



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
*Hamburg University of Applied Sciences*

**Entwicklung einer Online Messeinrichtung zur  
Ammoniumbestimmung in Regenwasser mittels  
Fließinjektionsanalyse**

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Alexander Backeberg

geboren am 21.03.1984 in Soltau

angefertigt im Department Umwelttechnik der Fakultät Life Sciences  
der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Februar 2014

Eingereicht am 04.02.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Olaf Elsholz
2. Gutachter: Dipl. Ing. Jan-Claas Böhmke

# Kurzdarstellung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung einer Online Messeinrichtung zur Ammoniumbestimmung beschrieben. Mittels Fließinjektionsanalyse sollen validierbare Daten über den Ammoniumgehalt in Regenwasser gewonnen werden. Beginnend mit der Probennahme wird der vollständige Aufbau eines automatisierten Messplatzes beschrieben und die Konstruktion erläutert. Um die Kosten gering zu halten und die Software betriebssystemunabhängig nutzen zu können, wurde bewusst auf kommerzielle Softwarelösungen verzichtet.

## Abstract

The present thesis describes the development of an online measuring installation for ammonium determination. The target is to get validated data about the ammonium content in rainwater via Flow Injection Analysis. Beginning with the sampling, the entire construction of an automated measuring unit will be described. To minimize the expenses of the project and to guarantee a cross-platform use, commercial software solutions have been deliberately left out.



# Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	ix
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	xi
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Ammoniak in der Umwelt . . . . .	3
2.1.1 Bildung und Emissionsquellen . . . . .	4
2.1.2 Gesetzliche Regelungen . . . . .	5
2.1.3 Emissionsminderung . . . . .	6
2.2 Fließinjektionsanalyse . . . . .	8
2.2.1 Aufbau eines FIA-Systems . . . . .	9
2.2.2 Dispersion . . . . .	9
2.3 Photometrie . . . . .	11
2.4 Bestimmungsreaktion . . . . .	12
<b>3 Aufbau der Messeinrichtung</b>	<b>15</b>
3.1 Messplatzaufbau . . . . .	15
3.2 Steuerelektronik . . . . .	16
3.2.1 Master Brick . . . . .	17
3.2.2 Dual Relais Bricklet . . . . .	18
3.2.3 Anlaog In Bricklet . . . . .	19
3.2.4 Füllstandssensor . . . . .	20
3.3 Niederschlagssammler . . . . .	20

3.3.1	Gehäuse . . . . .	21
3.3.2	Regensensor . . . . .	21
3.3.3	Servomotor . . . . .	22
3.3.4	Steuerplatine . . . . .	22
3.4	Autosampler . . . . .	24
3.5	Manifold . . . . .	24
3.5.1	Schläuche . . . . .	26
3.5.2	Reaktionsschleife . . . . .	26
3.6	Injektionsventil . . . . .	27
3.6.1	Funktionsschema . . . . .	27
3.6.2	Schaltplan . . . . .	28
3.7	Schlauchpumpe . . . . .	29
3.7.1	Beschaltung und Sicherung . . . . .	30
3.8	Photometer . . . . .	31
3.9	Datenaufnahme . . . . .	31
3.10	Chemikalien . . . . .	32
3.10.1	Ansetzen der Lösungen . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Softwaredokumentation</b>	<b>37</b>
4.1	Python . . . . .	37
4.1.1	Messsoftware . . . . .	37
4.1.1.1	Online Methode . . . . .	38
4.1.1.2	Kalibrierung . . . . .	39
4.1.1.3	Reinigung . . . . .	40
4.2	Tinkerforge . . . . .	40
4.2.1	Kalibrierung der Brick AD-Wandler . . . . .	42
4.2.2	Update der Hardwarekomponenten . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Empfindlichkeit</b>	<b>47</b>
5.1	Auswertung der Daten . . . . .	48
5.1.1	Störeinflüsse . . . . .	49
5.2	Blindwert . . . . .	51
5.3	Kalibrierung der Messeinrichtung . . . . .	54
5.4	Optimierungsmöglichkeiten . . . . .	55

5.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>59</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>61</b>
A	Liste der Laborgeräte . . . . .	61
B	Liste der FIA-Komponenten . . . . .	61
C	Programmcode . . . . .	62
C.1	FIA-Steuerung . . . . .	62
C.2	Servosteuerung . . . . .	72
D	Konstruktionszeichnungen . . . . .	74
	<b>Literatur</b>	<b>77</b>

## Tabellenverzeichnis

3.1	Auflösung des Analog In Bricklets in verschiedenen Messbereichen . .	19
3.2	Verwendete Pumpschläuche . . . . .	26
3.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	32
3.4	Herstellung der Standards . . . . .	35
5.1	Extinktion der Blindwertüberprüfungen . . . . .	52



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Umsetzung von Harnstoff . . . . .	4
2.2	Ammoniak Emissionen nach Verursacher . . . . .	5
2.3	Ammoniak Emissionen in Deutschland . . . . .	6
2.4	einfachster Aufbau eines FIA Systems . . . . .	9
2.5	Konzentrationsprofil eines FIA Systems . . . . .	10
3.1	Schematischer Aufbau des Messplatzes . . . . .	16
3.2	Aufbau des Master Brick . . . . .	17
3.3	Dual Relais . . . . .	18
3.4	Aufbau des Analog In Bricklet . . . . .	20
3.5	Anschluss Hinweise des Regensensors . . . . .	22
3.6	Schaltplan der Servosteuerung . . . . .	23
3.7	Schematischer Aufbau des Autosamplers . . . . .	24
3.8	schematische Darstellung des Manifolds . . . . .	25
3.9	Funktionsschema des Injektionsventils . . . . .	28
3.10	Schaltplan des Injektionsventils . . . . .	29
3.11	Schaltplan des Injektionsventils . . . . .	29
3.12	Beschaltung der Schlauchpumpe . . . . .	30
4.1	Hauptfenster . . . . .	37
4.2	Fenster der Online-Methode . . . . .	39
4.3	Hauptfenster des Brick Viewers . . . . .	41

4.4	Screenshoot UpdateKali . . . . .	42
4.5	Updatedialog des Brick Viewers . . . . .	43
4.6	Screenshoot Update . . . . .	45
5.1	Peakauswertung . . . . .	49
5.2	Pulsationseffekte der Messeinrichtung . . . . .	51
5.3	Blindwert-Regelkarte . . . . .	53
5.4	Vorlauf der ersten Kalibrierung . . . . .	54
5.5	Kalibriergeraden der ersten Durchläufe . . . . .	55
A.1	Liste der verwendeten Laborgeräte . . . . .	61
B.2	Liste der verwendeten kommerziellen FIA-Komponenten . . . . .	61
B.3	Liste der gängigen Pumpschläuche und die daraus resultierenden Durchflussraten mit der verwendeten Schlauchpumpe. . . . .	62
D.4	Abwicklungsansicht der Halterung des Niederschlagssammlers . . . . .	74
D.5	Diverse Ansichten der Halterung des Niederschlagssammlers . . . . .	75

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

$I$	Intensität des transmittierten Lichts	$W \cdot m^{-2}$
$I_0$	Intensität des eingestrahnten Lichts	$W \cdot m^{-2}$
$c$	Stoffmengenkonzentration	$mol \cdot l^{-1}$
$\varepsilon_\lambda$	dekadische Extinktionskoeffizient	$m^2 \cdot mol^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge einer Lichtwelle	$nm$
$\rho$	Dichte eines Mediums	$kg \cdot m^{-3}$
$\eta$	Viskosität eines Fluids	$m^2 \cdot s^{-1}$
$v$	mittlere Fließgeschwindigkeit	$m \cdot s$
$U_a$	Ausgangsspannung des Photometers	$V$
$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert	
$\sigma$	Standardabweichung	

## Abkürzungen

AC Wechselstrom, engl. alternating current

AD-Wandler Analog-Digital-Wandler

ARM	bestimmtes Chip Design, engl. advanced RISC machines
CFA	engl. continous flow analytic
CSV	engl. character separated values
D	Detektor
DC	Gleichstrom engl. direct current
FIA	Fließinjektionsanalyse
HAW	Hochschule für angewandte Wissenschaften
LED	Leuchtdiode, engl. light emitting diode
MC	Mikrocontroller
MS	Misch- und Reaktionsschleife
p.A.	Reinheitsangabe bei Chemikalien, lat. pro analysii
P	Pumpe
PWM	Pulsweitenmodulation
RS-232	serielle Schnittstelle zur Datenübertragung
TCP/IP	Familie von Netzwerkprotokollen engl. transmission control protocol / internet protocol
V	Ventil
V <sub>cc</sub>	Versorgungsspannungspin an integrierten Schaltkreisen

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Wasser ist hierzulande eine der am Besten überwachten Ressourcen. Ein Aspekt der hierbei selten Beachtung findet ist der Eintrag von Schadstoffen durch Niederschläge. Damit sich ein Regentropfen bilden kann, werden sogenannte Kondensationskerne benötigt, an denen sich die Wassermoleküle anlagern können. So bilden sich Wassertropfen häufig an Luftschadstoffen die in der Atmosphäre als Aerosole in großen Mengen präsent sind. Auf diese Weise gelangen circa 15 Prozent des in die Ostsee eingetragenen Stickstoffs in das Gewässer [1]. Im Rahmen eines Studienprojektes an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften, wurde über einen längeren Zeitraum eine Abzweigung der Bille, eines Flusses in Bergedorf, auf verschiedenste Parameter untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nach starken Regenfällen die Analytkonzentration in den meisten Fällen abnahm. Einzig der Ammoniumgehalt nahm teilweise erheblich zu. Um diesem Phänomen auf den Grund zu gehen, beschäftigten sich seit mehreren Jahren verschiedene Studienprojekte an der HAW mit der Analyse von Regenwasser. Hierzu wird auf dem Dach der Hochschule über mehrere Tage Regenwasser aufgefangen und anschließend auf verschiedene Parameter hin untersucht, um festzustellen ob und welche Schadstoffe durch Niederschläge eingetragen werden. Um dieses Prozedere zu automatisieren entstand die Idee der Entwicklung einer kostengünstigen Messeinrichtung, welche Online den Ammoniumgehalt in Regenwasser ermittelt. Der Messaufbau soll mehrere Tage autark arbeiten und die dabei gewonnenen Daten Lokal speichern. Zunächst musste nun ein geeignetes Verfahren gefunden werden, dass sich ohne große Probleme automatisieren lässt. Aufgrund des einfachen Aufbaus, der guten Reproduzierbarkeit und der Möglichkeit von hohen Probendurchsatzraten wurde die Fließinjektionsanalyse gewählt.



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen geschaffen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit vonnöten sind. Zunächst wird das zu untersuchende Ammonium und seine Eintragspfade näher betrachtet. Anschließend wird das im Messaufbau verwendete Verfahren der Fließinjektionsanalyse kurz erläutert und auf die Entstehung sowie die Funktionsweise eingegangen. Abschließend wird die Photometrische Detektion erklärt und auf den benutzten Reaktionsmechanismus zur Bestimmung der Ammoniumkonzentration eingegangen

### 2.1 Ammoniak in der Umwelt

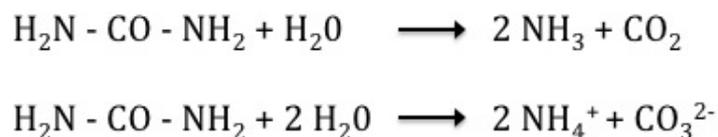
Ammoniak spielt seit der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine bedeutende Rolle für die Landwirtschaft und Industrie. Die daraus folgende kostengünstige Herstellung von Stickstoffdünger war in Bezug auf die Intensivierung der Landwirtschaft ein wichtiger Schritt. Bevor BASF 1910 ein Patent für das Haber-Bosch-Verfahren angemeldet und mit dem Bau von Großanlagen zur Ammoniakproduktion begann, war die Stickstoffversorgung der schnell wachsenden europäischen Agrarindustrie an seine Grenzen geraten. Bis dato wurde den Feldern mit Mist, Kompost, oder bestimmten Fruchtfolgen die nötigen Nährstoffe zugeführt. Auch das sogenannte Guano, ein verhärtetes Gemisch aus Vogelexkrementen unter Einwirkung auf Kalkstein, war ein wichtiges Düngesubstrat und wurde in großen Mengen aus Südamerika importiert.

Das starke Bevölkerungswachstum im 20. Jahrhundert und der dadurch immer stärkere Eingriff in den natürlichen Stickstoffkreislauf führten dazu das Ammoniak und sein

Umwandlungsprodukt Ammonium heutzutage zu den wichtigsten Luftschadstoffen zählen, die unser Ökosystem belasten. Die aus der Immission der beiden Stoffe und ihrer vielfältigen Reaktionen und Wirkungen folgende Versauerung und Eutrophierung ist nur sehr schwer oder langwierig entgegenzuwirken. Als Base reagiert ein Großteil des gasförmigen Ammoniaks mit sauren Luftschadstoffen wie Schwefeldioxid und Stickoxiden schnell zu Ammoniumsalzen und bildet Aerosole. Diese Verbindungen können über weite Strecken verfrachtet werden und so kann auch in großer Entfernung vom Emmissionsort eine Deposition stattfinden. Das verbleibende Ammoniak imitiert meist in der direkten Umgebung des Ortes an dem es Emittiert [2].

### 2.1.1 Bildung und Emissionsquellen

Bei der Zersetzung von stickstoffhaltigem Material wie Exkrementen oder abgestorbenen Pflanzen wird der gebundene Stickstoff als Ammoniak frei. So wird durch verschiedene Mikroorganismen der Stickstoff dem Kreislauf erneut zugeführt. Das Ammoniak wird hauptsächlich durch den Abbau von Harnstoff umgesetzt. Hierbei spielt das Enzym Urease, das in den meisten Bakterien im Boden und Kot zu finden ist, eine essentielle Rolle. Das Enzym wandelt den in den Exkrementen enthaltenen Harnstoff in Ammoniak und Kohlenstoffdioxid, bzw. in Ammonium- und Carbonationen um.

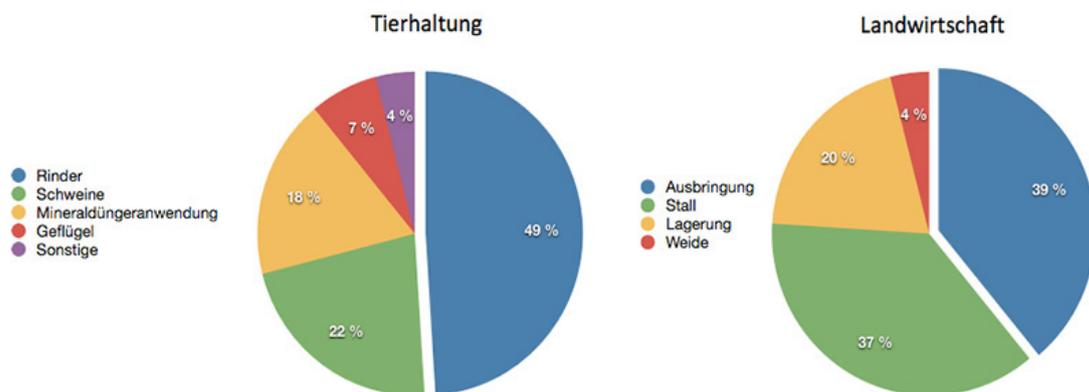


**Abbildung 2.1:** Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak und Ammonium durch das Enzym Urease.

Die Ammoniakemissionen in der Bundesrepublik stammen zum Großteil (ca. 95%) aus der Landwirtschaft [3]. Hauptemittent ist die Tierhaltung. Die Abb. 2.2 zeigt das die

Rinderhaltung den größten Einfluss auf die Emission hat und die Schweine- und Geflügelmast einen deutlich geringeren Beitrag zur Gesamtemission liefern. Auch beim Einsatz von Mineraldüngern kommt es zu erheblichen Ammoniak Emissionen, die ca. 18% der Gesamtemission ausmachen. Die Höhe des emittierten Ammoniaks hängt in diesem Fall zum einen von der chemischen Zusammensetzung des ausgebrachten Düngers, sowie von verschiedenen Bodenfaktoren wie pH-Wert, Temperatur und der Art der Ausbringung ab. Andere Quellen, wie die Industrielle Düngemittel- und Ammoniakherstellung sowie die Verbrennung fossiler Brennstoffe, haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Gesamtemission.

Ammoniak Emissionen nach Verursacher



**Abbildung 2.2:** Ammoniak Emissionen verursacht durch die Tierhaltung (links) und der Landwirtschaft (rechts) in Deutschland. []

### 2.1.2 Gesetzliche Regelungen

Wie Abb. 2.3 zu entnehmen ist, sind die Ammoniak Emissionen in Deutschland seit den 90er Jahren zwar gesunken, allerdings nur sehr langsam und nicht stetig. Einzig die Wiedervereinigung und der damit einhergehende Abbau großer Tierbestände auf dem Gebiet

der ehemaligen DDR führten zu einer starken Minderung der Emissionen. Die Einhaltung der länderspezifischen Emissionshöchstmengen des Göteborg-Protokolls ist für die EU-Mitgliedsstaaten seit der Verabschiedung der „NEC-Richtlinie“ (national emission ceilings) im Jahre 2001 verbindlich [9]. Für Deutschland sieht die Richtlinie in Anhang 1 ein Höchstmenge von 550 kt pro Jahr vor, die zumindest bis 2011 nicht eingehalten werden konnte.

