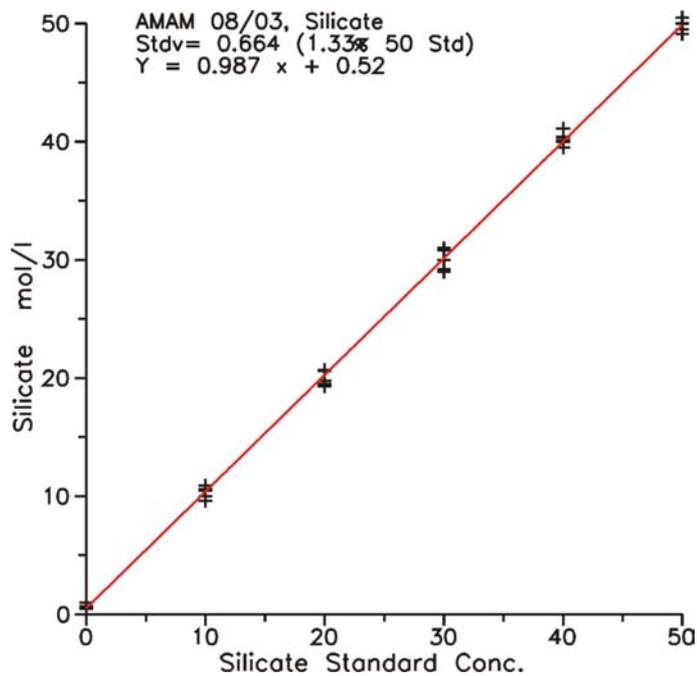


Abbildung 7: AMAM-Labor-Registrierungen für Silikat in Standardseewasser

Die Standardabweichungen bzw. relativen Standardabweichungen bei der Messung von Standardproben unter optimalen Messbedingungen im Labor erreichen für alle 5 Variablen nahezu die der konventionellen Continuous-Flow-Analytik, für die generell 1% vom Standard angegeben werden.

Für die Analysenmodule wurden gefunden (Abb. 3 bis 7):

<u>Variable</u>	<u>µM abs.</u>	<u>%</u>	<u>von</u>	<u>Standard</u>
Nitrit	0.024	1.196	2	µM
Nitrat[+Nitrit]	0.324	1.621	20	
Ammonium	0.211	2.107	10	
Phosphat	0.056	1.121	5	
Silikat	0.664	1.328	50	

Die Remote-Teststation (Abb. 8, s. auch AP7) wurde unmittelbar nach der Ocenol. Intl. mit einem Phosphat- und einem Nitrat+Nitrit Modul bestückt. Beginnend mit dem 21. März 2004 wurden täglich jeweils 2 Proben Nitrat+Nitrit und Phosphat (09.00 und 17.00 Uhr) vor Ort mit den Analysenmodulen und parallel dazu im Labor mit dem Autoanalyser bestimmt. Die Parallelproben für die Laboranalyse wurden aus dem Wasserdurchfluss zu den Modulen gezogen.



Abbildung 8: Remote-Teststation an der Institutspier.

Ein glücklicher Umstand bescherte uns in diesem Zeitraum eine vergleichsweise geringe Variabilität an der Probenahmestelle, die üblicherweise durch Niederschläge, Winddrift und den Schwentine Einfluss schnellere und ausgeprägtere Schwankungen zeigt. Dadurch sind die AMAM-Registrierungen und die diskreten Proben

Neben den Ausfallzeiten wurden etwa 50 Einzelmessungen je Variable verworfen, da sie offensichtliche Fehlmessungen (Blasenblock im System) waren.

Die Ausfälle konnten alle ursächlich auf Probleme an den Verbindungsstellen in den „weichen Manifolds“ zurückgeführt werden.

Die Standardabweichungen der Pierdaten bezogen auf die parallelen Autoanalyser-Proben betragen für Nitrat+Nitrit 0.09 μM abs. bzw. 3.3 % bezogen auf den verwendeten 20 μM Standard und für Phosphat 0.17 μM entspr. 3.4% bei 5 μM Standard.

