

Mike Scholz; Ulrich Vietinghoff

Einsatz eines Monolithischen Miniatur Spektrometers von Zeiss für die halbautomatische Nährstoff-Bestimmung

Abstract

Nutrient concentration measurements using the Zeiss Monolithic Miniature Spectrometer.

The Zeiss MMS 1 is suitable for measuring spectra between 300 and 1100 nm with a resolution of about 2 nm. The fist-sized unit enables us to measure nutrient concentrations under field conditions as it can be bonded to a PCB and is also very sensitive. In the present case it was used to measure phosphate concentrations in the semi-automatic mode.

1 Einleitung

Es besteht kein Zweifel daran, daß mit den raschen Veränderungen der Bio-komponenten Phytoplankton, Zooplankton und Bakterien auch rasche Veränderungen in den Nährstoffen einhergehen. Mehrtägige Stationen mit Messungen alle 4 Stunden haben starke Veränderungen auch bei den Nährstoffen erkennen lassen (H. WESTPHAL, pers. Mitt.). Auch die Nährstoff-Konzentrationen, wie sie alle 3 Wochen beim Monitoring gemessen werden (Abb. 1 und 2) lassen vermuten, daß wir zum Verstehen der Prozesse häufiger messen müssen. Die kurzzeitigen Veränderungen können mit traditionellen Methoden aus Gründen des Aufwandes nicht gemessen werden. Automatische Verfahren werden dringend benötigt.

Die Hauptentwicklungsrichtung geht hin zu einer Miniaturisierung der Nährstoffanalyse-Automaten (WILLIAMS 1991, GRISARD 1995).

Durch die Entwicklung eines faustgroßen Monolithischen Miniatur Spektrometers der Fa. Zeiss, das Absorptionsspektren von 300 bis 1100 nm mit einer Auflösung von etwa 2 Nanometern aufnehmen kann, ergibt sich ein möglicher zweiter Weg für die Nährstoff-Analytik. Über unsere ersten Ergebnisse mit der Phosphatbestimmung wird kurz berichtet.

