

**Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg**

Diplomarbeit  
im Studiengang Physik  
vorgelegt von  
Christine Kräuter  
geb. in Kandel

2011



Aufteilung des Transferwiderstands zwischen Luft und Wasser  
beim Austausch flüchtiger Substanzen mittlerer Löslichkeit  
zwischen Ozean und Atmosphäre

Die Diplomarbeit wurde von Christine Kräuter ausgeführt am  
Institut für Umweltphysik (IUP)  
unter der Betreuung von  
Prof. Dr. Bernd Jähne  
sowie von  
Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig



## Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der Arbeit ist die Untersuchung des Austausch volatiler Stoffe mittlerer Löslichkeit zwischen Luft und Wasser. Dazu wurden simultan zehn Transferwiderstände von Tracern aus einem breiten Spektrum an Löslichkeiten in Experimenten am *Aeolotron*, einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal, gemessen. Die Abhängigkeit der Transferwiderstände von der Schubspannungsgeschwindigkeit und der mittleren quadratischen Neigung wird sowohl für sauberes als auch für oberflächenfilmbedecktes Wasser untersucht. Dabei wird deutlich, dass kein einzelner Parameter ausreichend ist, um den Gasaustausch für beide Fälle einheitlich zu beschreiben.

Des Weiteren wurde die Schmidtzahlskalierung für Tracer mittlerer Löslichkeiten untersucht. Es ist üblich von dem Transferwiderstand eines Tracers mittels dieser Skalierung auf den Transferwiderstand eines anderen Tracers zu schließen. Dies setzt voraus, dass entweder der luft- oder wasserseitige Transferwiderstand für beide Tracer vernachlässigt werden kann, welches für Substanzen mittlerer Löslichkeit nicht gegeben ist. Hier wird daher erstmals eine erweiterte Schmidtzahlskalierungsmethode experimentell getestet. Der luftseitige Anteil des Transferwiderstands wird durch Schmidtzahlskalierung mit einem sehr gut löslichen Referenz-Tracer (Methanol,  $\alpha = 5470$ ) berechnet. Entsprechend wird der wasserseitige Anteil mit einem vollständig wasserseitig kontrollierten Referenz-Tracer ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\alpha = 0,6$ ) berechnet. Der Gesamtwiderstand kann mit der Partitionierungsgleichung von Liss und Slater (1974) aus beiden Anteilen zusammengesetzt werden. Die Ergebnisse dieser erweiterten Skalierungsmethode zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Transferwiderständen. Schließlich wird eine einfache Funktion angegeben, die das gemessene prozentuale Verhältnis des luftseitigen Widerstands zum Gesamtwiderstand in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit und Löslichkeit empirisch beschreibt.

## Abstract

The main focus of this thesis is the investigation of the air-water exchange of volatile tracers of medium solubility. The transfer resistances of tracers with a broad spectrum of solubilities were measured in experiments at the *Aeolotron* wind-wave facility. The dependence of transfer resistances on friction velocity and mean square slope is studied for both clean water and water with an added surfactant. It becomes clear that neither friction velocity nor mean square slope alone can be used to describe gas exchange for both cases.

In addition Schmidt number scaling for tracers with medium solubility was investigated. Schmidt number scaling is a common method to compute the transfer resistance of a tracer using another one. This requires that the air-side or water-side transfer resistance are negligible. This is not the case for tracers with medium solubility. Here an extended Schmidt number scaling method is tested experimentally for the first time. The air-sided resistance is determined by the Schmidt number scaling with a very well soluble reference-tracer (Methanol,  $\alpha = 5470$ ). Accordingly the water-sided resistance is calculated with a water-sided controlled reference-tracer ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\alpha = 0,6$ ). The total resistance is obtained using both parts of the resistance and the partitioning equation of Liss and Slater (1974). The comparison of computed and measured resistances shows good agreement. Finally, a simple function to empirically describe the ratio of air-sided to total resistance in dependence of friction velocity and solubility is presented.



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. Theorie</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1. Grundlegende Gleichungen für den Gasaustausch . . . . .            | 5         |
| 2.1.1. Molekulare Diffusion und Fick'sche Gesetze . . . . .             | 5         |
| 2.1.2. Turbulenz . . . . .  | 6         |
| 2.2. Wichtige Parameter und Kenngrößen für den Gasaustausch . . . . .   | 8         |
| 2.3. Modelle für den Gasaustausch . . . . .                             | 12        |
| 2.4. Transferwiderstände in Luft und Wasser . . . . .                   | 14        |
| 2.4.1. Luft- und wasserseitige Betrachtungsweise . . . . .              | 15        |
| 2.4.2. Aufteilung der Widerstände . . . . .                             | 16        |
| 2.4.3. Kontrollierende Phase für den Gasaustausch . . . . .             | 19        |
| 2.5. Oberflächenfilm . . . . .  | 21        |
| <b>3. Methoden</b>  | <b>23</b> |
| 3.1. Massenbilanzen und Boxmodell . . . . .                             | 23        |
| 3.1.1. Invasion . . . . .   | 23        |
| 3.1.2. Analyse der Eigenwerte . . . . .                                 | 26        |
| 3.1.3. Berechnung der Austauschrate . . . . .                           | 28        |
| 3.1.4. Evasion . . . . .  | 31        |
| 3.2. Luft- und wasserseitiger Anteil des Transferwiderstandes . . . . . | 32        |
| 3.3. Impulsbilanzmethode . . . . .                                      | 33        |
| <b>4. Tracerauswahl</b>   | <b>37</b> |
| 4.1. Tracer mit hohen Löslichkeiten . . . . .                           | 37        |
| 4.2. Tracer mit niedrigen Löslichkeiten . . . . .                       | 39        |
| 4.3. Tracer mit mittleren Löslichkeiten . . . . .                       | 42        |
| 4.4. Zusammenfassung der wichtigen Daten . . . . .                      | 43        |
| <b>5. Messtechnik und Durchführung</b>                                  | <b>45</b> |
| 5.1. Experimenteller Aufbau und Messtechnik . . . . .                   | 45        |
| 5.1.1. Wind-Wellen-Kanal . . . . .                                      | 45        |
| 5.1.2. Konzentrationsmessungen . . . . .                                | 47        |
| 5.1.3. Heizdrahtsonde . . . . .   | 53        |
| 5.2. Durchführung der Messkampagne . . . . .                            | 54        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.2.1. Vorbereitungen . . . . .  | 55        |
| 5.2.2. Messablauf . . . . .  | 57        |
| <b>6. Auswertemethoden</b>   | <b>61</b> |
| 6.1. Berechnung der Transferwiderstände mittels luftseitiger Konzentrationsverläufe                        | 61        |
| 6.1.1. Auswertung nach der 1. Methode . . . . .  | 61        |
| 6.1.2. Auswertung nach der 2. Methode . . . . .  | 63        |
| 6.1.3. Auswertung nach der 3. Methode . . . . .  | 64        |
| 6.1.4. Diskussion der Methoden . . . . .   | 64        |
| 6.2. Berechnung der Transferwiderstände mittels Schmidtzahlskalierung . . . . .                            | 69        |
| 6.3. Mittlung über die Tage . . . . .  | 69        |
| 6.4. Fehlerbetrachtung . . . . .   | 70        |
| 6.4.1. Statistischer Fehler . . . . .  | 72        |
| <b>7. Ergebnisse</b>   | <b>73</b> |
| 7.1. Gemessene Transferwiderstände . . . . .   | 73        |
| 7.2. Vergleich von berechneten und gemessenen Transferwiderständen . . . . .                               | 76        |
| 7.3. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil . . . . .                       | 77        |
| 7.3.1. Luftseitiger Anteil in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit . . . . .                 | 77        |
| 7.3.2. Luftseitiger Anteil in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit und Löslichkeit . . . . . | 79        |
| 7.4. Transfergeschwindigkeit für CO <sub>2</sub> . . . . .   | 83        |
| <b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>85</b> |
| <b>A. Anhang</b>   | <b>89</b> |
| A.1. Weitere Ergebnisse . . . . .  | 89        |
| A.1.1. Vergleich von berechneten und gemessenen Transferwiderständen . . . . .                             | 89        |
| A.1.2. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil . . . . .                     | 91        |
| A.1.3. Vergleich mit anderen Arbeiten . . . . .  | 91        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>95</b> |

# 1. Einleitung

Die Konzentration von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre ist von 1970 bis 2004 um 70 Prozent auf 379 ppm angestiegen (IPCC, 2007). Da 30-40 % des anthropogenen CO<sub>2</sub> von den Ozeanen aufgenommen wird (Donelan und Wanninkhof, 2002), ist es wichtig den Austausch von CO<sub>2</sub> zwischen Ozean und Atmosphäre zu verstehen.

Die Untersuchung des Austauschs von Gasen zwischen Luft und Wasser ist seit Jahrzehnten ein aktives Forschungsgebiet. Es gibt Modellvorstellungen, welche die Geschwindigkeit des Transfers an der Phasengrenze beschreiben (Danckwerts, 1951; Deacon, 1977; Jähne, 1985; Liss und Slater, 1974). Diese reichen aber nicht aus, um den Prozess komplett zu charakterisieren. Mithilfe einer Skalierung können Rückschlüsse vom Verhalten eines Gases auf ein anderes gezogen werden. Diese Skalierung ist eine oft verwendete Methode, die im Bereich der niedrigen Löslichkeiten bestätigt wurde (Degreif, 2006; Nielsen, 2004), doch im Bereich der mittleren Löslichkeiten noch nicht experimentell untersucht wurde. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal verwirklicht.

Als „Flaschenhals“ für den Gasaustausch bezeichnet man zwei dünne Schichten direkt an der Luft-Wasser Phasengrenze. Der Grund für die Relevanz dieser Mikrometer bis Zentimeter dicken Grenzschichten sind die zwei beteiligten Transportmechanismen. Einer dieser Mechanismen ist die turbulente Bewegung, die in Form von Wirbeln mit unterschiedlicher Größe auftritt. Je größer die Wirbel, desto schneller wird ein Gas transportiert. Da die Wirbel nicht durch die Phasengrenze hindurch greifen können, wird die Effektivität des turbulenten Transports in den Grenzschichten nahe der Wasseroberfläche verringert.

In den Grenzschichten übernimmt ein zweiter Mechanismus den Hauptteil des Transports, die Diffusion. Diese beruht auf der Brown'schen Molekularbewegung, die um ein Vielfaches langsamer als der turbulente Transport ist, aber in der (molekularen) Grenzschicht dominiert. Die molekulare Diffusion ist der Prozess, der durch die Phasengrenze hinweg wirksam ist. Je nach Stoff können die luft- und wasserseitige Grenzschicht jeweils verschieden große Barrieren darstellen. Das Verhältnis dieser Barrieren wird vor allem durch Stoffeigenschaften festgelegt, die Löslichkeit und die Diffusionskonstanten in Luft und Wasser (Liss und Slater, 1974). Dies wurde in dieser Arbeit genauer untersucht.

Durch den an der Wasseroberfläche angreifenden Wind wird oberflächennahe Turbulenz erzeugt. Dadurch entsteht eine Scherkraft. Außerdem bilden sich Wellen. Diese erzeugen durch eine Reihe von Effekten (z.B. Vergrößerung der Wasseroberfläche, Wellenbrechen, Blasen) die

## 1. Einleitung

oberflächennahe Turbulenz, verkleinern die Dicke der molekularen Grenzschicht und erhöhen dadurch die Austauschgeschwindigkeit (Frew et al., 2004; Münnich und Flothmann, 1975; Zappa et al., 2004).

Um die Turbulenz an der Oberfläche zu charakterisieren bieten sich verschiedene Parameter an. Deacon (1977), Danckwerts (1951) und Jähne (1980) verwenden die Schubspannungsgeschwindigkeit als Parameter. Diese ist ein Maß für den Impulseintrag ins Wasser. Die mittlere quadratische Neigung wurde von Jähne et al. (1987) als Parameter vorgeschlagen. Diese ist ein Maß für die Rauigkeit der Wasseroberfläche. Die meisten anderen Autoren verwenden den Wind in zehn Meter Höhe als Größe zur Beschreibung des Austausches (Ho et al., 2011; Liss et al., 1997; Nightingale et al., 2000; Wanninkhof et al., 2009). Dieser Parameter ist zwar in der Praxis mit einfachen Mitteln zu messen und lässt sich global aus Satellitendaten gewinnen um globale CO<sub>2</sub> Flüsse abzuschätzen (Takahashi et al., 2009), aber er ist mit Problemen behaftet, da beispielsweise der Effekt von Oberflächenfilmen auf der Wasseroberfläche nicht mit einbezogen wird.

Oberflächenfilme sind dünne monomolekulare Schichten, die sich auf der Wasseroberfläche ablagern. Sie verringern den Gasaustausch zumeist nicht aufgrund ihrer Undurchlässigkeit für das Gas, sondern dadurch, dass sich die Randbedingungen für die Wellenentstehung ändern. In Abbildung 1.1 sind unter anderem einige wichtige Prozesse, die den Gasaustausch beeinflussen, eingezeichnet. Effekte, die bis jetzt noch nicht genannt wurden sind Strömungen im Wasser, Regen, das Brechen von Wellen und die dadurch erzeugten Wassertropfen und Blasen. Letztere tragen aufgrund ihrer hohen Oberfläche, über die ebenfalls Gase ausgetauscht werden können, zum Gasaustausch bei (Giovannettone und Gulliver, 2008).

Auf dem offenen Ozean ändern sich die Umgebungsbedingungen schnell, es ist schwierig, eine anschließende Datenanalyse durchzuführen und einige wichtige Parameter sind schwierig zu messen. Um den Gasaustausch genau zu untersuchen ist es aber wichtig, mehrere Parameter gleichzeitig zu bestimmen. Außerdem ist es wichtig, die Umgebungsbedingungen über einen längeren Zeitraum konstant zu halten. Dies ist am besten in Laborexperimenten möglich, da sich die meisten Parameter leicht kontrollieren lassen und auch einfacher zu messen sind (z.B. mittlere quadratische Neigung, Schubspannungsgeschwindigkeit). Fraglich ist zur Zeit noch, ob die Austauschraten vom Labor direkt auf das Feld übertragbar sind. Dies ist ein wichtiger Punkt der aktuellen Forschung, der mittels direkter Thermographie und gleichzeitiger Wellenanalyse zur Zeit untersucht wird (Kiefhaber et al., 2011; Schimpf et al., 2011).

In dieser Arbeit wurden mittels Massenbilanzen die Austauschraten von flüchtigen Stoffen in einem Löslichkeitsbereich von sechs Größenordnungen berechnet. Dazu wurden zwei Spektrometer, ein Fourier Transformations-Spektrometer und ein Protonen Transfer Reaktions-Massenspektrometer verwendet, um viele Gase gleichzeitig messen zu können. Um die Schubspannungsgeschwindigkeit mit der Thermo-Impuls-Methode (Ilmberger, 1981) zu messen wurde eine Heizdrahtsonde aufgebaut. Die mittlere quadratische Neigung der Wasseroberfläche

wurde mit einer Color Imaging Slope Gauge (CISG) gemessen (Rocholz, 2008) . Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine Partionierungs-Methodik zu entwickeln, mit der es möglich ist, die luft- und wasserseitigen Anteile des gesamten Transferwiderstandes eines Gases zu bestimmen. Es wurde untersucht, wie die Transferwiderstände von der Löslichkeit und den Diffusionskonstanten abhängen und sich auf die beiden Phasen aufteilen. Das Partitionsmodell von Liss und Slater (1974) wurde überprüft, welches die Berechnung des totalen Widerstandes von Stoffen aus Messungen bekannter Stoffe ermöglicht, vorausgesetzt man kennt die Löslichkeit und die Diffusionskonstanten dieses Stoffes. Außerdem wurde der Einfluss von Oberflächenfilmen auf den Transferwiderstand und dessen luft- und wasserseitigen Anteile untersucht.

