

Abschlussbericht

Verbundprojekt

„Entwicklung einer Hybrid-Optrode für Wassermonitoring in Aquakultur und Abwasserbehandlung“ -Aquaoptrode

Teilvorhaben

„Evaluierung, Optimierung und Applikation von Optroden“

Förderkennzeichen: 13N9533
Laufzeit: 01.01.2008 bis 30.06.2011

Vorgelegt von der
Hochschule Bremerhaven
An der Karlstadt 8
27568 Bremerhaven

Teilprojektleiter:
Prof. Dr. Oliver Zielinski

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde	3
3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	5
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
6	Erzielte Ergebnisse	7
6.1	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	14
6.2	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten.....	14
7	Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse	14
7.1	Wissenschaftlicher und technischer Nutzen	14
7.2	Wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit.....	15
8	Ergebnisse Dritter	15
9	Veröffentlichung der Ergebnisse	15

1 Aufgabenstellung

Ziel des Teilvorhabens ist die Entwicklung, Evaluierung und Optimierung eines hybrid integrierten optischen Sensors für in-situ Messungen von Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentrationen und pH-Werten in natürlichen Gewässern, Aquakulturen und Abwasser. Der Sensor soll kostengünstig herstellbar, wartungsarm und zuverlässig anwendbar sein. Mit ihm sollen wichtige Überwachungs- und Kontrollaufgaben in industriellen Prozessen und in der Umwelt ausgeführt werden können, die heute nur offline durch aufwendige Probennahmen und nachfolgende chemische Analysen im Labor mit üblichen ionenselektiven Elektroden nur mit Einschränkungen nur unbefriedigend lösbar sind. Motivation für die Arbeiten im Rahmen des Gesamtprojektes „Aquaoptrode“ ist das große potentielle wirtschaftliche Interesse, das für onlinefähige Ammoniak- bzw. Ammoniumsensoren in verschiedenen Bereichen der Wasserwirtschaft und -bewirtschaftung existiert (siehe Gesamtverbundbeschreibung). Trotz zahlreicher in der Literatur beschriebener Ansätze gelang es bisher noch nicht, Optroden für Ammonium- oder Ammoniakmessungen, ähnlich den in der Wassermesstechnik inzwischen bewährten pH-, Sauerstoff- und CO₂-Optroden, zu entwickeln. Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Farbstoffchemie und die Entwicklung preiswerter optischer Spektro Sensoren sollten es jedoch möglich machen, in Einheit mit chemometrischen Auswerteverfahren verlässliche Ammoniak-Einzel- und auch Hybrid-Optroden zu entwickeln.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde

Motivation für die Arbeiten im Rahmen des Gesamtprojektes „Aquaoptrode“ war das große potentielle wirtschaftliche Interesse, das für onlinefähige Ammoniak- bzw. Ammoniumsensoren in verschiedenen Bereichen der Wasserwirtschaft und -bewirtschaftung existiert. So stellt die Ammoniumkonzentration für die Fisch- und Teichwirtschaft insbesondere in geschlossenen Aquakulturanlagen einen essentiellen Parameter dar, da zu hohe Konzentrationen von Ammoniak toxische Wirkung auf den Fischbestand haben. Durch den zunehmenden Preisdruck (vor allem im Bereich der Lachsaufzucht) ist die Überwachung der Wasserqualität jedoch auch für Teich- und Käfighaltung ein Thema geworden, da die Besatzdichten in diesen Bereichen deutlich zugenommen haben. Darüber hinaus stellt die zunehmende Eutrophierung von Gewässern weltweit ein Problem für die Gewässergüte dar. Durch gesetzliche Vorgaben (z.B. die EU Wasserrahmenrichtlinie) zeichnet sich eine deutliche Zunahme des Bedarfs an geeigneten Messstationen ab, mit denen neben anderen Parametern auch die Ammoniakkonzentration erfasst werden muss. Die Verfügbarkeit eines wartungsarmen Ammoniumsensors, wie ihn die zu entwickelnde Aquaoptrode

darstellt, würde zu einer weiten Verbreitung eines solchen Sensors innerhalb dieser Messnetze führen. Auch in kommunalen Kläranlagen wird derzeit eine Vielzahl von Ammoniumsensoren eingesetzt. Diese erfordern durch das überwiegend verwendete nasschemische Messprinzip ein hohes Maß an Servicearbeiten und generieren damit hohe Betriebskosten. Ein wartungsarmer Sensor wie die Aquaoptode stellt hierfür eine sehr kostengünstige Alternative dar. Desweiteren stellt die Aquaoptode durch diese Eigenschaften einen idealen Sensor für die vielerorts betriebene Umstellung auf ‚unbemannte‘ Kleinkläranlagen dar. Trotz zahlreicher in der Literatur beschriebener Ansätze gelang es bisher allerdings noch nicht, Optroden für Ammonium- oder Ammoniakmessungen, ähnlich den in der Wassermesstechnik inzwischen bewährten pH-, Sauerstoff- und CO₂-Optroden, zu entwickeln. Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Farbstoffchemie und die Entwicklung preiswerter optischer Spektrosensoren ließen es jedoch möglich erscheinen, in Verbindung mit chemometrischen Auswerteverfahren verlässliche Einzel- und auch Hybridoptroden für die wassertechnischen Schlüsselparameter Ammoniakkonzentration und pH-Wert zu entwickeln. Eine solche Entwicklung erschien durch die Bündelung der Kompetenzen der am Projekt beteiligten Partner möglich und aussichtsreich: Die TriOS Mess- und Datentechnik GmbH war seit Ihrer Gründung im Jahre 1998 im Bereich der Entwicklung und Herstellung von optischen Messgeräten für die Meeresforschung/-technik tätig. Zum ihrem Produktspektrum gehören spektralauflösende Lichtmessgeräte, Fluorometer, Prozessphotometer sowie Steuerung- und Anzeigeeinheiten, die in verbesserter und modifizierter Form die gerätetechnische Basis für die Entwicklung der optoelektronischen Auslese- und Auswerteeinheit der Aquaoptrode bilden. Das Institut für Photonische Technologien e.v. (IPHT) verfügt über langjährige Erfahrungen bei der Entwicklung von Lichtleitfasern, mikrooptischen und anderen optischen Komponenten, spektralchemischen Sensoren und spektralen Messsystemen. Schwerpunkt der Forschungen sind photonische Technologien und deren Anwendung in der Materialforschung, in den Lebenswissenschaften und in der Umwelttechnik. Das Institut besitzt Ausrüstungen für die Herstellung und Mikro- und Nanostrukturierung von Sensoren sowie verschiedene optische, chemische und physikalische Labors. Mit der Arbeitsgruppe Dr. G. Mohr des Institut für Physikalische Chemie (IPC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena war ein Kompetenzträger auf dem Gebiet der Sensorchemie, der Entwicklung funktionalisierter Indikatorfarbstoffe sowie von Sensor-Nanopartikeln für die medizinische Diagnostik und Prozessanalytik vorhanden, bei dem bereits Erfahrungen mit der Bestimmung von Ammoniak und pH in der Umweltanalytik vorlagen. Dabei wurden Absorptions- und Fluoreszenzfarbstoffe in weichgemachte Polymere und Sol-Gel Gläser eingebettet, sowie pH Indikatoren an Zellulose kovalent gebunden. Die Hochschule Bremerhaven, Labor für Maritime Technologien (HSB), unter Leitung von Prof. Dr. Oliver Zielinski

