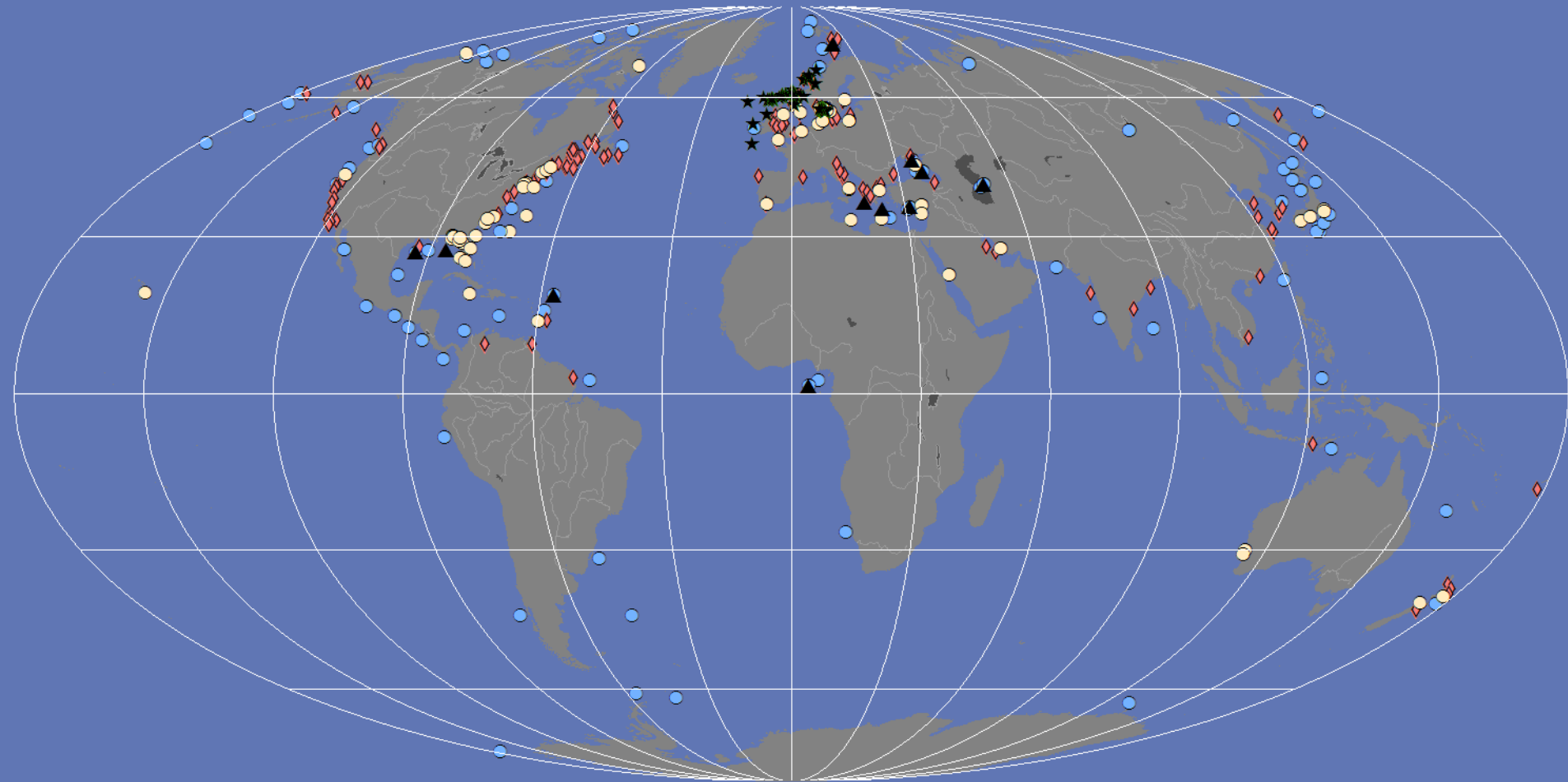


SubSeaSpec[®]
Environmental Monitoring

Unterwassermassenspektroskopie aus der marinen Wissenschaft in die Wirtschaft

Dr. Torben Gentz

WELTWEITE VERTEILUNG VON UNTERMEERISCHEN METHANAUFGASUNGSSTELLEN

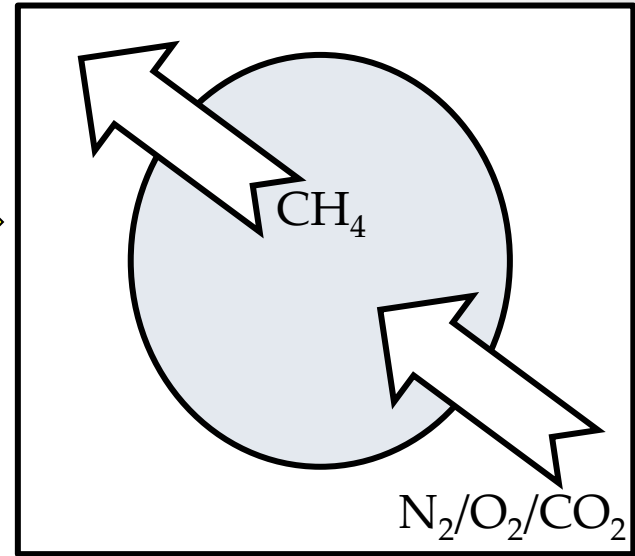
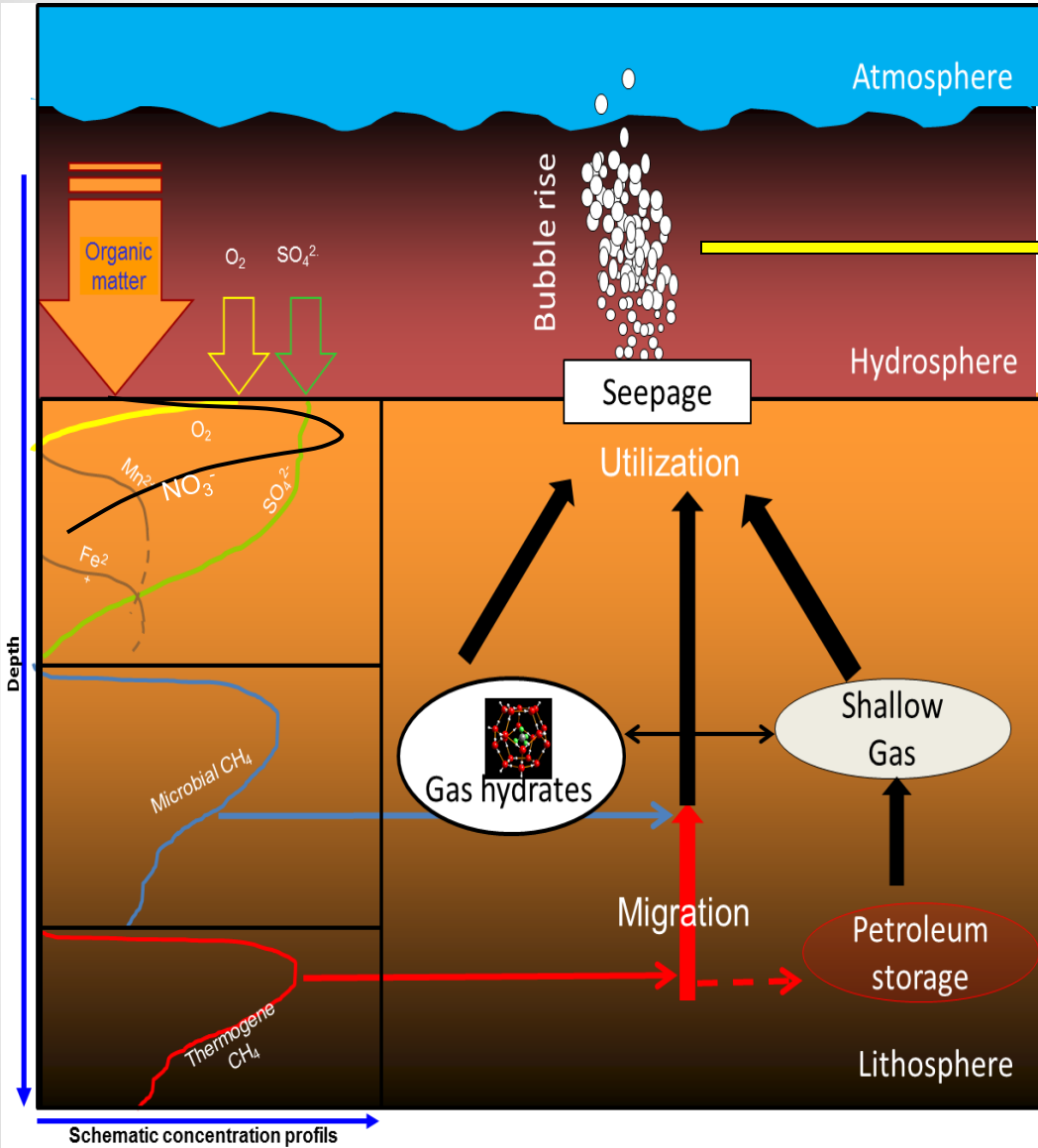