**Ammoniak Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland**



**Abbildung 2.3:** Ammoniak Emissionen in Deutschland 1990-2011. Quelle: Umweltbundesamt

### 2.1.3 Emissionsminderung

Die Verringerung von Ammoniakemissionen gestaltet sich als schwierig. Eine Möglichkeit besteht in der starken Reduktion der Tierbestände, was allerdings nur bei einer verringerten Nachfrage nach Veredelungsprodukten wie Fleisch und Milch möglich ist. Des Weiteren ist eine Verminderung des Stickstoffaustrags auf Landwirtschaftliche Flächen zu nennen, wobei auch die emissionsarme Ausbringung und Lagerung von Gülle ein

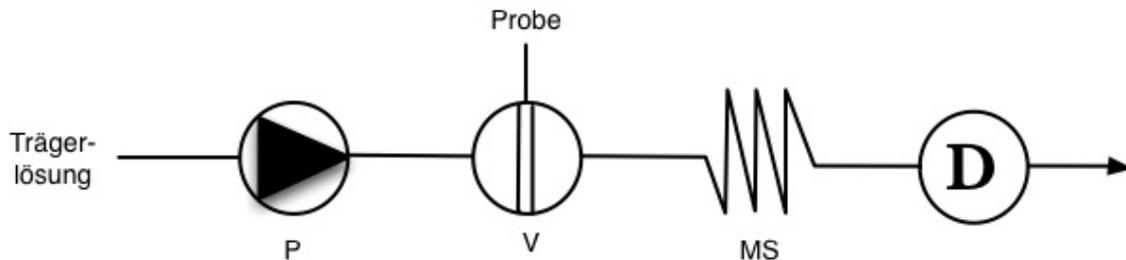
großes Potential bietet. Eine relative neue Option beschäftigt sich mit der Inhibition des enzymatischen Vorgangs der Ammoniakbildung aus den Tierexkrementen. Sogenannte Ureaseinhibitoren oder -hemmer sorgen dafür das der Bildungsprozess des Ammoniaks stark gemindert wird und somit zumindest die in den Ställen auftretende Emission reduziert werden kann.

## 2.2 Fließinjektionsanalyse

Der Grundstein für die Fließ-Analyse wurde schon im Jahr 1957 von L.T. Skeggs [5] gelegt. Bei seiner Methode der engl. continuous flow analytic (CFA) ließ er einen Reagenzienstrom durch einen Analyseaufbau laufen. Dieser wurde mit Luftblasen unterteilt, um zu vermeiden das sich die Proben durch Diffusions- und Dispersionseffekte vermischen. Die Fließinjektionsanalyse (FIA) wurde 1975 von Ruzika und Hansen als eine Weiterentwicklung eingeführt [6]. Es handelt sich hierbei nicht um eine eigenständige Analysemethode, sondern vielmehr um eine Arbeitstechnik zur Probenmanipulation in einem Schlauchsystem im Folgenden Manifold genannt. Hierbei wird ein definiertes Probenvolumen in einen Trägerstrom injiziert und auf dem Weg zum Detektor vermischt. Das Messsignal wird hierbei schon vor Erreichen eines Gleichgewichtszustandes aufgenommen. Hierdurch verkürzt sich die zwar die Messzeit, allerdings müssen die Reaktionsbedingungen sehr gut reproduzierbar sein. Anders als bei der Ursprünglichen CFA Methode findet jedoch keine Segmentierung statt und eine Dispersion ist erwünscht. Die FIA kann im Allgemeinen als Schnittstelle zwischen Probe und Detektor angesehen werden. Die Vorzüge dieses Systems sind:

- gute Reproduzierbarkeit
- kurze Analysezeiten (ca. 10 - 400 s pro Messung)
- hoher Probendurchsatz,
- Verminderung von Kontaminationen aufgrund des geschlossenen Systems
- geringer Reagenzienverbrauch
- leichte Automatisierung von Analyseverfahren
- einfacher Aufbau des Manifolds

### 2.2.1 Aufbau eines FIA-Systems



**Abbildung 2.4:** einfachster Aufbau eines FIA Systems. Die Pumpe (P) saugt die Reagenzien an, anschließend wird die Probe mit einem Ventil (V) injiziert. Nach Vermischung und / oder Reaktion in einer Schleife (MS) wird die Konzentration der Probe detektiert.

Die Trägerlösung und ggf. ein oder mehrere Reagenzien werden durch eine Pumpe (P) angesaugt. Anschließend wird die Probe, meist mittels eines geeigneten Ventils (V), in den Trägerstrom injiziert. Im weiteren Verlauf findet in der Misch- und Reaktionsschleife (MS) eine Dispersion mit der Trägerlösung und eventuell eine Bestimmungs- oder Indikatorreaktion statt. Das entstandene Reaktionsprodukt kann anschließend analysiert werden. In den meisten Fällen geschieht dies durch eine photometrische Detektion und zur Auswertung des Signals kann die Peakhöhe oder -fläche genutzt werden. Die Reaktionsschleife kann bei Bedarf auch gegen verschiedenste Durchflussreaktoren ersetzt werden. Um die Dispersions- und Reaktionsabläufe reproduzierbar zu machen, muss die Fließrate der einzelnen Komponenten konstant gehalten werden. Dies wird entweder mit einer regelbaren Pumpe erreicht oder über den Durchmesser der verwendeten Pumpschläuche eingestellt.

### 2.2.2 Dispersion

Als Dispersion wird die Veränderung der Probenzone aufgrund von Diffusions- und Konvektionsvorgängen bezeichnet. Sie stellt das Verhältnis der Analytkonzentration in

der Probe und der Peakkonzentration am Detektor dar.

Aus dem Rechtecksignal zum Zeitpunkt der Probeninjektion wird durch Dispersion das Konzentrationsprofil aus Abbildung 2.5 erzeugt [4]. Weil nicht auf eine vollständige Peakentwicklung gewartet werden muss, ist es möglich einen hohen Probendurchsatz zu realisieren.

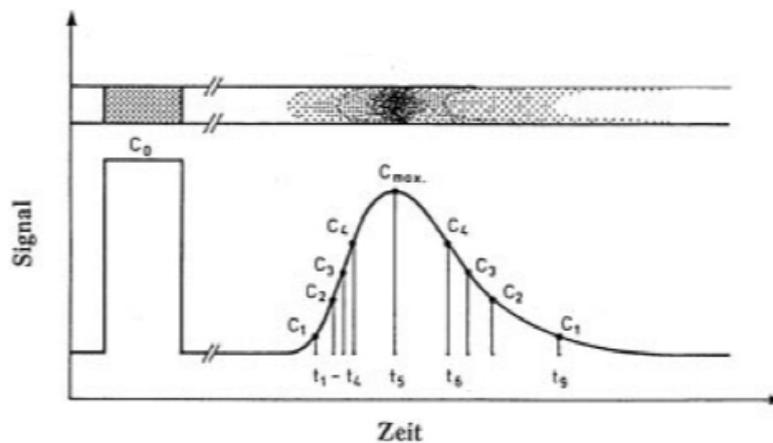


Abbildung 2.5: Ausbildung eines Konzentrationsprofils durch Dispersion

### Strömungsbedingungen

Um eine reproduzierbare Dispersion zu generieren ist es notwendig im Schlauchsystem laminare Strömungsverhältnisse zu erzielen, denn nur so ist sichergestellt das sich ein parabolisches Strömungsprofil ausbildet. Der Strömungszustand lässt sich mit der sog. Reynolds-Zahl berechnen.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (2.1)$$

Hierbei stellt  $d$  den Durchmesser des Schlauchs,  $\rho$  die Dichte,  $v$  die mittlere Fließgeschwindigkeit und  $\eta$  die Viskosität des Fluids dar. Bei kleinen Reynolds-Zahlen liegt

eine laminare Strömung vor. Wird ein bestimmter kritischer Wert, der für Rohrströmungen bei 2300 liegt, überschritten, findet ein Umschlag zu turbulenter Strömung statt und die Ergebnisse sind nicht reproduzierbar.

## 2.3 Photometrie

Die Photometrie ist der Gruppe der spektroskopischen Analysemethoden zuzuordnen. Hierbei wird die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Atomen einer Probe ausgenutzt, um ihre Konzentration in einer Lösung zu bestimmen. Bestrahlt man die Lösung eines absorbierenden Stoffes mit Licht, hängt die Intensität des ausfallenden Lichts  $I$  von den im Allgemeinen wellenlängenabhängigen Absorptionseigenschaften des Probe  $\epsilon_\lambda$ , der Konzentration  $c$  und der Länge des Lichtweges in der Lösung  $d$  ab.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (2.2)$$

Die Intensität des transmittierten Lichts steht also in exponentieller Relation zur Konzentration des zu untersuchenden Stoffes in der Probenlösung.

### Lambert-Beersches-Gesetz

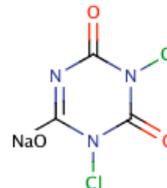
Um das Ausgangssignal zu linearisieren, wird das in einem schmalen Wellenlängenbereich für verschiedene bekannte Konzentrationen gemessene Intensitätssignal  $I$  logarithmisch gegen die Konzentration  $c$  aufgetragen. Man erhält eine Gerade, an der die unbekannt Konzentrationen abgelesen werden können.

$$E_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

## 2.4 Bestimmungsreaktion

Der dem verwendeten Verfahren zugrunde liegende Chemismus beruht auf einer abgewandelten Form der sogenannten Berthelot Reaktion benannt nach dem französischen Chemiker Marcelin Berthelot. Diese Reaktion wird in der DIN EN ISO 11732 näher beschrieben. Das zu bestimmende Ammonium wird durch mehrere Reaktionsschritte in einen blauen Indophenolfarbstoff überführt und kann anschließend Photometrisch bestimmt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionsschritte kurz erläutert. Genauere Informationen zu den verwendeten Chemikalien und dem herstellen der Reagenzienlösungen sind dem Abschnitt 3.10 zu entnehmen.

Aus Natriumdichloroisocyanurat (R-Cl) bildet sich in Natriumhydroxid(NaOH) Natriumhypochlorit (NaOCl).

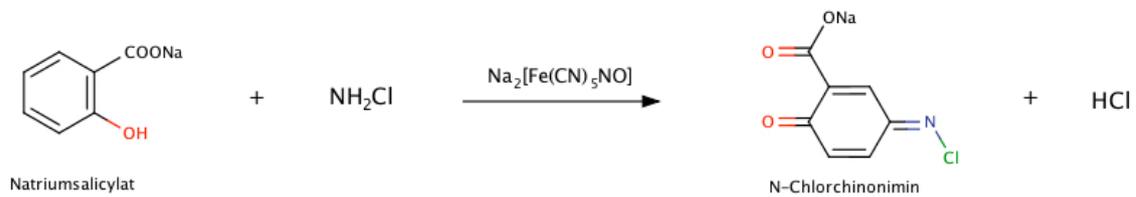


Natriumdichlorisocyanurat

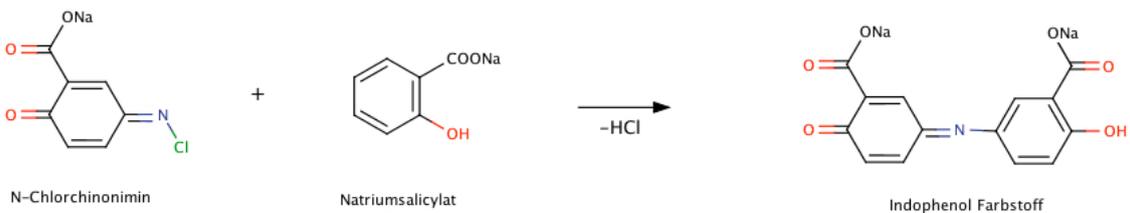
Weil die Reaktion im alkalischen Medium stattfindet, liegt annähernd das gesamte Ammonium als Ammoniak vor und reagiert mit dem Natriumhypochlorit (NaOCl) zu Monoaminchlorid und Natriumhydroxid.



Im nächsten Schritt reagiert das Monochloramin mit Natriumsalicylat zu N-Chlorchinonimin. Als Katalysator für diesen Reaktionsschritt dient Natriumnitroprussid. Aufgrund der starken Toxizität des Nitroprussids wurde im Vorfeld der Arbeit nach Alternativen zur Katalyse dieses Reaktionsschrittes gesucht. Als Ersatz könnte Aceton [13], Mangan(II) [14], Dinatriumtetraborat-Decahydrat [12] oder Hexacyanoferat(II) [15] genutzt werden, allerdings stellte sich das Nitroprussid als am besten geeignet heraus [16, 17].



Das N-Chlorchinonimin bildet im letzten Schritt mit einem weiteren Natriumsalicylat Molekül einen Indophenolfarbstoff, welcher anschließend Photometrisch detektiert werden kann.



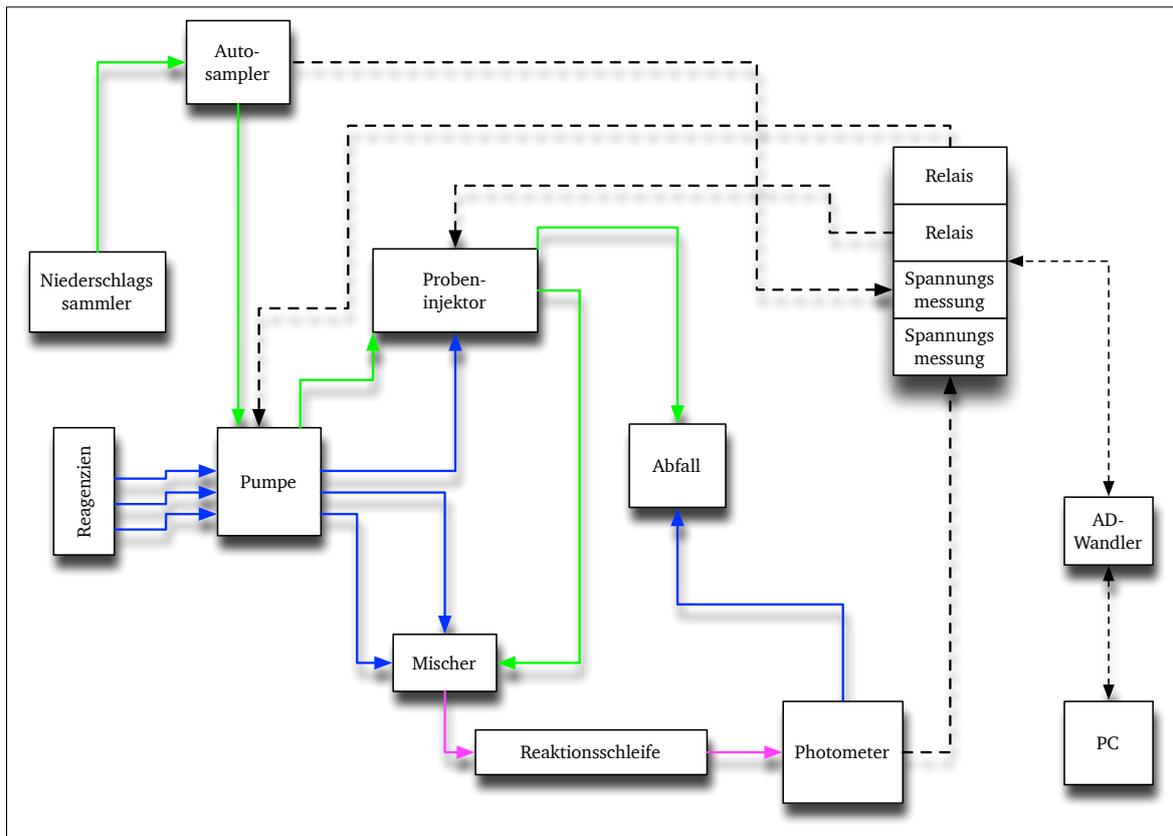


# 3 Aufbau der Messeinrichtung

## 3.1 Messplatzaufbau

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten der entwickelten Messeinrichtung beschrieben. Zunächst erfolgt ein Überblick über den gesamten Aufbau des Messplatzes.

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der Messeinrichtung dargestellt. Einsetzender Niederschlag wird von einem Regensensor, der an dem im Freien angebrachten Probennehmer befestigt ist, detektiert. Ein Mikrocontroller sendet daraufhin ein Signal an einen Servomotor welcher die Verschlusskappe des Probennehmers öffnet. Der einfallende Niederschlag wird nun in einen Autosampler überführt und benetzt bei ausreichender Füllung einen Sensor, der die Messroutine startet. Das Messprogramm schaltet daraufhin ein Relais, welches die Schlauchpumpe startet und diese beginnt die Reagenzien in das Manifold zu befördern. Zeitgleich werden die Probe und die Trägerlösung in ein Injektionsventil geleitet. Die Probe befüllt zunächst eine volumendefinierte Schleife während der Überschuss in ein Abfallbehältnis gelangt. Die Messroutine schaltet im nächsten Schritt, mittels eines zweiten Relais, das Injektionsventil, woraufhin der Trägerstrom die Probe in das Manifold drückt. Die Probe wird in eine einfache Mischkupplung geführt, welche sie mit den Reagenzien in die Reaktionsschleife leitet. Die nun stattfindenden chemischen Vorgänge rufen eine Farbreaktion hervor, welche im Anschluss von einem Photometer detektiert wird. Die Steuerung und Auswertung der Messroutine erfolgt computergestützt. Alle Komponenten die im Messaufbau verwendet wurden, werden im Folgenden beschrieben.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des Messplatzes. Die Probe ist in Grün, Reagenzien in Blau und der Reaktionsstrom in Magenta dargestellt. Die elektrischen Signalwege sind gestrichelt aufgeführt.