wurde im Januar 2006 im Rahmen des im Jahre 2003 eingerichteten Bachelor-Studienganges Maritime Technologien gegründet und führt neben der studentische Ausbildung in den Bereichen Meerestechnik, Offshore Windenergie und marine Aquakultur Forschungsvorhaben im Bereich der Entwicklung und des Einsatzes elektrooptischer in-situ Sensorik für die marine Umweltüberwachung durch. Der Kompetenzschwerpunkt dieses Labors liegt auf dem Einsatz und der Weiterentwicklung reagenzienfreier optischer Messverfahren in der Aquakultur und Gewässermesstechnik. Mit der Errichtung des Zentrums für Aquakulturforschung (ZAF) am Standort Bremerhaven stand Anfang 2011 eine weitere Testeinrichtung zur Verfügung.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben wurde in mehreren Arbeitspaketen geplant, die teilweise eng zwischen den Projektpartnern verzahnt und aufgeteilt wurden. Im Rahmen dieses Abschlussberichtes werden allerdings nur diejenigen Arbeitspakete aufgeführt, die ganz oder teilweise im Rahmen des Teilvorhabens „Evaluierung, Optimierung und Applikation von Optroden“ bearbeitet wurden.

AP 1000 Management

AP 1300 Dokumentation

AP 2000 Definition

AP 2100C Anforderungsprofil

AP 2200 Systemdefinition

AP 2300 Erprobungskonzept

AP 4000 Entwicklung Hybridoptrode

AP 4200 Laboruntersuchungen

AP 4500C Auswerteverfahren

5000 Langzeituntersuchungen

AP 5200 Applikationen

6000 Datenauswertung und Publikation

AP 6100C Kongresse/Messen

AP 6200C Publikation

Der Ablauf des Vorhabens folgte im Wesentlichen der vorgegebenen Planung. Aufgrund von Materialbeschaffungsproblemen konnte erst 4 Monate später mit den im Vorhaben geplanten Erprobungen in der Kläranlage und in der Aquakulturanlage begonnen werden. Da Ergebnisse von Langzeituntersuchungen ein wichtiger Bestandteil für die spätere Marktfähigkeit des neuen Sensors darstellen, können diese nicht in einem kürzeren Zeitraum durchgeführt werden. Die in den Arbeitspaketen 5220 und 5240 geplanten 8 Monate Langzeiterprobung waren somit in der ursprünglich geplanten Laufzeit nicht mehr umsetzbar. Nach einer kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens konnten die Langzeituntersuchungen des Vorhabens erfolgreich durchgeführt werden.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Optische Sensoren zur Bestimmung von Ammoniak, Ammonium und pH-Wert sind in der Literatur bereits beschrieben^{1 2 3 4 5 6 7}.

Sie sind jedoch für praktische Anwendungen aus folgenden Gründen nicht geeignet:

- Ammoniak-/Ammoniumsensoren basieren weitgehend auf weich-gemachten Polymeren, was im Falle der Weichmacher zum Auswaschen und damit zur Sensordrift führt. Häufig sind die verwendeten Farbstoffe chemisch instabil und sprechen nicht vollständig reversibel auf Konzentrationsänderungen an.
- Auch im Falle der pH-Sensoren basierend auf Sol-Gel Gläsern kommt es wegen
- Alterung zu signifikanter Sensordrift, was häufiges Kalibrieren nötig macht.
- Grundsätzlich stabile Sensoren basieren auf Zellulose-gebundenen Indikatoren.
- Sie können unter bestimmten Messbedingungen mikrobiell angegriffen werden.
- In den Publikationen zu Ammonium werden komplizierte Cocktails aus Farbstoffen
- und Polymeren beschrieben, die als Schichtkombinationen auf optische
- Träger aufgebracht werden müssen. Diese Arrangements sind unzuverlässig
- und besonders für Messungen in Wasser nicht geeignet.