○ seepages
● gas hydrates

★ methane related features
◆ free gas / shallow gas

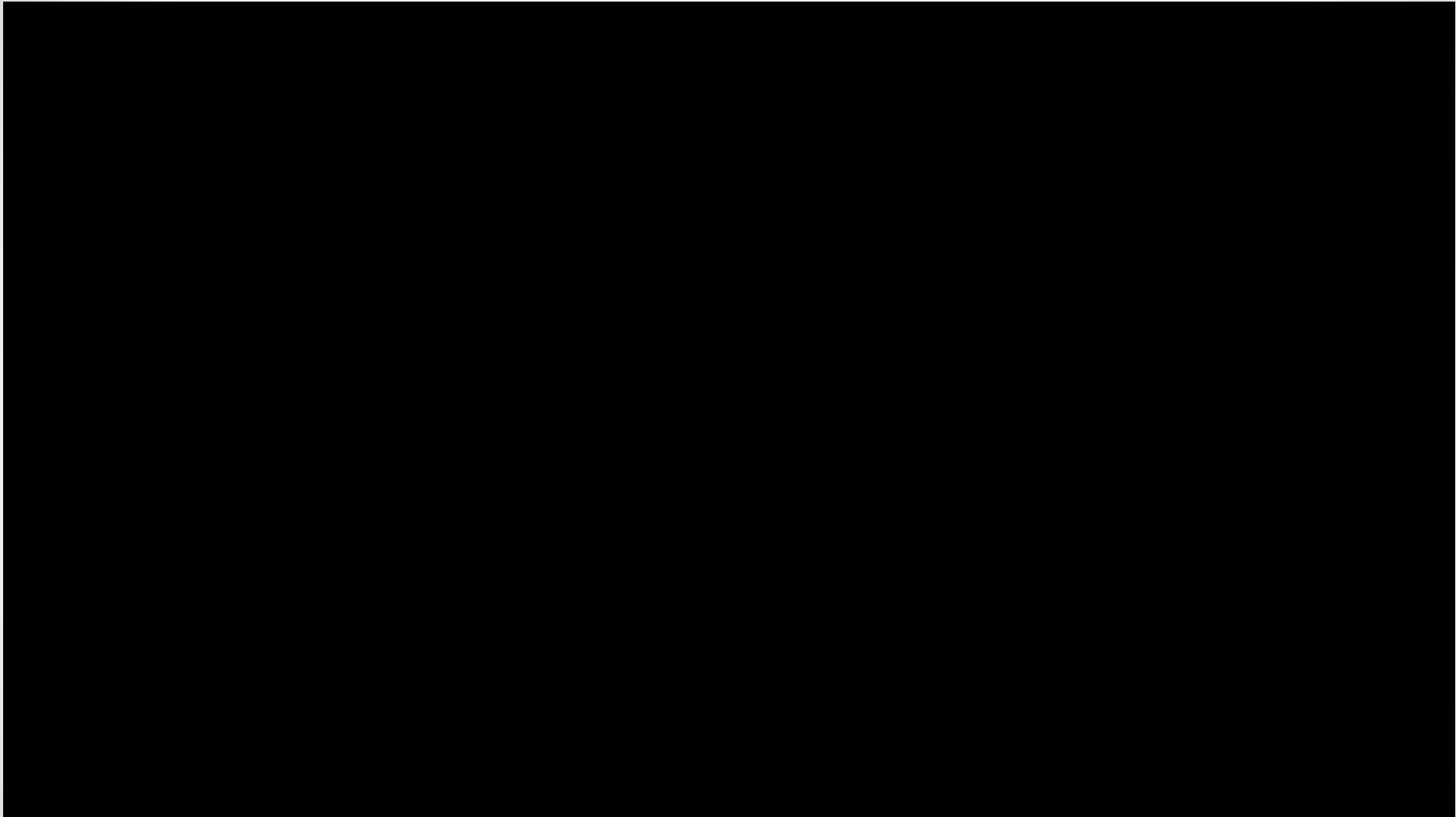
▲ submarine mud volcanoes

BILDUNG UNTERMEERISCHER METHANAUSGASUNGSSTELLEN



Austauschprozesse Gasblase mit umgebenden Medium

METHANAUSGASUNG AUS DEM SEDIMENT



Heincke 362

Globale Relevanz von Untermeerischen Methanquellen

Momentane Abschätzung: 8 - 65 Tg CH₄ yr⁻¹ werden freigesetzt und 0.4 – 48 Tg CH₄ yr⁻¹ erreichen die Atmosphäre, was 9 % der Gesamtemission darstellt.
(Hovland et al. 1993; Judd and Hovland 2007; Judd 2004; Judd et al. 2002; Kvenvolden and Rogers 2005).

Zukünftige Szenarien durch „Global Warming“:

Schmelzen von Permafrost (e.g. Shakhova et al. 2010)

Destabilization von Gashydraten (e.g. Jung and Vogt 2004; Mienert et al. 2005; Ruppel 2011)

- seepages
- gas hydrates
- ★ methane related features
- ◇ free gas / shallow gas
- ▲ submarine mud volcanoes

MEINE MOTIVATION ZUR WISSENSCHAFTLICHEN ARBEIT

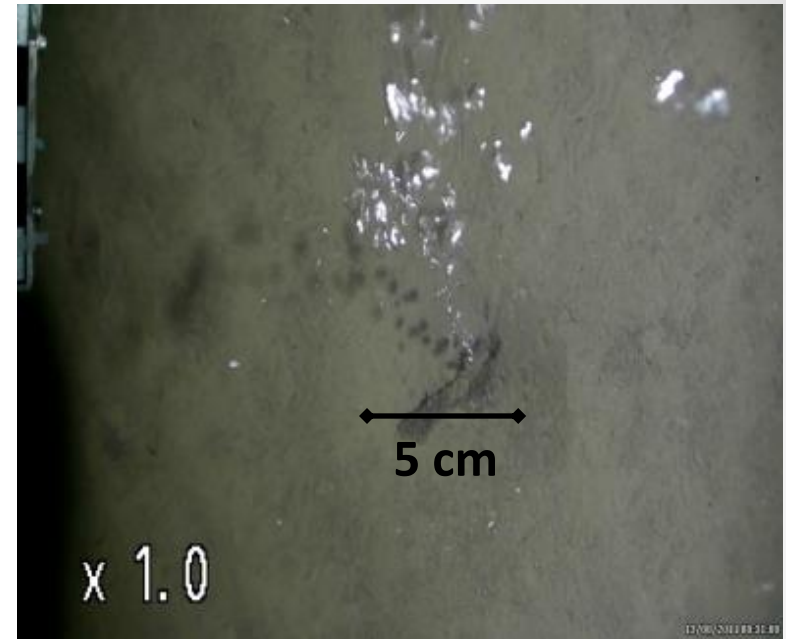
1. Quantifizierung von Gasaustrittsstellen mittels Messgeräten mit hohem räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögen.
2. Was sind die Abbauprozesse von Methan in aquatischen Systemen.
3. Wieviel von dem emittierten Methan gelangt in die Atmosphäre.

WIE WIRD DIE WASSERSÄULE ÜBER AUSGASUNGSSTELLEN ANALYSIERT (QUALITATIV)



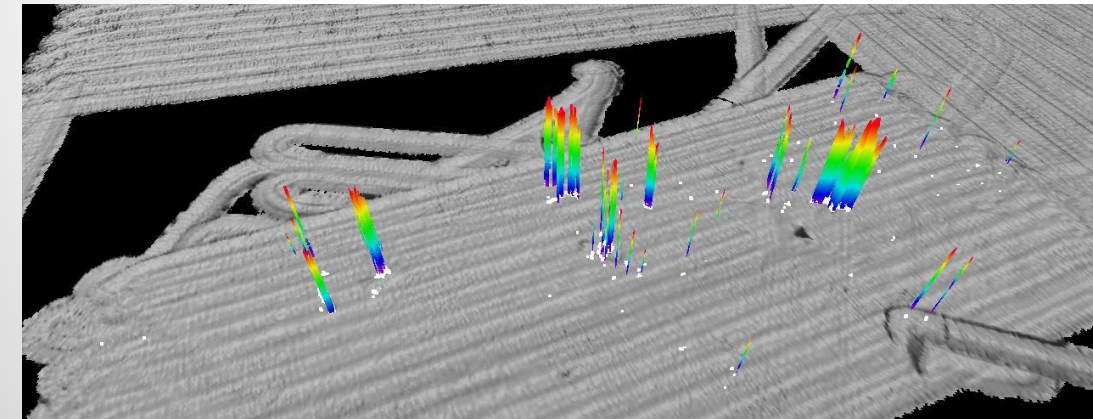
Hydroakustische
Messung mittels z.B.
Simrad EK 60 oder
Kongsberg
Multibeam.

HE337



Videoaufnahmen.