## 3.2 Steuerelektronik

Um die Messelektronik wie die Schlauchpumpe, das Ventil und die Aufnahme der Daten des Photometers zu automatisieren ist eine Steuerelektronik vonnöten. Um nicht für jeden Automatisierungsschritt eigene Elektronikmodule entwickeln zu müssen, wurde auf eine kommerzielle Lösung der Tinkerforge GmbH<sup>1</sup> zurückgegriffen. Diese bieten fertige Module wie Relais, analoge Eingänge und Sensoren als sogenannte Bricklets an, welche plattformunabhängig programmiert werden können. Außerdem sind Schnittstellen für die gängigsten Programmiersprachen vorhanden, sodass im Vorfeld keine neue Sprache erlernt werden musste. Im Folgenden werden alle verwendeten Module und ihre

<sup>1</sup>Tinkerforge GmbH <http://www.tinkerforge.com/de>

Funktion innerhalb der Messapparatur erläutert

### 3.2.1 Master Brick

Der sogenannte Master Brick ist mit einem 32bit ARM Prozessor ausgestattet, stellt die Schnittstelle zwischen dem Computer und den einzelnen Modulen her und gibt die Programmieranweisungen weiter. Er wird via USB an den Computer mit den auszuführenden Programmerroutinen angeschlossen, kann jedoch um andere kabelgebundene Schnittstellen wie RS232 oder Ethernet erweitert werden. Des Weiteren kann durch ein zusätzliches Modul die Anbindung an ein Drahtlosnetzwerk realisiert werden. Die Erweiterungen werden einfach mittels des in Abbildung 3.2 ersichtlichen Stack Connectors auf den Master Brick gesteckt. Jeder Master Brick besitzt vier Bricklet Connector Anschlüsse. An diese werden die Bricklet Module angeschlossen um den Funktionsumfang des Brick zu erweitern. Sollten mehr als vier Bricklets benötigt werden, ist ein zusätzlicher Master Brick vonnöten. Alle weiteren Funktionen des Moduls, werden im Abschnitt 4.2 näher erläutert.

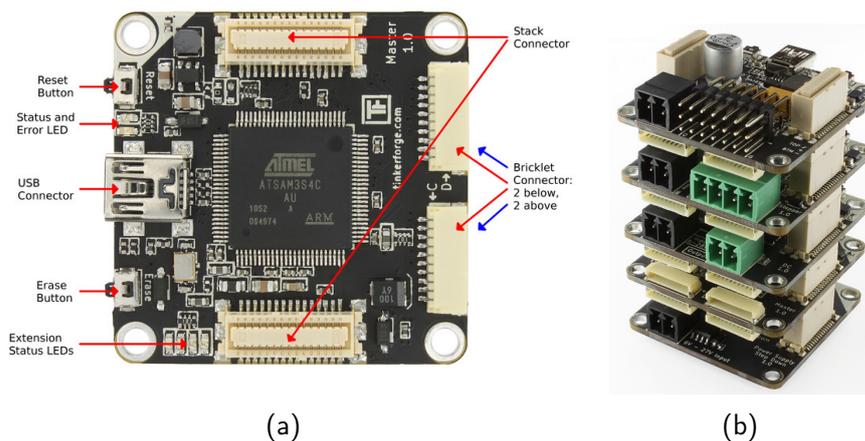


Abbildung 3.2: Aufbau des Master Brick (a) und Verwendung mehrerer Bricks in einem Stapel (b)



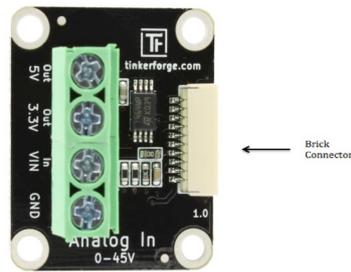
### 3.2.3 Anlaog In Bricklet

Das Analog In Modul misst angelegte Spannungen bis 45 Volt mit einer Auflösung von maximal 12Bit, diese schwankt jedoch je nach Messbereich.

Messbereich	Auflösung
0 - 6,05 V	1,48 mV
0 - 10,32 V	2,52 mV
0 - 36,30 V	8,86 mV
0 - 45,00 V	11,25 mV

**Tabelle 3.1:** Auflösung des Analog In Bricklets in verschiedenen Messbereichen

Die Tabelle 3.1 zeigt die Auflösung des Moduls in Abhängigkeit des verwendeten Messbereichs. In der entwickelten Messeinrichtung kommen zwei dieser Module zum Einsatz. Das Erste dient der Kontrolle des Füllstands der Probenaufnahme, welche in Abschnitt 3.2.4 erläutert wird und sorgt somit für den Start der Messroutine. Das zweite Modul wird benutzt um die Ausgangsspannung des Photometers aufzunehmen. Wie in Abb. 3.4 zu sehen, verfügt das Modul über vier Anschlussklemmen. An Vin und GND wird die zu messende Spannung angelegt und über den im Masterbrick gelegenen AD-Wandler ausgewertet. Die anderen Beiden Anschlüsse sind Ausgänge und können konstante Gleichspannung von 5,5V und 3V liefern. Die Spannungsversorgung wird hierbei durch den USB Anschluss des Computers sichergestellt. Es sollten daher keine Geräte angeschlossen werden, die mehr als 500mA Strom beziehen.



**Abbildung 3.4:** Übersicht des Analog In Bricklet. Die zu messende Spannung wird zwischen Vin und GND angelegt. Die anderen beiden Anschlüsse stellen Gleichspannungen von 5,5V und 3V über den USB Anschluss des Computers zur Verfügung

### 3.2.4 Füllstandssensor

Der in der Messeinrichtung verwendete Füllstandssensor basiert auf einem optoelektrischen Verfahren und ist im Autosampler montiert. Eine Infrarot-LED innerhalb des Sensors sendet Licht durch ein Prisma welches in der Spitze montiert ist. Das entsendete Licht wird anschließend von einem Phototransistor registriert und in ein TTL-Signal umgewandelt. Wird der Sensor nun von einer Flüssigkeit benetzt, bricht das Prisma das eingestrahlte Licht, so dass nur noch wenig davon am Transistor ankommt. Die Spannungsversorgung sowie die Aufnahme des TTL-Signals wird durch ein Analog In Modul aus Abschnitt 3.2.3 realisiert

## 3.3 Niederschlagssammler

Das Auffangen des Niederschlags erfolgt über einen gewöhnlichen Edelstahltrichter, der an der Außenfassade der Hochschule montiert ist. Zunächst musste jedoch eine Lösung gefunden werden, um die Kontamination des gesammelten Regenwassers durch äußere Einflüsse wie Stäube oder Tierexkremte, zu vermeiden. Der Probennehmer darf somit nur geöffnet sein wenn Niederschlag detektiert wird. Eine kostengünstige und relativ einfach zu realisierende Methode wurde in einem Servomotor gefunden, der über einen Mikrocontroller (MC) gesteuert wird. Ein am Probennehmer installierter Regensensor, welcher über eine Leitfähigkeitsmessung den Niederschlag registriert, gibt ein Signal

an den MC. Dies wiederum löst ein Ereignis aus, dass den Servomotor zum öffnen des Probennehmers veranlasst. Layout der Steuerplatine wurde mit der freien Version der Software Eagle <sup>2</sup> erstellt und anschließend im Elektroniklabor auf eine Rohplatine geätzt. Um eine gewisse Autarkie zu gewährleisten und bei größerer Entfernung des Probennehmers zum Messpunkt die Stromversorgung sicherzustellen, wird diese mit einem Blei-Gel-Akku realisiert. Die Ladung des Akkumulators kann durch ein Solarmodul realisiert werden, dies bleibt allerdings aus Kostengründen anderen Arbeiten vorbehalten. Alle nötigen Vorkehrungen, wie die Vorschaltung eines Ladereglers sind bereits getroffen worden, sodass einzig das Beschaffen und die Installation eines geeigneten Moduls vorzunehmen sind.

### **3.3.1 Gehäuse**

Um die entwickelte Steuerelektronik vor jeglichen Witterungseinflüssen zu schützen ist diese in einem Kunststoffgehäuse gelagert. Der Servomotor und der verwendete Regensensor werden über spezielle Steckverbinder, die nachträglich in das Gehäuse eingelassen wurden mit der Steuerelektronik verbunden. Um den Niederschlagssammler an der Außenfassade der Hochschule montieren zu können, wurde eine Vorrichtung entwickelt, in welche das Gehäuse eingelassen wird. Die Konstruktionspläne sind dem Anhang D zu entnehmen. Um zu gewährleisten, dass keinerlei Feuchtigkeit in die Apparatur gelangt, sind das Gehäuse sowie die Steckverbinder IP68 zertifiziert.

### **3.3.2 Regensensor**

Der verwendete Regensensor(Kemo M152) registriert einsetzten Niederschlag mittels einer Leitfähigkeitsmessung. Der Sensor benötigt eine Betriebsspannung von 12V und ist direkt an den Laderegler angeschlossen. Der korrekte Anschluss und die Betriebsbereitschaft wird durch die in Abbildung 3.5 gezeigte LED 1 bestätigt. Einsetzender

---

<sup>2</sup>CadSoft Eagle PCB Design Software <http://www.cadsoft.de/eagle-pcb-design-software/>

Niederschlag führt zu einem Schalten des Relaiskontakts und wird durch die LED 2 angezeigt. Um ein Vereisen oder Betauen der Sensorfläche zu verhindern, wird diese beheizt.

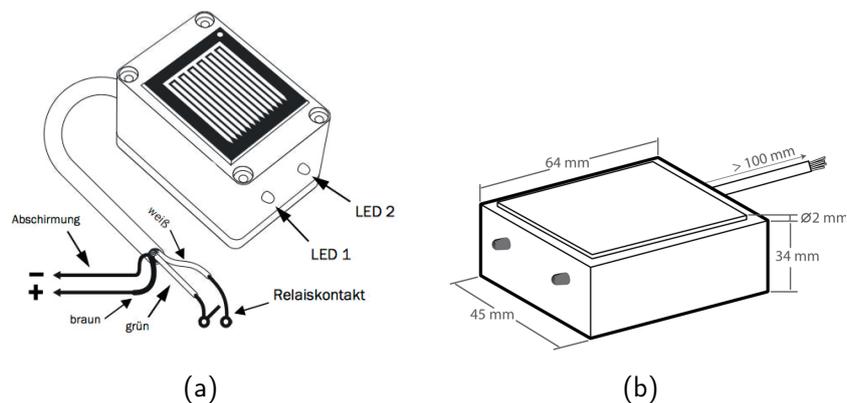


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Regensensors mit Beschaltungshinweisen (a) Maße des Regensensors (b)

### 3.3.3 Servomotor

Zum Einsatz kommt ein gewöhnlicher Modellbauservo, welcher mittels eines PWM-Signals geschaltet wird. Die angefährene Position des Motors hängt von der Pulsbreite des Rechtecksignals ab. Der Servomotor kann das Signal nur korrekt verarbeiten, wenn es eine Periodendauer von 20ms ergo 50Hz aufweist. Die eigentliche Steuerung des Motors geschieht über die Pulsbreite des Signals. Bei 1,5ms fährt der Motor in Mittelposition, bei 2ms beziehungsweise 1ms wird die Endposition links oder rechts angefahren.

### 3.3.4 Steuerplatine

Dieser Abschnitt erläutert die Funktionsweise der erstellten Servosteuerung und gibt außerdem Informationen über den Herstellungsprozess und die verwendeten Komponenten. Herzstück der Steuerelektronik ist wie aus Abbildung 3.6 ersichtlich ein ATiny2313

MC der Firma Atmel. Da sich die interne Taktung des MC als zu ungenau erwies und bei der Ansteuerung ein Zittern des Servomotors verursachte, wurde ein externer 4MHz Quarz als Taktgeber genutzt. Ein 5V Festspannungsregler Typ 7805 mit einer maximal zulässigen Eingangsspannung von 35V ist direkt mit den Vcc Pins des MC und des Servomotors verbunden. Der Regensensor wird an die mit Pullup bezeichnete Schnittstelle angeschlossen. Der Servomotor wird an die mit Servo bezeichnete Schnittstelle angeschlossen. Bei einsetzendem Niederschlag wird der Relaiskontakt des Regensensors geschaltet und somit der Pin *PB1* des MC auf Masse gelegt. Der sich im Ruhezustand befindliche MC wacht auf und löst damit zwei Ereignisse aus. Zum einen wird der Pin *PB5* auf High gesetzt, was dazu führt, dass der Transistor *T1* leitet und somit der Servomotor auf Masse liegt. Gleichzeitig beginnt der MC an Pin *PB0* mit der Generierung des PWM-Signals. Der Servomotor fährt in Endposition und öffnet damit den Probennehmer. Der erstellte Programmcode ist in Anhang C einsehbar und zusätzlich der digitalen Version dieser Arbeit beigelegt.

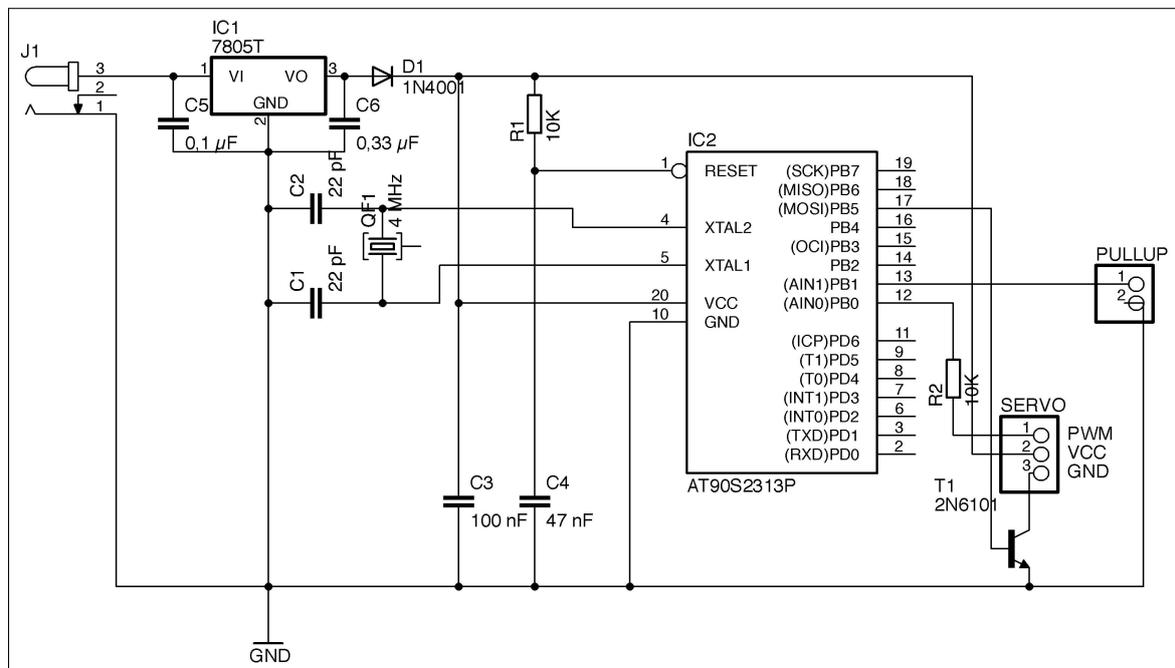


Abbildung 3.6: Schaltplan der entwickelten Servosteuerung

### 3.4 Autosampler

Um das vom Niederschlagsammler in das Labor geführte Regenwasser zu sammeln und zu unterteilen kommt eine Art Autosampler zum Einsatz. Das Funktionsprinzip basiert ähnlich wie bei einem Soxhlet, auf einer Saugheberwirkung. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau des angefertigten Samplers. Der Niederschlag wird hierbei in ein dünnes Ablaufrohr gedrückt bis er eine Biegung erreicht und der auftretende Unterdruck den Sampler leert. Sobald der Füllstandssensor  $F$  mit dem Regenwasser benetzt wird, beginnt die Schlauchpumpe damit die Probe in das Manifold einzubringen.

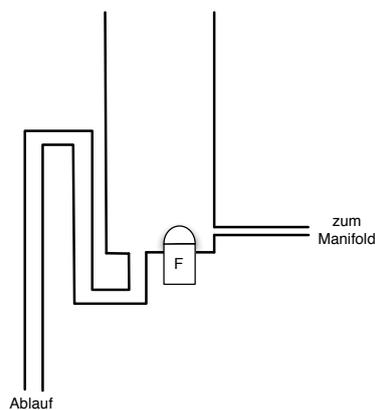
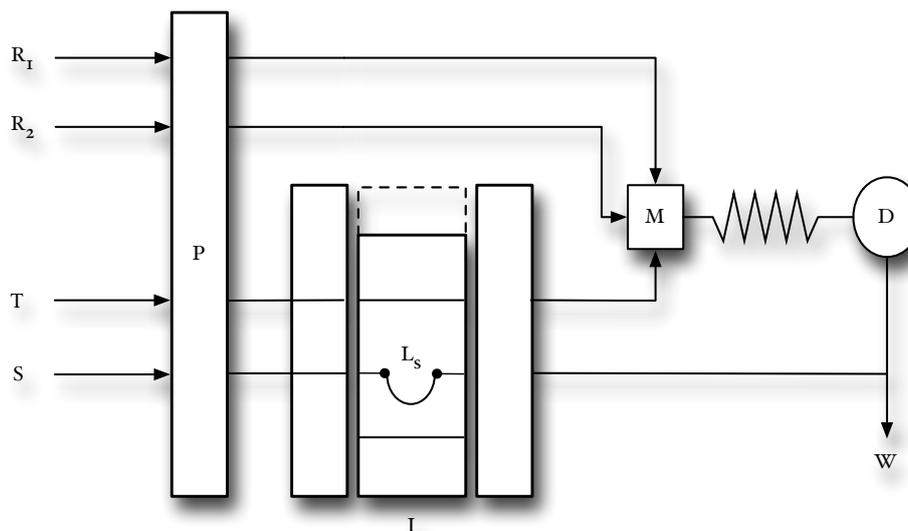


Abbildung 3.7: schematische Darstellung des Autosamplers

### 3.5 Manifold

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Aufbau des Manifolds. Eine schematische Darstellung wird in Abbildung 3.8 aufgezeigt. Eine Schlauchpumpe befördert die benötigten Reagenzien, den Trägerstrom sowie die Probe mit einer definierten Durchflussrate. Die Reagenzien  $R_1$  und  $R_2$  werden mit einer Durchflussrate von jeweils  $0,68\text{ml}/\text{min}$  direkt zu der Mischkupplung  $M$  befördert. Der Trägerstrom  $T$  wird, ebenfalls mit  $0,68\text{ml}/\text{min}$ , zunächst in die Injektionseinheit  $I$  gepumpt, um anschließend ebenfalls in die Misch-

kupplung zu laufen. Die Probe  $S$  wird mit  $1,92\text{ml/min}$  ebenso in die Injektionseinheit geführt, befüllt dort eine Probenschleife  $L_s$  mit einem definierten Volumen von  $200\mu\text{l}$  und gelangt anschließend in das Abfallbehältnis. Wird die Injektionseinheit nun geschaltet, drückt der Trägerstrom die Probe aus der zuvor gefüllten Schleife und führt sie zur Mischkupplung. In der folgenden Reaktionsschleife finden nun die chemischen Vorgänge statt, die zur Färbung der Lösung führen und die nachgelagerte photometrische Detektion ermöglichen. Um die Schläuche mit der Mischkupplung und der Injektionseinheit zu verbinden, wurden diese zunächst mit einem UNF 1/4" Fitting ausgestattet. Hierzu wurde durch sogenanntes Bördeln ein Schlauchende umgebogen und anschließend mit einem Gummiring und dem erwähnten Fitting ausgestattet.