Reagenzienfreie Ammonium- oder Ammoniaksensoren für den Einsatz in flüssigen Medien, einschließlich Seewasser, gibt es kommerziell nicht. pH-Optoden werden in Form von Lichtleitfasersensoren kommerziell angeboten; sie beruhen auf Fluoreszenz- oder Absorptionsmesstechniken mit den oben genannten

1 Björn Timmer, Wouter Olthuis and Albert van den Berg: Ammonia sensors and their applications—a review; *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 107, Issue 2, 29 June 2005, Pages 666-677

Wenging Cao and Yixiang Duan: Optical fiber-based evanescent ammonia sensor *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 110, Issue 2, (14 October 2005) 252-259

2 Zenghong Xie, Liangqia Guo, Xianghua Zheng, Xucong Lin and Guonan Chen: A new porous plastic fiber probe for ammonia monitoring; *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 104, Issue 2, 24 January 2005, Pages 173-178

3 Shiquan Tao, Lina Xu and Joseph C. Fanguy: Optical fiber ammonia sensing probes using reagent immobilized porous silica coating as transducers; *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 115, Issue 1, 23 May 2006, Pages 158-163

4 Gerhard J. Mohr, Sonja Draxler, Karolina Trznadel, Frank Lehmann and Max E. Lippitsch: Synthesis and characterization of fluorophore-absorber pairs for sensing of ammonia based on fluorescence; *Analytica Chimica Acta*, Volume 360, Issues 1-3, 10 March 1998, Pages 119-128

5 Y. Leea, B. Jooa, N. Choia, J. Limb, J. Huhc, D. Leea: Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film; *Sensors and Actuators B* 93 148–152 (2003)

D. Galbarra, F. J. Arregui, I. R. Matias, R. O. Claus: Ammonia optical fiber sensor based on self-assembled zirconia thin films; *Smart Mater. Struct.* 14 739–744 (2005)

6 Marc J. P. Leiner and Paul Hartmann: Theory and practice in optical pH sensing; *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 11, Issues 1-3, (1993) 281-289

7 <http://www.oceanoptics.com/products/phsensor.asp>

8 <http://www.biophotonik.org/>

9 Dirk Gansert, Mathias Arnold, Sergey Borisov, Christian Krause, Andrea Müller, Achim Stangelmayer, Otto Wolfbeis: „Hybrid Optodes (HYBOP) in „Biophotonics“ 2006 WileyVCH Verlag GmbH & Co.

Einschränkungen. Im Projekt HYBOP im Biophotonik-Programm des BMBF 8 wurden Grundlagen für neuartige fluoreszenz-optische Hybridsensoren erarbeiten, mit denen jeweils zwei Parameter, z.B. Temperatur und Sauerstoff oder Kohlendioxid und Sauerstoff gemessen werden können. Ausgangsbasis für diese Hybridoptoden sind die auf Fluoreszenzabklingzeit beruhenden Sauerstoff- und CO₂-Optoden der Fa. PreSens GmbH (<http://www.presens.de/html/start.html>) Sie sind daher ungeeignet für hybride Ammoniak-, Ammonium- und pHWert-Optoden.

Die im beantragten Vorhaben angestrebte Integration solcher Hybrid-Optroden in verschiedene Einsatzszenarien wurde bislang nicht durchgeführt und stellt durch die Feldbedingungen (Bewuchs, Fremdstoffen, Korrosion, Beschädigung, Umwelteinflüsse) eine Neuerung da. Spektrale Auswerteverfahren in Form neuer Algorithmen sind im oben dargestellten Kontext ebenfalls als neuer Ansatz zu identifizieren.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Realisierung der Feldapplikationen erfolgte im Bereich Abwasser in Kooperation mit der Bremerhavener Entsorgungsgesellschaft (BEG), im Bereich Aquakultur mit dem Alfred-Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI), dem Institut für Marine Ressourcen (IMARE) sowie dem Zentrum für Aquakulturforschung (ZAF).

6 Erzielte Ergebnisse

AP 1000 Management

AP 1300 Dokumentation

Es erfolgte die Zuarbeit für den Projektkoordinator TriOS.

AP 2000 Definition

AP 2100C Anforderungsprofil

Das Anforderungsprofil wurde auf Basis von Richtlinien und Empfehlung erstellt und liefert Richtwerte für eine konzeptionelle Analyse und einen Vergleich der verschiedenen Anwendungs- und Einsatzbedingungen mit dem Ziel einer Präzisierung der Forschungsaufgaben der Optrodenentwicklung. Das erstellte Profil dient als Grundlage für die Systemkonzeption und gibt eine Übersicht über die relevanten Rahmenbedingungen der betrachteten Parameter und mögliche Störeinflüsse. Hier stehen insbesondere der pH-Wert und die Temperatur im Vordergrund, da diese das Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium mit Ammoniak bestimmen. Schon geringe Veränderungen von pH-Wert und Temperatur sind entscheidend, ob reines Ammonium, reines Ammoniak oder beide Formen vorliegen. Weitere Störeinflüsse sind in den drei Hauptanwendungsbereichen von suspendierten Feststoffen zu erwarten. Auch das unvermeidliche Biofouling (Bewuchs des Sensorkopfes) ist durch geeignete Maßnahmen im späteren Erprobungskonzept zu minimieren.

AP 2200 Systemdefinition

Das System soll zur Langzeitmessung von Ammonium- und pH-Gehalt in Wasser eingesetzt werden. Die Anforderungen an das System umfassen in den drei Anwendungsbereichen Aquakultur, Gewässergütebestimmung und Abwasserbehandlung verschiedene Genauigkeiten von Ammonium in Abhängigkeit

vom pH-Wert und der Temperatur. Diese liegen für Ammonium zwischen 0,01 und 1,0 mg/l, bei einem pH Wert von 6 bis 9,5.

Für das beschriebene System wurden in den drei Anwendungsbereichen die zu erfüllenden Leistungen für Langzeituntersuchungen abgeleitet.

AP 2300 Erprobungskonzept

Die Konzeption und der Bau einer Testumgebung für die Labortests mit der Hybridoptrode wurden an der HS Bremerhaven erfolgreich umgesetzt. Diese wurde entsprechend den Anforderungen für eine Testumgebung für die Erprobung der Hybridoptrode mit Referenzelektroden für Ammoniak und pH-Wert konstruiert (Abb. 1). Mit dieser Testumgebung kann die Optrode im Messkanal in einem Wasserkreislauf mit eingestellter Ammoniakkonzentration und pH-Wert getestet mit variabler Temperatur getestet werden.