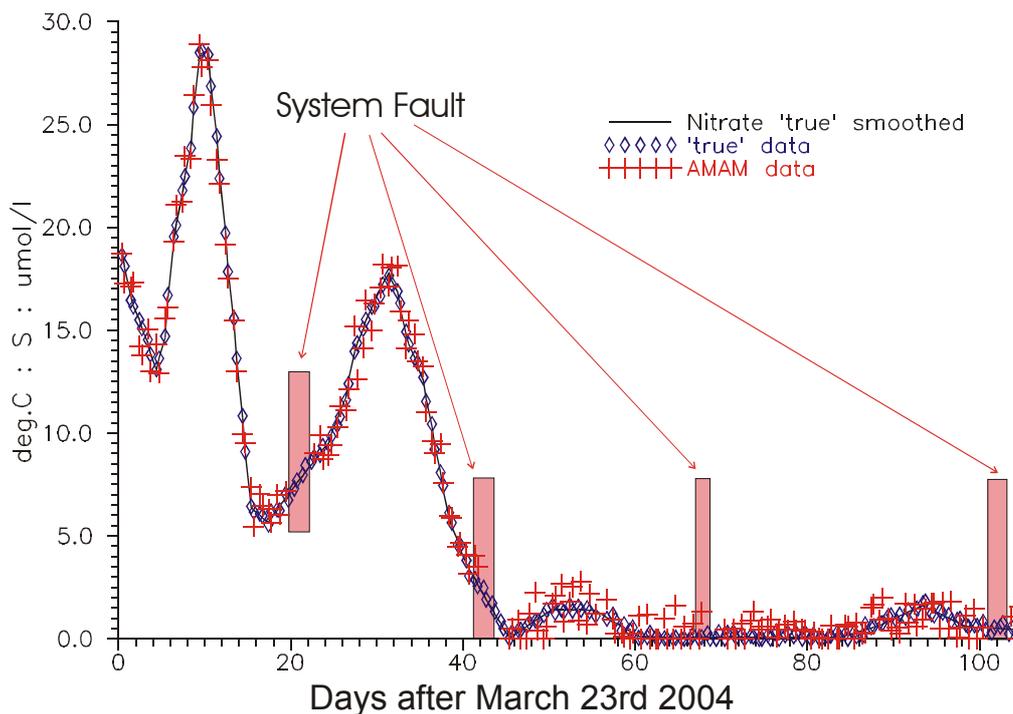


Abbildung 9: AMAM-Registrierung von Nitrat+Nitrit und Laborproben an der Institutspier