**Abbildung 3.8:** schematische Darstellung des Manifolds zur Ammoniumbestimmung. Die Probe  $S$  befüllt mit  $1,92\text{ml/min}$  die Probenschleife  $L_s$  und wird in den Abfall  $W$  überführt. Die Trägerlösung  $T$  und die beiden Reagenzlösungen  $R_1$   $R_2$  werden mit je  $0,68\text{ml/min}$  zunächst in der Mischkupplung  $M$  zusammengeführt und anschließend in die Reaktionsschleife geleitet. Die gestrichelten Linien zeigen den Zustand des Ventils  $I$  bei der Injektion der Probe.

### 3.5.1 Schläuche

#### Verbindungsschläuche

Für alle Verbindungen innerhalb des Manifolds wurden FEP-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0,8mm verwendet.

#### Pumpschläuche

Es kommen Pumpschläuche des Typs Tygon R3607 der Firma Ismatec zum Einsatz. Die Tabelle 3.2 zeigt die aus dem Innendurchmesser und der festen Drehgeschwindigkeit der Pumpe resultierenden Durchflussraten, sowie die Farbcodes der verwendeten Schläuche.

Lösung	Farbkodierung	Durchfluss [ml/min]
Trägerlösung	orange-gelb	0,68
Reagenzien	orange-gelb	0,68
Probe	orange-orange	1,96

Tabelle 3.2: Pumpschläuche mit Farbcode und Durchflussraten

### 3.5.2 Reaktionsschleife

Die Reaktionsschleife wurde aus einem FEP-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,8mm und einer Länge von 6m hergestellt. Der Schlauch wurde hierfür auf ein Kunststoffrohr gewickelt. Die Enden der Schleife wurden zusätzlich mit einem PVC-Schlauch ummantelt, um ein Verknicken zu verhindern und anschließend durch zwei gebohrte Löcher geführt um einer Abwicklung entgegenzuwirken. Aufgrund der relativ langsam ablaufenden modifizierten Berthelot Reaktion, die im Messverfahren genutzt wird, musste die Reaktionsschleife so dimensioniert werden, dass ein Aufenthalt der Probe von

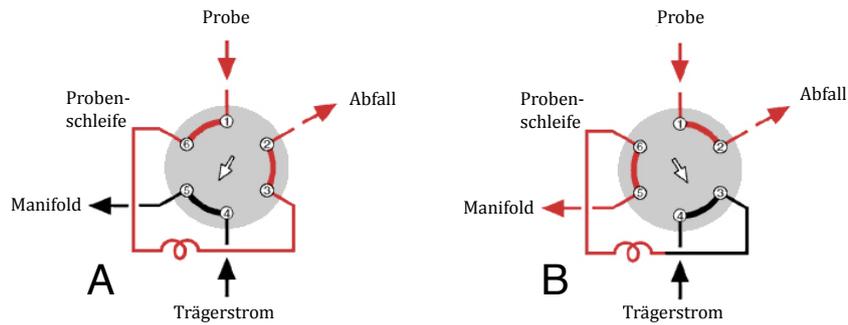
mindestens vier Minuten gewährleistet werden kann.

## **3.6 Injektionsventil**

Die Probe sowie der Trägerstrom werden durch ein schaltbares Injektionsventil in das Manifold eingebracht. Zum Einsatz kommen drei direkt wirkende Wippen Magnetventile der Firma Bürckert Typ 0127. Diese sind zusätzlich mit einem UNF 1/4" - 28 Ventilgehäuse ausgestattet, um die für die FIA üblichen Steckverbinder aufnehmen zu können. Gesteuert werden die Ventile mittels eines Relais (siehe 3.2.2). Um das Injektionsventil auch außerhalb der Programmroutine zu bedienen, besteht außerdem die Möglichkeit den Schaltvorgang durch einen am Gehäuse angebrachten Schalter manuell auszulösen. Die Injektionseinheit benötigt eine externe Spannungsversorgung von 24V DC, die durch ein Labornetzteil gewährleistet wird.

### **3.6.1 Funktionsschema**

Die folgende Abbildung zeigt die zwei schaltbaren Zustände des Injektionsventils. Im ersten Fall (**A**) wird der Trägerstrom direkt in das Manifold injiziert. Die Probe wird indes in die Probenschleife eingebracht und fließt anschließend in den Abfallstrom. Wird das Ventil nun durch das integrierte Relais geschaltet (**B**), drückt der Trägerstrom den definierten Inhalt der zuvor gefüllten Probenschleife in das Manifold. Der Probenstrom wird derweil direkt in den Abfall überführt. Um die Probenschleife mit einem definierten Volumen von 200  $\mu\text{l}$  anzufertigen wurde PE Schlauch mit 0,8 mm Innendurchmesser gewählt.



**Abbildung 3.9:** Funktionsschema des 6-Kanal-Injektionsventils mit (A) Befüllung der Probenschleife und (B) Injektion der Probe in das Manifold.

### 3.6.2 Schaltplan

Die Schutzbeschaltung dient der Minderung von Spannungsspitzen beim Ausschalten der Magnetventile. Schaltet man eine elektrische Spule ab, bricht in ihr ein Magnetfeld zusammen und es entsteht eine Selbstinduktionsspannung. Die Höhe der Spannung hängt größtenteils von der Anzahl der Wicklungen der Spule ab und kann das mehrfache der angelegten Betriebsspannung betragen. Um das Relais (siehe 3.2.2) vor Überschlag und Kontaktbrand zu bewahren wurde eine Schutzbeschaltung mit einer Diode und einen Drahtwiderstand gewählt. Die Diode wird in Sperrrichtung parallel zur Induktiven Last geschaltet. Aufgrund der umgekehrten Polarität der induzierten Spannung wird die Spannung nun über die Diode abgeleitet und der Strom fließt über die Spule ab, somit wird die Spannungsspitze der Selbstinduktionsspannung auf die Schwellspannung der verwendeten Diode begrenzt.

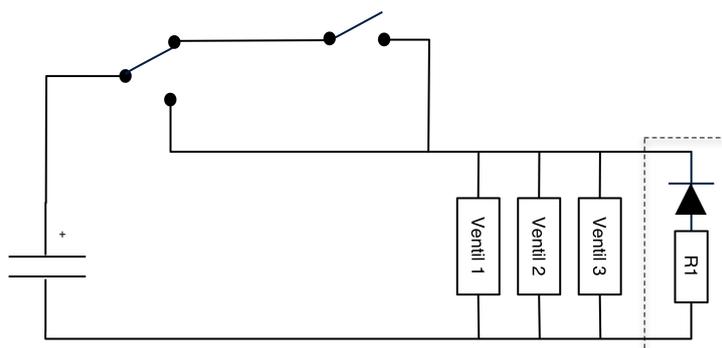


Abbildung 3.10: Schaltplan des entwickelten Injektionsventils

### 3.7 Schlauchpumpe

Die im Messaufbau verwendete Schlauchpumpe ist eine ISM 441 der Fa. Ismatec. Aufgrund der hohen Kosten, die eine Neuanschaffung verursacht hätte, wurde sie einer defekten kommerziellen Messeinrichtung des Labors für Instrumentelle Analytik der HAW entnommen. Die Peristaltikpumpe ist eine sogenannte Verdrängerpumpe, bei der das zu fördernde Medium mittels äußerer mechanischer Verformung des Schlauches durch diesen hindurchgedrückt wird. Sie besitzt 4 Kanäle für die Aufnahme der Schläuche und hat eine feste Geschwindigkeit von  $40 \text{ Umin}^{-1}$ . Der Durchfluss im Manifold ist folglich nur durch den Innendurchmesser der Pumpschläuche einstellbar. Eine genaue Aufstellung der verwendeten Schläuche und deren Farbcodes sind dem Anhang B zu entnehmen.

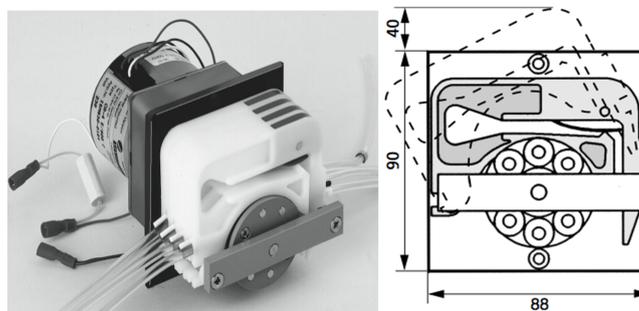
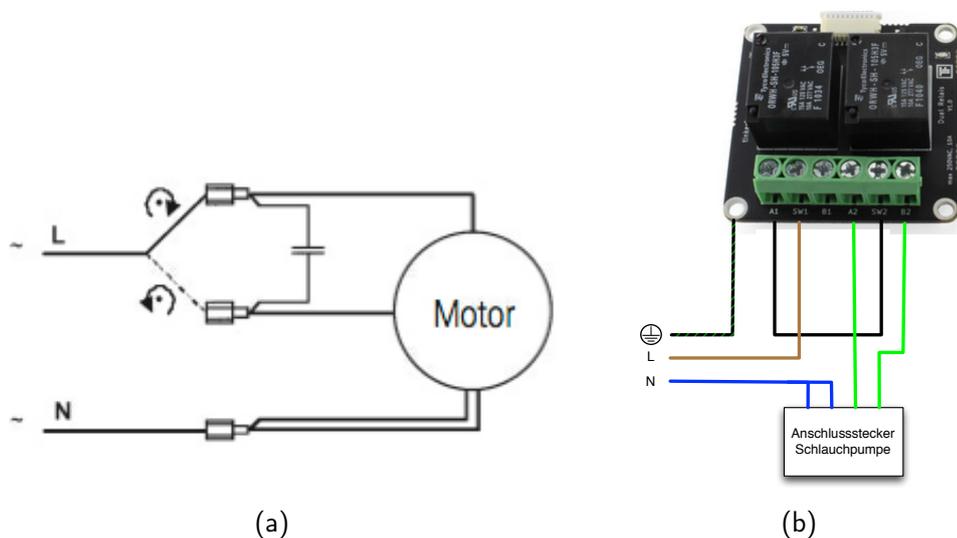


Abbildung 3.11: Darstellung der verwendeten Schlauchpumpe im Betriebsmodus (links) und Maße der Pumpe sowie der Anpresskassetten

### 3.7.1 Beschaltung und Sicherung

Der Synchronmotor der Schlauchpumpe wird mit Netzspannung betrieben. Aufgrund der fehlenden Anschlüsse, die aus dem Ausbau aus einer kommerziellen Lösung resultierte wurde ein gewöhnlicher Kaltegerätestecker aufgebrochen um damit die Spannungsversorgung der Pumpe herzustellen. Zunächst musste der in Abbildung 3.12 (a) gezeigte Kondensator mit einer Kapazität von 220nF und einer Nennspannung von 200V ersetzt werden. Das Relaismodul wurde anschließend nach dem in Abbildung 3.12 (b) gezeigten Schema mit dem Netzstecker und dem Anschlussstecker der Schlauchpumpe verbunden. Durch das Schalten des ersten Relais wird nun die Phase angelegt und die Pumpe startet. Mit Hilfe des zweiten Relais ist es möglich die Drehrichtung der Pumpe zu wechseln. Das Relaismodul wurde anschließend in ein Kunststoffgehäuse verbaut.



**Abbildung 3.12:** Anweisungen zur Beschaltung der Schlauchpumpe. Der gezeigte Kondensator hat eine Kapazität von 220nF und muss bis 200V belastbar sein. (a) Darstellung der Relaisbeschaltung (b)

## **3.8 Photometer**

Das im Messaufbau verwendete Photometer ist eine Eigenentwicklung, die in einem departmentsinternen Projekt erstellt und zur Nutzung in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurde. Es besteht im Wesentlichen aus einer LED, die als Sender fungiert und einem Photo-IC (S7183 Fa. Hamamatsu), welcher das ausgesendete Licht empfängt. Als Ausgangssignal wird die Spannung an einem Vorschaltwiderstand des Photo-IC aufgenommen, die allerdings erst softwareseitig in Extinktion umgewandelt werden kann. Um die Absorption des in der verwendeten Reaktion entstehenden Indophenolfarbstoffs messen zu können, ist eine rote LED verbaut welche Sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 600 - 650 nm erzeugt. Die Stromversorgung des Photometers wird durch ein externes 6V Netzteil sichergestellt.

### **Durchflussküvette**

Der Probenstrom wurde nach dem Durchlaufen der Reaktionsschleife in eine Durchflussküvette (Hellma-Analytics) geführt in welcher die Messung der Absorption stattfindet. Die Küvette hat ein Volumen von  $80\mu\text{l}$  und eine Schichtdicke von 10mm.

## **3.9 Datenaufnahme**

Die Datenaufnahme wurde mit einem laborinternen Netbook (Asus Eee PCR105D) realisiert. Aufgrund des geringen Rechenaufwands kommt jeder PC infrage auf dem mindestens Windows XP oder eine Linux Distribution lauffähig ist. Außerdem sollte ein USB-Anschluss zur Verfügung stehen. Weiter Informationen zur benötigter Software und deren Installation sind dem Kapitel 4 zu entnehmen. Eine Möglichkeit die Datenaufnahme zu optimieren, besteht darin diese mit einem Einplatinencomputer (SBC) zu realisieren. Bei diesem sind sämtliche zum Betrieb benötigten elektronischen Bauteile auf einer einzigen Leiterplatte angebracht. Somit könnte die Steuerung und Datenauf-

nahme des Messplatzes direkt in das Manifold integriert werden.

## Betriebssystem

Als Betriebssystem wurde eine Suse Linux Distribution verwendet. Aufgrund der Betriebssystemunabhängigen Programmierung der Software kommt hier jede der gängigen Plattformen in Frage.

## 3.10 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien sind von p.A. Qualität oder höher. Die Folgende Tabelle zeigt alle verwendeten Chemikalien sowie deren Bezugsquellen auf.

Hersteller	Bezeichnung	Formel	CAS-Nummer
Fluka Analytical	Natrium-Nitroprusside Dihydrat	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	13755-38-9
Merck	Dichlorisocynaursäure	$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3$	51580-86-0
Merck	Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$	1310-73-2
Geyer Chemsolute	Trinatriumcitrat Dihydrat	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$	6132-04-3
Merck	Natriumsalicylat	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$	54-21-7
Sigma	Polyethylenglycol-dodecylether 3%	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_6$	9002-92-0

Tabelle 3.3: Im Messaufbau verwendete Chemikalien und Bezugsquellen

## Reinstwasser

Das verwendete Reinstwasser wurde der laborinternen Arium Pro UV Reinstwasseranlage der Fa. Sartorius Stedim Biotech entnommen.

### 3.10.1 Ansetzen der Lösungen

Alle Einwaagen erfolgten auf der im Anhang A spezifizierten Präzisionswaage. Die für das Ansetzen der Lösungen erforderlichen Materialien wie Wägeschiffchen, Spatel, Kol-

ben und Messzylinder wurden vor der Benutzung gereinigt. Im Folgenden wird erläutert, wie die drei für den Messbetrieb benötigten Lösungen hergestellt werden. Die Lösungen sind ab dem Tag der Herstellung circa eine Woche haltbar und müssen anschließend neu angesetzt werden. Die fertigen Lösungen werden in PE-Flaschen gelagert, welche eine spezielle Aufnahmevorrichtung für die im Manifold benutzen Schläuche besitzen. Bei Nichtgebrauch empfiehlt es sich die Lösungen lichtgeschützt aufzubewahren.

## **Trägerlösung**

Für **0,5l** der Trägerlösung werden folgende Chemikalien benötigt:

- **20g** *Tri-Natriumcitrat-Dihydrat*
- **0,5ml** *Polyethylenglycol-dodecylether w=3%*
- *Reinstwasser*

1. Einen *500ml* Messkolben mit circa *250ml* Reinstwasser befüllen.
2. **20g** Tri-Natriumcitrat-Dihydrat zugeben und vollständig auflösen.
3. Den Messkolben bis zur Markierung vorsichtig mit Reinstwasser auffüllen.
4. Anschließend die *0,5ml* Polyethylenglycol-dodecylether hinzugeben und möglichst ohne Schaumbildung vermischen.

## **Reagenz 1**

Für **0,5l** der Reagenzlösung 1 werden die folgenden Chemikalien benötigt:

- **17g** *Natriumsalicylat*
- **0,4g** *Natriumnitroprussid-Dihydrat*
- **0,5ml** *Polyethylenglycol-dodecylether w=3%*

- *Reinstwasser*

1. Einen *500ml* Messkolben mit circa *250ml* Reinstwasser befüllen.
2. *17g* Natriumsalicylat zugeben und vollständig auflösen.
3. *0,4g* Natriumnitroprussid-Dihydrat hinzufügen und mit einem Magnetprüher auflösen.
4. Den Messkolben bis zur Markierung vorsichtig mit Reinstwasser auffüllen.
5. Anschließend die *0,5ml* Polyethylenglycol-dodecylether hinzugeben und möglichst ohne Schaumbildung vermischen.