HE337



HE463 (Miriam Römer)

QUANTITATIVE GASANALYSE: STAND DER TECHNIK IN DER WISSENSCHAFT

Probennahme



Phasenseparation:
Wasserphase und Gasphase



Gasanalyse mittels
Gaschromatographie



(Lammers and Süss
1994)

Probleme:

-Zeitaufwendig

-Geringe zeitliche und räumliche Auflösung durch die möglichen Probennahmen

ANFORDERUNG AN SENSOREN:

- Robustes Design für den Einsatz unter Extrembedingungen
- Einfache, im Einsatz durchführbare Wartung und Kalibration
- Geringe Baugröße zum einfachen Einbau in z.B. AUVs; ROVs
- Simultane Messung mehrerer relevanter Parameter
- Schnelle Ansprechzeit und Abklingzeit
- Hohe Messfrequenz
- Geringe Nachweisgrenze
- Online Messung in Echtzeit
- Vergleichbarkeit mit etablierten Methoden

VERGLEICH VON IN SITU SENSOREN UND ANGEDACHTTE TECHNIKEN

Sensor	Measurement/ environments	Technology	Membrane/ Sensitive layer	Concentration range	Limit of detection	T 90	T°C	Depth range	Power supply	Manufacturer/ Research Institute/ Reference	TRL
METS-CAPSUM	Gas phase/water column	SnO ₂ semi-conductors	Silicon rubber (5–100 µm)	10 nM–150 mM	10 nM	1–30 min	2–40°C	0–3500 m	35–100 mA at 12 V	Capsium GmbH/ Franatech GmbH [26]	TRL 7
HydroC/CH ₄	Gas phase/water column	Direct IR absorption spectroscopy (3.4 µm)	Modified silicon rubber (2–100 µm)	30 nM–500 µM	<10 ppm (<6 nM)	17–30 s	0–50°C	0–6000 m	250 mA at 12 V	Contros GmbH http://www.contros.eu	TRL 7
Deep-sea methane sensor	Gas phase/water column	Laser absorption spectroscopy (3.3 µm)	Silicon-membrane tubes	40–320 ppm (25–200 nM)	40 ppm (25 nM)			0–2000 m		Hokkaido University (Japan) [15]	TRL 6/7
Deep-sea gas analyzer*	Gas phase/water column	NIR-off-axis integrated-cavity output spectroscopy	Silicon rubber			less than 1 min	0–45°C	0–2000 m	Internal battery	Iginc (USA)	TRL 6/7*
Equilibrator	Gas phase/surface water	Photoacoustic spectroscopy	Glass marbles in tube	up to 400 µM	20 µM	12 min at 7 m depth**				[33]	TRL 6
In situ mass spectrometer	Gas phase/water column	In situ mass spectrometer	Semi-permeable membrane inlet	no data	Sub-ppm (<1 nM)			0–30 m (200 m possible)	20 W	WHOI (USA) [36]	TRL 8
In situ mass spectrometer	Gas phase/water column	In situ mass spectrometer	PDMS membrane inlet	no data	1–5 ppb (<1 nM)			0–30 m (200 m possible)	20 W	University of South Florida (USA) [35]	TRL 8
Biosensor	Dissolved phase/sediments, pore water	Amperometry	Silicon membrane	up to 350 µM	5 µM			surface		University of Aarhus (Denmark) [19]	TRL 5/6
Biosensor	Dissolved phase/sediments, pore water	Dissolved oxygen sensor	“bacterial beads”	0.4–2 mM	100 µM	100 s		surface		[44]	TRL 5/6
FEWS	Dissolved phase/water column	Evanescent wave spectroscopy	Optical fiber/sensitive layer					Possibly up to 6000 m		[50]	TRL 2/3
SERS	Dissolved phase/water column	Surface-enhanced Raman scattering	Silver-colloid SERS substrate		nM–µM			Possibly up to 6000 m		Technical University Berlin (Germany) [60]	TRL 4/5
SPR	Dissolved phase/water column	Surface-plasmon resonance	PDMS/crypto-phane-A	0–400 nM	0.2 nM	2–5 min	45°C	Surface	1 mW	[64] (Appendix 2)	TRL 4/5

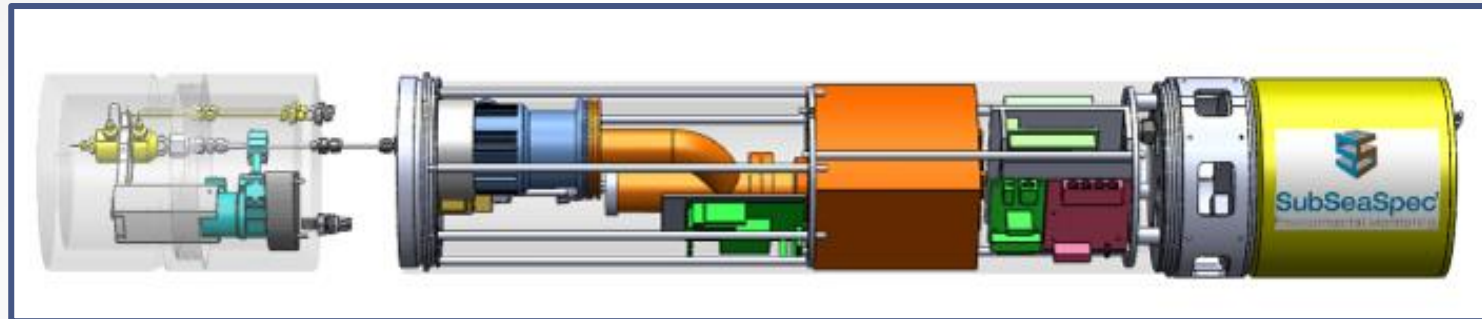
Zusammenstellung von in situ methane Sensoren and Technologien, modifiziert nach Boulart (2010) inclusive der Erklärung vom Technical Rediness Level (TRL)

VERGLEICH VON IN SITU SENSOREN UND ANGEDACHTE TECHNIKEN

Sensor	Measurement/ environments	Technology	Membrane/ Sensitive layer	Concentration range	Limit of detection	T 90	T°C	Depth range	Power supply	Manufacturer/ Research Institute/ Reference	TRL
METS-CAPSUM	Gas phase/water column	SnO ₂ semi-conductors	Silicon rubber (5–100 µm)	10 nM–150 mM	10 nM	1–30 min	2–40°C	0–3500 m	35–100 mA at 12 V	Capsium GmbH/ Franatech GmbH [26]	TRL 7
HydroC/CH ₄	Gas phase/water column	Direct IR absorption spectroscopy (3.4 µm)	Modified silicon rubber (2–100 µm)	30 nM–500 µM	<10 ppm (<6 nM)	17–30 s	0–50°C	0–6000 m	250 mA at 12 V	Contros GmbH http://www.contros.eu	TRL 7
Deep-sea methane sensor	Gas phase/water column	Laser absorption spectroscopy (3.3 µm)	Silicon-membrane tubes	40–320 ppm (25–200 nM)	40 ppm (25 nM)			0–2000 m		Hokkaido University (Japan) [15]	TRL 6/7
Deep-sea gas analyzer*	Gas phase/water column	NIR-off-axis integrated-cavity output spectroscopy	Silicon rubber			less than 1 min	0–45°C	0–2000 m	Internal battery	Iginc (USA)	TRL 6/7*
Equilibrator	Gas phase/surface water	Photoacoustic spectroscopy	Glass marbles in tube	up to 400 µM	20 µM	12 min at 7 m depth**				[33]	TRL 6
In situ mass spectrometer	Gas phase/water column	In situ mass spectrometer	Semi-permeable membrane inlet	no data	Sub-ppm (<1 nM)			0–30 m (200 m possible)	20 W	WHOI (USA) [36]	TRL 8
In situ mass spectrometer	Gas phase/water column	In situ mass spectrometer	PDMS membrane inlet	no data	1–5 ppb (<1 nM)			0–30 m (200 m possible)	20 W	University of South Florida (USA) [35]	TRL 8
Biosensor	Dissolved phase/sediments, pore water	Amperometry	Silicon membrane	up to 350 µM	5 µM			surface		University of Aarhus (Denmark) [19]	TRL 5/6
Biosensor	Dissolved phase/sediments, pore water	Dissolved oxygen sensor	“bacterial beads”	0.4–2 mM	100 µM	100 s		surface		[44]	TRL 5/6
FEWS	Dissolved phase/water column	Evanescent wave spectroscopy	Optical fiber/ sensitive layer					Possibly up to 6000 m		[50]	TRL 2/3
SERS	Dissolved phase/water column	Surface-enhanced Raman scattering	Silver-colloid SERS substrate		nM–µM			Possibly up to 6000 m		Technical University Berlin (Germany) [60]	TRL 4/5
SPR	Dissolved phase/water column	Surface-plasmon resonance	PDMS/crypto-phane-A	0–400 nM	0.2 nM	2–5 min	45°C	Surface	1 mW	[64] (Appendix 2)	TRL 4/5

Zusammenstellung von in situ methane Sensoren and Technoligien, modifiziert nach Boulart (2010) inclusive der Erklärung vom Technical Rediness Level (TRL)

SPEZIFIKATIONEN DES OPTIMIERTEN UNTERWASSERMASSENSPEKTROMETER:



Massenspektrometer

- Quadropol
- Membraneinlasssystem
- Varian Turbopumpe mit vorgeschalteten Membranpumpen

Kommunikation:

- Embedded Pentium™ PC (neu Microcontroller)
- LAN communications port

Stromversorgung:

- 24 Volt DC
- 95 Watt (neu 60 – 80W)

Mechanik:

- Dimensionen:
 - UWMS: $\varnothing 19.5$ cm x 100 cm (neu $\varnothing 24$ cm x 64cm)
 - Kühlfalle: $\varnothing 19.5$ cm x 30cm
- Gewicht:
 - Atmosphäre: ca. 38.5kg (neu 35 kg)
 - Wasser: Gewichtsneutral (neu - 5kg)
- Einsatztiefe: 200m standard Druckzylinder aus Aluminium (neu 2000m)

SPEZIFIKATIONEN DES OPTIMIERTEN UNTERWASSERMASSENSPEKTROMETER:



Massenspektrometer

- Quadropol
- Membraneinlasssystem
- Varian Turbopumpe mit vorgeschalteten Membranpumpen

Kommunikation:

- Embedded Pentium™ PC (neu Microcontroller)
- LAN communications port

Stromversorgung:

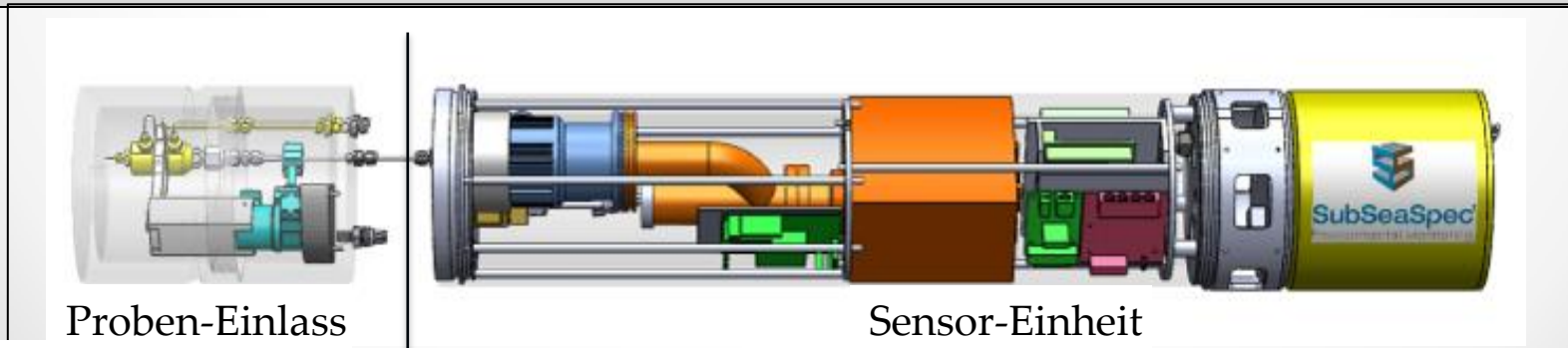
- 24 Volt DC
- 95 Watt (neu 60 – 80W)

Mechanik:

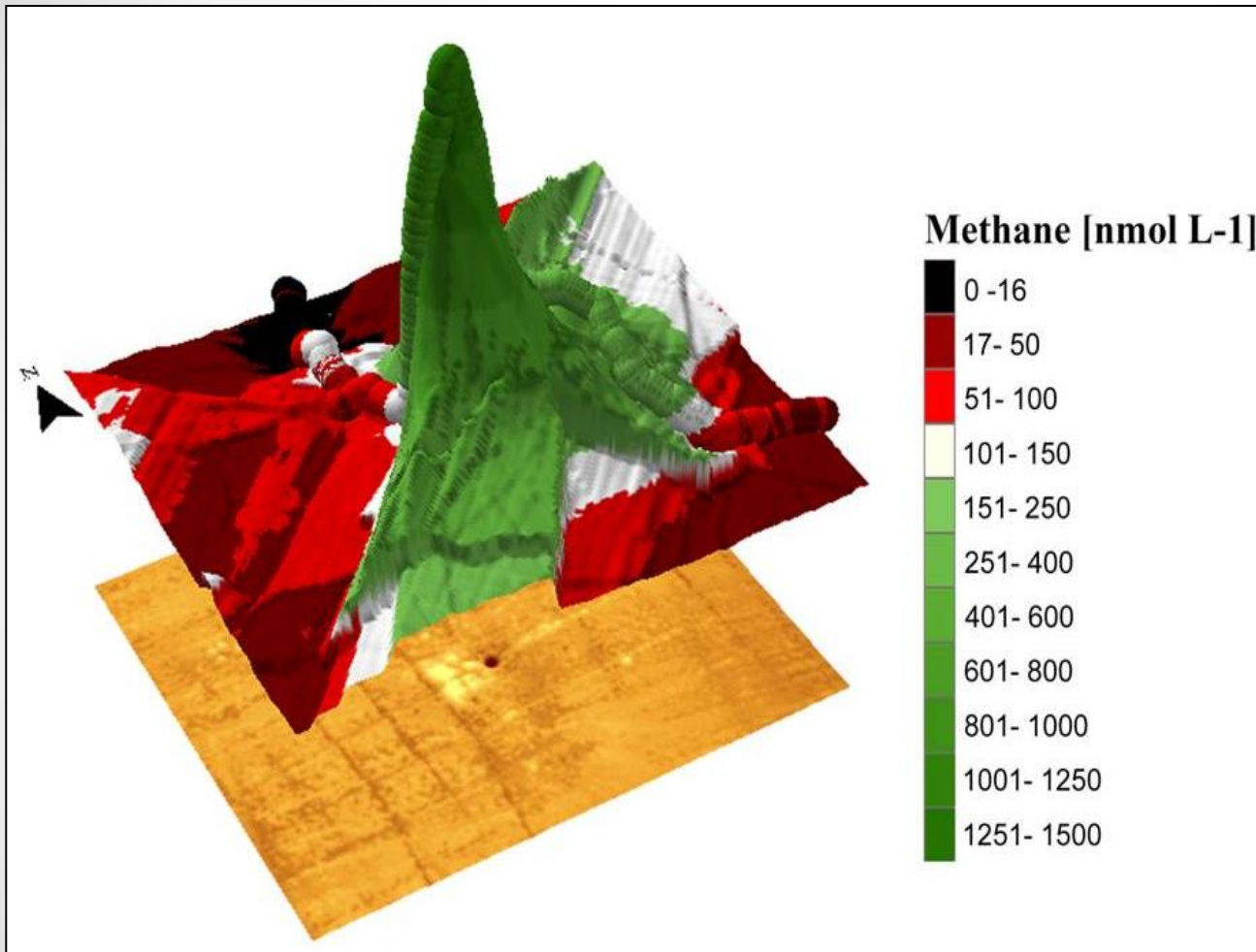
- Dimensionen:
 - UWMS: ø19.5 cm x 100 cm (neu ø24 x 64cm)
 - Kühlfalle: ø19.5 cm x 30cm
- Gewicht:
 - Atmosphäre: ca. 38.5kg (neu 35 kg)
 - Wasser: Gewichtsneutral (neu - 5kg)
- Einsatztiefe: 200m standard Druckzylinder aus Aluminium (neu 2000m)

LEISTUNGSMERKMALE OPTIMIERTES UNTERWASSERMASSENSPEKTROMETER:

- Quantitative Konzentrationsbestimmung
- Grosse Bauweise, passt jedoch in ein Auv oder ROV
- Online Messung in Echtzeit
- Simultane Messung nahezu aller im Wasser gelösten Gase und leichten Kohlenwasserstoffe. Weitere Substanzen werden auf Nachfrage getestet.
- Messgeschwindigkeit $< 2s$
- Ansprechzeit $t_{90} = < 180s$ (von Hintergrund auf 600 nmol/l Methan)
- Kurze Abklingzeit durch pumpendes System $< 240s$ (von 800 nmol/l auf Hintergrund)
- Kalibration im Labor und an Bord
- Kühlfalle zur Reduzierung der Nachweisgrenze (Methan $< 16nmol/l$)
- Vergleichbar mit etablierten Methoden



EINSATZFÄHIGKEIT FÜR DIE FORSCHUNG



Ausgasungsstelle in der Nordsee

Mit AWI
Optimierung:

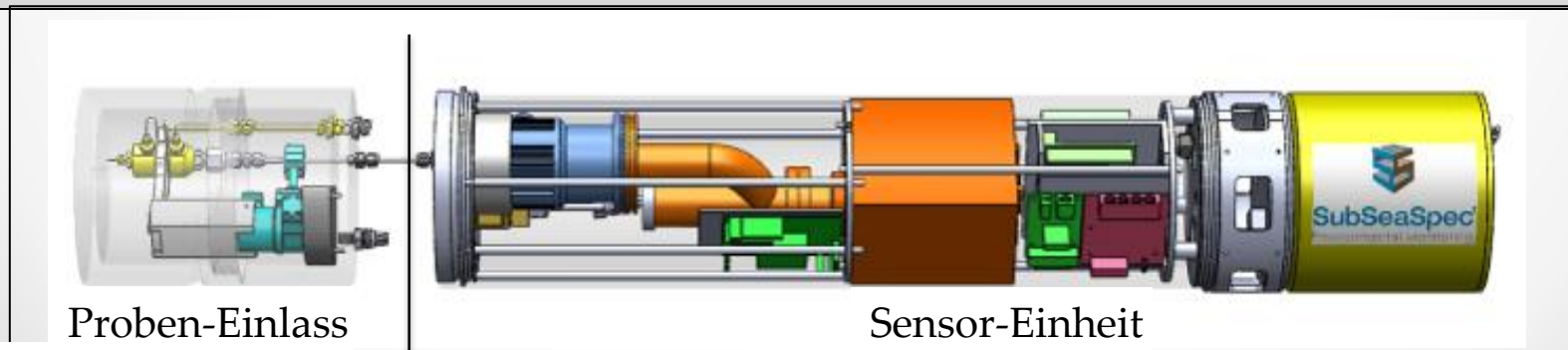
96.4 %



Konzentration [nmol L ⁻¹]	Fläche [%]
< 16	3.6
16 - 100	48.3
> 100	48.1

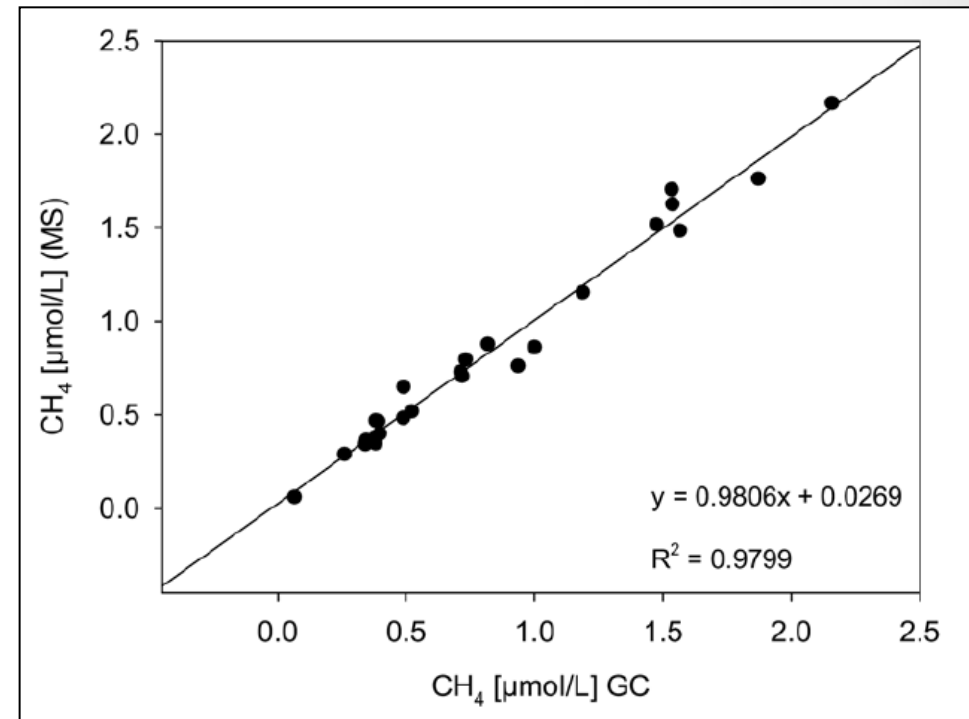
LEISTUNGSMERKMALE OPTIMIERTES UNTERWASSERMASSENSPEKTROMETER:

- Quantitative Konzentrationsbestimmung
- Online Messung in Echtzeit
- Simultane Messung nahezu aller im Wasser gelösten Gase und leichten Kohlenwasserstoffe. Weitere Substanzen werden auf Nachfrage getestet.
- Messgeschwindigkeit $< 2s$
- Ansprechzeit $t_{90} = 180s$ (von Hintergrund auf 600 nmol/l Methan)
- Kurze Abklingzeit durch pumpendes System $< 240s$ (von 800 nmol/l auf Hintergrund)
- Kalibration im Labor und an Bord
- Kühlfalle zur Reduzierung der Nachweisgrenze (Methan $< 16nmol/l$)
- Vergleichbar mit etablierten Methoden



VERGLEICHBARKEIT ZU ETABLIERTEN METHODEN

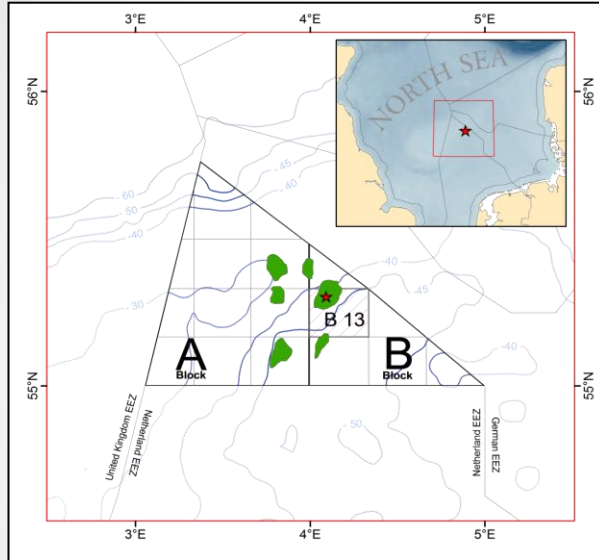
- Beide Methoden sind vergleichbar
- Keine Probenpräparation
- Simultane Messung gelöster Gase
- Keine Artefakte während der Probennahme
- Eine bis zu 750fach höhere Datenaufnahme



UWMS vs. GC

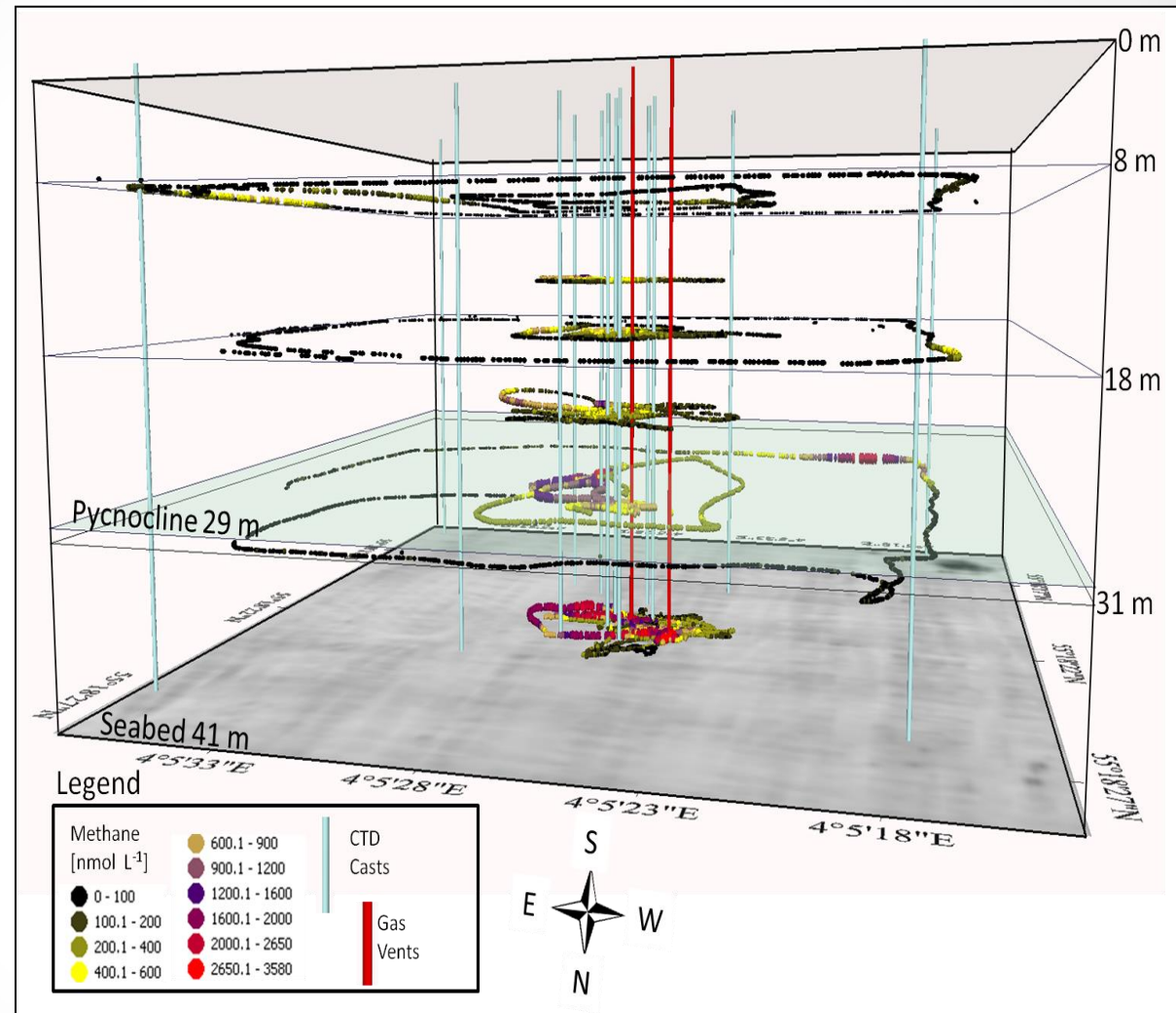
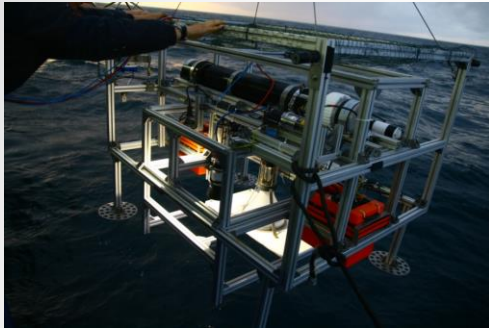
Höchstmögliche zeitliche und räumliche Messung!!!