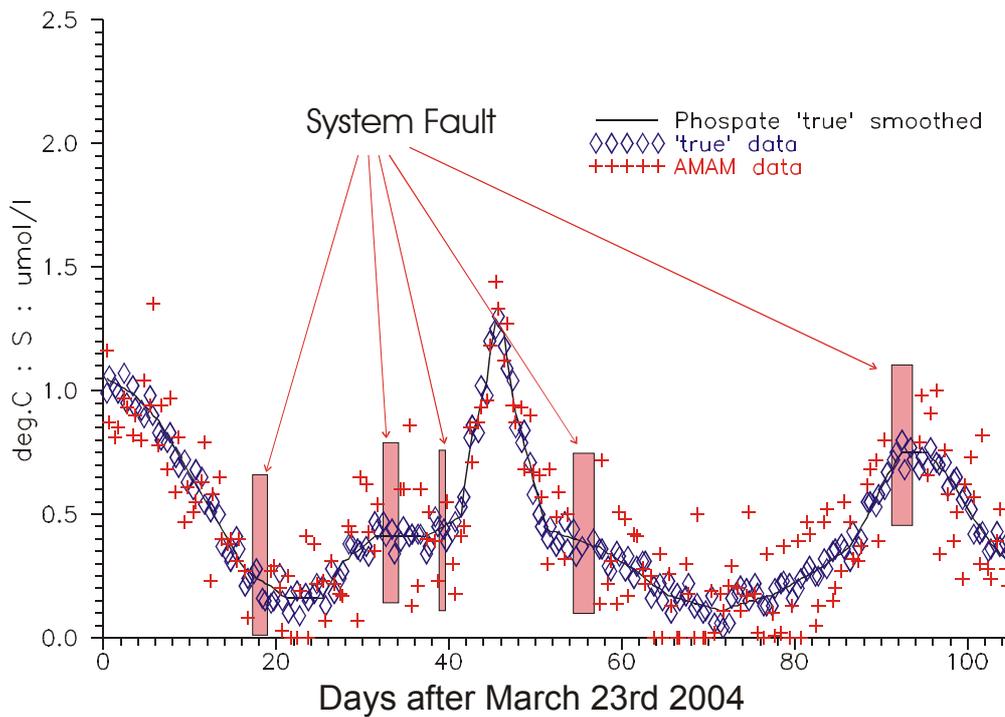


Abbildung 10: AMAM-Registrierung von Phosphat und Laborproben an der Institutsper

Als Ergebnis ist festzuhalten – das Projektziel ist erreicht, AMAM als "Funktions-Model" hat die in der Projektbeschreibung angestrebten Leistungsparameter eingehalten bzw. erreicht. Nicht ganz zufrieden sind wir mit der Umsetzung des Zeitplanes, wir konnten ihn nicht immer einhalten. Bedingt durch die oben beschriebenen Umstände haben wir z.Zt. leider kein "fertiges" Modul, das nur noch der Feinarbeit bedarf, um es in größeren Stückzahlen einzusetzen. Wir müssen für die Zukunft noch einigen Entwicklungsaufwand betreiben – und sind natürlich dabei -, um dieses Ziel außerhalb des nun beendeten Projektes zu erreichen.

Ablaufplan und Stand der Arbeiten

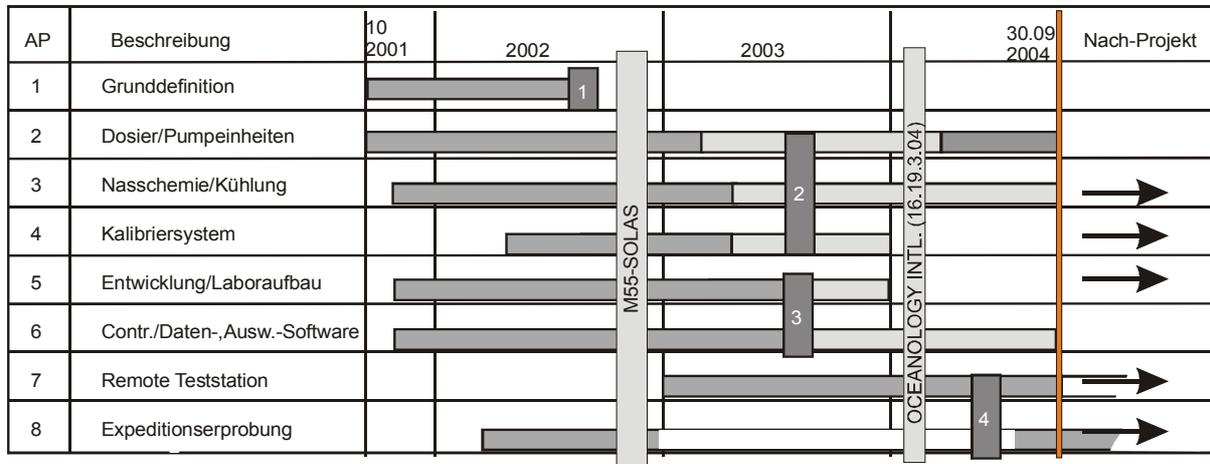


Abbildung 11: Aktualisierter Arbeitsplan mit Meilensteinen. Der Berichtszeitpunkt ist durch eine rote Linie markiert.

Die durch Pfeile gekennzeichneten Aufgabenteile werden auch nach Projektende fortgesetzt, bis produktionsreife Module verfügbar sind und die angestrebte Serienfertigung beginnen kann.

AP1: Grunddefinition

Das Arbeitspaket wurde wie vorgesehen 2002 abgeschlossen.