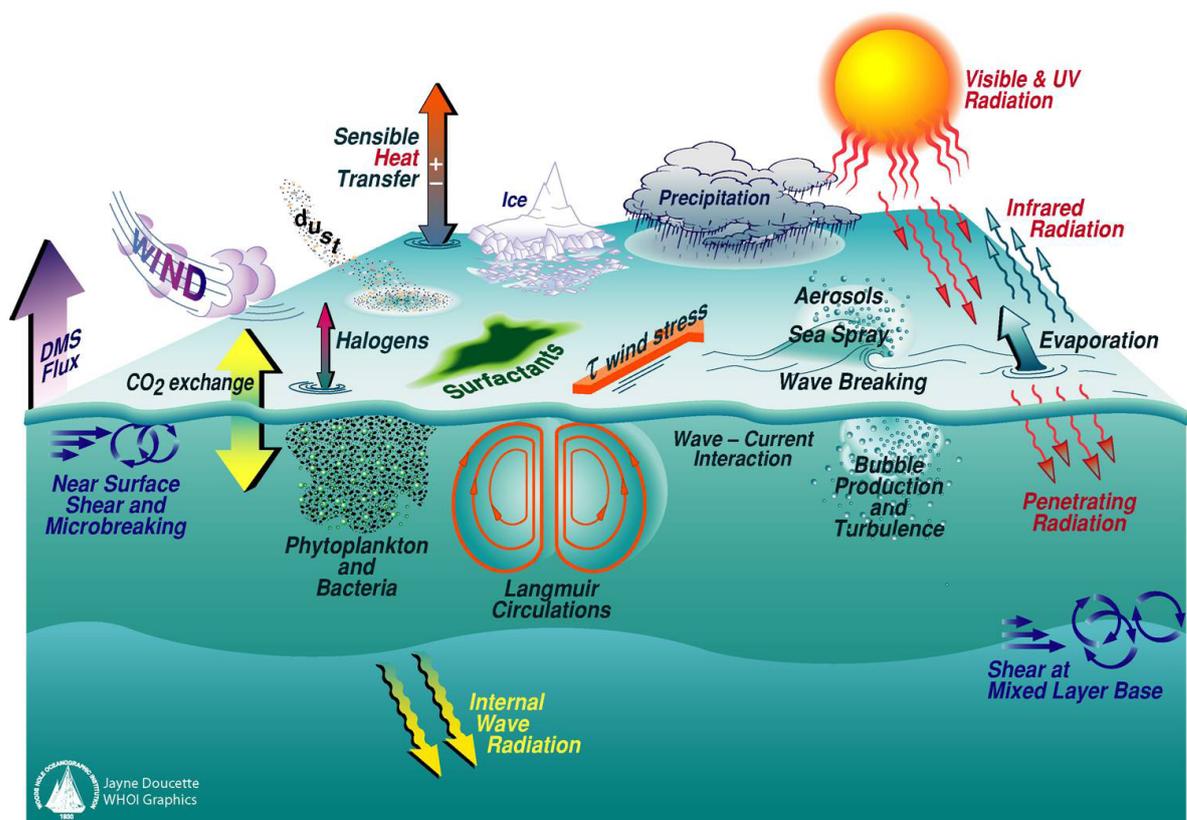


Abbildung 1.1.: Wichtige Parameter für die Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre, Quelle: SOLAS International Project Office (<http://www.solas-int.org/resources/downloads.html>)



## 2. Theorie

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Theorie des Gasaustausch an der Wasser-Luft-Phasengrenze gegeben. Es werden zwei Transportprozesse erläutert, wichtige Parameter für den Austausch definiert, drei gängige Modelle dargelegt, die Aufteilung des Austauschparameters in die Luft- und Wasserphase und der Einfluss eines Oberflächenfilms diskutiert.

### 2.1. Grundlegende Gleichungen für den Gasaustausch

In diesem Abschnitt wird der Austausch von Gasen an der Luft-Wasser-Phasengrenze beschrieben. Zunächst werden die verschiedenen Transportprozesse von den Stoffen (Tracern) beschrieben. Zum einen die molekulare Diffusion, welche ein stochastischer Prozess ist und auf der Wärmebewegung (Brown'sche Molekularbewegung) der Teilchen beruht. Die Tracer bewegen sich durch unkorrelierte, elastische Stöße durch den Raum. Zum anderen den turbulenten Transport. Diesen kann man sich anhand von Wirbeln vorstellen. Er ist der effektivere Transportmechanismus.

Nun betrachtet man den Austausch von Stoffen (skalaren Beimengungen) an der Wasser-Luft-Phasengrenze. Da die Wirbel der Turbulenz nicht durch die Wasser-Luft-Phasengrenze hindurch wirken können, wird der turbulente Transport in den Schichten nahe der Phasengrenze unterdrückt. Anders sieht es in den Schichten abseits der Phasengrenze zwischen Luft und Wasser aus. Hier ist der turbulente Transport der dominierende Prozess. Dieser ist sehr schnell im Vergleich zur Diffusion und somit stellt sich nach einer gewissen Zeit überall die gleiche Konzentration ein.

Da die Diffusion ein sehr langsamer Prozess ist und in den Grenzschichten der turbulente Transport nicht wirken kann, wird die Geschwindigkeit des Gasaustausches durch die Grenzschichten bestimmt. Dies erklärt auch, warum die Grenzschicht auch als „Flaschenhals“ des Gasaustausches bezeichnet wird.

#### 2.1.1. Molekulare Diffusion und Fick'sche Gesetze

Der Transport durch die thermische Bewegung der Teilchen kann makroskopisch durch das **1. Fick'sche Gesetz** beschrieben werden. Aufgrund eines Konzentrationsgradienten bewegen sich die Moleküle und versuchen diesen Gradienten auszugleichen.

$$\mathbf{j} = -D \nabla c \quad (2.1)$$

## 2. Theorie

Die Flussdichte  $\mathbf{j}$  ist proportional zum negativen Gradienten der Konzentration mit der Proportionalitätskonstante  $D$ . Diese ist temperaturabhängig und unterscheidet sich je nach Medium. Sie lässt sich beschreiben durch

$$D = \frac{1}{3}v\lambda \quad (2.2)$$

wobei  $v$  die thermische Geschwindigkeit der Moleküle ist und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge. Mit der Kontinuitätsgleichung für skalare Beimengungen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j} \quad (2.3)$$

und dem 1. Fick'schen Gesetz erhält man das **2. Fick'sche Gesetz**.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (2.4)$$

Diese Gleichung ist auch unter dem Namen Diffusionsgleichung bekannt und kann die zeitliche Entwicklung einer Konzentrationswolke beschreiben.

Die beiden Fick'schen Gesetze können auch auf den Transport von Impuls  $\mathbf{j}_p$  und Wärme  $\mathbf{j}_w$  angewendet werden.

$$\mathbf{j}_p = -\nu \nabla(\rho \mathbf{v}) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{j}_w = -\lambda \nabla T \quad (2.6)$$

Die Gleichungen haben die gleiche Form wie das 1. Fick'sche Gesetz. Dabei sind die Proportionalitätskonstanten  $\nu$ , die kinematische Viskosität und  $\lambda$ , die Wärmeleitfähigkeit.  $\rho$  ist die Dichte des Mediums und  $T$  dessen Temperatur.

### 2.1.2. Turbulenz

Der turbulente Transport gleicht wie auch die molekulare Diffusion Konzentrationsunterschiede aus. Deshalb ist es sinnvoll, den Formalismus analog zur Diffusion zu formulieren.

Anders als bei einer laminaren oder geordneten Bewegung gibt es statistische Richtungs- und Intensitätsschwankungen. Um diese mit einzubeziehen wählt man als Formalismus zur Beschreibung des turbulenten Transports das Konzept der korrelierten Fluktuationen.

#### Konzept der korrelierten Fluktuationen

Die Flussdichte lässt sich allgemein als das Produkt von Konzentration und Geschwindigkeit beschreiben.

$$\mathbf{j} = c \mathbf{v} \quad (2.7)$$

## 2.1. Grundlegende Gleichungen für den Gasaustausch

Nun spaltet man nach der Reynolds-Zerlegung die Geschwindigkeit und die Konzentration in einen mittleren und einen fluktuierenden Anteil auf.

$$\mathbf{v} = \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{v}' \quad \text{mit} \quad \bar{\mathbf{v}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{v} \cdot dt \right) \quad \text{und} \quad \bar{\mathbf{v}}' = 0 \quad (2.8)$$

$$c = \bar{c} + c' \quad \text{mit} \quad \bar{c} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_0^T c \cdot dt \right) \quad \text{und} \quad \bar{c}' = 0 \quad (2.9)$$

Setzt man dies in Gleichung (2.7) ein und bildet das zeitliche Mittel, so erhält man:

$$\bar{\mathbf{j}} = \bar{c} \bar{\mathbf{v}} + \overline{c' \mathbf{v}'} + \overline{c' \bar{\mathbf{v}}} + \overline{c \mathbf{v}'} = \bar{c} \bar{\mathbf{v}} + \overline{c' \mathbf{v}'} \quad (2.10)$$

Die fluktuierenden Terme sind im zeitlichen Mittel Null. Der erste Term der Gleichung beschreibt den advektiven Transport, also den Transport, der durch die mittlere Strömung erzeugt wird. Der zweite Term beschreibt den turbulenten Transport. Addiert man noch einen zusätzlichen Term für die molekulare Diffusion (2.1) dazu, so erhält man die **allgemeine Transportgleichung**:

$$\mathbf{j} = \bar{c} \bar{\mathbf{v}} + \overline{c' \mathbf{v}'} - D \nabla \bar{c} \quad (2.11)$$

### Die turbulente Diffusionskonstante

Wegen der formalen Ähnlichkeit zur molekularen Diffusion, wird eine turbulente Diffusionskonstante  $K(z)$  definiert:

$$K(z) := - \frac{\overline{c' v'_z}}{\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}} \quad (2.12)$$

Hier wurde nur die z-Komponente der turbulenten Diffusionskonstante aufgeführt, das gleiche gilt aber analog für die anderen Komponenten des Geschwindigkeitsvektors. Somit ergibt sich für Gleichung (2.11):

$$\mathbf{j} = \bar{c} \bar{\mathbf{v}} - \mathbf{K}(\mathbf{x}) \nabla \bar{c} - D \nabla \bar{c} \quad (2.13)$$

Setzt man nun noch die allgemeine Transportgleichung (2.13) in die Diffusionsgleichung (2.3) ein, so erhält man die **allgemeine Kontinuitätsgleichung** für skalare Beimengungen.

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\nabla(\bar{c} \bar{\mathbf{v}}) + \nabla(\mathbf{K}(\mathbf{x}) \nabla \bar{c}) + D \Delta \bar{c} \quad (2.14)$$

Je nachdem wie die Bedingungen direkt an der Phasengrenze sind, erhält man für die turbulente Diffusionskonstante eine andere Abhängigkeit von der Höhe. Da die genaue Berechnung

## 2. Theorie

den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, werden hier nur kurz die Ergebnisse vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung kann in Kolmogorov (1941) nachgelesen werden.

Für eine glatte Oberfläche ergibt sich für  $K(z)$  in der molekularen Grenzschicht  $K(z) \propto z^3$  und bei einer rauen Oberfläche erhält man  $K(z) \propto z^2$ .

### 2.2. Wichtige Parameter und Kenngrößen für den Gasaustausch

In diesem Abschnitt werden die Parameter und Kenngrößen beschrieben, die wichtig sind, um den Austausch volatiler Stoffe zwischen der Luft- und Wasserphase beschreiben zu können. Zunächst wird der Transferwiderstand definiert.

#### Transferwiderstand und Transfargeschwindigkeit

Der Transferwiderstand ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Gasaustauschs zwischen der Luft- und Wasserphase. Verwendet man die Gleichung (2.13) und betrachtet den eindimensionalen Fall eines konstanten Flusses durch die Luft-Wasser-Grenzschicht aufgrund eines Konzentrationsgradienten, so erhält man:

$$j = -(K(z) + D) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.15)$$

Stellt man diese Gleichung nach der Konzentration um

$$\int_{c_{z_1}}^{c_{z_2}} dc = -j \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{K(z) + D} dz \quad (2.16)$$

und integriert die linke Seite der Gleichung und dividiert durch die Flussdichte, so erhält man:

$$R_{2,1} := \frac{c(z_2) - c(z_1)}{j} = - \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{K(z) + D} dz \quad (2.17)$$

Der linke Teil der Gleichung kann nun in Analogie zum elektrischen Stromkreis betrachtet werden. Der Konzentrationsunterschied ist wie die elektrische Spannung eine Potentialdifferenz und die Flussdichte kann analog zum elektrischen Strom gesehen werden. Damit erkennt man, dass der ganze Ausdruck einen Widerstand beschreibt. Somit erhalten wir für den Transferwiderstand des Gasaustausches:

$$R = \frac{\Delta c}{j} \quad (2.18)$$

Der Transferwiderstand hat die Dimension einer Zeit pro Strecke und wird oft in  $[\frac{\text{h}}{\text{cm}}]$  angegeben.

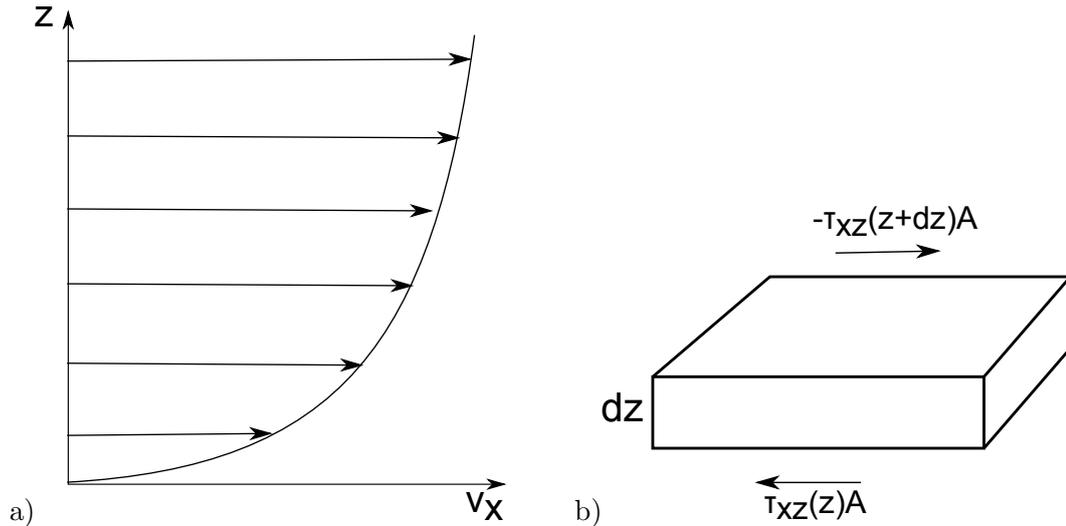


Abbildung 2.1.: a) Geschwindigkeitsprofil in z-Richtung b) Schubspannung in x- und z-Richtung, die aus dem Geschwindigkeitsprofil resultiert. Modifiziert nach Roedel (2000)

Häufig wird die Geschwindigkeit des Gasaustausches auch mit dem Kehrwert des Widerstandes

$$k = \frac{1}{R} \quad (2.19)$$

beschrieben. Diese Größe hat die Dimension einer Geschwindigkeit und wird daher als Transfergeschwindigkeit bezeichnet. Die Transfergeschwindigkeit kann man sich anschaulich, als die Geschwindigkeit vorstellen, mit der ein Kolben die Konzentration durch die Grenzschicht schieben müsste, um den entsprechenden Fluss aufrecht zu erhalten. Deswegen wird sie in der englischsprachigen Literatur auch als piston velocity (Kolbengeschwindigkeit) bezeichnet.