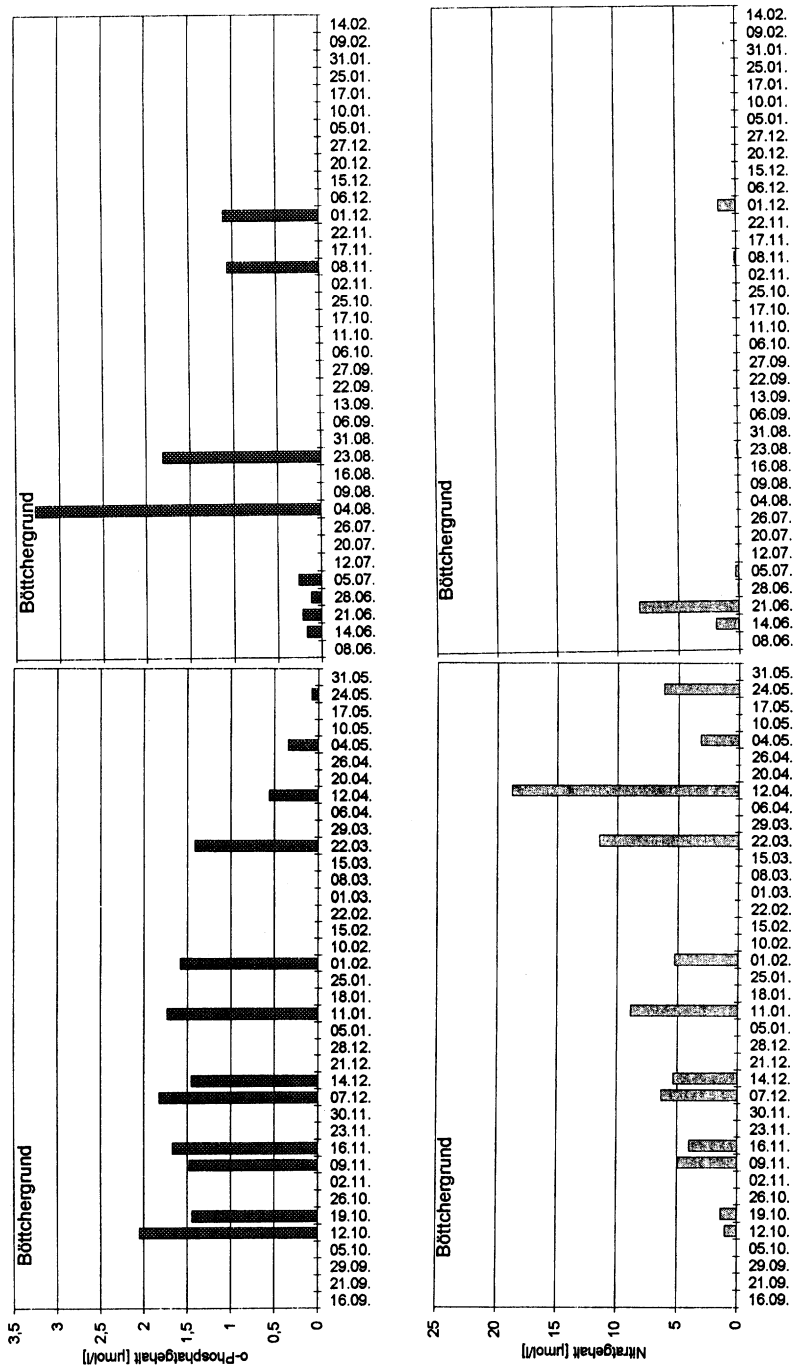


Abb. 1 Phosphat- und Nitratgehalt Station Böttchergrund.
Analysenwerte aus dem Monitoringprogramm (Meßwerte von WESTPHAL und LENK)

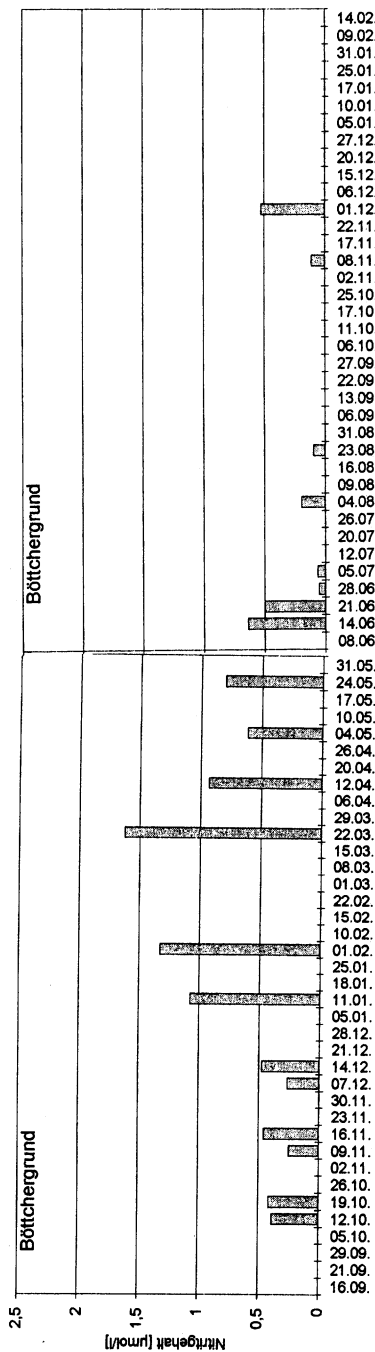
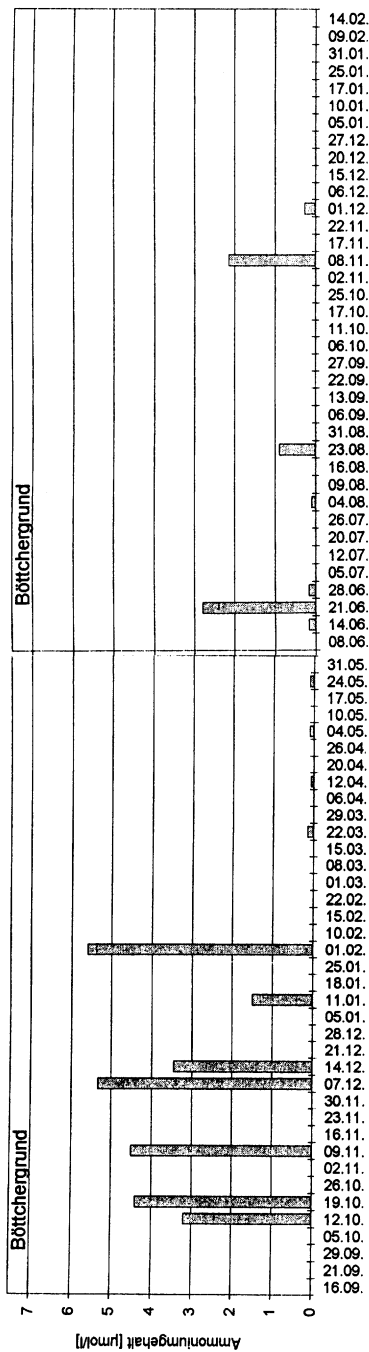