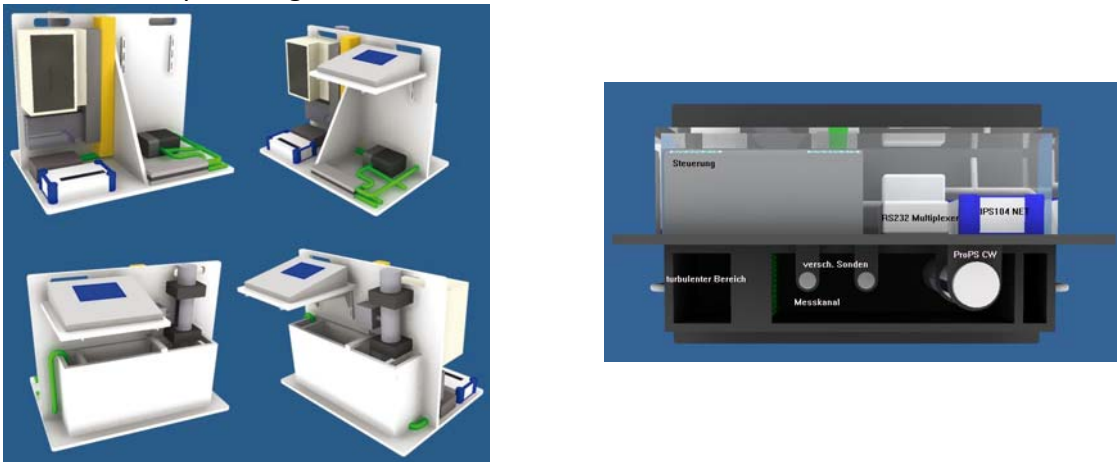


Abb. 1: Links: Rendergrafiken der Testumgebung. Oben („trockener“ Bereich): Rückseite mit Steuergehäuse, Stromversorgung, Datenerfassung, Pumpe und Peltierelement. Oben rechts: umgebaut für den Transport. Unten (Nassbereich): Vorderseite mit Messkanal und Vorrichtung für Labor pH-Meter, Ammoniakelektrode, Pt100 und Hybridoptrode. Rechts: Schematische Darstellung der Testumgebung von oben. Das Probenwasser wird im turbulenten Bereich durchmischt und dann in dem Messkanal mit Referenzsonden (versch. Sonden) und Hybridoptrode (Halterung für ProPS CW) geleitet.

AP 4000 Entwicklung Hybridoptrode

AP 4200 Laboruntersuchungen

Die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik, Empfindlichkeiten und Querempfindlichkeiten der Hybridoptrode konnten nach dem Eingang der Folien und Glasträger erst am 30.11. angegangen werden. Nach der Anfertigung eines Küvetten-Adapters zur Integration der Folien und Glasträger an der Hochschule Bremerhaven (Abbildung 2 rechts) konnten im Jahr 2009 erste Messungen im VIS Bereich zur Validierung der Hybridoptrode mit einem Shimadzu Photometer durchgeführt werden (Beispiel: Abbildung 2 links). Die Bedingungen zum Erreichen des Meilensteins 2 konnten somit erfüllt werden. Die Laboruntersuchungen wurden mit den zur Verfügung stehenden pH-Folien und NH₃-Farbstoffsilikon-Glaschips begonnen. Die Messungen wurden mit einem Laborphotometer der Firma Shimadzu

durchgeführt. Die Einstellungen des Photometers wurden den Einstellungen des Vipers nachempfunden.

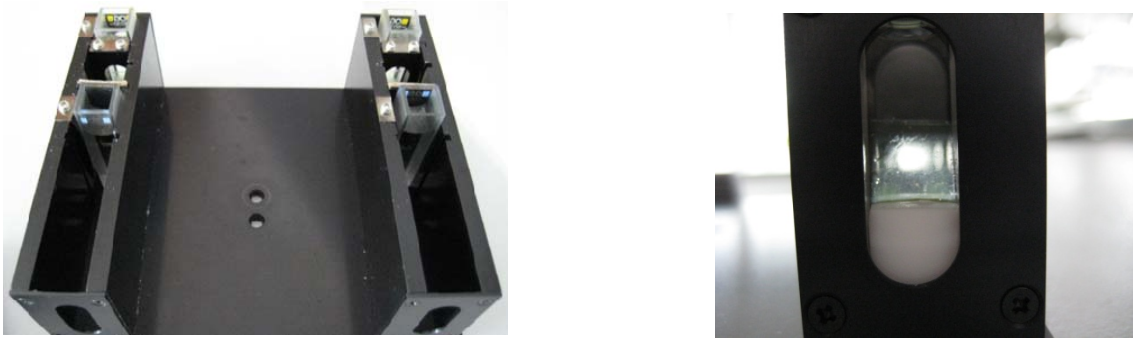


Abb. 2: Aufbau der Messkammer inkl. Optrodenhalter für den Laboreinsatz.

Im Laborversuch konnte ein großer Einfluss des Schwebstoffgehaltes als Störfaktor auf die Absorptionsspektren in Proben aus der Geeste (Anwendungsgebiet 1) festgestellt werden. Im Gegensatz zu Spektren von Proben ohne Schwebstoffe (filtriert durch 0,2 µm Filter), weichen die Spektren der Proben mit Schwebstoffen um ein Vielfaches von der Basislinie ab (Abbildung 3).