### Schubspannungsgeschwindigkeit

Die Schubspannung ist ein Maß für den Fluss von Impuls. Betrachtet man an einer festen Wand eine eindimensionale Strömung in x-Richtung, dann erhält man ein logarithmisches Windprofil (Roedel, 2000). Aufgrund des Gradienten der Geschwindigkeit hat man einen Impuls, der in z-Richtung wirkt und somit auch eine Schubspannung, die wie in Abbildung 2.1 an einem Volumenelement wirkt. Wenn man bei diesem Spezialfall, in dem die Schubspannung  $j_{px,z} = (\rho v_x) v_z$  ist, das Konzept der korrelierten Fluktuationen wie in Abschnitt 2.1.2 anwendet, dann erhält man:

$$j_{px,z} = \rho(\bar{v}_x \bar{v}_z) - \rho \nu \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} + \rho(\overline{v'_x v'_z}) \quad (2.20)$$

## 2. Theorie

Bei dieser Gleichung stellt der erste Term wieder die Advektion dar, also die mittlere Strömung. Der zweite Term ist die molekulare Diffusion und der dritte Term ist der turbulente Anteil der Bewegung, dieser wird auch als Reynolds-Spannung bezeichnet.

$$\tau = j_{\text{px},z(\text{turbulent})} = \rho \overline{(v'_x v'_z)} = \rho u_*^2 \quad (2.21)$$

Die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  ist für viele Anwendungen zweckmäßig und wird definiert als die Wurzel aus der Korrelation der beiden fluktuierenden Geschwindigkeitskomponenten.

$$u_* = \sqrt{\overline{v'_x v'_z}} = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (2.22)$$

Die Schubspannungsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit welcher der Impuls durch die Grenzfläche transportiert wird. Die gängigen Modelle verwenden die Schubspannungsgeschwindigkeit als Parameter. Sie stellt einen direkteren Zusammenhang zum Gasaustausch dar als die Windgeschwindigkeit, da sie zum Beispiel die Rauigkeit der Wasseroberfläche mit einbezieht.

Die Schubspannungsgeschwindigkeit kann im Labor entweder aus dem logarithmischen Windprofil bestimmt werden (bei linearen Wind-Wellen-Kanälen) oder mittels einer Impulsbilanzmethode (Ilmberger, 1981)(bei runden Wind-Wellen-Kanälen). Man muss noch zwischen der luftseitigen und der wasserseitigen Schubspannungsgeschwindigkeit unterscheiden. Da in beiden Phasen die gleiche Schubspannung wirkt erhält man:

$$\tau = \rho_w u_{*w}^2 = \rho_a u_{*a}^2 \Rightarrow \frac{u_{*w}}{u_{*a}} = \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w}} \quad (2.23)$$

### Grenzschichtdicke

Direkt an der Phasengrenze ist die Turbulenz vernachlässigbar, da die Wirbel nicht durch die Phasengrenze hin durchgreifen können. Daher gilt Gleichung (2.1) an der Stelle  $z = 0$ .

$$j_z = -D \left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right|_0 \quad (2.24)$$

Die Grenzschichtdicke ist definiert als der Schnittpunkt der Bulk-Konzentration und dem Gradienten von der Konzentration direkt an der Grenzfläche (siehe Abbildung 2.2). Daraus folgt für die Grenzschichtdicke  $z_*$ :

$$z_* = \frac{\bar{c}_{a0} - \bar{c}_{a\text{bulk}}}{\left. \frac{\partial \bar{c}_a}{\partial z} \right|_0} = \frac{D_a \Delta c}{j_z} = D_a R_a \quad (2.25)$$

Wie man an dieser Gleichung erkennen kann, gibt es auch die Möglichkeit den Transferwiderstand über die Dicke der Grenzschicht zu bestimmen. Für die Wasserseite gelten ähnliche Gleichungen. Hier verwendet man die Diffusionskonstante in Wasser und der wasserseitige Anteil des Widerstandes wird berechnet. Dies wurde experimentell für die Wasserseite von

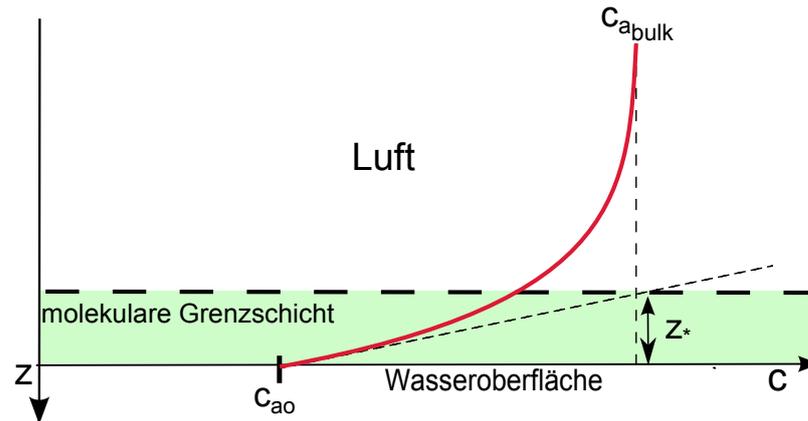


Abbildung 2.2.: Definition der Grenzschichtdicke. In der Grenzschicht (grün) gilt  $D > K(z)$  und somit überwiegt hier die molekulare Diffusion.

Münsterer (1996) realisiert.

Die Dicke der Grenzschichten in Luft und Wasser unterscheiden sich stark. Die Erklärung dafür ist, dass die molekulare Diffusion im Wasser viel langsamer ist als in Luft, da Wasser eine viel höhere Dichte hat als Luft. Somit stoßen die Moleküle öfter zusammen und haben kürzere freie Weglängen als in Luft. An Gleichung (2.2) sieht man, dass daraus eine kleinere Diffusionskonstante folgt und mit Gleichung (2.25) auch eine kleinere Grenzschichtdicke. Aus Messungen ergibt sich für die wasserseitige Grenzschichtdicke zum Beispiel für Sauerstoff  $z_* \approx 20 - 200 \mu\text{m}$  (Jähne, 1985).

### Schmidtzahl

Die Schmidtzahl ist eine dimensionslose Größe. Sie ist das Verhältnis der kinematischen Viskosität und der molekularen Diffusionskonstante eines Stoffes. Somit beschreibt sie das Verhältnis von Impuls- und Gasaustausch.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.26)$$

Sie wird bei der Modellierung des Gasaustausches in Abschnitt 2.3 und bei der Aufteilung des Widerstandes in einen luftseitigen und einen wasserseitigen Anteil in Abschnitt 2.4.3 verwendet.

Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskonstanten und Viskositäten gibt es eine Schmidtzahl für Stoffe in Wasser und in Luft. Die luftseitige Schmidtzahl ist für die meisten Gase ungefähr eins und unterscheidet sich kaum. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der wasserseitigen Schmidtzahl, diese unterscheidet sich sehr stark für die unterschiedlichen Gase und ist auch drei bis vier Ordnungen größer als die luftseitige.

Wie schon in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, gibt es auch eine turbulente Diffusionskonstante.

## 2. Theorie

Dementsprechend kann man auch eine turbulente Schmidtzahl definieren. Diese ist gegeben durch:

$$Sc_t = \frac{K_p}{K_c} \quad (2.27)$$

Wobei  $K_p$  die turbulente Diffusionskonstante für den Impuls darstellt und  $K_c$  die turbulente Diffusionskonstante für die Konzentration, siehe Abschnitt 2.1.2.

## 2.3. Modelle für den Gasaustausch

### Das Filmmodell

Das Filmmodell stellt das einfachste Modell dar, um den Transport von Gasen an der Grenzschicht zu beschreiben. Es macht die Annahme, dass es an der Phasengrenze eine dünne Grenzschicht gibt, in der nur molekulare Diffusion den Transport bestimmt und ab der Grenzschichtdicke  $z_*$  die turbulente Bewegung herrscht. Dabei wird angenommen, dass die Wirbel der Turbulenz nicht durch die Grenzschicht hindurch greifen können und somit in der dünnen Grenzschicht keine Rolle spielen (Lewis und Whitman, 1924; Liss und Slater, 1974; Whitman, 1923).

In der molekularen Grenzschicht fällt bzw. steigt die Konzentration linear und in der darüber liegenden gut durchmischten Schicht, dem Bulk, ist die Konzentration konstant. Der Name Filmmodell kommt daher, dass man sich die Grenzschicht wie einen stehenden Film auf der Oberfläche vorstellen kann, der sich auf beiden Seiten der Phasengrenze bildet.

Mit diesen Annahmen ergibt sich unter der Vernachlässigung der turbulenten Diffusionskonstante mit Gleichung (2.17) für den Transferwiderstand:

$$R = \frac{z_*}{D} = \frac{z_{*+}}{u_*} Sc \quad (2.28)$$

Hierbei ist  $z_{*+} = \frac{u_* z_*}{\nu}$  die dimensionslose Grenzschichtdicke und  $Sc = \frac{\nu}{D}$  ist die Schmidtzahl. Experimentell wurde gezeigt, dass die mit diesem Modell berechneten Widerstände zu groß sind und somit die Annahme, dass die Turbulenzen nicht in die Grenzschicht hinein greifen nicht gerechtfertigt ist. Das Filmmodell dient als obere Grenze für den Transferwiderstand.

### Das Diffusionsmodell

Das Diffusionsmodell wird auch als „small eddy model“ bezeichnet. Der Name „small eddy model“ kommt daher, dass man bei diesem Modell annimmt, dass es kleine Wirbel in der Nähe der Phasengrenze gibt. Der Transport in der Grenzschicht ist nicht wie beim Filmmodell nur auf den diffusiven Transport beschränkt. Die Wirbel nähren sich der Grenzfläche an und

werden dabei immer kleiner.

Zunächst nimmt man für die turbulente Diffusionskonstante

$$K(z) = \kappa u_* z_1 \left( \frac{z}{z_1} - \tanh \frac{z}{z_1} \right) \quad (2.29)$$

an. Diese Gleichung kommt aus der Interpolationsformel von Reichardt (1951) und gilt für den Fall einer glatten Oberfläche.  $\kappa$  ist hier die Von-Karman-Konstante und  $z_1$  ist eine experimentell zu bestimmende Größe.

Mit dem experimentell bestimmten Parameter  $z_1$  ( $z_1 = 11.7$  nach Townsend (1976)) lässt sich nun das Integral in Gleichung (2.17) numerisch lösen und man erhält (Deacon, 1977):

$$R_a = \frac{15.2}{u_{*a}} \cdot Sc_t^{0.39} \cdot Sc^{0.61}, \quad 0.6 < Sc < 10 \quad (2.30)$$

$$\tilde{R}_w = \frac{12.1}{u_{*w}} \cdot Sc_t^{\frac{1}{3}} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} + 2.7 \log_{10}(Sc) + 2.9, \quad Sc > 10 \quad (2.31)$$

Diese Fälle gelten aber nur für eine glatte Oberfläche. Für den Fall von einer rauen Oberfläche muss man weitere Betrachtungen vornehmen (Jähne und Münnich, 1980).

### Oberflächenerneuerungsmodell

Bei diesem Modell wird die Annahme gemacht, dass sich Turbulenzpakete an der Oberfläche befinden, diese dort mit einer gewissen Verweildauer  $\tau_0$  ausharren und dann mit großskaligen Wirbeln von der Phasengrenze weg befördert werden. Jähne (1980) nimmt durch Dimensionsüberlegungen für  $\tau_0$  an:

$$\tau_0 = \beta^2 \frac{\nu}{u_*^2} \quad (2.32)$$

Dabei ist  $\beta$  eine experimentell zu bestimmende Größe.

Ersetzt man nun in Gleichung (2.14) den turbulenten Anteil durch

$$\frac{\partial}{\partial z} (\overline{c'v'}) = \frac{\bar{c}}{D\tau_0} \quad (2.33)$$

und vernachlässigt den advektiven Anteil, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\bar{c}}{D\tau_0} = 0 \quad (2.34)$$

Mit dem exponentiellen Ansatz

$$\bar{c} = \bar{c}_0 \exp\left(\frac{-z}{\sqrt{D\tau_0}}\right) \quad (2.35)$$

## 2. Theorie

erhält man für die Grenzsichtdicke

$$z_* = \sqrt{D\tau_0}. \quad (2.36)$$

Sie beschreibt die Schichtdicke, in der die Konzentration um  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist. Setzt man  $z_*$  und  $\tau_0$  in Gleichung (2.25) ein, so ergibt sich für den Transferwiderstand:

$$\tilde{R}_w = \frac{\beta}{u_{*w}} \cdot Sc^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

Mit dieser Gleichung für den Widerstand lässt sich der Fall einer wellenbewegten bzw. rauen Oberfläche beschreiben. Es wurde von Danckwerts (1951) vorgeschlagen und hat sich experimentell gut bestätigt ((Brutsaert, 1975) und (Merlivat, 1978)). Mithilfe dieses Modells kann auch der Fall einer glatten Oberfläche beschrieben werden und es ergeben sich die gleichen Lösungen wie beim Diffusionsmodell.

### Diskussion der Modelle

Mit dem Diffusionsmodell und dem Oberflächenerneuerungsmodell ist es möglich, den Transferwiderstand für die Grenzfälle einer glatten und einer rauen Oberfläche zu bestimmen und mit dem Filmmodell hat man eine obere Grenze für den Transferwiderstand. Dadurch ergibt sich als allgemeine Lösung:

$$R = \frac{\beta}{u_*} Sc^n \quad (2.38)$$

Zwischen den beiden Grenzfällen von einer glatten zu einer rauen Oberfläche gibt es einen Übergang vom Schmidtzahlexponenten von  $n = \frac{2}{3}$  (glatte Oberfläche) zu  $n = \frac{1}{2}$  (raue Oberfläche). Dieser Übergangsbereich wurde von Nielsen (2004) untersucht. In dieser Arbeit wurde für die turbulente Schmidtzahl eins angenommen. Diese Annahme kann meistens gemacht werden, da selbst bei einem Wert von  $Sc_t = 0,7$ , man nur einen 10 % kleineren Transferwiderstand bekommt (Degreif, 2006). In Abbildung 2.3 sieht man die unterschiedlichen Modelle.

## 2.4. Transferwiderstände in Luft und Wasser

In diesem Abschnitt wird die Aufteilung des Transferwiderstandes in einen luft- und wasserseitigen Widerstand beschrieben. Dabei werden zunächst die verschiedenen Betrachtungsweisen vorgestellt um dann aus der Betrachtungsweise des wasserseitigen Beobachters die Aufteilung in den einzelnen Phasen weiter zu betrachten. Am Schluss wird noch die Bedeutung der kontrollierende Phase erklärt.