Abb. 2 Ammonium- und Nitritgehalt Station Böttchergrund
Analysenwerte aus dem Monitoringprogramm (Meßwerte von WESTPHAL und LENK)

2 Das Meßprinzip

Im ersten Schritt der Nährstoff-Nachweise (Ammonium, Nitrit, Nitrat, Phosphat) werden die Standard-Nachweisreaktionen (ROHDE und NEHRING 1979) durchgeführt, um die Spezifität des Nachweises zu sichern. Im zweiten Schritt wird eine Hellma-Außenküvette in die Reaktionslösung getaucht und per Knopfdruck das Absorptionsspektrum in den Computer aufgenommen. Anschließend oder auch später können die Absorptionsspektren ausgewertet werden.

Durch Verwendung halbautomatischer Büretten und die per Knopfdruck ausgelöste automatische Aufnahme der Absorptionsspektren ist der Vorgang schnell, wenig arbeitsintensiv und gestattet einen hohen Probendurchlauf.

3 Meßapparatur

Abb. 3 zeigt das Prinzip-Schaltbild der Apparatur. Neben dem MMS1 und der Tauchküvette wird eine stabile Lichtquelle, eine Adapterelektronik, eine PC-Steck-Karte, der PC und das Software-Paket benötigt.

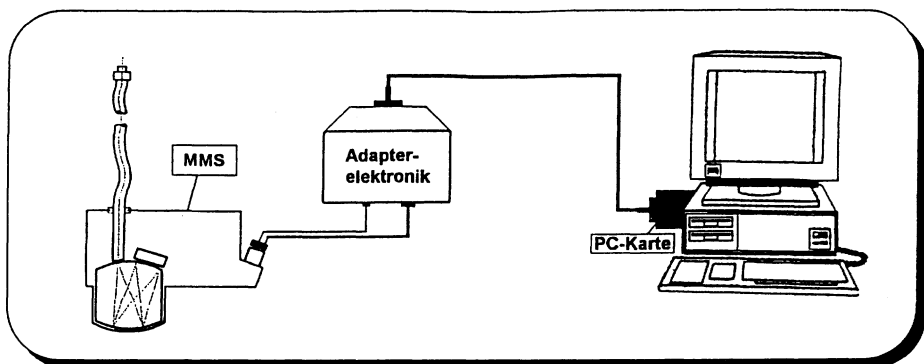


Abb. 3 Schema des Monolithischen Miniatur Spektrometers von ZEISS

Die Lichtintensität I wird digitalisiert wiedergegeben. Für die Bestimmung der Konzentration werden keine Absolutwerte gebraucht, sondern nur Verhältnisse (I/I_0). Die Lichtquelle ist eine Deuterium-Lampe, deren Stabilität begrenzt ist. Sie ist aber in der Lage, in allen Wellenlängenbereichen von 300-1100 nm ausreichend Intensität zu liefern, was es unnötig macht, verschiedene Lichtquellen für verschiedene Wellenlängen bereitzustellen.