## Reagenz 2

Für *0,5l* der Reagenzlösung 2 werden die folgenden Chemikalien benötigt:

- *10g Natriumhydroxid*
- *0,8g Dichlorisocyanursäure*
- *Reinstwasser*

Wichtig beim Ansetzen des zweiten Reagenz ist das zuerst das Natriumhydroxid in Lösung gebracht wird um ein basisches Milieu für die Dichlorisocyanursäure zu schaffen, welche ansonsten sehr schnell zerfällt.

1. Einen *500ml* Messkolben mit circa *250ml* Reinstwasser befüllen.
2. Zunächst *10g* Natriumhydroxid in kleinen Schritten zugeben und unter starkem rühren vollständig auflösen. Das Hinzugeben der gesamten Menge würde zu einer Klumpenbildung führen und den Prozess unnötig in die Länge ziehen.
3. *0,8g* Dichlorisocyanursäure hinzufügen und ebenfalls mit dem Magnetprüher auflösen.

4. Den Messkolben bis zur Markierung vorsichtig mit Reinstwasser auffüllen.

## Standards

Für das Herstellen der Standardlösungen im Bereich von 0,1 - 10mg/l wurde eine 1000mg/l Ammoniumstammlösung der Fa. Merck genutzt. Um das Prozedere zu vereinfachen wurde aus der fertigen Stammlösung zunächst ein 100mg/l Standard erstellt. Das weitere Verfahren ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Konzentration des Standards [mg/l]	Verdünnungsfaktor	Zugabe [ml]
0,1	1000	0,05
0,2	500	0,1
0,5	200	0,25
1,0	100	0,5
2,0	50	1
5,0	25	2,5
10,0	10	5

**Tabelle 3.4:** Herstellung von 50ml Standard in den aufgeführten Konzentrationen.



# 4 Softwaredokumentation

## 4.1 Python

Die in Eigenleistung entwickelte Software wurde ausschließlich in der Programmiersprache Python 2.7 verfasst. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Bedienung und dem Aufbau der Messsoftware und ihrer Routinen.

### 4.1.1 Messsoftware

Nach dem Starten des Programms erscheint zunächst das in Abbildung 4.1 gezeigte Hauptfenster. Alle für den Messbetrieb notwendigen Routinen werden aus diesem Fenster aufgerufen und ausgeführt. Das Erscheinungsbild ist betriebssystemspezifisch und kann je nach verwendetem System geringfügig von der hier gezeigten Version abweichen. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Routinen und deren Bedienung erläutert.



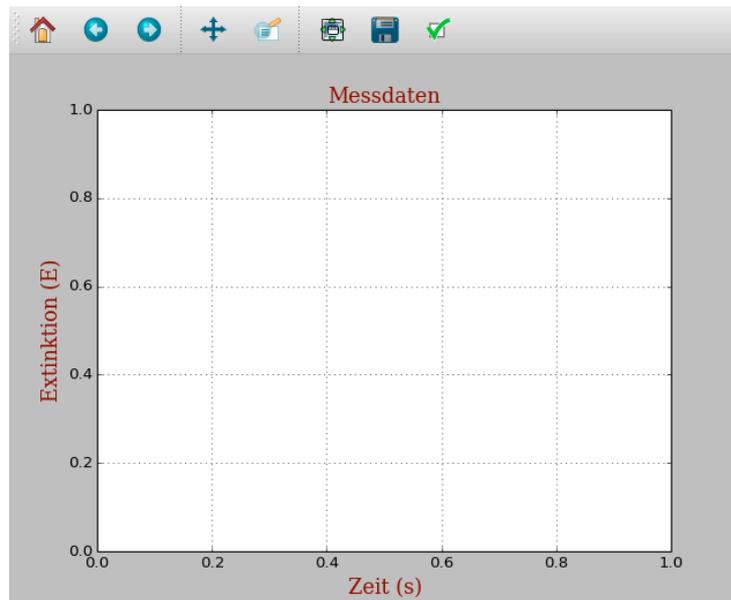
Abbildung 4.1: Hauptfenster der programmierten Messsoftware

#### 4.1.1.1 Online Methode

Das Aufrufen der Hauptmethode für den Online Messbetrieb führt zunächst zu einer Abfrage, in welcher der Speicherort für die gewonnenen Daten angegeben wird. Die Daten werden in einer CSV Datei gespeichert, in welcher die einzelnen Werte durch ein Semikolon getrennt werden. Das Dateiformat ist in der Abfrage voreingestellt und sollte nicht verändert werden.

Nach dem wählen des Speicherortes öffnet sich ein weiteres Fenster das zum starten und beenden der eigentlichen Methode dient. Mit dem Aufrufen des Buttons "SStarten" öffnet sich nun das eigentliche Fenster der Messroutine. Die Methode wartet nun bis der Füllstandssensor (siehe 3.2.4) eine ausreichende Menge Regenwasser in der Auffangvorrichtung detektiert. Sobald die für eine Messung benötigte Niederschlagsmenge vorhanden ist, beginnt die Messroutine automatisch und startet die Schlauchpumpe sowie die Datenaufnahme des Photometers. Nach 30 Sekunden wird die Probe in das Manifold injiziert. Von diesem Zeitpunkt an wird alle 60 Sekunden die Ausgangsspannung des Füllstandssensors überprüft. Ist noch genügend Probe im Autosampler vorhanden wird nun die nächste Probe in das Manifold injiziert. Dieser Vorgang wiederholt sich bis der Füllstand unter eine bestimmte Grenze fällt. Die Schlauchpumpe und das Photometer laufen ab diesem Zeitpunkt noch für weitere sieben Minuten um sicherzustellen das keine Probenreste im Manifold verbleiben. Abbildung 4.2 zeigt das Methodenfenster. Hier wird nach dem Auslösen der Messroutine die gemessene Extinktion in Echtzeit ausgegeben. Am oberen Rand des Fensters befindet sich die Menüleiste. Hier können verschiedene Aktionen ausgelöst werden, die im Folgenden näher erläutert werden.

- Das Diskettensymbol  wird genutzt um den momentanen Fensterinhalt in einer Bilddatei zu sichern.
- Über das Subplot Configuration Symbol  kann die Größe des Diagrammbereichs erweitert und verändert werden.



**Abbildung 4.2:** Übersicht des Methodenfensters. Die Extinktion der gemessenen Probe wird in Echtzeit ausgegeben.

- Das Zoom Symbol  erlaubt das Vergrößern eines mit dem Cursor definierten rechteckigen Bereichs.
- Mittels des Pan Symbols  ist es möglich auf beiden Achsen bestimmte Punkte anzufahren.
- Mit dem Vor- und Zurücksymbol kann zwischen den vorgenommenen Einstellungen gewechselt werden.

#### 4.1.1.2 Kalibrierung

Das Aufrufen des Menüpunktes Kalibrierung im Hauptfenster führt zunächst, wie bei der Online Methode, zu einer Abfrage des Dateispeicherorts. Die Kalibrierungsdaten werden wie auch die Messdaten in einer CSV Datei gesichert. Anschließend öffnet sich ein weiteres Fenster, aus dem der Kalibriervorgang gestartet wird. Hierzu sind die jeweiligen Standards mit dem Probenkanal der Schlauchpumpe zu verbinden. Ist dies geschehen, wird mit einem Klick auf die Schaltfläche Kalibrierung der erste Standard in

das System eingebracht und gemessen. Während der Kalibration leuchtet die betätigte Schaltfläche blau. Ist der Vorgang beendet, kann der nächste Standard mit dem Probekanal verbunden und der Vorgang erneut gestartet werden. Diese Vorgehensweise ist für alle zu messenden Standards zu wiederholen. Die Daten der einzelnen Kalibrierschritte werden innerhalb der erzeugten Datei durch Leerzeilen getrennt.

#### 4.1.1.3 Reinigung

Die Reinigungsmethode wird genutzt um das gesamte Manifold zu spülen. Das Aufrufen der Methode öffnet zunächst ein weiteres Fenster und die hier angegebenen Anweisungen sind vor dem Start der eigentlichen Routine zu befolgen. Ein Reinigungsdurchlauf dauert 15 Minuten und sollte zumindest vor jeder Kalibrierung durchgeführt werden.

## 4.2 Tinkerforge

In diesem Abschnitt wird die für den reibungslosen Betrieb der Tinkerforge Module benötigte Software beschrieben. Die Programme sind betriebssystemspezifisch und müssen vor der Inbetriebnahme der Module vom Internetauftritt der Tinkerforge GmbH<sup>1</sup> heruntergeladen werden.

### Brick Daemon

Ein Daemon ist im Allgemeinen ein im Hintergrund ablaufendes Programm, welches bestimmte Dienste zu Verfügung stellt. Im vorliegenden Fall stellt er die Verbindung zwischen den Bricks/Bricklets und den Schnittstellen der verwendeten Programmiersprache her. Der Daemon leitet Daten zwischen der USB Verbindung und den TCP/IP Sockets hin und her. Dieses Konzept erlaubt es Schnittstellen für nahezu jede Programmiersprache ohne Abhängigkeiten zu erstellen. Dadurch ist es möglich Bricks und Bricklets über

---

<sup>1</sup>[www.Tinkerforge.de/downloads](http://www.Tinkerforge.de/downloads)

eingebettete Geräte wie Smartphones zu programmieren, die nur spezifische Programmiersprachen unterstützen. Zusätzlich ist es möglich den PC auf dem der Brick Daemon läuft von dem PC auf dem der Programmcode ausgeführt wird zu trennen. Dadurch ist das Steuern über ein Smartphone oder auch über das Internet möglich.

## Brick Viewer

Der Brickviewer stellt eine graphische Oberfläche zur Verfügung um alle angeschlossenen Module zu Verwalten. Abbildung 4.3 zeigt das Hauptfenster der Software. Hier sind

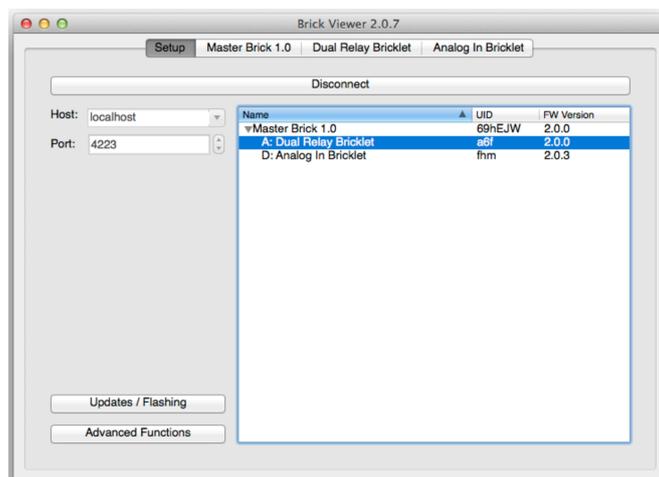


Abbildung 4.3: Hauptfenster des Brick Viewers

zunächst alle Module mit ihrer spezifischen ID und der Firmwareversion aufgeführt. Zusätzlich wird für jedes der angeschlossenen Module eine eigene Seite erstellt, mit der sich die Funktionen der Module im Betrieb überwachen lassen. Somit ist es beispielsweise möglich ein angeschlossenes Relaismodul ohne vorhergehen Programmierung zu schalten oder die momentan gemessene Spannung eines Analog In Moduls abzulesen. Im Folgenden werden alle vom Brick Viewer zur Verfügung gestellten Optionen hinsichtlich Updates und Kalibrierung der Angeschlossenen Module beschrieben.

### 4.2.1 Kalibrierung der Brick AD-Wandler

Die im Messaufbau verwendeten Analog In Bricklets benötigen einen AD-Wandler, der das analoge Spannungssignal in ein Digitalsignal umwandelt um es weiter zu verarbeiten. Sollten die Messungen des Bricklets ungenau sein, kann eine Kalibrierung des auf dem Master Brick gelagerten AD-Wandlers Abhilfe schaffen. Für die Kalibrierung wird ein Potentiometer Bricklet benötigt, welches mit einem beliebigen Port des Master Bricks verbunden wird. Anschließend, ruft man im Hauptmenü des Brick Viewers den Menüpunkt „Advanced Functions“ auf. Es öffnet sich der in Abb 4.4 gezeigte Dialog.

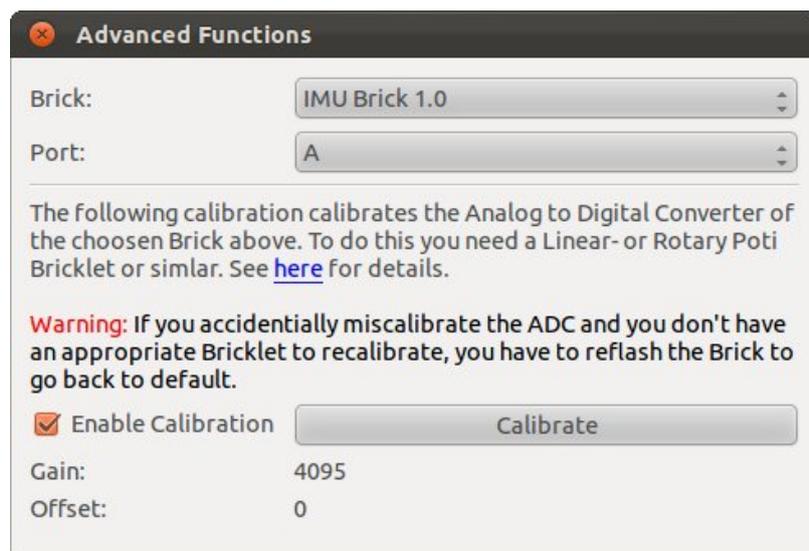


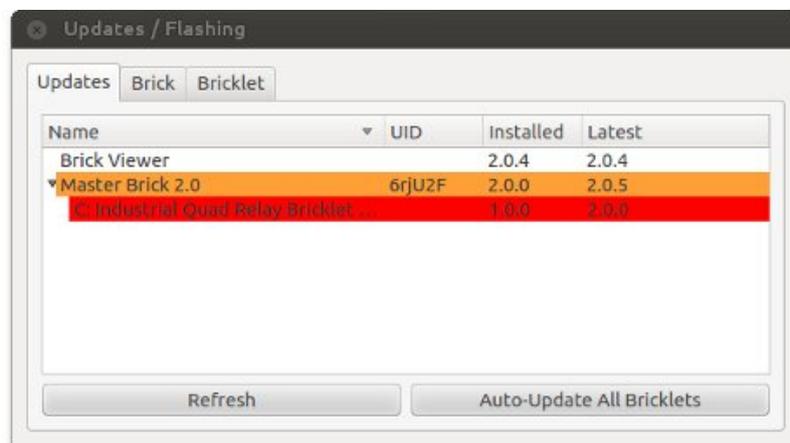
Abbildung 4.4: Kalibrierung der Brick AD-Wandler im Brick Viewer

Hier wird nun zunächst der zu Kalibrierende Brick ausgewählt und anschließend der Port (**A-D**) benannt, an dem das Potentiometer Bricklet angeschlossen wurde. Zusätzlich muss das Auswahlfeld „Enable Calibration“ aktiv sein. Um die Kalibrierung durchzuführen wird nun das Potentiometer Bricklet jeweils in Endstellung bewegt und die Schaltfläche „Calibrate“ betätigt. Sollte der AD-Wandler nicht passend Kalibriert gewe-

sen sein, weichen jetzt der Gain und Offset Wert von den Standardwerten ab (**4095 und 0**).

## 4.2.2 Update der Hardwarekomponenten

Um neue Programmroutinen zu implementieren und die Kompatibilität von neuen Bricklets zu gewährleisten, führt Tinkerforge regelmäßig eine Aktualisierung der einzelnen Komponenten durch. Diese Abschnitt erläutert den vollständigen Update-Prozess und zeigt eventuelle Probleme auf. Die Firmwarenummern haben immer das gleiche Schema 1.x.x. und 2.x.x. Hierbei ist die erste Ziffer entscheidend für die reibunglose Kommunikation der Bricks untereinander. Nach dem Start des Brick Viewers und dem Verbinden zu einem Brick Daemon oder einer Master Extension kann überprüft werden ob eine neuere Software für die angeschlossenen Geräte verfügbar ist. Hierzu muss die Schaltfläche “Updates / Flashing” betätigt werden. Der erscheinende Dialog zeigt die ange-



**Abbildung 4.5:** Updatedialog des Brick Viewers. Orange hinterlegte Updates sind Optional, Rot hervorgehobene sind für die Funktion notwendig.

schlossenen Geräte und deren Softwareversion. Für die orange unterlegten Einträge steht eine neue Firmware zu Verfügung, welche allerdings für den Betrieb nicht notwendig

ist. Rot unterlegte Einträge müssen aktualisiert werden, damit sie korrekt funktionieren. Hier muss nun unterschieden werden ob ein Brick oder ein Bricklet ein Update benötigt. Sollten nur Bricklets ein Softwareupdate benötigen kann dies einfach durch drücken der Schaltfläche „Auto-Update All Bricklets“ geschehen. Sollte der Master Brick nicht auf dem aktuellen Softwarestand sein oder erst gar nicht im Brickviewer auftauchen, ist es nötig dessen Microcontoller zu Flashen.