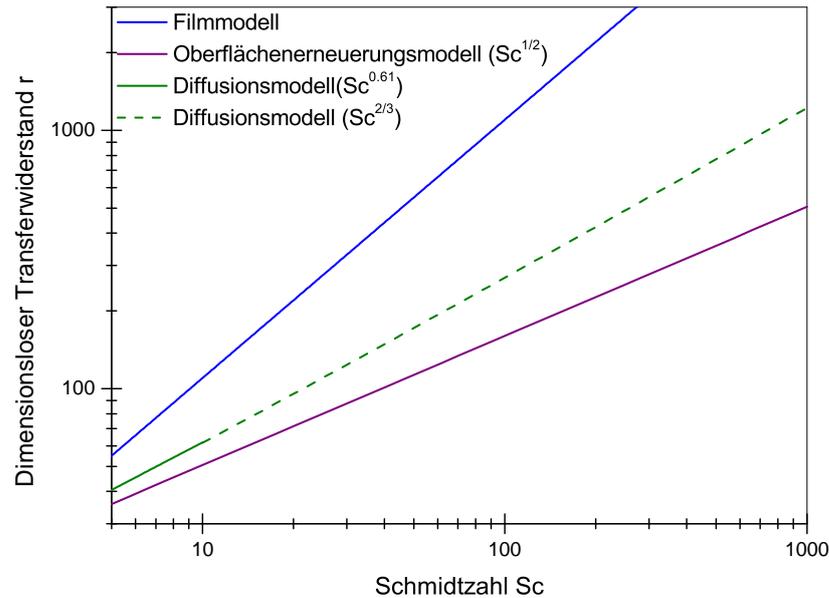


Abbildung 2.3.: Dimensionsloser Transportwiderstand  $r = R \cdot u_*$  als Funktion der Schmidtzahl. Mit  $\beta = 16$  und einer dimensionslosen Grenzschichtdicke von  $z_+ = 11$ . Die turbulente Schmidtzahl wurde mit eins angenommen. Modifiziert von Jähne (1980)

### 2.4.1. Luft- und wasserseitige Betrachtungsweise

Die Konzentration eines Tracers verläuft an der Luft-Wasser-Grenze nicht stetig, sondern weist eine Diskontinuität auf, siehe Abbildung 2.5. An der Oberfläche ist die luft- und wasserseitige Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht, das heißt nach dem Henry Gesetz gilt direkt an der Wasseroberfläche:

$$c_{wo} = \alpha c_{ao} \quad (2.39)$$

$\alpha$  ist die dimensionslose Löslichkeit. Es gibt viele unterschiedliche Einheiten, in denen die Löslichkeit angegeben werden kann und auch viele Methoden um diese zu messen. Deshalb ist es wichtig, darauf zu achten, welche Definition der Löslichkeit man verwendet.

Um die Arbeit mit Konzentrationsprofilen in Luft und Wasser zu erleichtern, „entfernt“ man die Unstetigkeitsstelle, indem man die Profile aus Sicht eines wasserseitigen oder luftseitigen Beobachters darstellt. Diese sehen entsprechend ihrer Position veränderte Konzentrationen in Luft oder Wasser. In Abb. 2.5 sieht man zum Beispiel, dass bei einem wasserseitigen Beobachter die Luftkonzentration mit  $\alpha$  multipliziert werden muss. Nun ist der Konzentrationsverlauf eine stetige Funktion. Bei einem luftseitigen Beobachter muss die Wasserkonzentration durch  $\alpha$  geteilt werden und man erhält wieder eine stetige Funktion.

Daraus folgt, dass für die Konzentrationsdifferenz eines wasserseitigen Beobachters gilt:

$$\Delta \tilde{c}_{ges} = \alpha c_a - c_w \quad (2.40)$$

Dabei bezeichnet das Tilde-Zeichen Konzentrationen aus wasserseitiger Betrachtungsweise und die Indizes unten bezeichnen den Anteil bzw. die Phase. Diese Indizierung wird auch

## 2. Theorie

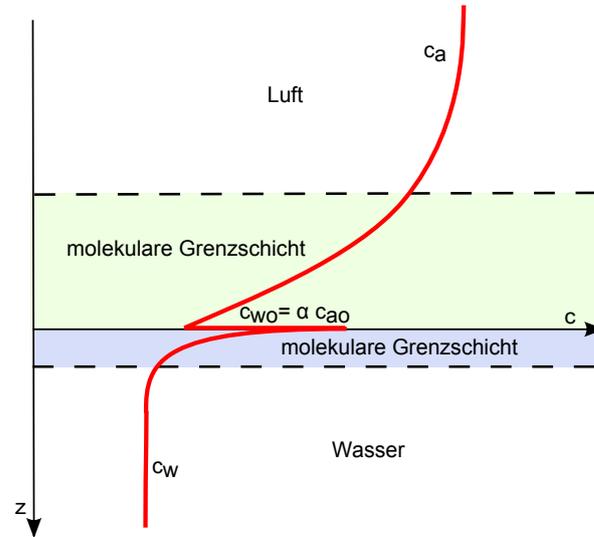


Abbildung 2.4.: Konzentrationsprofil an der Grenzschicht ( $\alpha \approx 2$ ).

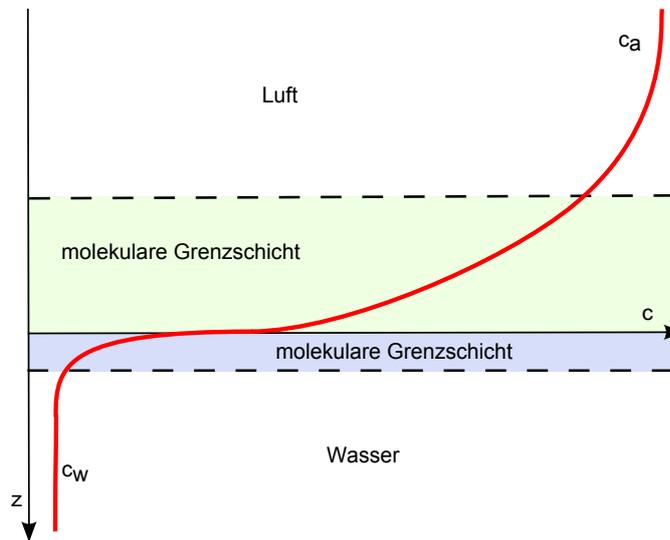


Abbildung 2.5.: Konzentrationsprofil eines wasserseitigen Beobachters.

im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet werden und soll der besseren Übersicht dienen (siehe Tabelle 2.1).

### 2.4.2. Aufteilung der Widerstände

Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist der Transferwiderstand analog zum elektrischen Widerstand definiert. Dadurch stellt sich die Frage, ob man zwei Transferwiderstände aus verschiedenen Schichten einfach wie eine elektrische Schaltung behandeln kann.

| Zeichen          | Bedeutung  |
|------------------|--|
| $\tilde{x}$      | wasserseitige Betrachtungsweise bzw. wasserseitiger Beobachter |
| $x$              | luftseitige Betrachtungsweise bzw. luftseitiger Beobachter     |
| $x_a$            | luftseitiger Anteil  |
| $x_w$            | wasserseitiger Anteil  |
| $x_{\text{ges}}$ | gesamte bzw. totale (Austauschrate)                            |

Tabelle 2.1.: In dieser Tabelle sind die Indizierungen der verwendeten Größen zusammengefasst.

### Höhenabhängige Aufteilung

Betrachtet man den Widerstand zwischen den Höhen  $z_1$  und  $z_3$ , so gilt für diesen nach Gleichung (2.18)

$$R_{3,1} = \frac{c(z_3) - c(z_1)}{j} \quad (2.41)$$

und

$$R_{3,1} = \frac{c(z_3) - c(z_2)}{j} + \frac{c(z_2) - c(z_1)}{j} = R_{3,2} + R_{2,1}. \quad (2.42)$$

Dies ermöglicht es, die Widerstände aus einzelnen Höhen wie beim elektrischen Stromkreis als

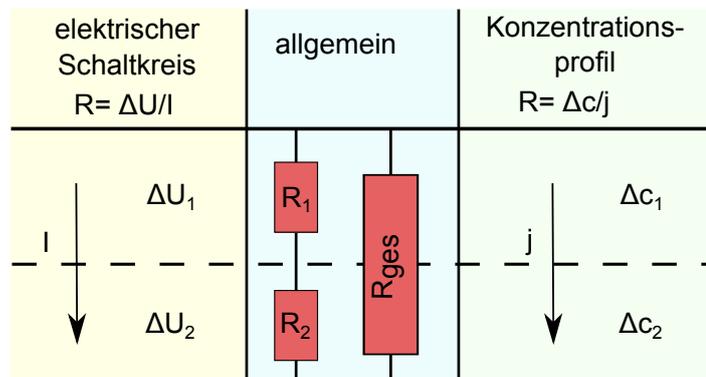


Abbildung 2.6.: Vergleich von elektrischem Schaltkreis und Konzentrationsprofil. In beiden Fällen lassen sich die Widerstände wie bei einer Reihenschaltung addieren.

Reihenschaltung zu addieren, siehe Abbildung 2.6. Somit hat man einerseits die Möglichkeit eine Trennung von den Widerständen in verschiedenen Höhen vorzunehmen und andererseits ist es möglich, eine Aufteilung des Transferwiderstandes in einen wasserseitigen und luftseitigen Anteil vorzunehmen und zu betrachten, in welcher Phase der größte Widerstand liegt. In diesem Fall muss noch zusätzlich die Löslichkeit mit in Betracht gezogen werden. Dies wird in diesem Abschnitt weiter unten erläutert.

## 2. Theorie

### Turbulente und diffusive Aufteilung des Widerstandes

Der turbulente Transferwiderstand kann in das Modell eingebracht werden, indem man die Gleichung (2.17) invertiert.

$$\frac{1}{R_{\text{ges}}} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{D + K(z)}{dz} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{D}{dz} + \int_{z_1}^{z_2} \frac{K(z)}{dz} = \frac{1}{R_{\text{diffusiv}}} + \frac{1}{R_{\text{turbulent}}} \quad (2.43)$$

Daran sieht man, dass analog zu einer Parallelschaltung von Widerständen auch der turbulente und diffusive Anteil der Widerstände aufgeteilt werden kann. Die Widerstände in Abbildung 2.7, die mit  $R_{\text{turb}}$  beschriftet sind, stellen den turbulenten Anteil dar. Dieser wird mit der Höhe kleiner, da die turbulente Diffusionskonstante höhenabhängig ist (siehe Abschnitt 2.1.2).

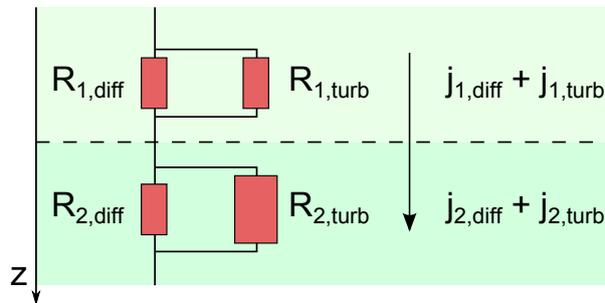


Abbildung 2.7.: Parallelschaltung des turbulenten und diffusiven Widerstands. Die dunkelgrüne Schicht ist die molekulare Grenzschicht, in dieser gilt  $R_{\text{diff}} \gg R_{\text{turb}}$  und der Gesamtwiderstand ist am größten.

### Wasser- und luftseitiger Anteil des Transferwiderstandes

Die Widerstände in der Grenzschicht dominieren den Gesamtwiderstand für den Transport. Je nach Stoff kann der größte Anteil jedoch entweder in der luftseitigen oder in der wasserseitigen Grenzschicht liegen. Bei der Aufspaltung des Gesamtwiderstands über die Phasengrenze hinweg muss Henry's Gesetz (2.40) beachtet werden. In wasserseitiger Betrachtungsweise ergibt sich:

$$\tilde{R}_{\text{ges}} = \frac{\alpha c_a - c_w}{j} \quad (2.44)$$

Addiert man unter Verwendung von Henry's Gesetz (2.39)(an der Wasseroberfläche(O)) eine Null dazu, so erhält man:

$$\tilde{R}_{\text{ges}} = \frac{\alpha c_a - \alpha c_{a0} + c_{w0} - c_w}{j} \quad (2.45)$$

Die Gleichung wird in zwei Teile aufgespalten, einen luftseitigen Anteil, der mit  $\alpha$  multipliziert wird und einen wasserseitigen Anteil.

$$\tilde{R}_{\text{ges}} = \alpha R_a + \tilde{R}_w \quad (2.46)$$

Diese Gleichung stammt von Liss und Slater (1974). Betrachtet man den Widerstand von der Luftseite, so erhält man:

$$R_{\text{ges}} = R_a + \frac{\tilde{R}_w}{\alpha} \quad (2.47)$$

Daran kann man leicht erkennen, dass sich die luftseitige und die wasserseitige Betrachtungsweise nur durch die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  unterscheiden. Es gilt weiterhin:

$$\tilde{R} = \alpha R \quad (2.48)$$

Daher ist es auch möglich, die Gleichung (2.46) als

$$\tilde{R}_{\text{ges}} = \tilde{R}_a + \tilde{R}_w$$

zu schreiben. Damit hat man wieder eine einfache Reihenschaltung, wie schon in Abschnitt 2.4.2.

Mit Gleichung (2.47) und den Gleichungen (2.30) und (2.31) für den luft- und wasserseitigen Anteil des Transferwiderstandes aus dem Deacon-Modell erhält man das kombinierte Deacon-Modell, dass für den Fall einer glatten Oberfläche gilt:

$$R_{\text{ges}} = \frac{12.1 \sqrt{\frac{\rho_w}{\rho_a}} Sc_w^{\frac{2}{3}}}{\alpha u_{*a}} + \frac{15.2 Sc_a^{0,61}}{u_{*a}} \quad (2.49)$$

Verwendet man statt dem Schmidtzahl exponenten  $n = \frac{2}{3}$ , den vom Oberflächenerneuerungsmodell  $n = \frac{1}{2}$ , so erhält man das kombinierte Oberflächenerneuerungsmodell, dass im Fall einer rauen Wasseroberfläche gilt:

$$R_{\text{ges}} = \frac{12.1 \sqrt{\frac{\rho_w}{\rho_a}} Sc_w^{\frac{1}{2}}}{\alpha u_{*a}} + \frac{15.2 Sc_a^{0,61}}{u_{*a}} \quad (2.50)$$

### 2.4.3. Kontrollierende Phase für den Gasaustausch

In diesem Abschnitt geht es um die Frage, welche Grenzschicht den Transport eines Gases vorwiegend bestimmt. Dafür betrachtet man Gleichung (2.46) und erkennt, dass sich der totale Widerstand aus dem luftseitigen Anteil und dem wasserseitigen Anteil zusammensetzt. Nun bildet man das Verhältnis von  $\frac{\alpha R_a}{\tilde{R}_w}$ . Dieses Verhältnis gibt direkt Auskunft darüber, ob

## 2. Theorie

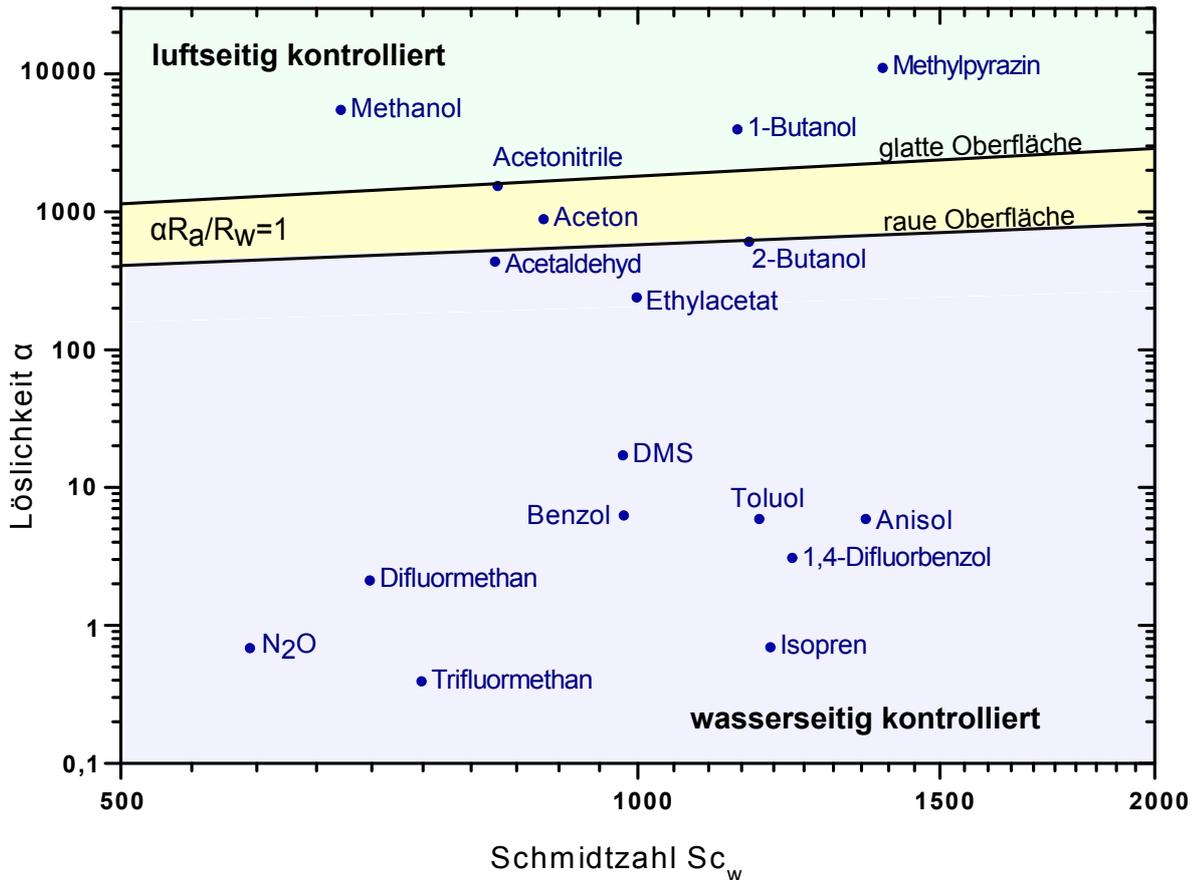


Abbildung 2.8.: In diesem Diagramm ist die Löslichkeit  $\alpha$  über der Schmidtzahl  $Sc_w$  im Wasser aufgetragen. Die eingezeichneten Stoffe sind die bei den Messungen in dieser Arbeit verwendeten. In dem Bereich zwischen den Geraden kann der luft- und wasserseitige Anteil des totalen Widerstandes gleich groß sein.