Die Verbindung der Lampe zur Sonde und von der Sonde zum MMS1 werden durch Lichtleiterkabel realisiert. Der Vorteil besteht darin, daß kein Außenlicht berücksichtigt wird. Ein weiterer Vorteil der im MMS1 ausgenutzt wird, ist die Funktion als Querschnittswandler. Die ursprünglich im Kabel ungeordnet

liegenden Lichtleiterfasern werden zu einem schmalen Spalt verformt und machen Kondensor und Blende überflüssig.

Die Tauchsonde besteht aus Quarzglas, um auch den Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm erfassen zu können. Die Schichtdicke entspricht der einer 10 mm - Küvette.

Das MMS1-Modul wandelt die Intensität des Lichtes um in eine Spannung. Die Lichtleiter bilden den Spalt und das Licht fällt auf ein reflektierendes Gitter. Das dadurch spektral zerlegte Licht wird auf ein Diodenarray geführt. Das Array besteht aus 256 Dioden und erfaßt einen Wellenlängenbereich von 300 bis 1100 nm. Daraus resultiert die maximale Auflösung von 1,6 nm, welche für diese Messungen ausreichend ist. Die vom Diodenarray abgenommene Spannung wird verstärkt von der Adapterelektronik und von einem AD-Wandler in einen digitalen Wert umgewandelt.

Die Messungen zeigten, daß Konzentrationen kleiner $0,5 \mu\text{mol/l NO}_2$ und $0,5 \mu\text{mol/l PO}_4$ mit einem Fehler größer 5% angegeben werden müssen. Da die typischen Konzentration im Greifswalder Bodden aber gleich bzw. größer sind, liegen die Werte grundsätzlich innerhalb dieser Grenzen ($\pm 5\%$). Bei Konzentrationen von $2 \mu\text{mol/l NO}_2$ und $2 \mu\text{mol/l PO}_4$ ist der Fehler schon kleiner als $\pm 2\%$.

4 Eichmessungen

Die Eichmessungen von Nitrit und Phosphat wurden als Beispiele grafisch dargestellt (Abb. 4 und 5).

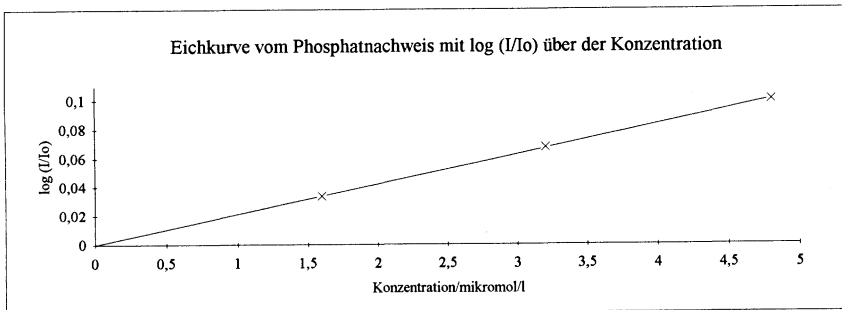


Abb. 4 Eichkurve Phosphatnachweis

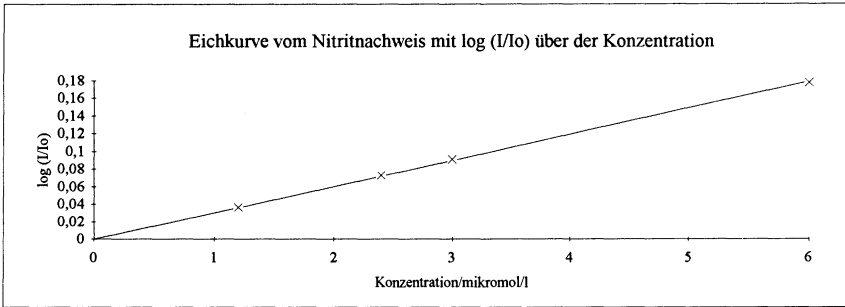


Abb. 5 Eichkurve Nitritnachweis

Die Gerade gibt die lineare Regression ohne Arbeitspunktverschiebung wieder. Die Abweichungen der Meßwerte ist kleiner als 2 % und bestätigt die oben genannten Aussagen.