GELÖSTES METHAN ÜBER EINER AUSGASUNGSSTELLE



Online und Echtzeitmessung von Spurengasen

GELÖSTES METHAN ÜBER EINER AUSGASUNGSSTELLE

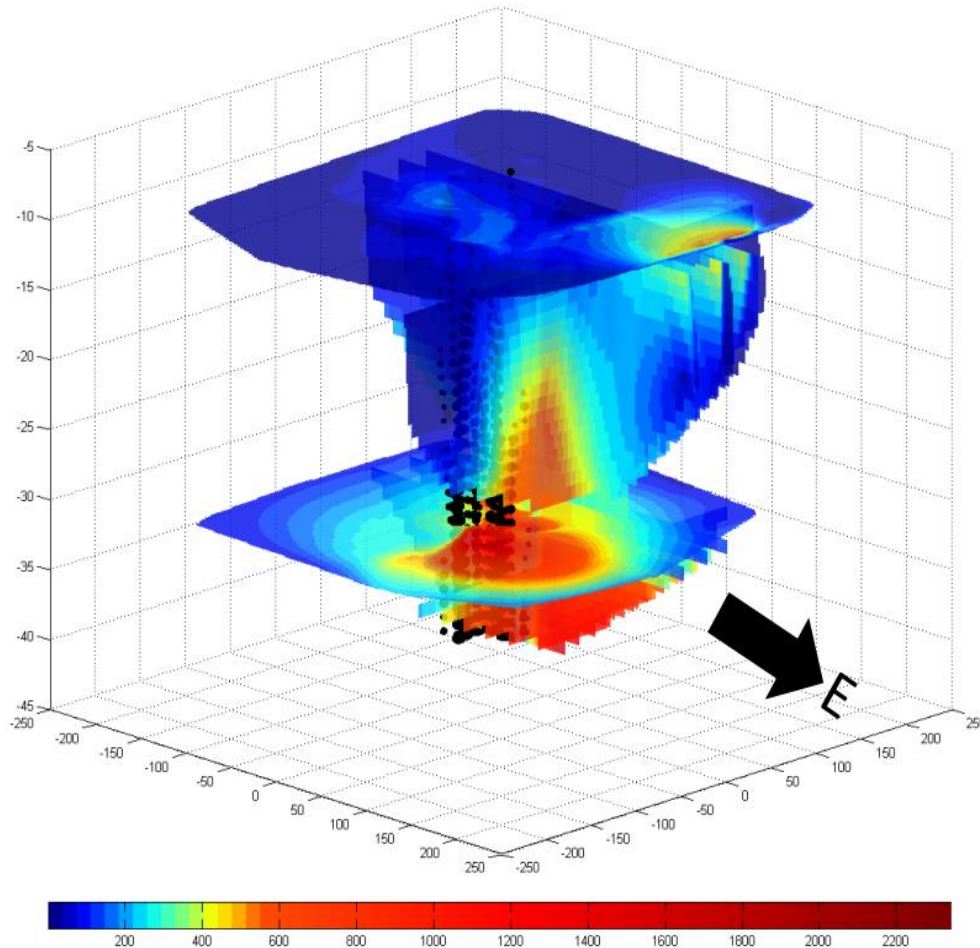


Hochaufgelöste (12000 Datenpunkte) Methankonzentration zur genauen Berechnung des Inventars in der Wassersäule mittels UWMS.

GELÖSTES METHAN ÜBER EINER AUSGASUNGSSTELLE

Genaue Aussagen über:

- Methaninventar (gesamt)
- Methanemission in die Atmosphäre
- Stärke der Quelle
- Abbauprozesse des Methans
- Verdriftung des Methans in der Wassersäule
- Koordinaten der Quelle auch von **gelösten** Methan.

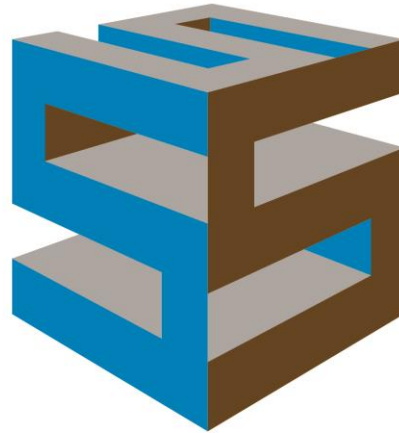


Sibson, R., "A Brief Description of Natural Neighbor Interpolation", Kapitel 2 in *Interpolating multivariate data*, S. 21-36. John Wiley & Söhne: New York, 1981.

MÖGLICHE MESSPARAMETER MITTELS UWMS

M/Z VALUE	COMPOUND	ISOTOPIC FORM
15	Methane (CH ₄)	¹² CH ₃ Fragment
28	Nitrogen (N ₂)	¹⁴ N ¹⁴ N
30	Ethane (C ₂ H ₆)	Various
32	Oxygen (O ₂)	¹⁶ O ¹⁶ O
34	Oxygen (O ₂)	¹⁶ O ¹⁸ O
	Hydrogen Sulfide (H ₂ S)	H ₂ ³² S
39	Propane (C ₃ H ₈)	Various
40	Argon (Ar)	⁴⁰ Ar
44	Carbon Dioxide (CO ₂)	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ O
58	Butane (C ₄ H ₁₀)	Various
78	Benzene (C ₆ H ₆)	Various
92	Toluene (C ₇ H ₈)	Various
106	Xylene (C ₈ H ₁₀)	Various
128	Naphthalene (C ₁₀ H ₈)	Various

FIRMENGRÜNDUNG (MÄRZ 2015)



SubSeaSpec[®]
Environmental Monitoring

Räumlich und zeitlich hochaufgelöste, simultane, online und in situ Analyse von Spurengasen sowie organischer Verbindungen in Echtzeit.

WWW.SUBSEASPEC.COM



LINKS & DOWNLOADS | CONTACT | IMPRINT  



HOME COMPANY PRODUCTS & SERVICES LINKS & DOWNLOADS CONTACT



EUROPEAN LEADING COMPANY
IN GAS ANALYSIS BY
UNDERWATER MASS SPECTROMETRY



RESEARCH

The applied novel technique can contribute e.g. to "revolutionize our understanding of the behavior of seep plumes" as suggested by Judd and Hovland (2007). » more



ENERGY

SubSeaSpec can help energy suppliers to produce energy more cost effectively and to fulfil the given requirements in soft exploration and long term environmental monitoring. » more



ENVIROMENTAL MONITORING

The UWMS is designed for inline, real time and in situ sampling in high resolution and sets new standards in water chemistry. » more

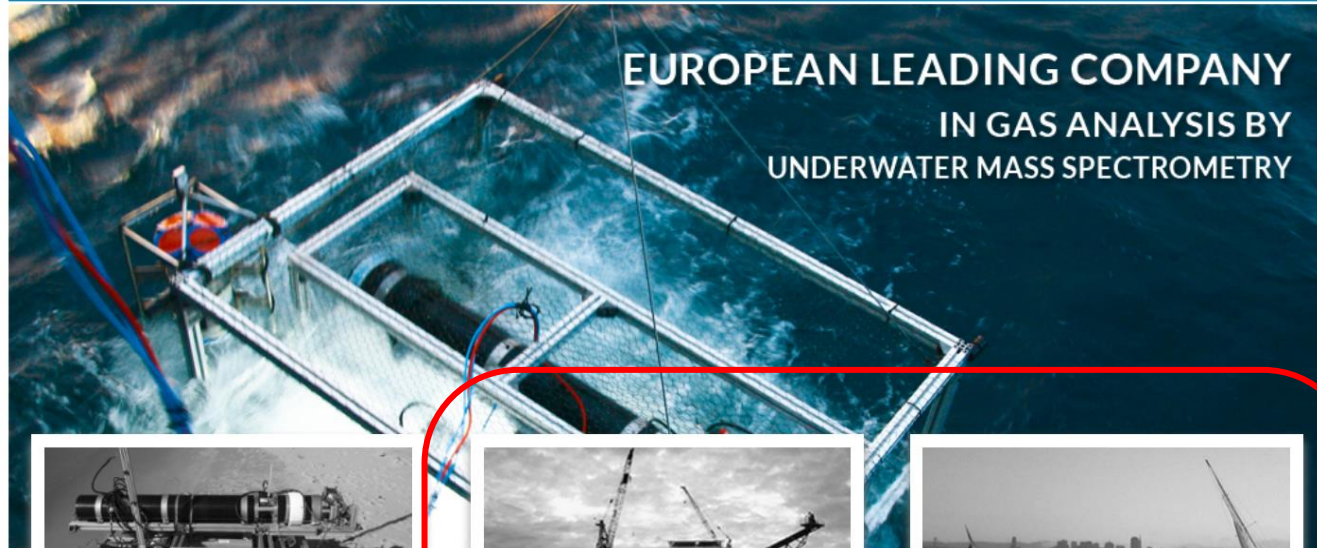
WWW.SUBSEASPEC.COM



LINKS & DOWNLOADS | CONTACT | IMPRINT  



HOME COMPANY PRODUCTS & SERVICES LINKS & DOWNLOADS CONTACT



EUROPEAN LEADING COMPANY
IN GAS ANALYSIS BY
UNDERWATER MASS SPECTROMETRY



RESEARCH

The applied novel technique can contribute e.g. to "revolutionize our understanding of the behavior of seep plumes" as suggested by Judd and Hovland (2007). » more



ENERGY

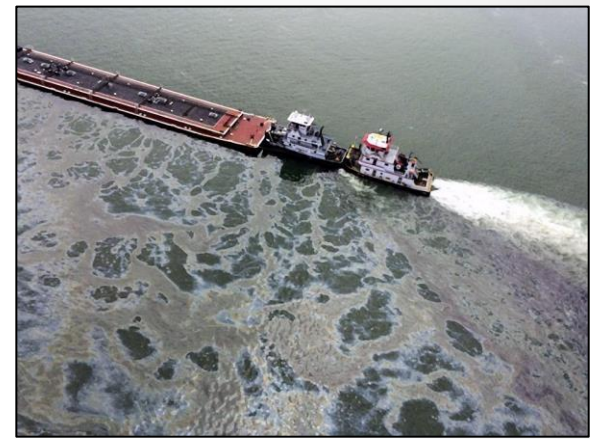
SubSeaSpec can help energy suppliers to produce energy more cost effectively and to fulfil the given requirements in soft exploration and long term environmental monitoring. » more



ENVIROMENTAL MONITORING

The UWMS is designed for inline, real time and in situ sampling in high resolution and sets new standards in water chemistry. » more

WIRTSCHAFTSRAUM AQUATISCHE SYSTEME



Exploration, Überwachung, Schadensbegutachtung



Marktvolumen der maritimen Wirtschaft (EU)