ein Stoff eher luftseitig oder eher wasserseitig kontrolliert ist. Sind die Widerstände gleich groß, so wird der Tracer von beiden Grenzschichten gleich stark beeinflusst.

$$\frac{\alpha R_a}{\tilde{R}_w} = \frac{\alpha \cdot \frac{15.2}{u_{*a}} \cdot Sc_a^{0.61}}{\frac{12.1}{u_{*w}} \cdot Sc_w^{\frac{2}{3}}} \quad (2.51)$$

Hier wurde für  $R_a$  Gleichung (2.30) verwendet, da für die luftseitigen Tracer gilt, dass  $Sc < 10$  ist und für die Wasserseite wurde Gleichung (2.31) angewandt, da für diese Stoffe gilt, dass  $Sc > 10$ . Macht man nun die Annahme, dass die Schmidtzahl in Luft  $Sc_a = 1,47$  ist, was in dieser Arbeit dem Mittelwert der verwendeten Tracer entspricht und verwendet für die Umrechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit Gleichung (2.23), dann erhält man:

$$\frac{\alpha R_a}{\tilde{R}_w} = 0.055 \cdot \alpha \cdot Sc_w^{-\frac{2}{3}} \quad (2.52)$$

Setzt man nun noch das Verhältnis der Widerstände gleich eins, so erhält man die obere schwarze Gerade in Abbildung 2.8 für den Fall einer glatten Oberfläche.

Betrachtet man den Fall einer rauen Wasseroberfläche (siehe Abschnitt 2.3), so ändert sich

der Schmittzahlexponent zu  $n = -\frac{1}{2}$  und man erhält eine andere Steigung der Geraden. Damit ergibt sich die untere schwarze Linie für den Fall einer rauen Oberfläche. Der Bereich zwischen den beiden Kurven wird Übergangsbereich genannt.

## 2.5. Oberflächenfilm

Ein Tensid ist ein Stoff, der die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit verringert. Diese Oberflächenfilme setzen sich aus einer hydrophilen Polyethylenglykol-Gruppe und einer hydrophoben Kohlenwasserstoff-Gruppe zusammen. Der hydrophobe Anteil ist wie der Name schon sagt, wasserabweisend und ragt somit an der Oberfläche aus dem Wasser heraus während der hydrophile Anteil „wasserliebend“ ist und sich somit ins Wasser richtet, siehe dazu Abbildung 2.9. Die Moleküle lagern sich so lange an der Wasseroberfläche an, bis diese gleichmäßig mit einem monomolekularen Film bedeckt ist. Ab einer kritischen Konzentration bilden sich sogenannte Mizellen.

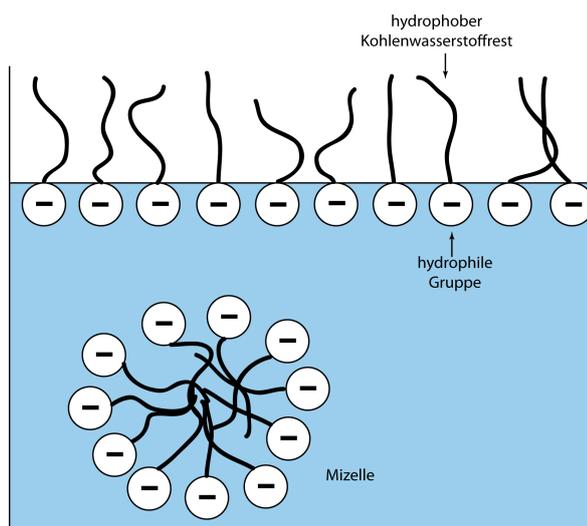


Abbildung 2.9.: Das Tensid lagert sich bei glatter Wasseroberfläche zunächst an dieser an, bis sie komplett mit einem monomolekularen Film bedeckt ist. Danach bilden sich energetisch günstigere Mizellen (Stapf, 2010).

**Triton X-100** In dieser Arbeit wurde das Tensid *Triton X-100* verwendet. Dessen chemische Formel ist  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , wobei  $n = 9$  oder  $10$  ist. *Triton X-100* ist ein nichtionogenes Tensid, hat eine durchschnittliche molare Masse von  $625 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$  und eine Dichte von  $\rho = 1,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Die kritische Mizellbildung beginnt ab  $(0,22 - 0,24) \frac{\text{mMol}}{\text{l}}$  (Stapf, 2010).

**Einfluss auf den Gasaustausch** Der Oberflächenfilm hat meist keinen direkten Einfluss auf den Gasaustausch, da sich nur eine monomolekulare Schicht auf der Oberfläche an lagert. Dennoch ändert sich der Transportwiderstand von niedrig löslichen Substanzen bei niedrigen

## 2. Theorie

Windgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Oberflächenfilmen stark. Dies liegt daran, dass bei niedrigen Windgeschwindigkeiten die Wellen und die Turbulenz stark gedämpft werden, was wiederum dafür sorgt, dass sich die wasserseitige Grenzschicht bei größer werdender Windgeschwindigkeit nicht so schnell verringert wie ohne Filmbedeckung, siehe hierzu Kandlbinder (1994). Bei höheren Windgeschwindigkeiten reißt der Film auf und es stellen sich die gleichen Bedingungen wie ohne Filmbedeckung ein. Es gibt aber auch Fälle, in denen der Oberflächenfilm einen direkten Einfluss auf den Gasaustausch haben kann. Zum einen werden die Moleküle, die luftseitig kontrolliert sind, durch den hydrophoben Anteil an der Wasseroberfläche reflektiert und können somit schwerer ins Wasser eindringen. Zum anderen sind manche Moleküle sehr affin zu dem Oberflächenfilm und setzen sich in diesem fest. Trotz allem sind diese beiden Effekte bei den meisten Tracern vernachlässigbar (siehe Münnich und Flothmann (1975)).

## 3. Methoden

### 3.1. Massenbilanzen und Boxmodell

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie aus Konzentrationsmessungen von Spurengasen aus der Luft- und Wasserphase in einem abgeschlossenen Kanal Austauschraten berechnet werden können. Die verwendeten Spurengase decken einen großen Bereich von Löslichkeiten ab. Um dennoch für alle Stoffe schnelle Messungen zu ermöglichen, werden zwei unterschiedliche Messverfahren verwendet. Stoffe mit hoher Löslichkeit werden in Invasion gemessen, d.h. die Stoffe werden in den Luftraum gegeben, die Konzentration im Wasser ist zu Beginn der Messung Null. Schlecht lösliche Stoffe hingegen werden durch Evasion gemessen, d.h. die Stoffe werden vor Beginn der Messung in den Wasserkörper gegeben, der Luftraum ist frei von diesen Stoffen und der Transfer vom Wasser in die Luft wird gemessen. In beiden Fällen wird von einem einfachen Boxmodell ausgegangen. Es wird sowohl die Luftphase als auch die Wasserphase als eine Box mit homogenen Bedingungen angenommen. Insbesondere setzt dieser Ansatz voraus, dass beide Phasen gut durchmischt sind, die Konzentrationen der Spurengase also konstant über das jeweilige Volumen sind.

#### 3.1.1. Invasion

Zunächst betrachten wir die Invasionsmethode. Dabei wird ein konstanter Massenstrom des Tracers  $\dot{V}c_i$  in den Luftraum des Kanals gegeben. Gleichzeitig erfolgt ein Massenstrom  $\dot{V}_a c_a$  aus dem Luftraum (siehe Abbildung 3.1). Zum einen ist die Abgabe von Tracern aus dem an sich isolierten Luftraum an die Umgebung aufgrund von Lecks nicht zu vermeiden, zum anderen können die Gase durch eine Spülung aus dem Luftraum entfernt werden. Aus dem Massenerhaltungsgesetz ergeben sich folgende Gleichungen für den Konzentrationsverlauf in der Luft- und Wasserphase:

$$V_a \dot{c}_a = -Ak \left( c_a - \frac{c_w}{\alpha} \right) - \dot{V}_a c_a + \dot{V} c_i \quad (3.1)$$

$$V_w \dot{c}_w = Ak \left( c_a - \frac{c_w}{\alpha} \right) \quad (3.2)$$

Dabei wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

### 3. Methoden

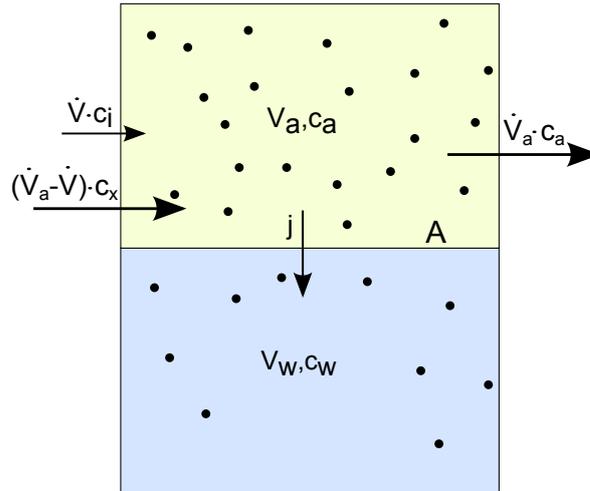


Abbildung 3.1.: Boxmodell für den Wind-Wellen-Kanal. Die grüne Box ist die Luftphase mit dem Volumen  $V_a$  und der Konzentration  $c_a$ . Die blaue Box ist die Wasserphase mit dem Volumen  $V_w$  und der Konzentration  $c_w$ .  $V$  ist das Volumen des Gases, das von außen in den Luftraum gegeben wird und  $c_i$  ist die Konzentration dieses Gases.  $\dot{V}_a c_x$  ist die Luft ( $c_x = 0$  für den Tracer), die zum Spülen des Kanals verwendet wird. Sie ist im Fall eines geschlossenen Kanals Null. Es handelt sich hier um eine Invasionsmessung.

- $V_a$  Luftvolumen
- $V_w$  Wasservolumen
- $c_a$  Konzentration des Tracers in der Luft
- $c_w$  Konzentration des Tracers im Wasser
- $\dot{V}$  einströmendes Volumen
- $c_i$  Konzentration des einströmenden Tracers
- $A$  Wasseroberfläche
- $\alpha$  Dimensionslose Löslichkeit
- $k$  Transfargeschwindigkeit des Tracers (luftseitige Betrachtungsweise 2.4.1)

Um die Darstellung der Lösung des Differentialgleichungssystems (3.1) und (3.2) zu vereinfachen, ist es hilfreich, bestimmte Größen einzuführen:

- $\lambda_f = \frac{\dot{V}_a}{V_a}$  Leckrate des Luftraums  $[\frac{1}{h}]$
- $\delta = \frac{V_w}{V_a}$  Volumenverhältnis zwischen Wasserphase und Luftphase
- $\lambda = \frac{Ak}{V_a}$  Gasaustauschrate (luftseitige Betrachtungsweise)  $[\frac{1}{h}]$
- $\lambda_i = \frac{\dot{V}}{V_a}$  Gaseingaberate  $[\frac{1}{h}]$

Unter Verwendung dieser Größen kann das Gleichungssystem (3.1) und (3.2) umgeschrieben werden zu:

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_a \\ \dot{c}_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\lambda_a + \lambda_f) & \frac{\lambda_a}{\alpha} \\ \frac{\lambda_a}{\delta} & -\frac{\lambda_a}{\alpha\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_w \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \lambda_i c_i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Man erhält folgende Lösung, wobei die Integrationskonstanten  $c_1$  und  $c_2$  von den anfänglichen Wasser- bzw. Luftkonzentrationen abhängen:

$$c_a(t) = \underbrace{\frac{\lambda_i c_i}{\lambda_f}}_A - \frac{1}{2} c_1 \underbrace{\left( \frac{\lambda_f \delta}{\lambda} + \delta - \frac{1}{\alpha} + \frac{W}{\alpha \lambda} \right)}_B e^{-\lambda_1 t} - \frac{1}{2} c_2 \underbrace{\left( \frac{W}{\alpha \lambda} - \frac{\lambda_f \delta}{\lambda} - \delta - \frac{1}{\alpha} \right)}_C e^{-\lambda_2 t} \quad (3.4)$$

$$c_w(t) = \alpha \underbrace{\frac{\lambda_i c_i}{\lambda_f}}_D + \underbrace{c_1 e^{-\lambda_1 t}}_E - \underbrace{c_2 e^{-\lambda_2 t}}_F \quad (3.5)$$

mit

$$W = \sqrt{\lambda^2 + 2\delta\alpha\lambda^2 - 2\lambda\lambda_f\delta\alpha + (\lambda + \lambda_f)^2\delta^2\alpha^2} \quad (3.6)$$

und den beiden Eigenwerten des homogenen Gleichungssystems

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \lambda + \lambda_f + \frac{\lambda}{\delta\alpha} \pm \frac{W}{\delta\alpha} \right). \quad (3.7)$$

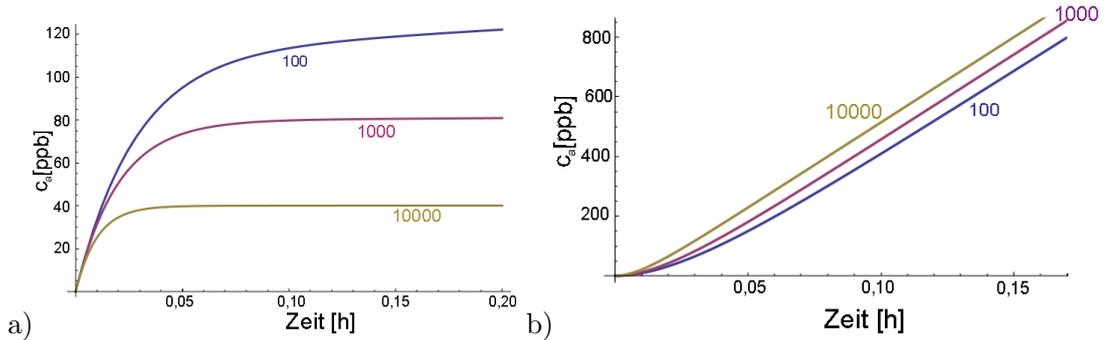


Abbildung 3.2.: Konzentrationsverläufe a) in Luft b) in Wasser bei jeweils geschlossenem Kanal und unterschiedlichen Löslichkeiten bis zum Erreichen des Quasi-Gleichgewichts. Es wurde eine Eingaberate  $\lambda_i c_i$  von  $4000 \frac{\text{ppb}}{\text{h}}$ , eine Leckrate  $\lambda_f$  von  $0,5 \frac{1}{\text{h}}$  und ein Volumenverhältnis  $\delta$  von 0,7 angenommen. Für die Austauschraten  $\lambda_a$  wurde  $35 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 100$ ),  $50 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 1000$ ) und  $100 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 10000$ ) angenommen. Dies sind gute Annahmen für Windgeschwindigkeiten von ungefähr  $8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .

Wenn man  $t \rightarrow \infty$  betrachtet, gehen in den beiden Gleichungen (3.5), die exponentiellen Terme (B, C, E und F) gegen Null. Es ist ersichtlich, dass die Luft- und Wasserkonzentrationen sich beide einem Gleichgewicht, dem Term A bzw. D annähern, wobei sich die beiden Gleichgewichte um einen Faktor  $\alpha$  unterscheiden. Im Gleichgewicht heben sich die gezielte Zugabe des Tracers und die Verluste durch Lecks auf, die Konzentrationen in der Luft- und Wasserseite erfüllen Henry's Gesetz (2.39), siehe Abbildung 3.3.

### 3. Methoden

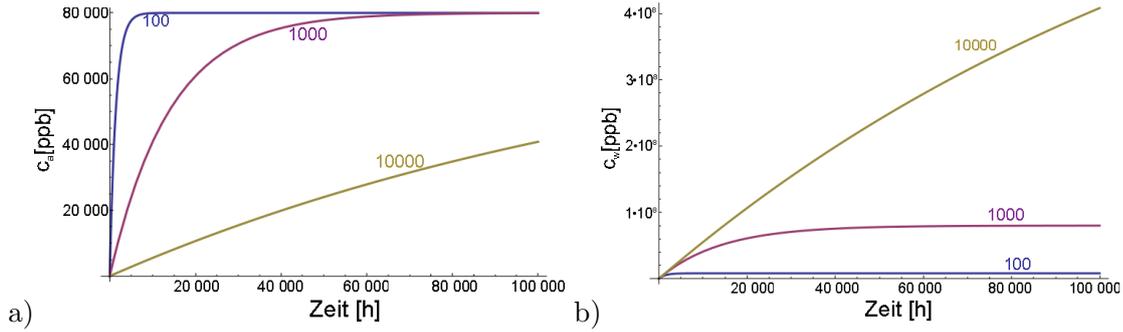


Abbildung 3.3.: Konzentrationsverläufe a) in Luft b) in Wasser bei jeweils geschlossenem Kanal und unterschiedlichen Löslichkeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Es wurde eine Eingaberate  $\lambda_i c_i$  von  $4000 \frac{\text{ppb}}{\text{h}}$ , eine Leckrate  $\lambda_f$  von  $0,5 \frac{1}{\text{h}}$  und ein Volumenverhältnis  $\delta$  von  $0,7$  angenommen. Für die Austauschraten  $\lambda_a$  wurde  $35 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 100$ ),  $50 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 1000$ ) und  $100 \frac{1}{\text{h}}$  (bei  $\alpha = 10000$ ) angenommen. Dies sind gute Annahmen für Windgeschwindigkeiten von ungefähr  $8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .

#### 3.1.2. Analyse der Eigenwerte

Um die Terme B und C zu analysieren, werden die beiden Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  bei einem Stoff mit einer Löslichkeit von  $\alpha > 200$  betrachtet. Man geht von folgender Gleichung aus:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \lambda + \lambda_f + \frac{\lambda}{\delta\alpha} \pm \frac{\sqrt{\lambda^2 + 2\delta\alpha\lambda^2 - 2\lambda\lambda_f\delta\alpha + (\lambda + \lambda_f)^2\delta^2\alpha^2}}{\delta\alpha} \right) \quad (3.8)$$

Indem man den Term  $\frac{1}{\delta\alpha}$  in die Wurzel zieht, erhält man für die Eigenwerte:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \lambda + \lambda_f + \frac{\lambda}{\delta\alpha} \pm \sqrt{\frac{\lambda^2}{(\delta\alpha)^2} + \frac{2\lambda^2}{\delta\alpha} - \frac{2\lambda\lambda_f}{\delta\alpha} + (\lambda + \lambda_f)^2} \right) \quad (3.9)$$

Das Verhältnis von Wasser- zu Luftvolumen  $\delta$  ist für das *Aeolotron* etwa  $0,7$ , damit ist der Ausdruck  $\frac{1}{\delta\alpha} \ll 1$ . Somit kann der Term  $\frac{\lambda}{\delta\alpha}$  vor der Wurzel gegenüber  $\lambda$  vernachlässigt werden. Weitere Umformungen ergeben:

$$\lambda_{1,2} \approx \frac{1}{2}(\lambda + \lambda_f) \left( 1 \pm \sqrt{\frac{\lambda^2}{\delta^2\alpha^2(\lambda + \lambda_f)^2} + \frac{2\lambda^2}{\delta\alpha(\lambda + \lambda_f)^2} - \frac{2\lambda\lambda_f}{\delta\alpha(\lambda + \lambda_f)^2} + 1} \right) \quad (3.10)$$

für die Eigenwerte. Zum Abschätzen des Fehlers kann man als obere Grenze  $\lambda_f = 0,1 \cdot \lambda_a$  annehmen, dann erhält man:

$$\lambda_{1,2} \approx \frac{1}{2}\lambda \left( 1.1 \pm \sqrt{\frac{1}{\delta^2\alpha^2} + \frac{2}{\delta\alpha} - \frac{0.2}{\delta\alpha} + 1.21} \right) \quad (3.11)$$

Der erste Term unter der Wurzel ist offensichtlich klein, die Vernachlässigung des zweiten Terms bewirkt bei einer Löslichkeit von  $\alpha = 200$  einen Fehler von 1%. Man erhält also für den ersten Eigenwert

$$\lambda_1 \approx \lambda, \quad (3.12)$$

der zweite Eigenwert verschwindet bei diesen Näherungen.

Um die Größenordnung für die Einstellzeiten abzuschätzen, wurden die beiden Eigenwerte aus vorhandenen experimentellen Daten berechnet. Für Ethylacetat ( $\alpha = 236$ ,  $\lambda_f = 0.1 \cdot \lambda_a$ ) ergibt sich bei einer Windgeschwindigkeit von  $v_{\text{wind}} \approx 8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  die Relation

$$\lambda_2 = 0,0005 \cdot \lambda_1, \quad (3.13)$$

was den Erwartungen entspricht. Damit ergibt sich für den ersten Eigenwert eine Zeitkonstante von  $\tau_1 = 0,5$  Stunden und für den zweiten Eigenwert eine Zeitkonstante von  $\tau_2 = 1000$  Stunden. Es ist ersichtlich, dass, wenn man obige Näherung für Stoffe mit einer höheren Löslichkeit betrachtet, die zweite Einstellzeit noch größer ist, dies sieht man auch in den Abbildungen 3.2 und 3.3.

Der erste Eigenwert ist also viel größer als der zweite Eigenwert. Dadurch stellt sich auf der Luftseite mit dem ersten Eigenwert  $\lambda_1$  zunächst bei  $t \approx 30$  Minuten ein vorläufiges (Quasi-)Gleichgewicht (siehe Abbildung 3.2) ein. Nach dieser ersten Einstellzeit ist der Term B vernachlässigbar. Nun stellt sich langsam mit der zweiten Einstellrate das zweite Gleichgewicht ein bei  $t \approx 1000$  Stunden (siehe Abbildung 3.3) ein, dies dauert sehr lange, da der zweite Eigenwert  $\lambda_2$  sehr klein ist. Bei höheren Löslichkeiten ist der zweite Eigenwert kleiner als bei niedrigeren Löslichkeiten, daher dauert es länger, bis das Gleichgewicht erreicht wird (siehe Abschnitt 3.1.2).

Die Terme E und F besitzen die gleichen Eigenwerte in der exponentiellen Funktion wie bei den Termen B und C. Der Term E ist aber positiv und somit steigt zunächst die wasserseitige Konzentration stark an und nähert sich einem linearen Verlauf an, da der Term F den exponentiellen Verlauf langsam unterdrückt (siehe Abbildung 3.2). Der Term E stellt den Austausch des Gases von der Luft- in die Wasserphase dar. Der Term F entspricht dem Gasaustausch aus dem Wasser heraus. Nach einer langen zweiten Einstellzeit nähert sich auch die wasserseitige Konzentration langsam einem Gleichgewicht an (siehe Abbildung 3.3). Da der zweite Eigenwert für größere Löslichkeiten kleiner wird dauert es auch im Wasser länger, bis ein Gleichgewicht erreicht wird.

### 3. Methoden

#### 3.1.3. Berechnung der Austauschrate

Es werden drei Methoden vorgestellt, wie die Austauschrate bestimmt werden kann. Bei der ersten Methode werden momentane Austauschraten bestimmt, dafür ist es aber notwendig, die wasserseitigen Konzentrationen zu kennen. Da diese bei dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen, werden zwei weitere Methoden vorgestellt, mit denen sich die Austauschrate abschätzen lässt.

##### 1. Methode: Berechnung der momentanen Austauschrate

Zur Bestimmung der momentanen Austauschrate kann man Gleichung (3.1) umstellen und erhält

$$\lambda = \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a - c_a \lambda_f}{c_a - \frac{c_w}{\alpha}}. \quad (3.14)$$

Um die Eingaberate  $\lambda_i c_i$  zu bestimmen, setzt man Gleichung (3.3) in Gleichung(3.14) ein und erhält:

$$\lambda_i c_i = \dot{c}_w \delta + c_a + c_a \lambda_f \quad (3.15)$$

Mit dieser Gleichung kann man die Eingaberate überprüfen und mögliche Veränderungen während des Experiments beobachten. Wenn man experimentell die Eingaberate konstant halten kann, kann man somit abschätzen, wie viele Gase sich an den Wänden oder der experimentellen Einrichtung des *Aeolotron* absetzen.

**Verfahren zur Bestimmung der wasserseitigen Konzentration** Wenn keine direkten Messungen der wasserseitigen Konzentration zur Verfügung stehen, kann man diese zumindest abschätzen. Dazu muss man allerdings die Annahme machen, dass die Gaseingaberate  $\lambda_i c_i$  über den Verlauf des Experiments konstant ist. Des weiteren geht man davon aus, dass sich die in den Kanal gegebenen Spurenstoffe nicht auf Wänden und Schläuchen absetzen und somit für den Gasaustausch nicht mehr zur Verfügung stehen. Man verwendet Gleichung (3.15) und stellt diese zunächst nach der wasserseitigen Konzentrationsänderung um

$$\dot{c}_w = \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a - c_a \lambda_f}{\delta} \quad (3.16)$$

$$\frac{c_w(j) - c_w(j-1)}{\Delta t} = \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a(j) - c_a(j) \lambda_f}{\delta} \quad (3.17)$$

Nun kann man die wasserseitige Konzentration abschätzen:

$$c_w(j) = \Delta t \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a(j) - c_a(j) \lambda_f}{\delta} + c_w(j-1) \quad (3.18)$$

Falls sich die Eingaberate nicht aus Gleichung (3.15) bestimmen lässt, muss man andere Möglichkeiten betrachten, die im Folgenden diskutiert werden.

**1. Möglichkeit: Bestimmung der Eingaberate durch die Gleichgewichtskonzentration** Im Quasi-Gleichgewicht (siehe Abbildung 3.2) gilt  $\dot{c}_a \approx 0$  und  $\frac{c_w}{\alpha} \ll c_a$  (eine genauere Analyse findet sich in Kapitel 6). Damit erhält man die vereinfachten Boxmodell-Gleichungen (3.3). Stellt man diese nach  $\lambda_i c_i$  um, so erhält man

$$\lambda_i c_i \approx (\lambda_a + \lambda_f) c_a. \quad (3.19)$$

Die Austauschrate  $\lambda_a$  kann aus der 2. oder 3. Methode abgeschätzt werden.

**2. Möglichkeit: Bestimmung der Eingaberate aus der anfänglichen Steigung** Am Anfang einer Invasionsmessung gilt  $\lambda_f \approx 0$  und  $\lambda_a|_0 \approx 0$ . Setzt man dies in die luftseitige Boxmodell-Gleichung (3.3) ein, so ergibt sich

$$\dot{c}_a|_0 \approx \lambda_i c_i. \quad (3.20)$$

Damit erhält man aus der Steigung der luftseitigen Konzentration bei  $t = 0$  die Gaseingaberate  $\lambda_i c_i$ .

## 2. Methode: Berechnung der Austauschrate aus den Gleichgewichtszuständen

Bei dieser Methode betrachtet man zwei Gleichgewichte: Das Quasi-Gleichgewicht, das sich nach der ersten Einstellzeit ergibt während der Windkanal verschlossen ( $\lambda_f \approx 0$ ) ist und das Gleichgewicht, das sich ergibt während das Luftvolumen gespült wird.

Die luftseitige Boxmodell-Gleichung (3.1) lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\dot{c}_a = -(\lambda + \lambda_f) c_a + \lambda_i c_i + \frac{c_w}{\alpha} \lambda \quad (3.21)$$

**Quasi-Gleichgewicht bei abgeschlossenem Luftvolumen** Der Kanal ist verschlossen und es stellt sich mit der ersten Rate  $\lambda_1$  ein Quasi-Gleichgewicht ein. Es gilt, dass  $\dot{c}_a \approx 0$  ist und man erhält für die luftseitige Konzentration aus Gleichung (3.21)

$$c_a = \frac{(\lambda_i c_i + \lambda \frac{c_w}{\alpha})}{\lambda + \lambda_f}. \quad (3.22)$$

### 3. Methoden

**Gleichgewicht bei gespültem Luftvolumen** Der Kanal ist nach außen geöffnet und wird mit Frischluft gespült. Die luftseitige Konzentration  $c_a^*$  fällt schnell ab und es stellt sich wieder ein Gleichgewicht ein. Dies ist ein Gleichgewicht zwischen den Tracern, die in den Kanal gegeben werden (durch die Eingabe oder durch Evasion) und denen die durch die Frischluft raus gespült werden. Die luftseitige Konzentration wird hier mit einem Stern gekennzeichnet um sie später von der luftseitigen Konzentration,  $c_a$  in Gleichung (3.22) zu unterscheiden. Es gilt wieder  $\dot{c}_a^* \approx 0$  und man erhält aus Gleichung (3.21)

$$c_a^* = \frac{(\lambda_i c_i + \lambda \frac{c_w^*}{\alpha})}{\lambda + \lambda_f^*}. \quad (3.23)$$

Wenn die beiden Messungen direkt hintereinander durchgeführt werden und die Spülrate ausreichend hoch gewählt wird (eine Abschätzung findet sich in Jähne (2009)), dann stellt sich das Gleichgewicht bei gespültem Luftvolumen schneller ein, als dass das Wasser Tracer durch Gasaustausch aufnehmen bzw. abgeben kann und es gilt  $\frac{c_w^*}{\alpha} \approx \frac{c_w}{\alpha}$ .

Teilt man Gleichung (3.23) durch Gleichung (3.22)

$$\frac{c_a^*}{c_a} = \frac{(\lambda + \lambda_f)}{(\lambda + \lambda_f^*)}, \quad (3.24)$$

und stellt diese Gleichung nach  $\lambda$  um, so folgt

$$\lambda = \frac{\frac{c_a^*}{c_a} \lambda_f^* - \lambda_f}{1 - \frac{c_a^*}{c_a}}. \quad (3.25)$$

Die Austauschrate lässt sich damit unabhängig von der Gaseingaberate und der Wasserkonzentration bestimmen.