5 Meßergebnisse

Im Zusammenhang mit Fragen der horizontalen und vertikalen Homogenität/Heterogenität des Greifswalder Boddens wurden im Rahmen eines Intensivprogramms die vertikale Verteilung mehrerer Parameter (Sauerstoff, Leitfähigkeit, Chlorophyll, Seston und Phosphat) gemessen. Die ersten 4 Parameter wurden mit automatischen Meßgeräten registriert (VIETINGHOFF et al. 1995). Auch im Falle des Phosphats war es notwendig, alle Tiefenmeter einen Wert zu bekommen. Die anfallenden mehr als 50 Proben wurden mit oben beschriebener Apparatur in wenigen Stunden unter Verwendung automatischer Büretten gemessen (Abb. 6). Wie die anderen Parameter, zeigen auch diese Phosphatbestimmungen, daß - von besonderen Situationen abgesehen - die vertikalen Unterschiede zwischen Oberfläche und Grund (1 m über Grund) gering sind, was mit Beobachtungen anderer Autoren (EINSLE 1957, KELL 1989) übereinstimmt.

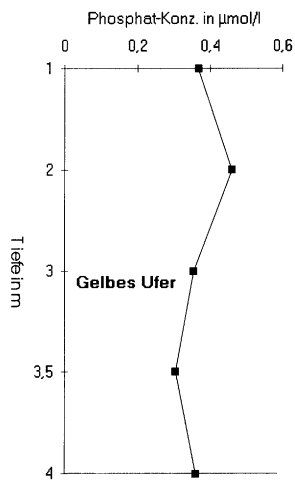
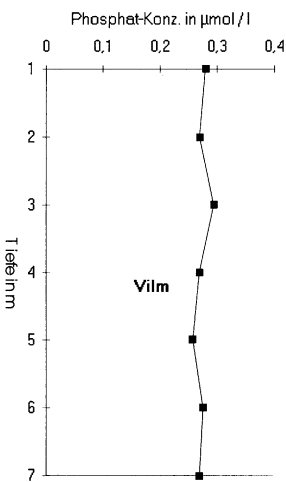
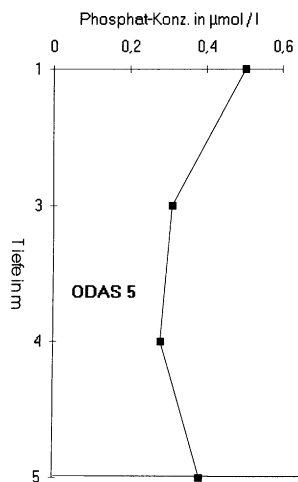
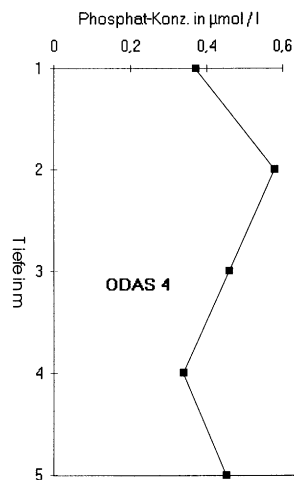
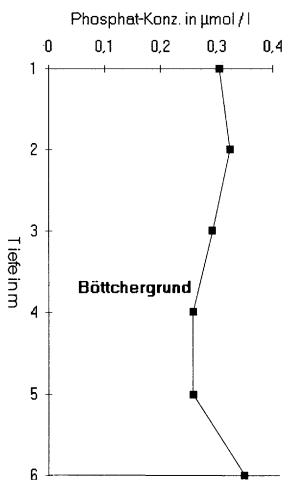
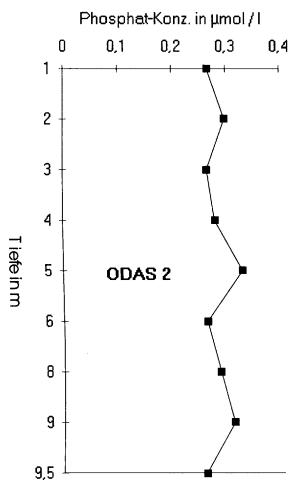