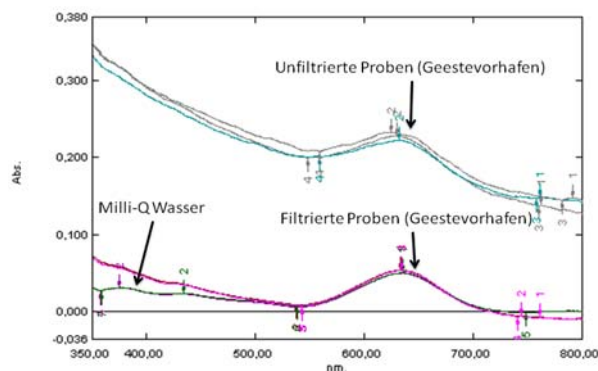


Abb. 3: Ergebnisse der Laboruntersuchung im Anwendungsgebiet 1, Geeste Vorhafen. Schwebstoffe (in der unfiltrierten Probe) beeinflussen das Absorptionsspektrum stark.

AP 4500C Auswerteverfahren

Für ein neues spektrales Auswerteverfahren für Optrodensignale wurden die folgenden Ansätze identifiziert: Multikomponentenanalyse, Endmember Modell, sowie eine inverser Modellierung mit lookup-table (LUT), einer Wertetabelle in der die spezifischen inhärenten Eigenschaften (Specific Inherent Properties – SIOP) für die zu erwartenden Hauptbestandteile des Probenwassers in den drei Kernuntersuchungsgebieten (Geestevorhafen, Abwasser von Kläranlagen und Aquakultur) für die photometrischen Messungen im VIS Bereich (von 350-700nm) vorberechnet und eingetragen wurden. Der Gesamt-Attenuationskoeffizient $c(\lambda)$ [m⁻¹] ergab sich dabei aus der Summe des Absorptionskoeffizienten $a(\lambda)$ [m⁻¹] und des Streukoeffizienten $b(\lambda)$ [m⁻¹] dieser einzelnen Bestandteile des Probenwassers (Formel 1). Diese Bestandteile umfassen Wasser (w), Chlorophyll (Chl), gelöste Feststoffe (SPM), organische Stoffe (CDOM), Ammonium (NH₄), und den pH Wert .

$$c(\lambda) = a(\lambda) + b(\lambda) \quad \text{Formel 1}$$

Die GesamtabSORption a sowie die Gesamtstreuung setzt sich demnach aus der Summe der einzelnen Stoffe zusammen (Formel 2 und 3).

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{\text{Chl}}(\lambda) + a_{\text{SPM}}(\lambda) + a_{\text{CDOM}}(\lambda) + a_{\text{NH}_4}(\lambda) + a_{\text{pH}}(\lambda) \quad \text{Formel 2}$$

$$b(\lambda) = b_w(\lambda) + b_{\text{Chl}}(\lambda) + b_{\text{SPM}}(\lambda) + b_{\text{CDOM}}(\lambda) + b_{\text{NH}_4}(\lambda) + b_{\text{pH}}(\lambda) \quad \text{Formel 3}$$

Die vergleichende Analyse der Ansätze hat gezeigt, dass die Multikomponentenanalyse prinzipiell die generellste Anwendungstiefe hat. Der Projektpartner IPHT hat diese auch eingesetzt zur Konzentrationsbestimmung. Gleichzeitig hat sich bei einer natürlichen Matrix, d.h. mehreren unbekanntem optischen Einflussgrößen, eine Begrenzung der Methode gezeigt. Das Endmember-Modell war nicht umsetzbar, da die Endmember in wechselnden Umweltbedingungen nicht ausreichend bestimmbar waren. Die Komponenten der SIOP wurden teilweise identifiziert und stehen für die LUT zur Verfügung. Mittels optischer Strahlungstransportmodellierung (HydroLight) kann hier jede Mehrkomponenten-Wassermasse beschrieben werden. Praktisch stellt sich aber die exakte Bestimmung der Streueigenschaften als komplex heraus.

5000 Langzeituntersuchungen

AP 5200 Applikationen

AP 5200C Erprobungsplan

Der Langzeit-Einsatz des neuen Sensors wurde an verschiedenen Standorten mit unterschiedlichen Vorgaben an die Beschaffenheit des Sensors getestet.

Feldversuche im Geestevorhafen und bei Ausfahrten in die Nord- und Ostsee:

Bei dem Standort Geestevorhafen handelt es sich um die Mündung der Geeste in die Weser. An dieser Position ist trotz des großen Süßwasseranteils ein hoher Salzgehalt durch die Nähe zur Nordsee zu verzeichnen.

Für diesen Feldtest wurde vom Projektpartner TriOS das neu entwickelte VIPER als Träger der Hybrid-Optrode zur Verfügung gestellt. Ziel war es die Langzeitstabilität des VIPERs in natürlicher Umgebung sowie die Stabilität der Software und der dazu gehörenden Messung zu testen. Es hat sich herausgestellt, dass das äußere Edelstahlrohr des VIPER den extremen Anforderungen des Salzwassers nicht gewachsen war und Korrosionserscheinungen zu erkennen waren. Die Stabilitätstests der Software und der Messungen verliefen erfolgreich. Die Attenuationsmessungen stimmten mit dem Verlauf überein. Der Dauereinsatz der Software verlief stabil und es wurden keine Abstürze der Software verzeichnet. Am Ende des Feldversuches wurde das Gerät mit den erhaltenen Informationen an TriOS zurückgegeben. Der zweite Feldversuch fand im Rahmen einer einwöchigen Ausfahrt mit dem Forschungsschiff Heincke in der Deutschen Bucht statt. Für diesen Feldversuch erhielt die HS-BHV am 1. Dezember zwei VIPER inkl. Halterung für pH-

Folien von dem Projektpartner TriOS. Die Geräte, die mit einem neuen äußeren Titanrohr versehen waren, kamen in einer Durchflussbox im Inneren des Forschungsschiffs zum Einsatz.

Sie wurden hierbei auf Ihre Haltbarkeit gegenüber unterschiedlichen Umweltbedingungen, die von Süßwasser bis hin zu Salzwasser reichten, getestet. Das neue Titanrohr hat sich als sehr resistent gegenüber den verschiedenen Salzgehalten herausgestellt. Die Software hat kontinuierlich und absturzfrei gearbeitet. Es wurde eine Interkalibrierung der zwei Geräte vorgenommen und mit Referenzmessungen anderer Sensoren verglichen. Die Temperaturmesssonden, die ebenfalls kalibriert wurden, haben sich als sehr stabil herausgestellt.