AP2: Dosier-Pumpeinheiten

Die Baugruppe Dosierpumpe + Mehrwegeventil mit zusätzlichen Komponenten (selbsttätige Rückschlagventile, Fittings etc.) wurde zum geplanten Zeitpunkt (Mitte 2003) fertiggestellt und in mehreren Modulen mit konventionellen Manifolds (Glasfittings und Schlauchverbindungen) zum Einsatz gebracht.

Obwohl die Module die grundsätzlichen Funktionen mit den angestrebten Spezifikationen hinsichtlich Präzision und Empfindlichkeit für alle Nährstoffvariablen sowohl im Laborbetrieb als auch im Feldversuch (Instituts-Pier) weitgehend erfüllten, stellte sich doch

bald heraus, dass die für einen autonomen Einsatz über Monate zu fordernde Langzeitstabilität nicht erreicht wurde.

Da die Störungen und Ausfälle vorwiegend durch die Druckbelastung (Pulseffekt der Kolbenpumpe) und daraus resultierenden Undichtigkeiten, Brüchen und Blockierungen in den „weichen Manifolds“, also Glasrohr, Fittings und PVC-Schläuche, zu suchen sind, haben wir jetzt als Alternative „Hart-Manifolds“ aus Acrylglas entwickelt, bei denen anstelle „Rohr/Schlauch/Fitting“ das gesamte System aus einem Block mit gefrästen Rohrbahnen und Reaktionsvolumina besteht. In diese starren Manifolds sind die Pumpe, das Mehrwegeventil, die Küvetten und alle anderen Komponenten fest integriert.

Das für die Zirkulation und die Dosierung erforderliche automatische Rückschlagventil wird durch ein mit der Pumpe kombiniertes elektrisches Ventil ersetzt.

Die neuen Manifolds müssen jetzt erneut die Bewährung in Langzeittests bestehen, bevor sie als Prototypen für die Fertigung akzeptiert werden können.

AP3: Nasschemie/Kühlung

Die bislang erreichte Standzeit der Reagenzien in der derzeitigen eingesetzten Form (ca. 4 Wochen bei Temperaturen unter 20° C) gilt unverändert.

Die danach vor allem bei der Ascorbinsäure und dem NED auftretenden Reagenzien-Eigenfärbungen können noch mindestens weitere 6 Wochen durch Reagenzien-Blindwertmessungen kompensiert werden.

Je nach verfügbarer Kühlung, die letztlich durch die verfügbare Energie bestimmt wird, lassen sich die Standzeiten deutlich weiter ausdehnen.

Für Langzeiteinsätze über Zeiträume oder Bedingungen, über die die Reagenzien nicht stabil gehalten werden können, ist eine automatische Reagenzienbereitung aus vorabgefüllten Einzelreagenzien (Ampullen) und vor Ort regeneriertem Reinwasser (s. Kalibrierung) entwickelt worden, die zu einem späteren Zeitpunkt verfügbar sein wird.

Die Weiterentwicklung der Reagenzien im Hinblick auf längere Einsatzzeiten wird auf den Zeitpunkt der Fertigstellung der Serienmodule verschoben.

AP4: Kalibriersystem

Für einen weiten Einsatz-Bereich ist die „Spike-Kalibrierung“ ausreichend. Dabei wird die Probe zu Kalibrierzwecken doppelt gemessen, einmal direkt und zum zweiten nach Zudosierung eines Standards. Dieser Standard wird in einer Konzentration mitgeführt, die mindestens für die Reagenzienstandzeit stabil ist. Er wird in einer Verdünnung von etwa 1:20 eingesetzt (500 µl Kolbenvolumen der Dosierpumpe auf ein Systemvolumen von 12 ml).

Die Messgenauigkeit der Proben (relative Standardabweichung) liegt dabei deutlich unter 5%, was für die meisten Anwendungen ausreichend ist. Der Kalibrieraufwand ist gering.

Für höhere Genauigkeitsanforderungen (rel. Standardabweichungen bis 1%) vor allem bei niedrigen Konzentrationen ist eine externe Kalibriereinheit verfügbar, die aus einem Reinwasservorrat (zusätzliche Aufbereitung über Ionenaustauscher) und konzentriertem Standard vor Ort einen Arbeitsstandard erstellt, der für ca. 48 Stunden als Referenzprobe aufgezoogen werden kann.