### 3. Methode: Berechnung der Austauschrate mittels einer vereinfachten Lösung des Boxmodelles

Wenn gilt, dass  $\frac{c_w}{\alpha} \ll c_a$  ist, das heißt, wenn die Konzentration im Wasserkörper noch fern von der Gleichgewichtskonzentration ist, dann kann man die Gleichungen (3.1) und (3.2) lösen. Für welche Fälle dies gerechtfertigt ist, wird im Abschnitt 6.1.4 erläutert. Es vereinfachen sich die beiden Gleichungen (3.1) und (3.2) zu

$$\dot{c}_a = -\lambda c_a - \lambda_f c_a + \lambda_i c_i \quad (3.26)$$

$$\dot{c}_w = -\frac{\lambda}{\delta} c_a \quad (3.27)$$

und man erhält als Lösung

$$c_a(t) = \frac{\lambda_i c_i}{\lambda} (1 - \exp(-\lambda_1 t)) \quad (3.28)$$

mit

$$\lambda_1 = \lambda + \lambda_f. \quad (3.29)$$

Indem man diese Gleichung an den luftseitigen Konzentrationsverlauf fittet, erhält man einen Wert für  $\lambda_1$  und kann damit die Austauschrate berechnen:

$$\lambda = \lambda_1 - \lambda_f \quad (3.30)$$

### 3.1.4. Evasion

Bei Evisionsmessungen wird eine Startkonzentration  $c_w(0)$  ins Wasser gegeben, die luftseitige Konzentration ist Null  $c_a(0) = 0$ . Bei Anschalten der Windgeneratoren entweichen die Gase aus dem Wasser in den Luftraum, siehe Abbildung 3.4. Die wasserseitigen Boxmodell-Gleichungen lauten:

$$V_a \dot{c}_a = A \tilde{k} (c_w - \alpha c_a) - \dot{V}_a c_a \quad (3.31)$$

$$V_w \dot{c}_w = -A \tilde{k} (c_w - \alpha c_a) \quad (3.32)$$

Diese sind identisch zu den Gleichungen (3.1) und (3.2), wobei diese Gleichungen wasserseitig betrachtet werden und  $\tilde{k}$  die wasserseitig betrachtete Transfergeschwindigkeit ist. Die Lösungen sind fast identisch zu den Gleichungen (3.5), wobei es keine konstante Gaseingaberate gibt und die Umrechnung von  $k$  in  $\tilde{k}$  wie in Gleichung (2.48) gemacht werden muss. Die Lösung der wasserseitigen Boxmodell-Gleichungen ist bei Jähne (1980) zu finden.

### Berechnung der momentanen Austauschrate

Um die momentane, wasserseitig betrachtete, Austauschrate  $\tilde{\lambda}$  zu berechnen, löst man Gleichung (3.31) nach  $\tilde{\lambda} = \frac{A}{V_w R}$  auf und erhält

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda_f c_a (\lambda_f + \frac{\dot{c}_a}{c_a})}{\delta c_w \lambda_f (1 - \frac{\alpha c_a}{c_w})}. \quad (3.33)$$

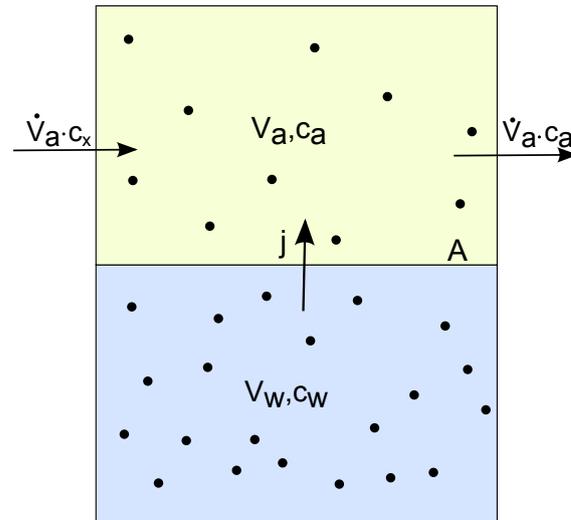


Abbildung 3.4.: Boxmodell für den Wind-Wellen-Kanal. Die grüne Box ist die Luftphase mit dem Volumen  $V_a$  und der Konzentration  $c_a$ . Die blaue Box ist die Wasserphase mit dem Volumen  $V_w$  und der Konzentration  $c_w$ .  $\dot{V}_a c_x$  ist die Luft ( $c_x = 0$  für den Tracer), die zum Spülen des Kanals verwendet wird. Sie ist im Fall eines geschlossenen Kanals Null. Es handelt sich hier um eine Evasionsmessung.

### 3.2. Luft- und wasserseitiger Anteil des Transferwiderstandes

Im vorherigen Abschnitt wurden Rechenschritte für die Bestimmung des Transferwiderstandes für Invasionsmessungen und Evasionsmessungen aufgezeigt. Nun wird gezeigt, wie man den luft- und wasserseitigen Anteil des Widerstandes berechnen kann.

Verwendet man Gleichung (2.38)

$$R = \frac{\beta}{u_{*a}} S c^n$$

für zwei verschiedene Tracer (T1 und T2) und dividiert man die beiden Transferwiderstände (die unter gleichen Umweltbedingungen gemessen wurden), so folgt:

$$\frac{R_{T1}}{R_{T2}} = \left( \frac{S c_{T1}}{S c_{T2}} \right)^n = \left( \frac{D_{T2}}{D_{T1}} \right)^n. \quad (3.34)$$

Der Transferwiderstand für verschiedene Tracer ist nur noch von den Diffusionskonstanten in Luft und Wasser und vom Schmidtzahl exponenten abhängig. Sind diese Größen für zwei Stoffe bekannt, ist es ausreichend, den Transferwiderstand eines Stoffes zu messen. Den anderen Transferwiderstand kann man durch diese sogenannte Schmidtzahlskalierung gewinnen.

Darüber hinaus ist es möglich, die Schmidtzahlskalierung anzuwenden, um den luft- und wasserseitigen Transferwiderstand eines Tracers zu berechnen. Abbildung 3.5 zeigt die Vorgehensweise. Sehr hoch lösliche Stoffe haben einen vernachlässigbar kleinen wasserseitigen Widerstand. Skaliert man ihren Gesamtwiderstand mit Gleichung (3.34), so erhält man den luftseitigen Widerstand eines beliebigen Tracers. Analog erhält man den wasserseitigen Wi-

derstand, indem man den Gesamtwiderstand eines sehr schlecht löslichen Referenz-Tracers mit (3.34) skaliert. Diese Methode wurde schon von Whitman (1923) vorgeschlagen.

Man erhält also den luftseitigen Widerstand eines beliebigen Tracers  $R_{T,a}$  bei Kenntnis der Diffusionskonstanten aus

$$R_{T,a} = \left( \frac{D_{M,a}}{D_{T,a}} \right)^n R_{M,ges}. \quad (3.35)$$

$R_{T,a}$  ist der luftseitige Anteil des Transferwiderstandes des Tracers, den man berechnen möchte, und  $R_{M,ges}$  ist der Gesamtwiderstand des Stoffes mit der hohen Löslichkeit (z.B. Methanol ( $\alpha=5470$ )).

Den wasserseitigen Widerstand erhält man aus

$$\tilde{R}_{T,w} = \left( \frac{D_{N,w}}{D_{T,w}} \right)^n \tilde{R}_{N,ges}. \quad (3.36)$$

$\tilde{R}_{N,ges}$  ist der Gesamtwiderstand des sehr niedrig löslichen Referenz-Tracers (hier  $N_2O$  mit  $\alpha = 0,68$ ).

Der Gesamtwiderstand ergibt sich, wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert, durch die Partionierungsgleichung von Liss und Slater (1974)

$$R_{ges} = R_a + \frac{\tilde{R}_w}{\alpha}. \quad (3.37)$$

Der Faktor  $\alpha$  rührt daher, dass der wasserseitige Anteil hier in der wasserseitigen Betrachtungsweise berechnet wurde (siehe Abschnitt 2.4.1). Der Gesamtwiderstand in Gleichung (3.37) ist in der luftseitigen Betrachtungsweise gegeben, daher muss der wasserseitige Anteil mit einem Faktor  $\alpha$  skaliert werden.

### 3.3. Impulsbilanzmethode

An zirkularen Wind-Wellen-Kanälen kann man die Schubspannungsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.2) aus Messungen der Strömungsgeschwindigkeit im Wasserkörper bestimmen. Dafür verwendet man die sogenannte Impulsbilanzmethode (Ilmberger, 1981; Jähne et al., 1979)

Bei laufendem Windantrieb wird durch den Wind an der Wasseroberfläche Impuls in den Wasserkörper eingetragen. Dem entgegen wirken Reibungskräfte an den Wänden des Kanals, so dass sich die gesamte Impulsänderung ergibt durch

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_w u_{bulk}}{\partial t}}_{\text{Impuls im Wasser}} = \underbrace{\frac{\partial \rho_w u_{wo}}{\partial t}}_{\text{Wind induzierter Impuls an der Wasseroberfläche}} - \underbrace{\frac{\partial \rho_w u_{wand}}{\partial t}}_{\text{Impulsverlust durch Reibung}}. \quad (3.38)$$

### 3. Methoden

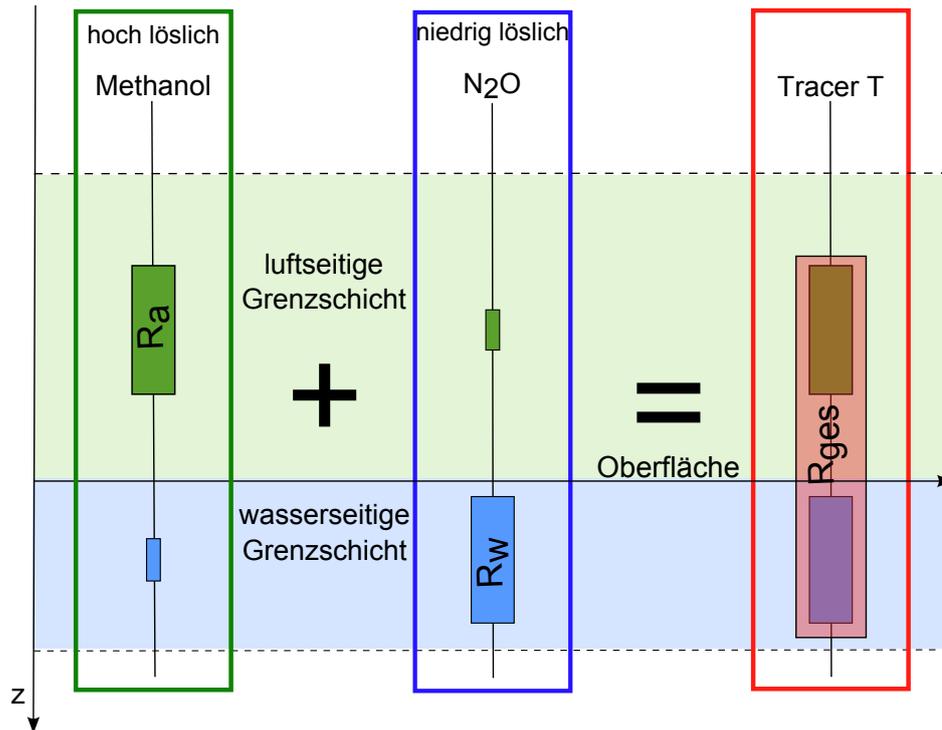


Abbildung 3.5.: Berechnung des gesamten Transferwiderstandes über die Schmidtzahlskalierung. Bei Methanol ist der wasserseitige Anteil des Widerstandes vernachlässigbar und bei Distickstoffmonoxid der luftseitige Anteil.

Die Scherkräfte kann man mithilfe der Schubspannung (siehe Abschnitt 2.2) beschreiben. Verwendet man Gleichung (2.21), so ergibt sich

$$V_w \rho_w \frac{\partial v_w}{\partial t} = A \rho_w u_{*wo}^2 - A_{wand} \rho_w u_{*wand}^2. \quad (3.39)$$

- $V_w$  Volumen der Wasserphase
- $A$  Wasseroberfläche
- $A_{wand}$  Wandflächen im Kanal und Boden
- $\rho_w$  Dichte von Wasser
- $v_w$  Geschwindigkeit des Wasserkörpers (angenommen als starrer Körper)
- $u_{*wo}$  windinduzierte Schubspannungsgeschwindigkeit an der Wasseroberfläche
- $u_{*wand}$  Schubspannungsgeschwindigkeit an den Wänden

Wenn die Geschwindigkeit an allen Wänden bzw. im Wasserkörper gleich ist (Annahme eines starren Körpers) gilt  $u_{*wand} = \frac{v_w}{\beta}$  (siehe Bopp (2011); Ilmberger (1981)) und man erhält

$$V_w \rho_w \frac{\partial v_w}{\partial t} = A \rho_w u_{*wo}^2 - A_{wand} \rho_w \left( \frac{v_w}{\beta} \right)^2. \quad (3.40)$$

Nach einer gewissen Zeit kommt der Impulseintrag durch den Wind und der Verlust durch die Reibung an den Wänden in ein **stationäres Gleichgewicht**. Dabei ist die Wasserge-

schwindigkeit konstant, der Term auf der linken Seite der Gleichung (3.40) ist Null und man erhält für die Schubspannungsgeschwindigkeit an der Wasseroberfläche:

$$u_{*wo} = \frac{1}{\beta \sqrt{\frac{A}{A_{wand}}}} v_w. \quad (3.41)$$

Die wasserseitige Schubspannungsgeschwindigkeit lässt sich durch Messung der Strömungsgeschwindigkeit bestimmen. Um die kanalspezifische Reibungskonstante zu bestimmen, wird das **Abklingverhalten** nach dem Abschalten des Windes betrachtet. Dann verschwindet der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (3.40) für den windinduzierten Impuls und man erhält für die Wassergeschwindigkeit

$$\frac{1}{v_w(t)} = \frac{1}{v_w(0)} + \frac{A_{wand}}{A \beta} t. \quad (3.42)$$

Durch die Steigung der Geraden erhält man die Abklingkonstante  $\beta$ . Setzt man diese dann in Gleichung (3.41) ein, so kann man mit dieser Gleichung die Schubspannungsgeschwindigkeit bestimmen. Eine ausführlichere Darstellung dieses Verfahrens findet sich in Bopp (2011).



## 4. Tracerauswahl

In den nächsten Unterkapiteln werden die einzelnen Stoffe, die in dieser Arbeit untersucht wurden, genauer beschrieben. Da die Messungen immer bei circa 20 °C stattfanden, werden alle wichtigen Größen, wie zum Beispiel die Löslichkeit und Diffusionskonstanten, bei dieser Temperatur angegeben. Eine Auflistung dieser Stoffeigenschaften findet sich am Ende dieses Kapitels in der Tabelle 4.4.

Die Aufteilung der Stoffe in hohe, mittlere und niedrige Löslichkeiten wurde anhand der späteren Verwendung in dieser Arbeit gewählt. Die Stoffe mit den hohen Löslichkeiten werden verwendet um den luftseitigen Anteil des Transferwiderstandes zu bestimmen und die mit den niedrigen Löslichkeiten zur Bestimmung des wasserseitigen Anteils des Transferwiderstandes. Die Stoffe mit den mittleren Löslichkeiten dienen zum späteren Verständnis dafür, wie sich der gesamte Widerstand zusammensetzt und welche Rolle es spielt, wenn der Widerstand eines Stoffes von beiden Phasen beeinflusst wird.

### 4.1. Tracer mit hohen Löslichkeiten

In diesem Unterkapitel werden die drei hochlöslichen Tracer Methylpyrazin, Methanol, 2-Fluorphenol und 1-Butanol beschrieben. Alle drei wurden mit dem PTR-MS der Gruppe von Jonathan Williams vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz gemessen, siehe hierzu 5.1.2. Aufgrund der hohen Löslichkeit liegt der Widerstand für den Transfer hauptsächlich in der Luftseite, der wasserseitige Widerstand kann vernachlässigt werden und somit können sie zur Bestimmung des luftseitigen Anteils des Transferwiderstandes der anderen Substanzen, die in dieser Arbeit gemessen wurden, verwendet werden (siehe Abschnitt 2.2).