## Firmware Update des Master Bricks

Wird der Masterbrick im Brick Viewer nicht angezeigt obwohl er korrekt angeschlossen ist, muss die Firmware auf den Stand des Brick Viewers gebracht werden. Das Flashen der Firmware eines Bricks wird mit dem Brick Viewer durchgeführt. Die jeweils neuste Firmwareversion wird dabei automatisch vom Brick Viewer ermittelt und heruntergeladen. Sollte sich eine geeignete Firmware bereits auf dem Computer befinden, kann diese über die Schaltfläche “Custom...” geladen werden. Um einen Brick flashen zu können, muss dieser per USB zu einem PC mit Brick Viewer verbunden sein. Anschließend muss der sogenannte Bootloader Modus initialisiert werden. Dazu muss der Erase Knopf am Brick gedrückt gehalten werden während der Brick startet. Dazu den Erase Knopf gedrückt halten und dabei den Reset Knopf 1x drücken. Ist der Brick dann im Bootloader Modus leuchtet die blaue LED neben der USB Buchse des Bricks nicht. Abhängig vom Betriebssystem des PC sollte jetzt ein Atmel Gerät in Form einer seriellen Schnittstelle auftauchen. Als nächstes muss der Brick Viewer gestartet, der “Updates / Flashing” Dialog geöffnet und auf den Reiter Brick geklickt werden. Die “Serial Port” Dropdown-Box zeigt alle verfügbaren seriellen Schnittstellen des PCs an. Diese kann mittels des “Refresh” Knopfes aktualisiert werden, falls keine oder nicht die richtige serielle Schnittstelle aufgelistet wird. Sollte der Brick nicht als serielle Schnittstelle auftaucht, befindet sich der Brick entweder nicht im Bootloader Modus oder das Betriebssystem hat ihn nicht richtig als serielle Schnittstelle erkannt.



**Abbildung 4.6:** Update des Master Bricks

Wird die serielle Schnittstelle des Bricks richtig erkannt muss diese nun im Brick Viewer ausgewählt werden, sowie die passende Firmware für den Brick. Passend die Einstellungen kann das Flashen per Klick auf den “Save” Knopf gestartet werden. Jetzt wird die aktuelle Firmware für den Brick heruntergeladen, auf den Brick geschrieben und dann wieder zurück gelesen, um sicherzustellen, dass das Schreiben der Firmware richtig funktioniert hat. Falls das Flashen scheitert, sollte zunächst überprüft werden, ob die richtige serielle Schnittstelle ausgewählt wurde.



## 5 Untersuchung der Empfindlichkeit

In diesem Abschnitt wird die Empfindlichkeit sowie die Auflösung der Messeinrichtung untersucht. Zusätzlich werden aufgetretene Probleme aufgezeigt und eventuelle Optimierungsschritte erläutert. Aufgrund der stark schwankenden Empfindlichkeit des verwendeten Photometers, die in Kapitel 5.1.1 näher erläutert wird, war eine erschütterungsfreie Positionierung zwingend erforderlich um validierbare Daten zu gewinnen. Im Vorfeld musste zunächst das Manifold von Luftblasen befreit werden, indem das gesamte System mit Reinstwasser gefüllt wurde. Zum einen um eventuell vorhandene Störkörper aus dem System zu spülen, außerdem um zu verhindern dass Lufteinschlüsse aus dem Manifold während einer laufenden Messung in die verwendete Durchflussküvette gelangen. Des Weiteren wurde durch die Spülung ohne Reagenzien festgestellt ob Undichtigkeiten am Manifold vorhanden sind, die den Messbetrieb stören würden. Die Durchflussküvette war nun lediglich mit Reinstwasser gefüllt. Über den Brick Viewer wurde nun zunächst die Ausgangsspannung des Photometers ermittelt. Im Mittel ergab sich ein Ausgangssignal von 1922mV. Um die Berechnung der Extinktion nun zu vereinfachen, wurde sie im weiteren Verlauf der Arbeit wie folgt bestimmt.

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg\left(\frac{U_a}{U_0}\right) = -\lg\left(\frac{U_a}{2V}\right) \quad (5.1)$$

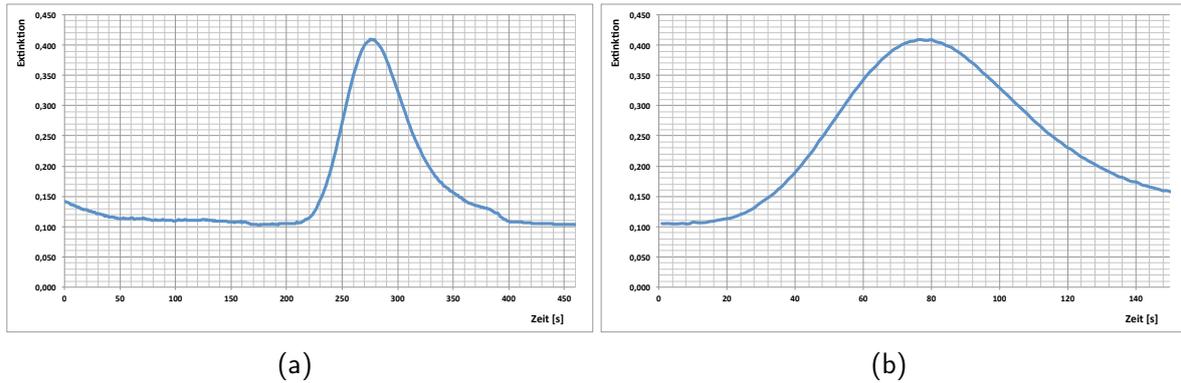
Aufgrund dieser Normierung konnte die Extinktion nun direkt von der entwickelten Messroutine ausgegeben werden und somit ein direkter Zusammenhang zwischen der Ausgangsspannung des Photometers  $U_a$  und der Analytkonzentration geschaffen werden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird auf die Auswertung der ermittelten Daten

eingegangen und im Anschluss durch mehrere Kalibrierungstests überprüft, ob die Messanordnung die nötige Empfindlichkeit aufweist um die teilweise niedrigen Ammoniumkonzentrationen im Regenwasser mit ausreichender Genauigkeit zu detektieren.

## 5.1 Auswertung der Daten

Aus Kapitel Software 4.1.1 wurde bereits ersichtlich, dass die Online gemessenen Konzentrationen während der Aufnahme als Extinktion auf dem Bildschirm ausgegeben werden. Die entstehenden Peaks der ausgegebenen Extinktion sind in ihrer Höhe direkt proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Ammoniums in der Probe. Neben der Echtzeitausgabe werden die Daten lokal auf dem verwendeten Laptop in einer Datei gesichert und müssen anschließend manuell ausgewertet werden. Aufgrund der relativ langsam ablaufenden modifizierten Berthelot Reaktion und der fehlenden Temperierung der Reaktionsschleife, dauert ein Messdurchlauf zurzeit 7,6 Minuten. Jede Sekunde wird ein Messwert aufgezeichnet, somit sind am Ende des Durchlaufs 460 Datensätze vorhanden. Das zu ermittelnde Extinktionsmaximum der aufgenommenen Peaks tritt bei circa 270 Sekunden auf. Zunächst wurde die von der Messmethode erzeugte CSV Datei in ein Tabellenkalkulationsprogramm, im vorliegenden Fall Microsoft Excel, übertragen. Im Anschluss wurde aus den Daten ein Punktdiagramm mit Verbindungslinien ohne Interpolation erzeugt. Um eventuelle auftretenden Schwankungen in der Basislinie nicht in die Bewertung einfließen zu lassen wurde der Datenbereich des Diagramms im nächsten Schritt einzig auf den Peak reduziert. Weil die Ausbildung des Peaks immer im selben Zeitfenster bei 200 Sekunden beginnt, wurde hier die untere Grenze gesetzt. Durch das Bestimmen des Minimal- und Maximalwertes der verbleibenden Daten wurde abschließend die Peakhöhe ermittelt.

Die zweite Möglichkeit die maximale Extinktion zu bestimmen, besteht darin die erhaltenen Daten in ein Diagramm zu übertragen und anschließend mit einem Lineal die Höhe



**Abbildung 5.1:** Darstellung der gesamten Messdaten eines Probendurchlaufs (a) und das auf den auszuwertenden Peak reduzierte Diagramm (b)

des Peaks abzulesen. Alle Bemühungen einen geeigneten Algorithmus für die erstellte Messsoftware zu programmieren, der als Ausgangssignal einzig das Peakmaximum ausgibt, sind gescheitert und bleiben späteren Arbeiten vorbehalten.

### 5.1.1 Störeinflüsse

Im Folgenden werden die Störeinflüsse erläutert, welche die Messung beeinträchtigen können und eine somit zu nicht validierbaren Ergebnissen führen. Zunächst wird auf die Einflüsse der Probenmatrix und eventuelle Gegenmaßnahmen eingegangen.

#### Probenmatrix

Aus Abschnitt 3.10 ist bekannt das die im Verfahren genutzte Reaktion im alkalischen Milieu stattfindet. Wenn nun die Probe nach Zugabe aller Reagenzien nicht mindestens einen pH-Wert von 12,6 aufweist, liegt nicht das gesamte Ammonium als Ammoniak vor und es kommt zu Fehlbefunden. Dies kann primär bei stark sauren und gepufferten Proben auftreten, sollte jedoch bei dem zu messenden Regenwasser nicht vorkommen. Dieses Problems lässt sich nur durch annähernde Neutralisation der Probe vor der Beprobung lösen. In Bezug auf die angewendete Online-Methode müsste daher kontinuierlich der pH-Wert des gesammelten Regenwassers ermittelt und bei Bedarf ein weiteres Rea-

genz hinzugefügt werden, dass die Probe somit vor der Injektion neutralisiert.

Ein weiteres Problem können in der Probenmatrix vorhandene Partikel darstellen. Zum einen ist hierdurch eine Verstopfung der Pumpschläuche denkbar, außerdem können die Partikel die photometrische Detektion stören. Um diesem Problem vorzubeugen wird im verwendeten Messaufbau die Probe vor der Injektion in das Manifold durch einen Mikrofilter geleitet.

Sollten in der Probe Metallionen in höheren Konzentrationen vorliegen, können diese als Hydroxide ausfallen und sich somit ebenfalls negativ auf die photometrische Detektion auswirken. Aus diesem Grund muss bei der Probennahme darauf geachtet werden, dass der Niederschlag auf direktem Weg in den Fangtrichter gelangt und keine Wasserströme von naheliegenden Dächern oder Regenrinnen in den Probennehmer fließen.

Die Anwesenheit niedermolekularer Amine wie Methyl- oder Ethylamin in der Probe kann zu Überbefunden führen, weil sie sich im verwendeten Reaktionsprozess ähnlich wie das Ammoniak verhalten [11].

## **Pulsationseffekte**

Die erste Aufnahme von Kalibrierungsdaten führte zu ungenügenden Ergebnissen. Die Abbildung 5.2 zeigt, dass die Messwerte einer derart großen Schwankung unterlagen, dass eine Auswertung der Daten unmöglich wurde. Auf der Suche nach der Fehlerquelle wurden die Pumpschläuche der Peristaltikpumpe untersucht. Aus Kostengründen kamen zu Beginn der Empfindlichkeituntersuchung gebrauchte Schläuche zum Einsatz, welche durch Langzeitbelastung verursachte Druckstellen auswiesen. Somit kam es Druckschwankungen innerhalb des Manifolds, welche das Photometer registrierte. Nach dem Austausch aller verwendeten Pumpschläuche trat dieser Effekt nicht mehr auf. Um eine frühzeitige Abnutzung der verwendeten Schläuche zu verhindern sollten diese so oft wie möglich, durch ein öffnen der Schlauchkassette an der Peristaltikpumpe, entspannt werden.

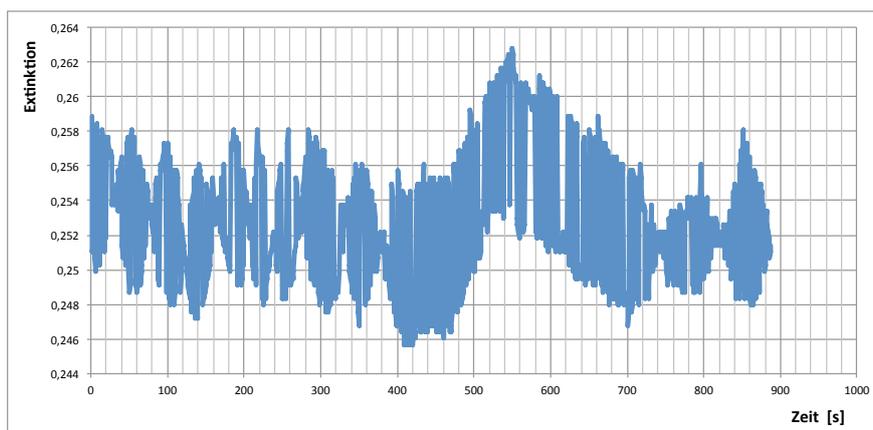


Abbildung 5.2: Auswirkung von Pulsationseffekten auf das Ausgangssignal der Messeinrichtung.

## Photometer

Das im Messaufbau verwendete Photometer, das im Abschnitt 3.8 beschrieben wurde, stellt die größte Fehlerquelle dar. Die Aufnahme für die Durchflussküvette wurde nicht passgenau in das Gehäuse gefräst. Das kann dazu führen, dass sich ändernde Lichtverhältnisse in der Umgebung der Messeinrichtung das Intensitätssignal beeinflussen. Des Weiteren riefen geringste Erschütterungen, die ein Verrutschen der Durchflussküvette zur Folge hatten, eine Veränderung der Basislinie hervor. Zwar hatte dies keine Auswirkung auf die Höhe der auszuwertenden Peaks, allerdings wurde die Auswertung der Daten unnötig erschwert.

## 5.2 Blindwert

Der Blindwert oder Leerwert einer Analyseinrichtung, entspricht dem Signal das bei Messung einer analytfreien Probe erzeugt wird [4]. In der vorliegenden Arbeit setzt sich der Blindwert aus folgenden Anteilen zusammen:

- dem *Geräteblindwert*: der das Grundsignal oder Rauschen, welches das Photometer ohne Betrieb der gesamten Messeinrichtung liefert, darstellt.
- dem *Reagenzienblindwert*: der das Signal, welches durch den Trägerstrom und die

verwendeten Reagenzien erzeugt wird, charakterisiert.

- dem *Probenblindwert*: der im vorliegenden Fall durch die Probenmatrix erzeugt wird und bei anderen Verfahren zudem durch interne Standards hervorgerufen werden kann.
- verunreinigte oder gealterte Reagenzien sowie Verunreinigungen an der Messeinrichtung, wie etwa der Durchflussküvette, können zu einem veränderten Intensitätssignal des Photometers führen.

Um die Grundlinie der auszuwertenden Peaks besser bestimmen zu können und eventuell auftretende systematische Fehler der Messeinrichtung frühzeitig zu erkennen, wurde vor jedem Kalibrierschritt die Extinktion der Blindwerte abgelesen und notiert.

Extinktion der Blindwerte			
Serie-Nr.	Extinktion	Serie-Nr.	Extinktion
1	0,101	14	0,098
2	0,105	15	0,105
3	0,102	16	0,098
4	0,097	16	0,093
6	0,092	17	0,103
7	0,089	18	0,094
8	0,105	19	0,089
9	0,101	20	0,105
10	0,098	21	0,107
11	0,084	22	0,095
12	0,096	23	0,096
13	0,095	24	0,091

**Tabelle 5.1:** Extinktion der Blindwerte ohne Probenblindwert, aufgenommen vor jedem Kalibrierschritt

Die Tabelle 5.1 zeigt die ermittelten Daten. Um einen Überblick der entstandenen Fehler zu erhalten wurden diese anschließend Aufbereitet. Zunächst wurde mit den im Folgen-

den gezeigten Gleichungen der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5.3)$$

Aus den gewonnenen Daten wurde eine sogenannte Blindwert-Regelkarte erstellt. Hierzu wurden Grenzen definiert innerhalb welcher die Blindwerte liegen sollten damit die nötige Genauigkeit der Messung gewährleistet werden kann [10]. Dies kann im späteren Messbetrieb hinweise zu auftretenden Fehlern, wie gealterten Reagenzien oder einer fehlerhaften Positionierung der Durchflussküvette, geben.

Berechnung der Warngrenzen:

$$\text{OWG}_x = \bar{x} + 2\sigma$$

$$\text{UWG}_x = \bar{x} - 2\sigma$$

Berechnung der Eingriffsgrenzen:

$$\text{OEG}_x = \bar{x} + 3\sigma$$

$$\text{UEG}_x = \bar{x} - 3\sigma$$

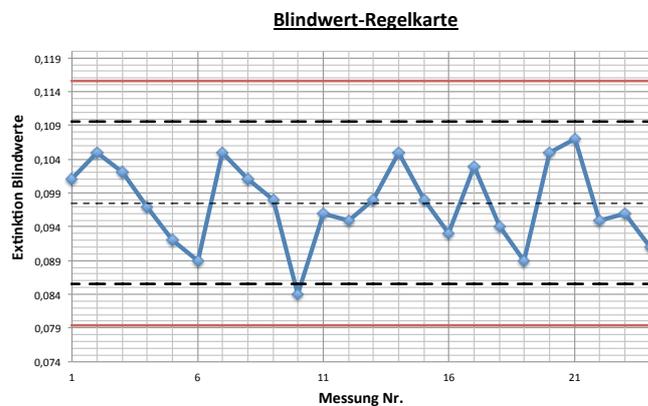


Abbildung 5.3: Blindwert-Regelkarte der Messeinrichtung

### 5.3 Kalibrierung der Messeinrichtung

Die Kalibrierung wurde mit der in Abschnitt 4.1.1 erläuterten Methode der erstellten Software durchgeführt. Vor der eigentlichen Kalibrierung wurde zunächst ein Vorlauf gestartet um die korrekte Ausbildung der Peaks überprüfen zu können und eventuell auftretende Fehler zu erkennen. Hierzu wurden drei Standards mit den Konzentrationen 1, 2 und 10mg/l  $\beta(NH_4^+)$  genutzt. Abbildung 5.4 zeigt die vom Photometer ausgegebenen Peaks bei denen die Extinktion zur Anzahl der Messwerte aufgetragen ist. Deutlich zu erkennen ist, dass die Basislinie der einzelnen Peaks stark voneinander abweicht. Des Weiteren ist zu erkennen das die Extinktion, selbst bei einer sehr hohen Probenkonzentration von 10mg/l  $\beta(NH_4^+)$ , relativ niedrig ist.