Abb. 6 Vertikalprofil Phosphatkonzentration (Monolithisches Miniatur Spektrometer von ZEISS)

6 Diskussion

Ausreichende Genauigkeit und vertretbarer Aufwand machen die vorgestellte Apparatur geeignet für die halbautomatische Analyse von Phosphat, Ammonium, Nitrit und Nitrat im Labor bzw. im Schiffslabor. Damit ist ein erster Schritt zu einer größeren Analysekapazität gegeben.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

- ♦ Benutzung automatischer Büretten,
- ♦ zwischenzeitliches Abspeichern des Blindwertes per Knopfdruck,
- ♦ Abspeicherung des Hauptwertes der Absorptionsspektren ebenfalls per Knopfdruck in den Speicher des PC,
- ♦ sämtliche Auswertungen können sofort oder später gemacht werden,
- ♦ die Auswertungen werden von einem menügesteuerten Programm ausgeführt,
- ♦ die Ergebnisse können ausgedruckt bzw. elektronisch gespeichert werden.

Wir planen, die Anlage für den automatischen Feldeinsatz weiterzuentwickeln.

7 Zusammenfassung

Mit dem MMS 1 von Zeiss ist es möglich, Spektren zwischen 300 und 1100 nm mit einer Auflösung von ca. 2 nm aufzunehmen. Das faustgroße MMS 1 eröffnet uns einen Weg zur Nährstoff-Bestimmung unter Feldbedingungen, da es auf eine elektronische Leiterkarte geklebt werden kann und auch sehr empfindlich ist. Im vorliegenden Falle wurde es zur Phosphat-Bestimmung im halb-automatischen Betrieb eingesetzt.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Privatdozent Dr. rer. nat. habil. Jürgen Einfeldt (FB Physik) und Herrn Dr. rer. nat. Günter Nausch (Institut für Ostseeforschung Rostock-Warnemünde) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- GRISARD, K. (1995): In-situ-Analysenautomat APP. Firmenschrift ME Meerestechnik - Elektronik GmbH, Trappenkamp.
- HÜBEL, H.-J.; U. VIETINGHOFF; M.-L. HUBERT, S. RAMBOW-BARTELS, B. KORTH, H. WESTPHAL und B. LENK (1995): Ergebnisse des Monitorings Greifswalder Bodden September 1993 bis März 1995. Dieser Band.
- ROHDE, K.-H. u. D. NEHRING (1979): Ausgewählte Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen im Meer- und Brackwasser. Geod. Geophys. Veröff. R IV, H. 27, Berlin, 68 Seiten.

- VIETINGHOFF, U.; M.-L. HUBERT; A. KOB; S. RAMBOW; P. ESCHHOLZ; R. KorpAL; U. KLÜBER u. TH. HEENE (1994): Ökosystemare Grundlagenforschung im Bereich Greifswalder Bodden. Abschlußbericht des Projektes BMFT/BEO 03 F00 24A.
- VIETINGHOFF, U.; M.-L. HUBERT u. H. WESTPHAL, Hrg.: (1995): Zustandsanalyse und Langzeitveränderungen des Ökosystems Greifswalder Bodden. Abschlußbericht zum Fördervorhaben des Umweltbundesamtes Z 1.5-25105/235 - RII-102 04 252.
- VIETINGHOFF, U.; H.-J. HÜBEL; H. WESTPHAL; B. LENK; S. RAMOW-BARTELS; B. KORTH (1995): Die Forschung begleitendes Monitoring Greifswalder Bodden. Abschlußbericht zum Fördervorhaben des Ministeriums für Bau, Landesentwicklung und Umwelt des Landes Mecklenburg-Vorpommern. 141 Seiten.
- WILLIAMS, R. & J. AIKEN (1991): Submersible nutrient sensor. Mimeo.

Verfasser

cand. phys. Mike Scholz
 Prof. Dr. habil. Ulrich Vietinghoff
 Universität Rostock
 FB Biologie
 Abt. Biophysik
 18051 Rostock