Unterschiedliche pH-Folien wurden während dieser Ausfahrt getestet. Die Variation des pH-Wertes war allerdings zu gering (zweite Nachkommastelle), um Aussagen über die Empfindlichkeit der Folien zu treffen. Es können allerdings Aussagen über die Stabilität der Farbstoffe gemacht werden. Nach zwei Tagen Dauereinsatz war kein Unterschied zu den ursprünglichen Folien zu erkennen. Die Farbstoffe scheinen daher sehr stabil gegenüber Abnutzungserscheinungen in Küstengewässern zu sein. Die Auswertungen der Ergebnisse laufen noch. Die VIPER Geräte wurden nach Beendigung des Feldversuches an TriOS zurückgegeben.

Ein weiterer Langzeittest des VIPER fand im Rahmen einer Ausfahrt in die Nord- und Ostsee im Rahmen einer Ausfahrt mit dem Forschungsschiff Heincke vom 25.05.2011 bis zum 10.06.2011 statt. Die Software und die Hardware liefen auch über einen längeren Zeitraum stabil und es konnte so ein großer Datensatz gewonnen werden. Publikationen dieser Daten sind in Vorbereitung.

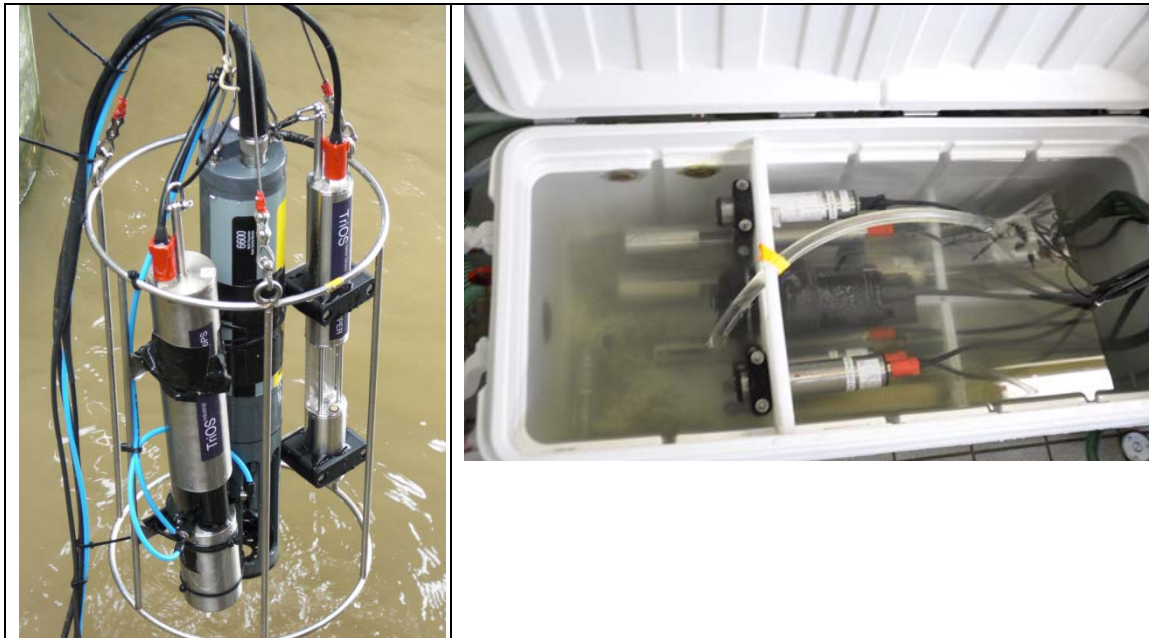


Abb 4: Links: Messtation am Geestvorhafen Rechts: Durchflussbox auf dem Forschungsschiff Heincke während der Ausfahrt in der Deutschen Bucht

Aquakultur:

Der Einsatz in einer Aquakulturanlage wurde Ende 2011, Anfang 2012 mit Fertigstellung des Bremerhavener Zentrums für Aquakulturforschung möglich, welches vom IMARE betrieben wird. Hierbei handelt es sich um eine Kreislaufanlage, die in drei geschlossenen Kreisläufen das durch Organismen belastete Wasser wieder aufbereitet und so wieder zur Verfügung stellt. Innerhalb der Anlage können Salzgehalt von 0% bis 4%, d.h. von Süßwasser bis zu hoher Salinität (Ozean ca. 3,5%) eingestellt werden. Fest installierte Sensoren überwachen Standardparameter wie Temperatur und Sauerstoffgehalt. Laborräume ermöglichen weitergehenden Analysen. Ende 2011 befanden sich die Becken in einer Einlaufphase ohne Fischbesatz, weshalb der Einsatz der Hybrid-Optrode nur zeitlich begrenzt erfolgte (Abbildung 5). Mit dem Besatz von Plattfischen Anfang 2011 gab es eine weitere Testmöglichkeit, bei der sich aber die nicht ausreichende Sensitivität gegenüber Ammonium bei dem beobachteten pH Wert zeigt.