AP5: Entwicklung/Laboraufbau

Der Laboraufbau ist seit 2003 als fertiges System im Einsatz. Bedingt durch seine Aufgabe für die Entwicklung der Module sowie die diversen Testaufgaben ist der Laboraufbau ständigen Umbauten unterworfen.

AP6: Controller/Datenmodul, Auswerte-Software

Die Controller-Software mit allen für den Betrieb erforderlichen Routinen ist fertiggestellt und zur OCEANOLOGY 2004 im Testbetrieb gelaufen.

Alle erforderlichen Änderungen und Anpassungen an evtl. veränderte Pumpe, Ventil etc. sind problemlos anzubringen. Die Software beinhaltet die serielle RS232 Schnittstelle und den I²C-Bus für die Chipkarten Kommunikation und evtl. weitere externe Einheiten (z.B. ein

„Miniterminal“ zur einfachen und preiswerten vor Ort Programmänderung. Ein Einsteckmodul für die Umsetzung von RS232 auf USB Schnittstellen steht zur Verfügung. Die Einbindung an das BLUE-BOX System wird als „externer Sensor“ über die CANBUS-Schnittstelle mit einem standardisierten Kommunikationsprotokoll erfolgen. Die beim autonomen Betrieb „roh“ von AMAM ausgegeben oder mit Speicherkarte übernommenen Daten werden mit einer Software übernommen, die als Modul in eine bei HydroBios verfügbare universelle Geräte-Software OceanLab integriert ist und alle für die Auswertung durch den Anwender notwendigen Komponenten bereits enthält.

AP7: Remote-Teststation

Die Remote-Teststation ist aus einer modifizierten Labor-Teststation hervorgegangen. Sie wurde nach kurzer Grunderprobung von auf der IfM-Pier wieder abgebaut, da dort eine Betonsanierung durchgeführt werden musste. Inzwischen ist sie um ein Netzwerk-Modul (embedded DOS-System mit LAN-Schnittstelle und RS232 Verbindung zu den AMAM-Modulen) erweitert worden. Im März 2004 wurde sie wieder auf der Instituts pier installiert (Abb. 8) und zu Langzeittests von Phosphat- und Nitrat+Nitrit Modulen eingesetzt.. Es ist zur Zeit noch nicht ganz geklärt ist, ob wegen des Überganges des IfM in die Leibnizstiftung und den geplanten Umzug langfristig eine andere Position gewählt wird. Nach Ihrer dauerhaften Installation können Module in direkter online Kommunikation und Programmierung an der Pier betrieben werden. Hier ist die Einbeziehung anderer Sensoren, teilweise auf Test-Level, vorgesehen.

AP8: Expeditionserprobung

Außer dem Einsatz auf der METEOR-55 Expedition konnten aus organisatorischen Gründen keine weiteren Expeditionserprobungen im Projektzeitraum durchgeführt werden. Die Oberflächenregistrierungen auf M55 haben gezeigt, dass wegen der über weite Teile des Jahres und in den meisten Gebieten außerhalb der Küstenbereiche zu geringen Nährstoff-Konzentrationen in der Oberfläche eine Geräteerprobung wenig sinnvoll ist. Auch die

konventionelle Flow-Analytik liefert hier bislang nur Ergebnisse, in denen sich die Oberflächenwerte kaum aus dem Rauschen abheben.

Wenn die Module nach Beginn der Serienfertigung auf technisch „stabilem“ Niveau angelangt sind und sich ein Expeditionseinsatz anbietet (oder angeboten wird) soll dieser nach Möglichkeit wahrgenommen werden. Es kann dann auch geprüft werden, ob eine Kombination der AMAM-Module mit der zur Zeit in der Arbeitsgruppe entwickelten High-End-Photometer (bis 50 cm Küvetten) hier doch noch zu einem sinnvollen Einsatz führen kann. In jedem Falle wird dies eine Spezialanwendung außerhalb der allgemeinen Anwendungen von AMAM sein.