- Offshore Öl und Gas: 100 Mrd. €¹
- Monitoring und Überwachung: 5-10 Mrd. €¹

Wachstum

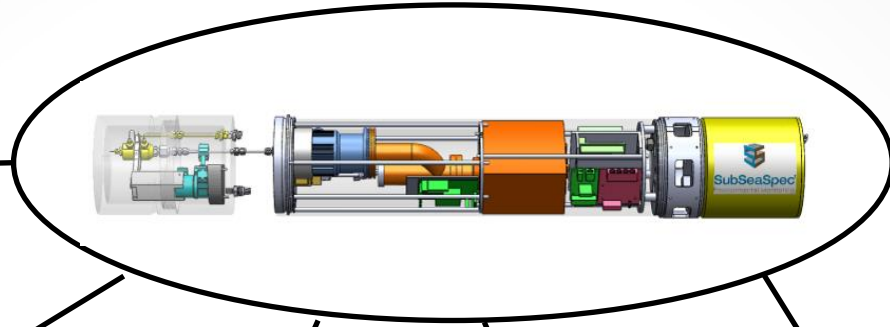
5 -10% pro Jahr^{1,2}

¹Blue Growth –Scenarios and drivers for Sustainable Growth from the Oceans, Seas and Coast; EU-Kommission, ²Global Marine Trends 2030; Lloyds Register

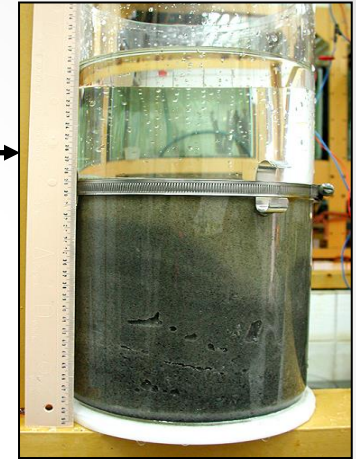
EINSATZFELDER ÖL UND GAS SOWIE UMWELTSCHUTZ:

- Monitoring von Öl bei Unfällen
- Monitoring von Verschmutzungen während Bohrungen
- Inspektion von Pipelines
- Langzeitüberwachung der Wasserqualität von Plattformen.
- Exploration von neuen Arbeitsfeldern (Öl und Gas)
- Industrielle Prozesskontrolle
- Messung von unterschiedlichsten Schadstoffen (Havariekommando)
- Detektion von Munition (neues Einsatzfeld)
- Und andere Einsatzgebiete die eine hochaufgelöste Analyse in aquatischen Systemen erfordert.

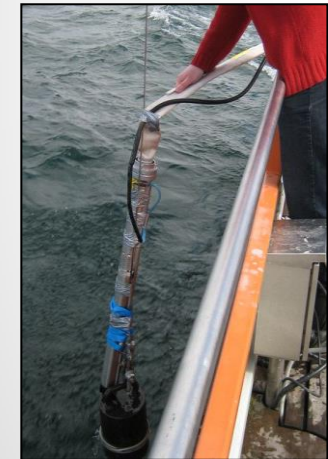
OPERATIONELLE EINSATZMÖGLICHKEITEN:



Saab Saabertooth AUV



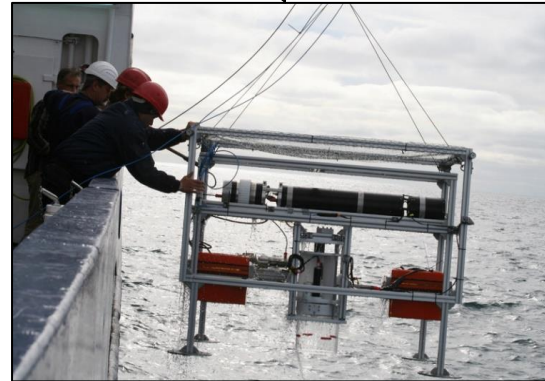
Labormessungen



Ex situ



AUV

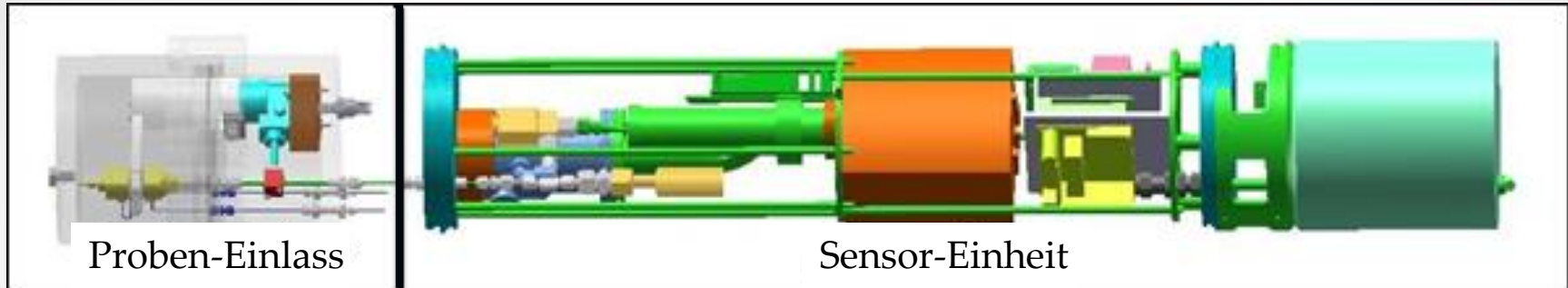


In situ in einem Rahmen
inklusive benthischer Kammer



In situ an der Sediment-
Wasserschicht

ALLEINSTELLUNGSMERKMALE:



Weiterentwicklung UWMS

- Neues Einlasssystem (Patentanmeldung).
- Kühlfallenentwicklung zur Reduzierung der Nachweisgrenze¹
- Kalibration im Labor und an Bord²
- IP von den amerikanischen Kollegen
„SRI“, „Spyglass“ und „BCA“ durch enge Kooperation³
- Schnelle Ansprechzeit und kurze Abklingzeit

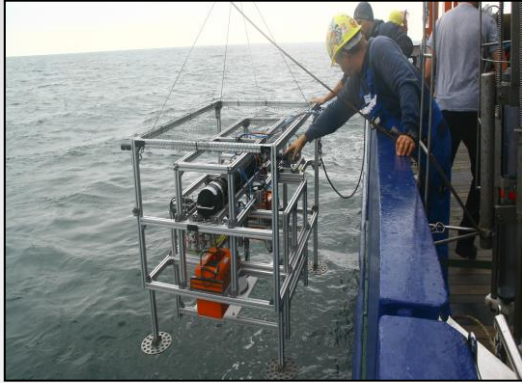


Strawn K. Toler; R. T. Short

¹Gentz, T. and M. Schlüter (2012), Limnol. Oceanogr. Methods ²Schlüter, M. and T. Gentz (2008); , J Am Soc Mass Spectr

³A. M. Cardenas-Valencia (SRI), T. Gentz (AWI), M. Schlüter (AWI), Strawn K. Toler (SRI), R. T. Short (SRI) (2013); Poster HEMS-Workshop

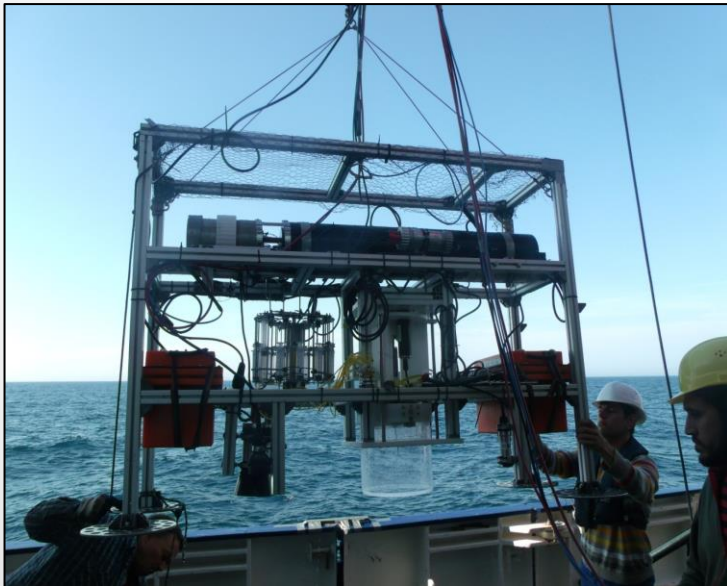
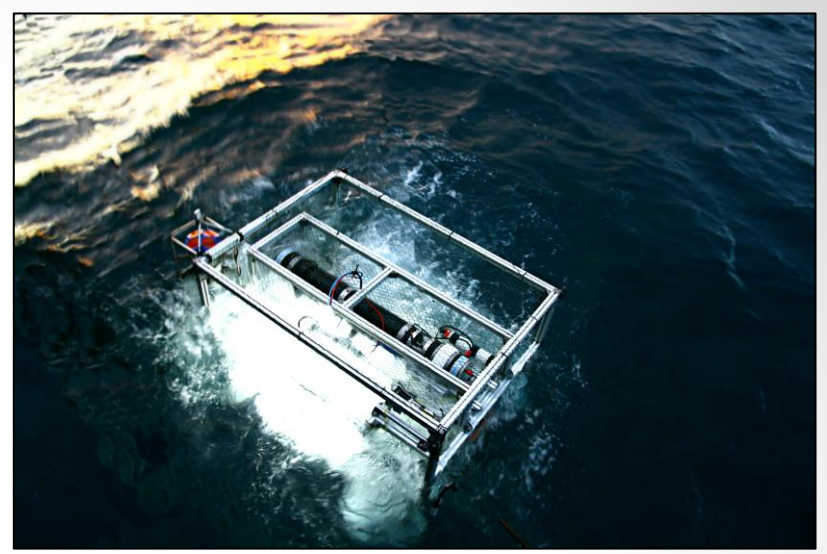
ALLEINSTELLUNGSMERKMALE:



Vorteile zu etablierten Methoden aus Industrie

- Eine bis zu 750 fach höhere Datendichte
- Dateninterpretation in Echtzeit
- Keine Fehler bei Probennahme durch in situ Messung
- Alle gelösten Gase in einer Messung

- Kostenersparnis durch reduzierte Schiffszeit
- Schnelles Handeln!