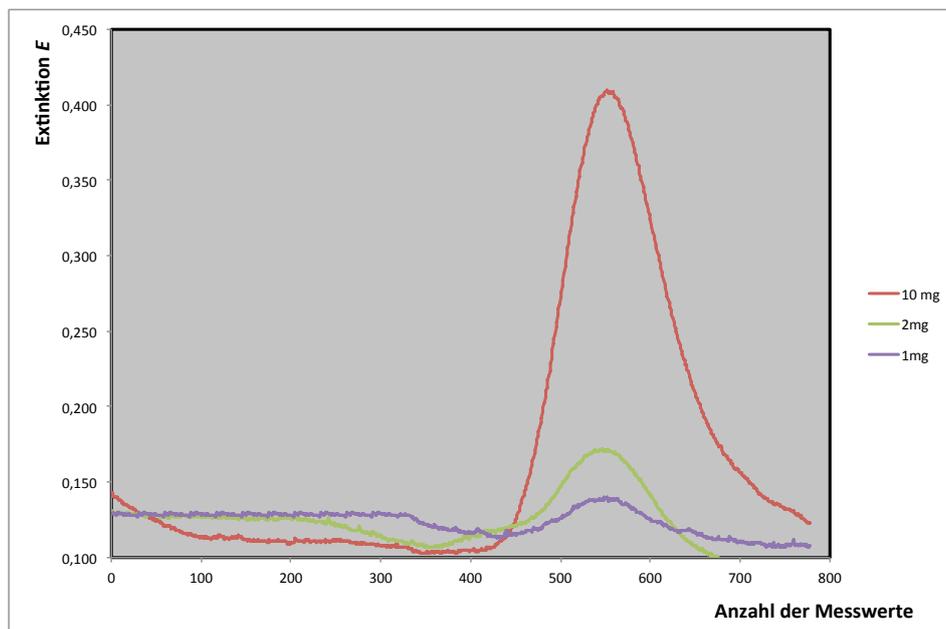


Abbildung 5.4: Peaksignale eines Vorlaufes der Kalibrierung. Es wurden drei Standards mit je 10, 2 und 1mg/l  $\beta(NH_4^+)$  beprobt.

Um nun die Empfindlichkeit der Messeinrichtung zu bestimmen wurden zwei Kalibrierungen mit jeweils sechs Standards durchgeführt. Die Herstellung der Standardlösungen

wird in Kapitel 3.10.1 genauer beschrieben. Die jeweiligen Peakmaxima wurden mit der in Abschnitt 5.1 erläuterten Methode bestimmt. Abbildung 5.5 zeigt nun die Ergebnisse der Kalibrierung. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Extinktion der gemessenen Proben sehr gering ausfällt. Außerdem fällt auf, dass die beiden Standards mit 2mg/l  $\beta(NH_4^+)$  deutlich von der Kalibriergeraden abweichen. Trotz der geringen Extinktion die eine Auswertung erschwerte, kann abschließend aber gesagt werden, dass die Empfindlichkeit der automatisierten Messeinrichtung ausreicht, um validierbare Daten über den Ammoniumgehalt in Regenwasser zu liefern.

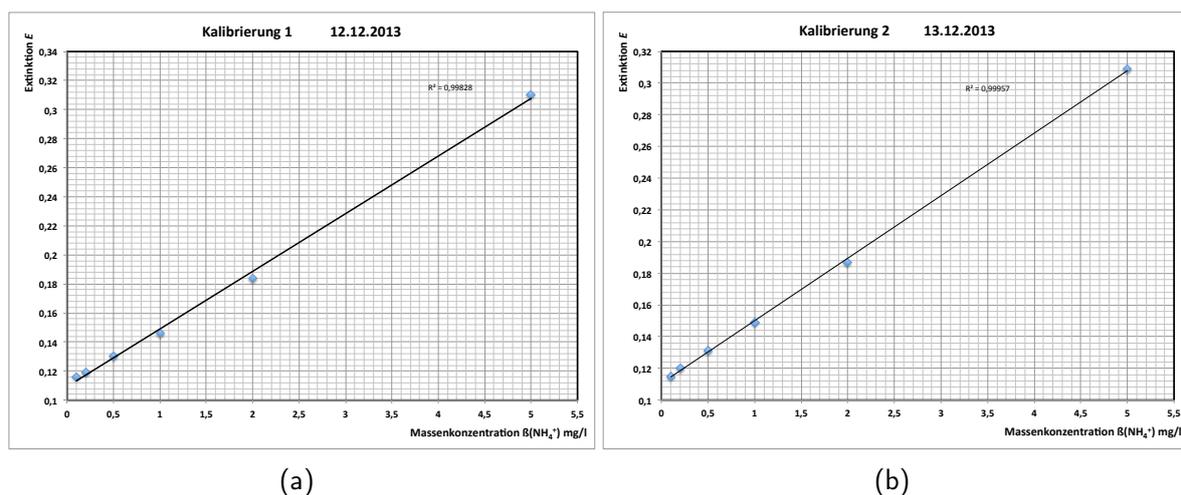


Abbildung 5.5: Kalibriergeraden des ersten und zweiten Durchlaufs

## 5.4 Optimierungsmöglichkeiten

Dieser Abschnitt geht auf die Optimierungsmöglichkeiten der entwickelten Messeinrichtung ein.

## **Temperatur**

Die modifizierte Berthelot Reaktion verläuft relativ langsam und ist deshalb nicht einfach an die FIA anpassbar. Eine Möglichkeit die Reaktion zu beschleunigen ist die Temperatur des Fluids in der Reaktionsschleife zu erhöhen [8, 18]. Erreichen könnte man dies beispielsweise durch die Lagerung der Reaktionsschleife in einem Wasserbad, welches durch eine gewöhnliche Heizspirale erhitzt und mit einem Thermostat auf konstanter Temperatur gehalten wird. Kommerzielle FIA-Geräte nutzen für die Beschleunigung der Reaktion eine Art Durchflusserhitzer der die benötigte Temperatur innerhalb des Manifolds gewährleistet. Aus Kosten- und Zeitgründen bleibt die eventuelle Realisierung einer Temperaturoptimierung jedoch anderen Arbeiten vorbehalten.

## **Autosampler**

Die Portionierungsmenge des Autosamplers weist mit 50ml keine ausreichende Genauigkeit auf. Durch Einsatz eines kleineren Gefäßes oder die Verwendung eines Soxhlet-Aufsatzes könnte die Probenaufnahme der Messeinrichtung weiter verbessert werden.

## **Photometer**

In Abschnitt 5.1.1 wurde auf die vom Photometer verursachten Probleme eingegangen. Um die Genauigkeit des Photometers zu verbessern und Störfaktoren zu minimieren müssen einige bauliche Veränderungen vorgenommen werden. Die Aufnahmeöffnung für Die Durchflussküvette muss sollte durch eine präzise gefertigte Metallplatte ergänzt werden. Die würde zum das Einfallen von Umgebungslicht verhindern und außerdem das vertikale Verrutschen der Küvette verhindern.

## **Software**

Um die Auswertung der Daten, ebenso wie die Messwertaufnahme, zu automatisieren muss die Software optimiert werden. Im Moment wird eine große Menge an Messdaten erzeugt, die anschließend manuell und mit viel Zeitaufwand ausgewertet werden müssen. Ziel der Optimierung ist ein Algorithmus, welcher zunächst die mittlere Höhe der Basislinie bestimmt und im weiteren Verlauf die Peakmaxima ermittelt. Als Differenz der beiden Werte erhält man die Peakhöhe. Das hätte zum einen den Vorteil das die anfallenden Daten auf ein Minimum reduziert würden und des Weiteren die direkte Ausgabe der Ammoniumkonzentration ermöglicht würde.

## **5.5 Ergebnisse und Diskussion**

Den größten Zeitaufwand in dieser Arbeit verschlang die Programmierung der Automation. Obwohl recht gute Programmierkenntnisse in Python vorhanden waren, gestaltete sich die Ansteuerung der Tinkerforge Module als große Herausforderung. Das einzelne Ansprechen von Modulen erwies sich als weniger komplex, sobald allerdings mehrere Module gleichzeitig angesprochen werden mussten traten Probleme auf, die nur durch den Umstieg auf eine Objektorientierte Programmierung gelöst werden konnten. Aus zeitlichen Gründen gelang es leider nicht die vollständige Messeinrichtung in Betrieb zu nehmen, zumindest konnte aber die Funktion der Automatisierung erfolgreich getestet werden. Die aus der erstellten Kalibrierung resultierende Empfindlichkeitsbestimmung zeigte zudem, dass mit validierbaren Daten gerechnet werden kann.



## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde ein automatisierter Messplatz zur Ammoniumbestimmung in Regenwasser entwickelt und erprobt. Dabei wurden folgende Themen bearbeitet:

**Messplatzaufbau:** Der Messaufbau setzt sich sowohl aus kommerziellen, als auch aus in Eigenleistung entwickelten Komponenten zusammen. Es wurde eine Probennehmer entwickelt, der den zu beprobenden Niederschlag kontaminationsfrei zur eigentlichen Messeinrichtung transportiert. Zusätzlich wurde ein Autosampler entworfen, der die Proben portioniert und die Messroutine mittels einer Füllstandsmessung automatisch startet. Der Rest des Messaufbaus besteht aus einer automatisierten FIA Einrichtung die den Ammoniumgehalt photometrisch bestimmt.

**Softwareentwicklung:** Die Messeinrichtung wurde mit einer in Python 2.7 erstellten Software automatisiert. Auf den Einsatz kommerzieller Software wurde aus Gründen der kostengünstigen Reproduzierbarkeit bewusst verzichtet. Die Hauptmethode der Software gibt die Extinktion des beprobten Regenwassers in Echtzeit auf dem Bildschirm aus und sichert die gewonnen Daten zusätzlich lokal in einer Datei. Des Weiteren wurde eine Kalibriermethode entwickelt, welche die gewonnenen Daten ebenfalls lokal in einer Datei sichert.

**Untersuchung der Empfindlichkeit:** Um zu überprüfen ob die Empfindlichkeit der Messeinrichtung ausreicht, um die für Regenwasser üblichen Ammoniumgehalte zu bestimmen, wurden mehrere Kalibrierungen mit der entwickelten Messeinrichtung durchgeführt. Außerdem wurden auftretende Störeinflüsse untersucht und Optimierungsansätze erläutert.

**Ausblick** Zur Optimierung des Messplatzes ist die Bearbeitung der folgenden Punkte empfehlenswert:

- Die Reaktionsschleife ist durch ein temperiertes Wasserbad zu führen, um den Ablauf der Reaktion zu beschleunigen und die Empfindlichkeit der Messeinrichtung durch höhere Extinktion zu verbessern.
- Die Küvettenaufnahme des Photometers ist neu zu gestalten. Eine exakt gefräste Metallplatte, welche das verrutschen der Küvette verhindert und die Durchflussszelle ohne Versatz vor der LED positioniert, wird die Datenkonsistenz erheblich verbessern.
- Die Portionierungsmenge des Autosamplers sollte durch ein geeignetes Gefäß unter 50ml gebracht werden.
- Ein Algorithmus zur vollständigen Auswertung der Messdaten sollte entwickelt werden, um eine direkte Konzentrationsangabe als Ausgangssignal zu erhalten.

# 7 Anhang

## A Liste der Laborgeräte

Gerät	Typ	Firma
Reinstwasseranlage	Arium Pro UV	Sartorius AG
Magnetrührer	RCT	Ikamag
Waage	A210P	Sartorius AG

Abbildung A.1: Liste der verwendeten Laborgeräte

## B Liste der FIA-Komponenten

Gerät	Typ	Firma
Peristaltik Pumpe	ISM 441	Ismatec
Realis	Dualrelay	Tinkerforge
Spannungsaufnehmer	AnlaogIn	Tinkerforge
Füllstandssensor	LLE102000	Honeywell
Ventile	0127	Bürkert Fluid Control Systems
24 V Gleichspannungsquelle		Conrad Elektronik

Abbildung B.2: Liste der verwendeten kommerziellen FIA-Komponenten

Farbcode	Innendurchmesser in mm	ml pro Umdrehung	ml / min
organe-schwarz	0,13	0,0011	0,044
organe-rot	0,19	0,0023	0,092
orange-blau	0,25	0,0041	0,164
organe-grün	0,38	0,0094	0,376
grün-gelb	0,44	0,013	0,52
weiß-gelb	0,51	0,017	0,68
orange-weiß	0,57	0,021	0,84
schwarz-schwarz	0,64	0,026	1,04
orange-orange	0,76	0,036	1,44
weiß-schwarz	0,89	0,049	1,96
weiß-weiß	0,95	0,056	2,24
weiß-rot	1,02	0,063	2,52

Abbildung B.3: Liste der gängigen Pumpschläuche und die daraus resultierenden Durchflussraten mit der verwendeten Schlauchpumpe.

## C Programmcode

Der gesamte Programmcode der erstellten Anwendungen liegt der digitalen Version dieser Arbeit bei und kann frei benutzt, verändert, kopiert und an Dritte weitergegeben werden.

### C.1 FIA-Steuerung

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Dez 26 13:03:37 2013
4
5 @author: Alexander Backeberg
6 """
7
8 #!/usr/bin/python
9 # -*- coding: cp1252 -*-
10
11 HOST = "localhost"
12 PORT = 4223
13 UID_af = "9D9"
14 UID_ad = "fhm"

```

```
15 UID_rv = "a7f"
16 UID_rp = "a8d"

18 #Module importieren
19 import Tkinter as tk
20 import tkFileDialog
21 from tinkerforge.ip_connection import IPConnection
22 from tinkerforge.bricklet_dual_relay import DualRelay
23 from tinkerforge.bricklet_analog_in import AnalogIn
24 import matplotlib.pyplot as plt
25 import datetime
26 import time

29 #Klasse definieren
30 class App:
31     global x, y
32     x=[]
33     y=[]

37     #Master für Fenster initialisieren
38     def __init__(self):
39         self.master = tk.Tk()
40         self.master.protocol("WM_DELETE_WINDOW", self.quit_app)
41         self.master.title("Ammoniumbestimmung FIA")
42         logo = tk.PhotoImage(file="Pfad zum HAW Logo")
43         tk.Label(self.master, image=logo).pack(side="right")
44         self.ipcon = IPConnection()
45         self.ipcon.connect(HOST, PORT)
46         self.set_main_frame()
47         self.ipcon = IPConnection()
```

```
48     self.ipcon.connect(HOST, PORT)
49     self.rp = DualRelay(UID_rp, self.ipcon)
50     self.rv = DualRelay(UID_rv, self.ipcon)
51     self.af = AnalogIn(UID_af, self.ipcon) # Create device object
52     self.ad = AnalogIn(UID_ad, self.ipcon)
53     self.master.mainloop()

57     #Hauptfenster starten
58     def set_main_frame(self):
59         #Hauptframe definieren
60         #self.ipcon.connect(HOST, PORT)
61         self.main_frame = tk.Frame(self.master)
62         self.main_frame.pack()
63         #Widgets initialisieren
64         self.b_quit = tk.Button(self.main_frame, text = "Beenden",
65                                width=15, command = self.quit_app)
66         self.b_methode = tk.Button(self.main_frame, text =
67                                   "Methode starten", width=15, command = self.set_plot_frame)
68         self.b_reinigung = tk.Button(self.main_frame, text =
69                                     "Reinigung starten", width=15, command = self.set_settings_frame)
70         self.b_kali = tk.Button(self.main_frame, text =
71                                 "Kalibrierung starten", width=15, command = self.set_kali_frame)
72         #Widgets positionieren
73         self.b_methode.grid(row = 0, column = 1)
74         self.b_kali.grid(row = 1, column = 1)
75         self.b_reinigung.grid(row = 2, column = 1)
76         self.b_quit.grid(row = 3, column = 1)
77         #Bestätigung in der Konsole
78         print("Hauptfenster geöffnet")
```

```
81 ##### Online Methode#####
82
83 #Plotframe starten
84 def set_plot_frame ( self ):
85     self.filemess=tkFileDialog.asksaveasfilename(defaultextension=
86     '.txt',
87     title='Bitte wählen Sie einen Speicherort für die Messdaten',
88     ,initialfile='Messung')
89 # PlotFrame starten
90     self.plot_frame = tk.Frame(self.master)
91 # HauptFrame schließen
92     self.main_frame.destroy()
93     self.plot_frame.pack()
94     self.b_quit = tk.Button(self.plot_frame, text = "Beenden",
95     width=15, command = self.cb_quit)
96     self.b_quit.grid(row = 3, column = 1)
97     self.b_quit = tk.Button(self.plot_frame, text = "Start",
98     width=15, command = self.methode)
99     self.b_quit.grid(row = 4, column = 1)
100
101 def methode(self):
102
103     font = {'family' : 'serif',
104             'color' : 'darkred',
105             'weight' : 'normal',
106             'size' : 16,
107             }
108
109     plt.figure()
110     plt.title('Messdaten', fontdict=font)
111     plt.xlabel('Zeit (s)', fontdict=font)
112     plt.ylabel('Extinktion (E)', fontdict=font)
113     x=[]
```

```
114     y=[]
115     plt.ion()
116     plt.show()
117     plt.grid(True)

119     # Füllstandsabfrage Pumpenstart
120     # TTL Signal + wenn Füllstand nicht erreicht
121     # Angabe füllstand in mV
122     def cb_voltage_write(fuellstand):
123         if fuellstand < 2700:
124             self.cb_relay_on()
125             start_methode()
126         else:
127             self.cb_relay_off()

130         #Callback Periode festlegen
131     self.af.set_voltage_callback_period(500)
132         #Spannungs Callback für Funktion cb_voltage_write setzten
133     self.af.register_callback(self.af.CALLBACK_VOLTAGE,
134     cb_voltage_write)

136     def start_methode():

138         def cb_write_datei(photometer):
139             f=open(self.filemess , "a+")
140             f.write('Extinktion: ;' + str(time.asctime
141             (time.localtime())) + ";" +
142             str(photometer/1000.0) + 'V \n')
143             currenttime=datetime.datetime.now()
144             currenttime = currenttime.replace(microsecond=0)
145             teim = currenttime
146             #x.append(time)
```