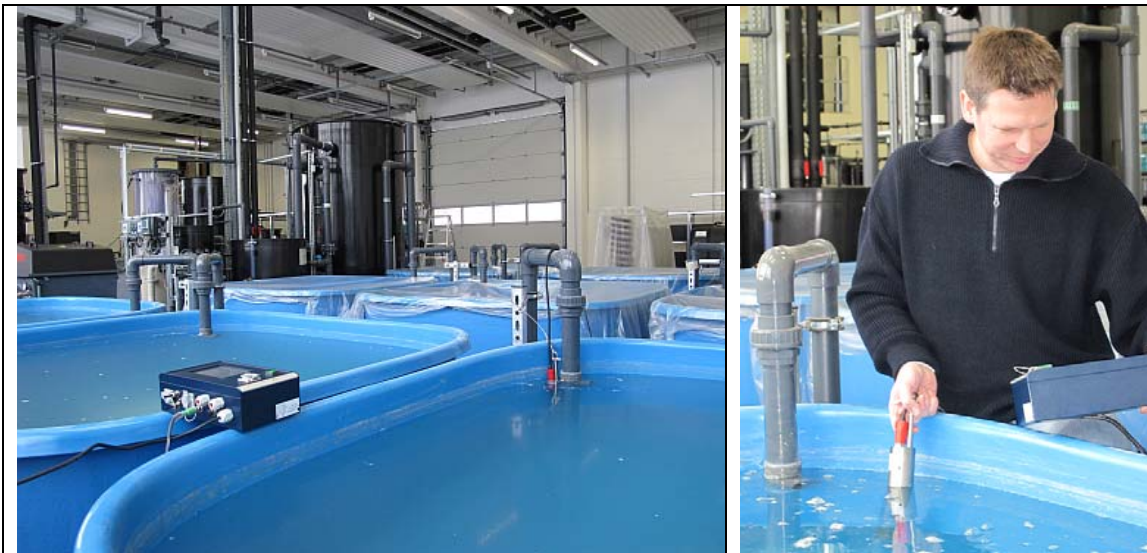


Abb 5 Applikation der Hybrid-Optrode im Kreislaufsystem des Zentrums für Aquakulturforschung.

Klärwerk:

Die Messungen im Klärwerk wurden am 14. Januar 2011 gestartet. Für diese Messungen wurde von TriOS ein VIPER mit Optrodenhalter und Hybrid-Optroden zur Verfügung gestellt. Das VIPER wurde in einem Nachstrombecken des Klärwerkes der Bremerhavener Entsorgungsgesellschaft mbH installiert. Erste Messungen zeigen, dass durch starke Trübungen und durch Kleintiere, die sich auf den Folien absetzen, Änderungen in der Absorption gemessen wurden.

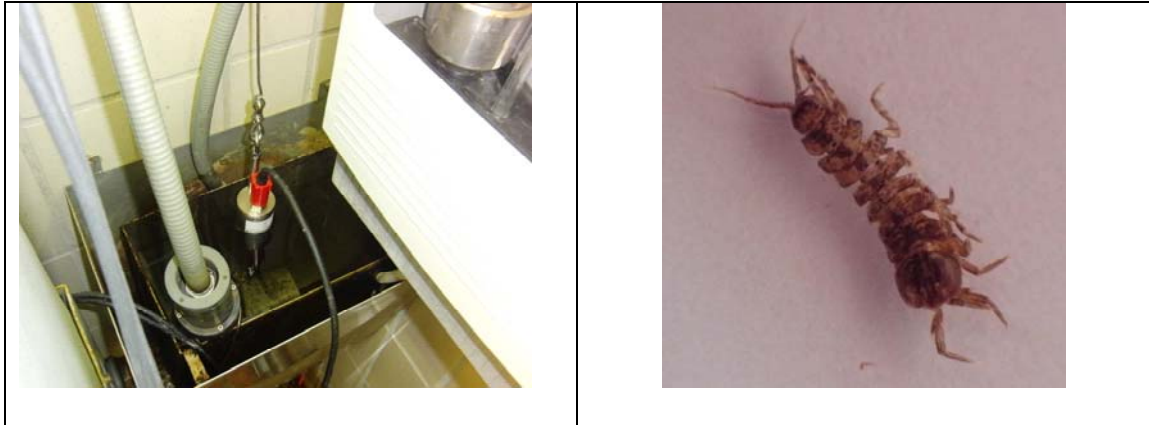


Abb 6: Links: Nachstrombecken des Klärwerks mit einem installierten Viper. Rechts: Nachaufnahme eines Kleintieres, welches sich auf der Hybridoptrode abgelagert hatte.

6000 Datenauswertung und Publikation

AP 6100C Kongresse/Messen

AP 6200C Publikation

Beide ausgeführt in Abschnitt 9.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilvorhabens „Evaluierung, Optimierung und Applikation von Optroden“ wurden die Anforderungen für das neue System definiert, die dann von den Projektpartnern zur Herstellung der Hybridoptrode aufgegriffen wurden. Zum Test der Hybridoptrode wurde eine Testumgebung hergestellt, sowie umfangreiche Feldtests in den Anwendungsgebieten 1. natürliche Gewässer, 2. Aquakultur und 3. Abwasser durchgeführt. Die Standzeiten der Optroden in diesen Einsatzbereichen sind dabei ausreichend. Die Sensitivität ist bei den vorherrschenden pH Werten zumeist nicht ausreichend, weshalb am Ende des Vorhabens noch ein alternatives Verfahren durch den Projektpartner TriOS entwickelt wurde. Unabhängig davon hat das Basisgerät der Hybrid-Optrode, das im Rahmen des Vorhabens entwickelte VIPER, seine Einsatzfähigkeit unter verschiedensten Bedingungen bewiesen und hat eine hohe Attraktivität für Forschungs- und Industrieanwendungen. Durch die starke Besiedlung im Bereich des Klärwerkseinsatzes sind weiterführende Untersuchungen in diesem Bereich zu empfehlen.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Nachfolgend sind die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises zusammengefasst:

Position	Plan	Ist
Personalkosten		
Sachmittel		
Reisekosten		
Investitionen		
Planausgaben		