SubSeaSpec[®]
Environmental Monitoring

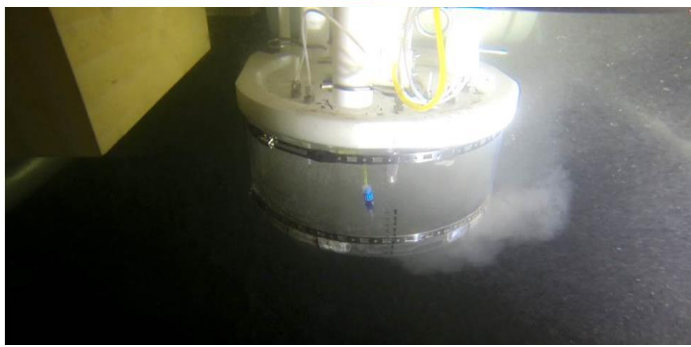
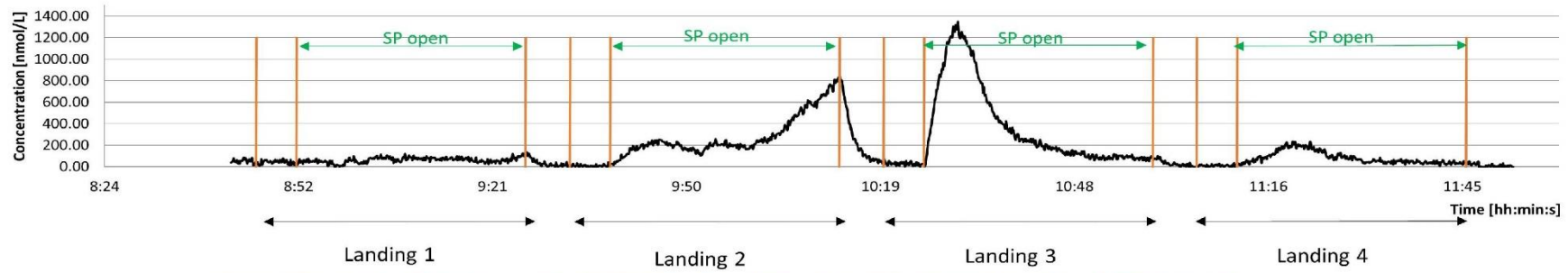
Torben.Gentz@awi.de

contact@subseaspec.com

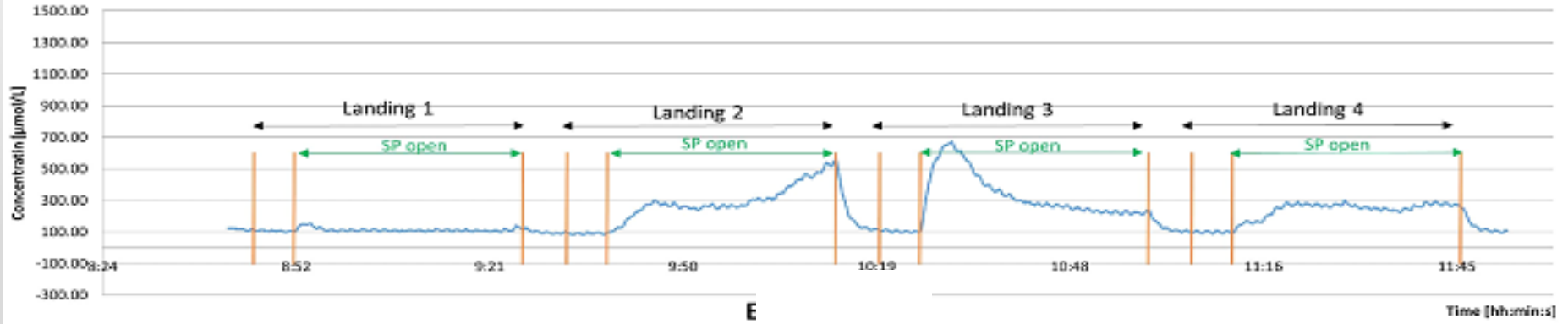
Backup

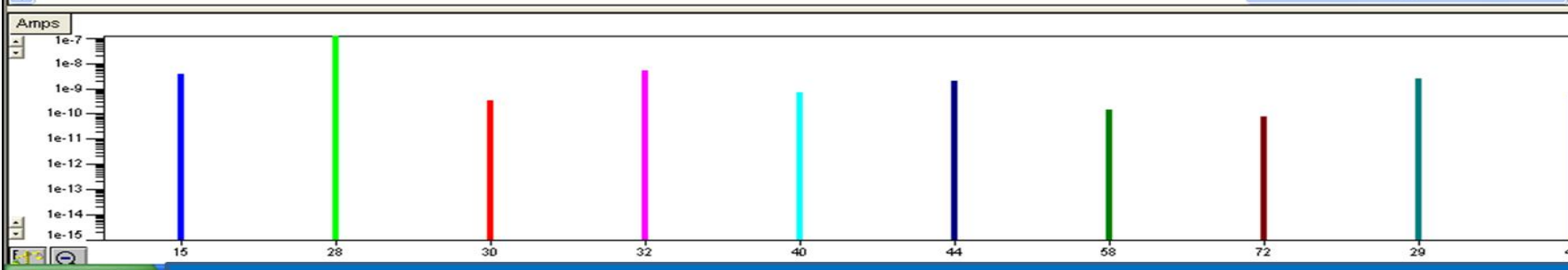
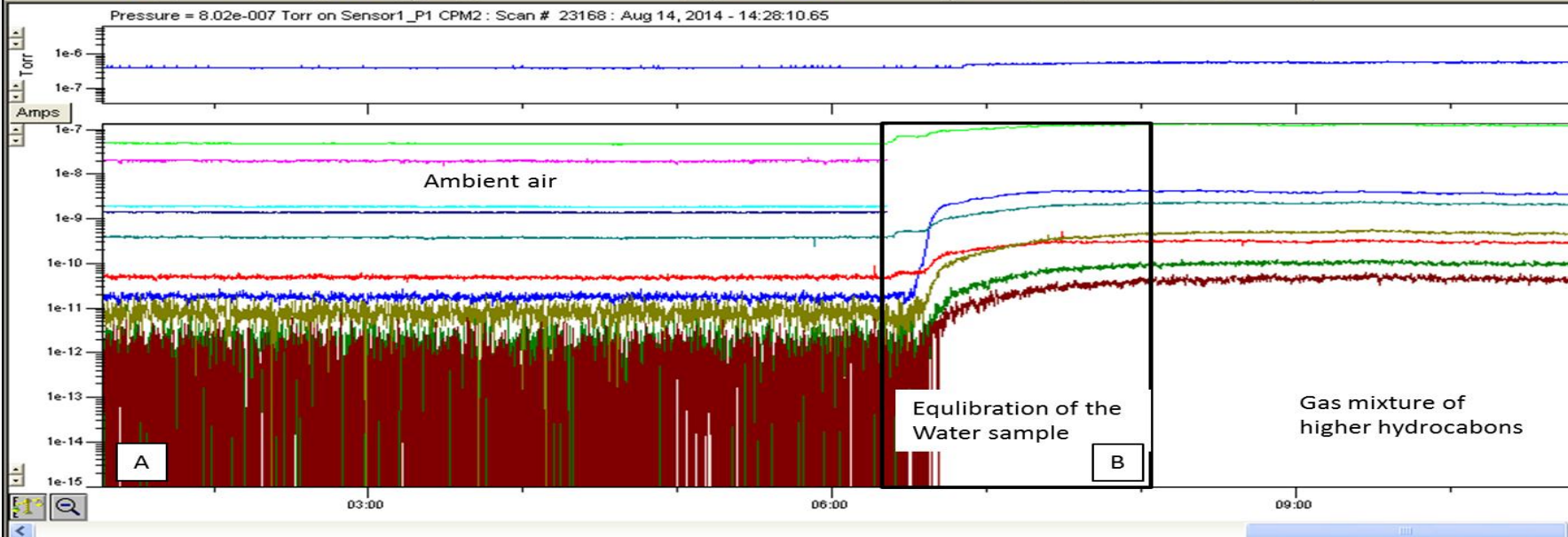
Ergebnisse: Gelöstgasanalyse in benthischer Kammer mit UWMS

Methane
MO-05_T031

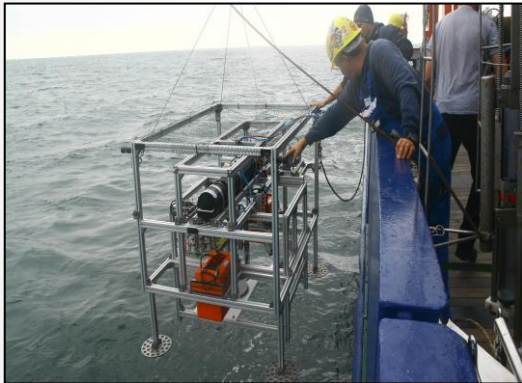


CO2
MO-05-T031





Unterwasser-Massenspektrometrie (UWMS)



Vorteile zu etablierten Methoden aus Industrie und Wissenschaft

- Eine bis zu 750 fach höhere Datendichte
- Dateninterpretation in Echtzeit
- Keine Fehler bei Probennahme durch in situ Messung
- Kalibration vor Ort
- Alle gelösten Gase in einer Messung

→ **Kostensparnis durch reduzierte Schiffszeit**

→ **Schnelles Handeln!**

Injection time vs. Peak shape for Membrane Introduction Mass Spectrometry