```
147         x.append(teim)
148         y.append(photometer)
149         x.sort()
150         #y.sort()
151         line, = plt.plot(x, y, 'r', linewidth=0.5)
152         ymin = float(min(y))-10
153         ymax = float(max(y))+10
154         plt.ylim([ymin,ymax])
155         plt.gcf().autofmt_xdate()
156         #i+=1
157         print(teim)
158         #print(currenttime)
159         plt.draw()
160         f.close()

163         self.ad.set_voltage_callback_period(500)
164         #Spannungs Callback für Funktion cb_voltage_write setzen
165         self.ad.register_callback(self.ad.CALLBACK_VOLTAGE,
166                                 cb_write_datei)
167         self.ad.set_voltage_callback_period(0)

169     #Relay an
170     def cb_relay_on(self):
171         self.rp.set_monoflop(1, True, 10000)
172         self.rv.set_monoflop(1, True, 8000)
173     #Relay aus
174     def cb_relay_off(self):
175         self.rp.set_state(False, False)
176         self.rv.set_state(False, False)
177         self.ad.set_voltage_callback_period(0)
```

```
181     def cb_quit(self):
182         self.rp.set_state(False, False)
183         self.rv.set_state(False, False)
184         self.ad.set_voltage_callback_period(0)
185         self.af.set_voltage_callback_period(0)
186         self.plot_frame.destroy()
187         self.set_main_frame()

189 ##### Kalibrier Methode #####

191     def set_kali_frame(self):
192         self.filepkali=tkFileDialog.asksaveasfilename
193         (defaultextension='.txt',
194         title='Bitte wählen Sie einen Speicherort für die Kalibrierung',
195         initialfile='Kalibrierung')
196         #Kalibrierframe definieren
197         self.kali_frame = tk.Frame(self.master)
198         #Hauptframe schließen
199         self.main_frame.destroy()
200         self.kali_frame.pack()
201         #Widgets initialisieren
202         self.b_kali1 =tk.Button(self.kali_frame, text="Kalibrieren",
203         width=15, command = self.cb_kali)
204         self.b_kali_quit =tk.Button(self.kali_frame, text="Beenden",
205         width=15, command = self.cb_kali_quit)
206         #Widgets positionieren
207         self.b_kali1.grid(row = 2, column = 0)
208         self.b_kali_quit.grid(row = 3, column = 0)

210     def cb_kali(self):

212         def write_kali(photometer):
```

```
214         f=open(self.filepkali , "a+")
215         f.write('Spannung: ;' + str(time.asctime
216             (time.localtime())) + ";" +
217             str(photometer/1000.0).replace('.', ',') + ';' +
218             'V \n')
219         f.close()
220     self.ad.set_voltage_callback_period(500)
221     self.ad.register_callback(self.ad.CALLBACK_VOLTAGE,
222         write_kali)
223     # Relay Pumpe schalten (Relay 1, On, 15k ms)
224     self.rp.set_monoflop(1, True, 460000)
225
226     # Relay Ventil schalten (Relay 1 , On, 10k ms)
227     for i in range(460):
228         time.sleep(1)
229         if i > 30 and i < 65:
230
231             self.rv.set_state(True, True)
232
233         else:
234             self.rv.set_state(False, False)
235
236     self.ad.set_voltage_callback_period(0)
237     f=open(self.filep , "a+")
238     f.write('\n')
239     f.close()
240
241     def cb_kali_quit(self):
242         self.rp.set_state(False, False)
243         self.rv.set_state(False, False)
```

```
246     self.kali_frame.destroy()
247     self.set_main_frame()

249 #####Reinigungsmethode#####

251     #Einsellungsfenster starten
252     def set_settings_frame(self):
253         #Einstellungsframe definieren
254         self.settings_frame = tk.Frame(self.master)
255         #Hauptframe schließen
256         self.main_frame.destroy()
257         self.settings_frame.pack()
258         #Widgets initialisieren
259         self.b_reinigung_starten = tk.Button(self.settings_frame ,
260         text = "Reinigung starten", command = self.reinigung)
261         self.b_reinigung_beenden = tk.Button(self.settings_frame ,
262         text="Beenden", command = self.safe_settings)
263         tex='Bitte Alle Schläuche in die' + "\n" +
264         'Reinigungslösung legen'
265         self.lbl_temp = tk.Label(self.settings_frame , text=tex)#,
266         width=len(tex))
267         self.lbl_temp.pack()
268         #Widgets positionieren
269         self.b_reinigung_starten.grid(row = 1, column = 0,
270         columnspan = 2)
271         self.b_reinigung_beenden.grid(row = 2, column = 0,
272         columnspan = 2)
273         self.lbl_temp.grid(row=3, column=0, columnspan=2)

276     #Bestätigung in der Konsole
277     print("Einstellungen geöffnet")
```

```
280     #Reinigung starten
281     def reinigung(self) :
282         #ipcon.connect(HOST, PORT)
283         # Relay Pumpe schalten (Relay 1, On, 15k ms)
284         self.rp.set_monoflop(1, True, 460000)
285         # Relay Ventil schalten (Relay 1, On, 10k ms)
286         self.rv.set_monoflop(1, True, 60000)
287         if self.rp.get_state() == (True, False):
288
289             text = 'Reinigung in Progress'
290             self.settings_frame.lbl_rein =
291             tk.Label(self.settings_frame, text=text)
292             self.settings_frame.lbl_rein.pack()
293             self.settings_frame.lbl_rein.grid(row=5, column=0,
294             colspan=2)
295
296
297
298
299     #Reinigungsframe schließen und Mainframe öffnen
300     def safe_settings(self):
301         self.rp.set_state(False, False)
302         self.rv.set_state(False, False)
303         #ipcon.disconnect()
304         self.settings_frame.destroy()
305         self.set_main_frame()
306
307     def quit_app(self):
308         print("Programm beendet")
309         self.ipcon.disconnect()
310         self.master.destroy()
```

```

312 #App ausführen (Instanz der Klasse App erstellen)
313 app = App()

```

## C.2 Servosteuerung

```

1  #define F_CPU 4000000UL
2  #include <avr/io.h>
3  #include <avr/interrupt.h>
4  #include <util/delay.h>
5  #include <avr/sleep.h>

7  ISR(PCINT_vect){}
8  void sleep(void)
9  {
10     set_sleep_mode(SLEEP_MODE_PWR_DOWN);
11     sleep_enable();
12     sleep_cpu(); //Sleepmodus einschalten
13     sleep_disable();

15 }

17 ISR(TIMER1_COMPA_vect)
18 {
19     PORTB|=1<<PB0;
20 }

22 ISR(TIMER1_COMPB_vect)
23 {
24     PORTB&=~(1<<PB0);
25 }
26 int main()
27 {
28     //PORTB 0,5 Ausgang, Rest Eingänge
29     DDRB=0b00100001;
30     //Pullup-Widerstände aktivieren für PORTB 1,2,3
31     PORTB=(1<<PB1)|(1<<PB2)|(1<<PB3);
32     //Prescaler 1/8, CTC-Modus
33     TCCR1B=0x00;
34     TCCR1A=0x00;
35     TCNT1=0x0000;
36     TCCR1A|=(1<<COM1A0)|(1<<COM1B0);
37     TCCR1B|=(1<<CS11)|(1<<WGM12);
38     //20ms bei OCR1A = 9999
39     OCR1A=9999;
40     //Endpositionen 1ms =499, 2ms=999
41     //749 ist der Wert für 1,5ms = Neutralposition
42     OCR1B=320;
43     //Interrupts für Compare Match A und B aktivieren
44     TIMSK|=(1<<OCIE1A)|(1<<OCIE1B);
45     sei();

```

```
47 while (1)
48 {
49     if (!(PINB & (1 << PINB1)))
50     {
51         OCR1B = 1200;
52         PORTB |= 0b00100000;
53         _delay_ms(600);
54         PORTB &= 0b11011111;
55     }
56     else
57     {
58         OCR1B = 350;
59         PORTB |= 0b00100000;
60         _delay_ms(600);
61         PORTB &= 0b11011111;
62     }
63     GIMSK |= (1 << PCIE); // Pinchange PCINT anschalten
64     PCMSK |= (1 << PCINT1); // Pinchange bei PCINT1
65     sleep();
66 }
67 return 0;
68 }
```

## D Konstruktionszeichnungen

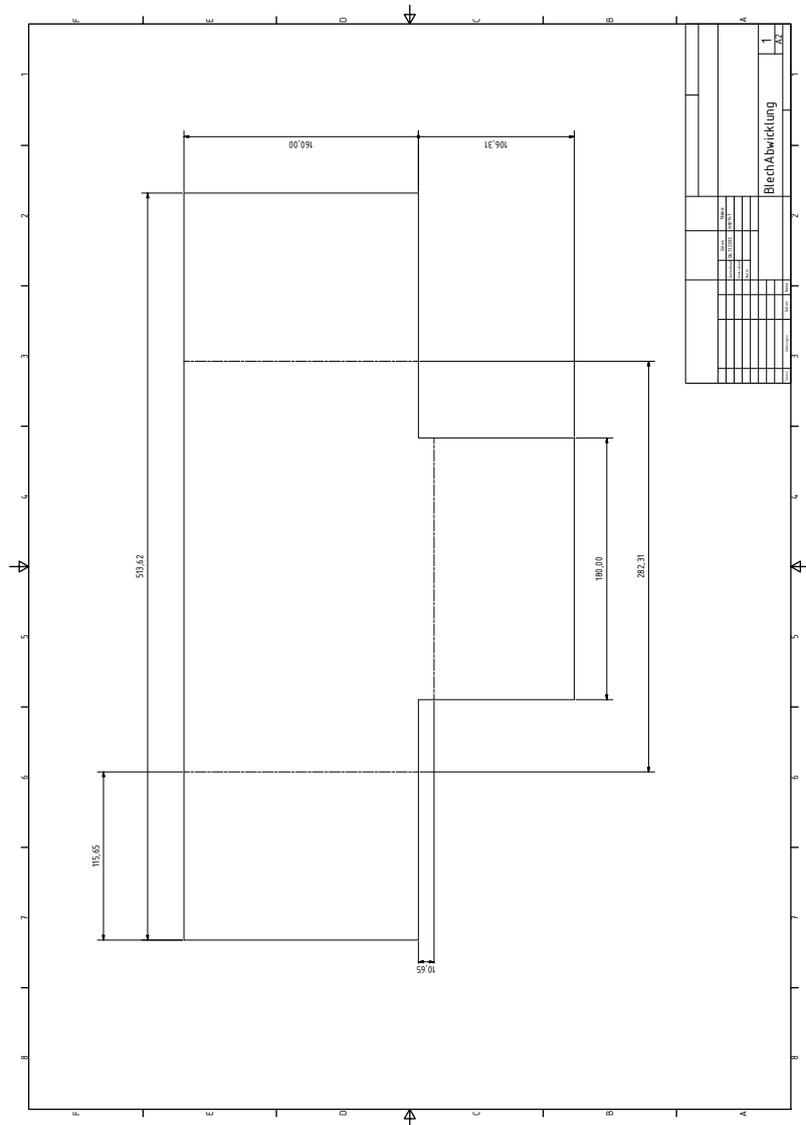


Abbildung D.4: Konstruktionszeichnung der Halterung des Niederschlagssammlers in Abwicklungsansicht.

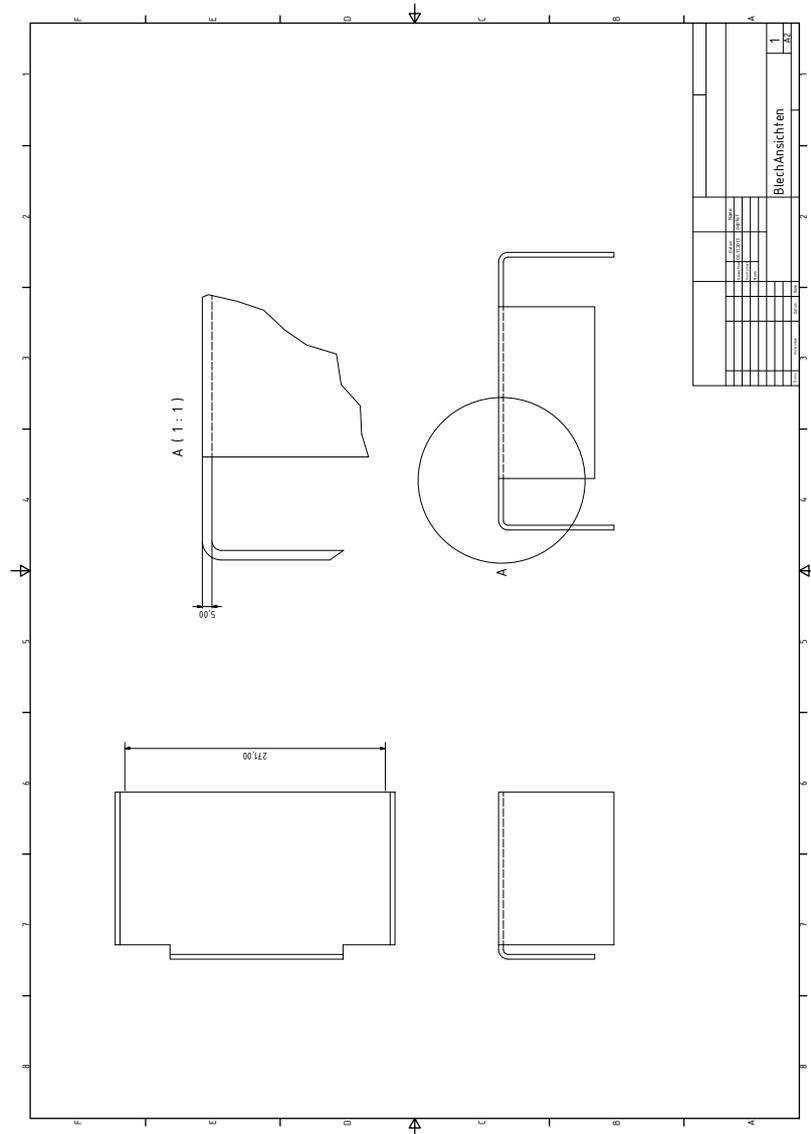


Abbildung D.5: Konstruktionszeichnung der Halterung des Niederschlagssammlers in diversen Ansichten.



# Literaturverzeichnis

- [1] Dr. M. Voß: „Stickstoff als Lebensspender oder als Problemstoff im Meer“  
Leibnitz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde Stand: 16.08.2006  
<http://www.io-warnemuende.de/stickstoff-als-lebensspender-oder-als-problemstoff-im-meer.html> (abgerufen am 24.10.2013)
- [2] U. Gisi, R. Schenker *Bodenökologie* Thieme Verlag. Stuttgart 1997
- [3] KTBL Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.)  
(2005): „Faustzahlen für die Landwirtschaft.“13. Aufl. Darmstadt
- [4] M. Otto: *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage:  
4. überarb. u. erg. Auflage 2011
- [5] L.T. Skeggs Jr.: „An automatic method for colorimetric analysis “*Amer. J. Clin. Pathol.* Vol. 28 **311** (1957)
- [6] J.Ruzicka, E.H. Hansen: „Flow Injection Analysis, Part 1: A new concept of fast continuous flow analysis “*Analytica Chimica Acta* Vol. 106 **207-224** (1975)
- [7] M. Trojanowicz: *Flow Injection Analysis Instrumentation and Applications*. World Scientific, Singapore 2000.
- [8] F.J. Krug, B.F. Reis, M.F. Giné, A.G. Zagatto, J.R. Ferreira, A.O. Jacintho „Zone Trapping in Flow Injection Analysis: Spectrophotometric Determination of Low Levels of Ammonium Ion in Natural Waters “, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 151 **39-48** (1983)
- [9] EG-RICHTLINIE 2001/81/EG: Nationales Programm zur Einhaltung von Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe nach der (NEC-Richtlinie) Luftreinhaltung 2010
- [10] S. Kromidas *Handbuch Validierung in der Analytik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 3. Nachdruck 2008

- [11] DIN EN ISO 11732, Mai 2005 *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Ammoniumstickstoff - Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion.*
- [12] J.F. van Staden, R.E. Taljaard *Analytica Chimica Acta*, Vol.344 **281** (1997)
- [13] J.E. Harwood, D.J Huyser. *Water Res.*, Vol.4 **501** (1970)
- [14] J.A. Russel. *J. Biol. Chem.*, Vol.156 **457** (1944)
- [15] M.I. Liddicoat, S. Tibbitts, E.I. Butler. *Limnol. Oceanogr.*, Vol.20 **131** (1975)
- [16] A.M. Solyom, C.Z. Angeli, D.D. Bicanic, M. Lubbers. *Analyst*, Vol.117 **379** (1992)
- [17] L.T. Mann. *Anal. Chem.*, Vol.35 **2179** (1963)
- [18] B.Bucur, M. Catala, J. Martinez „Spectrophotometric determination of ammonium by an rFIA assembly“, *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 51 **101-108** (2006)

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungskommission vorgelegt.

Ich bin mit einer Veröffentlichung der vorgelegten Arbeit einverstanden.

Alexander Backeberg  
Munster, Februar 2014

# Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Olaf Elsholz danke ich für Möglichkeit, meine Bachelorarbeit im Fachbereich der Instrumentellen Analytik anfertigen zu können. Außerdem für die verständnisvolle Betreuung und die interessanten Fachgespräche.
- Dipl. Ing. Jan-Claas Böhmke danke ich für die stetige Hilfe und fachübergreifende Kompetenz, ohne die ich nicht in der Lage gewesen wäre diese Arbeit anzufertigen. Außerdem für seine stets aufgeschlossene und freundliche Art, die mir für immer in Erinnerung bleiben wird und so manchen tristen Labortag erhellte.
- Dipl. Ing. Nico Mock danke ich für die interessante Gespräche, vor allem aber für die Mock'sche Geradengleichung, die mich in der Messtechnikklausur mindestens zwei Punkte gekostet hat.