6.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Bei dem durchgeführten Teilvorhaben wurde wissenschaftliches Neuland erschlossen. Es handelte es sich um Forschungs- und Entwicklungsleistungen, die die Hochschule Bremerhaven im Rahmen seiner Haushaltsmittel nicht allein tragen konnte. So waren für das Vorhaben Feldversuche notwendig, um die Einsatzfähigkeit des Spektrometers und der Hybrid-Optroden unter realen Bedingungen zu testen. Hierfür waren vorab Untersuchungen im Labor erforderlich, um den reibungslosen Ablauf eines aufwendigen Feldversuches sicher zu stellen. Die im Projekt durchgeführten Arbeiten gingen deutlich über die Kernkompetenzen der einzelnen im Projekt beteiligten Partner hinaus. Durch die Ausführung dieses Vorhabens im Rahmen eines Verbundprojekts wurde durch intensive Diskussion und Kooperation der Partner untereinander die Kompetenz entsprechend erweitert. Die Realisierung des Vorhabens stellte ein deutliches wirtschaftliches Risiko für die beteiligten Unternehmen dar und erforderte ein erhebliches Mehr an Kosten und Investitionen sowie Verwaltungsaufwand über das Projektvolumen hinaus. Das bestehende Forschungsrisiko konnte durch die Zuwendung gemildert werden. Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die geleistete Arbeit den Zielstellungen des Projektes und den aufgewendeten Mitteln angemessen war.

7 Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse

7.1 Wissenschaftlicher und technischer Nutzen

Mit Abschluss des Teilvorhabens sind die wissenschaftlich- technischen Grundlagen für eine neuartige Optrode zur gleichzeitigen Messung von Ammoniak/Ammonium und pH-Werten in Wasser und ein neuartiges spektralphotometrisches Mess- und Auswerteverfahren entwickelt und deren Funktion in Wasseranwendungen nachgewiesen worden sein. Diese Ergebnisse sind Grundlage für die Entwicklung einer neuen Optrodengeneration und für spektraloptische Sensoren für andere physikalische Messgrößen.

Da an der Hochschule Bremerhaven spektraloptische Sensoren und Fasersensoren und ihre Anwendung in der Wasseranalytik, Umweltmesstechnik, Prozessmesstechnik und Biotechnologie seit längerem ein Schwerpunkt der Forschung und der Zusammenarbeit mit der Industrie sind, wird mit dem

erfolgreichen Abschluss des Teilprojektes dieser Schwerpunkt und damit die Attraktivität der Hochschule Bremerhaven als kompetenter Forschungspartner der Industrie auf dem Gebiet photonischer Technologien ausgebaut. Die Ergebnisse des Projektes bilden die Grundlage für Publikationen, Fachvorträge und die Akquisition weiterer Forschungsprojekte auf dem Gebiet der photonischen Technologien. chemischen Prozessmesstechnik, Umweltmesstechnik, Biotechnologie und Medizintechnik. Die aufgebaute Messtechnik wird für weitere Forschungsaufgaben und die studentische Ausbildung eingesetzt.

7.2 Wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit

Ergebnisse des „Aquaoptrode“- Projektes fließen in ein neues KMU-Innovativ-Verbundprojekt („Neue optische Sensoren zur Detektion von PAK in Öl-Wasser-Gemischen“ (AquaPAK) FKZ: 13N11963) zum Nachweis von Öl und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser ein. In Vorbereitung sind Forschungsarbeiten zur Entwicklung von Hybrid-Optroden für Anwendungen außerhalb der Wassermesstechnik und zur Erweiterung der Messfunktionen von Hybrid-Optroden durch Immobilisierung weiterer Indikatoren in Kombination mit Membranfunktionen. Des weiteren half das Forschungsprojektes „Aquaoptrode“ bei der Bewilligung des Antrags „MarFOS“ (PNT51510) im Programm ProfilINT zur Verstärkung der Meer- und Wasseranalytik mit optischen Sensorsystemen an der HS Bremerhaven im Bereich optische Technologien. Der Start des Vorhabens war am 1. Oktober 2009.

8 Ergebnisse Dritter

Während der Projektlaufzeit sind uns keine Aktivitäten Dritter mit Relevanz für das Vorhaben bekannt geworden.

9 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Teilprojektes wurden während der Projektlaufzeit folgendermaßen veröffentlicht:

Bachelor Abschlußarbeit Steffen Schwalfenberg; Konzeption und Realisierung einer Testumgebung für eine Hybridoptrode, Hochschule Bremerhaven (2008)

Lehmann, Hartmut; Kröckel, Lars; Schwotzer, Günter, Willsch, Reinhardt; Trupp, Sabine; Mohr, Gerhard J.; Bartelt, Hartmut, Heuermann, Rüdiger and Zielinski, Oliver; Interrogation of Absorption-based Optical Chemosensors by White Light Spectroscopy Chemometric Methods; 10th European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors Europt(r)ode X, 28-3-2010, Prag, Czech Republic (2010)

Lehmann, Hartmut; Kröckel, Lars; Schwotzer, Günter, Willsch, Reinhardt; Trupp, Sabine; Mohr, Gerhard J.; Bartelt, Hartmut, Heuermann, Rüdiger and Zielinski, Oliver; Interrogation of Absorption-based Optical Chemosensors by White Light Spectroscopy Chemometric Methods; Book of Abstracts 10th European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors (Europtrode X), 174 (2010)

Die zukünftige Verbreitung der Projektergebnisse wird auf einschlägigen Messen und Fachtagungen, sowie in Fachpublikationen erfolgen:

Hartmut Lehmann, Lars Kröckel, Günther Schwotzer, Reinhard Willsch, Sabine Trupp, Gerhard J. Mohr, Rüdiger Heuermann and Oliver Zielinski; Interrogation of absorption based optical chemosensors by white light spectroscopy and chemometric methods; Sensors and Actuators B: Chemical (geplant)

Oliver Zielinski, Daniela Meier, Daniela Voss, Karin Munderloh, Rüdiger Heuermann; Continous observations of marine waters using a novel hyperspectral attenuation meter. Journal of Sea Research (geplant)

Bremerhaven, den 29.06. 2011

Ort, Datum

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'O. Zielinski', written in a cursive style.

Prof. Dr. Oliver Zielinski