**Methylpyrazin** hat die chemische Summenformel  $C_5H_6N_2$ . Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Es stammt aus der Gruppe der Alkylpyrazine und setzt sich aus Pyrazin ( $C_4H_4N_2$ ) und einer Methylgruppe ( $CH_3$ ) zusammen. Für den Aromastoff ist wie bei allen Alkylpyrazinen ein erdiger Geruch kennzeichnend. Methylpyrazin ist sehr reaktionsträge. Bei 25 °C beträgt die dimensionslose Löslichkeit

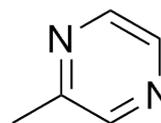


Abbildung 4.1.: Strukturformel von Methylpyrazin

#### 4. Tracerauswahl

11003 (Buttery et al., 1971), damit ist Methylpyrazin der Stoff mit der höchsten Löslichkeit von allen verwendeten Substanzen in dieser Arbeit. Die Diffusionskonstante bei 20 °C in Luft beträgt  $0,0698 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  und in Wasser  $7,20827 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  (Yaws, 1995). Bemerkenswert ist die niedrige Diffusionskonstante in Luft, was mit der großen Masse von Methylpyrazin zusammenhängt, siehe Tabelle 4.4.

**Methanol** hat die chemische Summenformel  $\text{CH}_4\text{O}$ . Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Es ist der einfachste Alkohol und besteht aus einer Methylgruppe mit trigonaler Symmetrie und aus einer Hydroxygruppe. Die farblose Flüssigkeit ist leicht entzündlich und bei 20 °C eine dimensionslose Löslichkeit von  $\alpha = 5470$  (Fogg und Sangster, 2003).

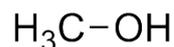


Abbildung 4.2.: Strukturformel von Methanol

**1-Butanol** hat die chemische Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Sein IUPAC-Name ist Butan-1-ol. Es ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff und gehört zur Gruppe der Alkanole (-OH), die wiederum zu den Alkoholen gehören. Die farblose Flüssigkeit erkennt man auch an seinem ethanolartigen Geruch. Seine dimensionslose Löslichkeit bei 20 °C beträgt 3962 (Snider und Dawson, 1985).

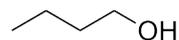


Abbildung 4.3.: Strukturformel von 1-Butanol

**2-Fluorphenol** hat die chemische Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{FO}$ . Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Es besteht aus einer Hydroxygruppe (OH), einem aromatischen Ring und einem zusätzlichen Fluoratom. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit. Bei 25 °C hat sie eine Löslichkeit von  $\alpha = 1819$  (Pinney, 1969). Für 2-Fluorphenol konnten nach längerer Recherche keine Diffusionskonstanten gefunden werden. Da es aber eine große Ähnlichkeit mit Phenol hat und es zu diesem Stoff viele Informationen gibt, wurden die Diffusionskonstanten für Phenol in Tabelle 4.4 angegeben.

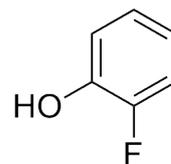


Abbildung 4.4.: Strukturformel von 2-Fluorphenol

## 4.2. Tracer mit niedrigen Löslichkeiten

In diesem Unterkapitel werden die Gase mit einer sehr niedrigen Löslichkeit vorgestellt. Drei der Gase (Pentafluorethan, Trifluormethan und Distickstoffmonoxid) wurden mit dem FTIR-Spektrometer (siehe Abschnitt 5.1.2) gemessen und dienen in dieser Arbeit der Berechnung des wasserseitigen Anteils des Transferwiderstandes. Dies liegt daran, dass die Löslichkeiten sehr klein sind und somit der luftseitige Anteil des Widerstandes vernachlässigt werden kann. Die anderen Tracer wurden mit dem PTR-MS gemessen.

**Pentafluorethan** hat die chemische Summenformel  $C_2HF_5$ . In Abbildung 4.5 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es gehört zur Gruppe der fluorierten Kohlenwasserstoffe (FKW) und ist ein farbloses Gas mit schwach etherischem Geruch. Das Gas, welches mit einer Dichte von  $6.76 \frac{kg}{m^3}$  schwerer als Luft ist und sich am Boden absetzt, ist nicht brennbar und schlecht in Wasser löslich. Bei  $25^\circ C$  besitzt es eine dimensionslose Löslichkeit von 0.184 (Yaws, 1999). Von den bei dieser Arbeit verwendeten Substanzen ist es diejenige mit der geringsten Löslichkeit.

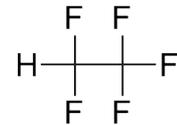


Abbildung 4.5.: Strukturformel von Pentafluorethan

**Trifluormethan** hat die chemische Summenformel  $CHF_3$ . In Abbildung 4.6 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein Trivialname ist Fluoroform. Es ist ein geruchloses, farbloses und nicht brennbares inertes Gas. Trifluormethan sehr reaktionsträge und ungiftig, aber es reagiert stark mit oxidierenden Reagenzien. Seine dimensionslose Löslichkeit beträgt 0.39 (Wilhelm et al., 1977).

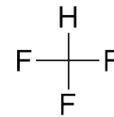


Abbildung 4.6.: Strukturformel von Trifluormethan

**Distickstoffmonoxid** hat die chemische Summenformel  $N_2O$ . In Abbildung 4.7 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es ist ein farbloses Gas mit süßlichem Geruch, das aus der Gruppe der Stickoxide stammt und auch geläufig als Lachgas bezeichnet wird. Bei  $20^\circ C$  besitzt es eine dimensionslose Löslichkeit von 0.68 (Young, 1981). Es wird zur Berechnung des wasserseitigen Anteils des Transferwiderstandes verwendet, da es ausschließlich wasserseitig kontrolliert ist, siehe Abbildung 2.8.

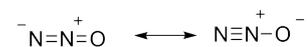


Abbildung 4.7.: Strukturformel von Distickstoffmonoxid

**Isopren** hat die chemische Summenformel  $C_5H_8$ . In Abb. 4.8 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein IUPAC-Name ist 2-Methylbuta-1,3-dien. Es ist ein ungesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoff und ein Grundbaustein der Ter-

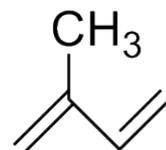


Abbildung 4.8.: Strukturformel von Isopren

#### 4. Tracerauswahl

pene und Steroide, dies sind Naturstoffklassen. Isopren ist chemisch instabil, leicht flüchtig, gesundheits- und umweltschädlich. Die farblose Flüssigkeit hat einen milden Geruch und ist hochentzündlich. Mit Luft kann sich sehr leicht ein explosionsfähiges Gemisch bilden. Bei 25 °C hat es eine dimensionslose Löslichkeit von 0.69 (Sander, 1999).

**1,4-Difluorbenzol** hat die chemische Summenformel  $C_6H_4F_2$  und besteht aus einem Benzolring und zwei Fluoratomen. Es ist ein *para*-Difluorbenzol, wobei das „*para*“ im Namen von der Anordnung der Fluoratome hergeleitet wird. Wie man in Abbildung 4.9 sieht, befinden sich bei 1,4-Difluorbenzol die beiden Fluoratome gegenüber liegend. Es ist eine gesundheitsschädliche und leicht entzündliche Flüssigkeit. Die dimensionslose Löslichkeit ist mit 3.08 bei 25 °C angegeben (Yaws und Yang, 1992).

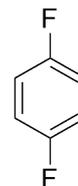


Abbildung 4.9.: Strukturformel von 1,4-Difluorbenzol

**Anisol** hat die chemische Summenformel  $C_7H_8O$ . In Abbildung 4.10 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es ist eine farblose, leichtentzündliche Flüssigkeit und eine aromatische Verbindung, die aus einem Phenylring ( $C_6H_5$ ) und einer Methoxygruppe ( $O-CH_3$ ) besteht. Mit Luft kann sich eine explosionsfähiges Gemisch bilden. Bei 25 °C hat es eine Löslichkeit von 5.87 (Hine und Mookerjee, 1975). Es wird als Lösungsmittel verwendet.

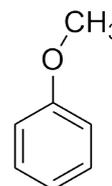


Abbildung 4.10.: Strukturformel von Anisol

**Toluol** hat die chemische Summenformel  $C_7H_8$ . In Abb. 4.11 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein IUPAC-Name lautet Methylbenzen. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit. Sie hat einen sehr stechenden Geruch und ist in Benzin enthalten. Toluol ist das einfachste Alkylbenzol und ersetzt in vielen Anwendungen Benzol. Da es ein sehr stabiles Molekül ist, ist es auch sehr reaktionsträge. Mit Oxidationsmitteln und Säuren reagiert es jedoch heftig. Es wird in der Luft nach mehreren Tagen in einer Reaktion mit OH-Radikalen zersetzt. Seine dimensionslose Löslichkeit bei 20 °C beträgt die dimensionslose Löslichkeit 5.88 (Shaw, 1989).

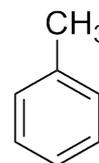


Abbildung 4.11.: Strukturformel von Toluol

**Benzol** hat die chemische Summenformel  $C_6H_6$ . In Abb. 4.12 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein IUPAC-Name lautet Benzene. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit cha-

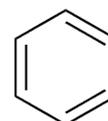


Abbildung 4.12.: Strukturformel von Benzol

rakteristischem Geruch. Mit Luft ergibt sich ein leicht entzündliches Gemisch. Benzol ist giftig und krebserregend. Es ist mit circa 1% in Benzin enthalten. Es hat sehr ähnliche Eigenschaften wie Toluol, wobei Benzol eine etwas höhere Löslichkeit von 6.25 bei 20 °C besitzt (Dewulf et al., 1995). Für diese Arbeit sind die etwas unterschiedlichen Diffusionskonstanten der beiden Tracer interessant.

### 4.3. Tracer mit mittleren Löslichkeiten

Die Stoffe mit einer mittleren Löslichkeit werden von beiden Phasen beeinflusst. Je nach ihrer dimensionslosen Löslichkeit kann man sie in mehr wasserseitig bzw. luftseitig kontrolliert einordnen, siehe hierzu Abbildung 2.8. Die Substanzen sind nach ihrer Löslichkeit aufsteigend angeordnet. Acetonitril ist der Stoff, der von beiden Phasen gleich stark beeinflusst werden sollte. Alle Stoffe mit einer höheren Löslichkeit sind dann mehr luftseitig kontrolliert. Diese Stoffe wurden mit dem PTR-MS der Gruppe von Jonathan Williams vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz gemessen, siehe Abschnitt 5.1.2.

**Phenylacetylen** hat die chemische Summenformel  $C_8H_6$ . In Abb. 4.13 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es ist eine gelbliche, viskose Flüssigkeit und das einfachste aromatische Alkin (ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung). Die dimensionslose Löslichkeit bei 25 °C beträgt  $\alpha=13.7$  (Personal Communication: Bernd Jähne). Es wurde keine Literaturangabe zu der Löslichkeit dieses Stoffes gefunden.

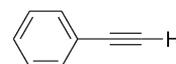


Abbildung 4.13.: Strukturformel von Phenylacetylen

**Dimethylsulfat** hat die chemische Summenformel  $C_2H_6S$ . In Abb. 4.14 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es wird auch häufig mit DMS abgekürzt. Es ist der einfachste Thioether der organischen Sulfide. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit einem sehr unangenehmen Geruch. Seine Dichte ( $\rho=0.85 \frac{g}{cm^3}$ ) ist geringer als die von Wasser und in einem Luft-Gemisch ist es explosionsfähig. Seine Löslichkeit bei 20 °C liegt bei  $\alpha = 17$  (Dacey et al., 1984).

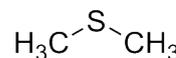


Abbildung 4.14.: Strukturformel von DMS

**Ethylacetat** hat die chemische Summenformel  $C_4H_8O_2$ . In Abbildung 4.15 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es stammt aus der Gruppe der Carbonsäureester und ist leicht brennbar. Es wird als Lösungsmittel in der chemischen Industrie verwendet und ist der Ester von Essigsäure und Ethanol. Seine Löslichkeit ist 238 bei 20 °C (Getzen und Maczynski, 1992).

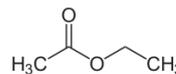


Abbildung 4.15.: Strukturformel von Ethylacetat

**Acetaldehyd** hat die chemische Summenformel  $C_2H_4O$ . In Abbildung 4.16 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein IUPAC-Name ist Ethanal. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Da es schon bei 20 °C seinen

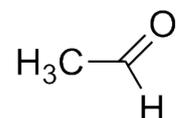


Abbildung 4.16.: Strukturformel von Acetaldehyd

Siedepunkt hat, ist es oft gasförmig. Als einziges Aldehyd (-CHO) besitzt es zwei Kohlenstoffatome und leitet sich aus Ethan ab. Es ist gut mischbar mit Wasser und sehr flüchtig, außerdem bildet es explosive Dampf-Luft-Gemische. Seine Löslichkeit ist 435 bei 20 °C (Snider und Dawson, 1985).

**Aceton** hat die chemische Summenformel  $C_3H_6O$ . In Abb. 4.17 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Sein IUPAC-Name ist Propanon. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die aus drei Kohlenstoffatomen, sechs Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom besteht. Aceton ist leicht entzündlich und bildet mit Luft ein explosives Gemisch. Seine dimensionslose Löslichkeit ist bei 20 °C mit  $\alpha = 880$  angegeben (Buttery et al., 1969).

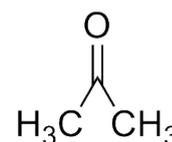


Abbildung 4.17.: Strukturformel von Aceton

**Acetonitril** hat die chemische Summenformel  $C_2H_3N$ . In Abb. 4.18 sieht man die Strukturformel des Moleküls. Es handelt sich um eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, die ein organisches Lösungsmittel ist und zur Stoffgruppe der Nitrile (-CN) gehört. Es ist mit einer dimensionslosen Löslichkeit von 1536 bei 20 °C gut in Wasser löslich (Snider und Dawson, 1985).

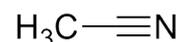


Abbildung 4.18.: Strukturformel von Acetonitril

Das Besondere an diesem Stoff ist, dass er laut Theorie genau gleichstark von der Luftseite und der Wasserseite kontrolliert wird. Dadurch ist er auch ein sehr interessanter Stoff für diese Arbeit.

## 4.4. Zusammenfassung der wichtigen Daten

In der folgenden Tabelle 4.4 sind die Löslichkeiten, Diffusionskonstanten und molaren Massen, bei 20 °C, der in dieser Arbeit verwendeten Tracer aufgelistet. Die in Tabelle 4.4 mit einer 25 markierten Werte waren nach langer Recherche nur bei 25 °C zu finden. Für 2-Fluorphenol sind die Diffusionskonstanten in Luft und Wasser für Phenol angegeben, es wurden keine für 2-Fluorphenol direkt gefunden. Die Werte für die molare Masse stammen aus der Datenbank des National Institut of Standard and Technology: [www.nist.gov/index.html](http://www.nist.gov/index.html)

#### 4. Tracerauswahl

| Name                | Formel                                       | $\alpha$                            | $D_a$ $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ | $\Delta D_a$ [%] | $D_w$ $\left[ 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ | $\Delta D_w$ [%] | $M$ $\left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ |
|---------------------|--|-------------------------------------|---|------------------|---|------------------|--|
| Acetaldehyd         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O              | 435 <sup>[1]</sup>                  | 0,1401 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,4020           | 1,21287 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,09             | 44,0526  |
| Aceton              | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O              | 880 <sup>[2]</sup>                  | 0,1013 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5552           | 1,13621 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,05             | 58,0791  |
| Acetonitril         | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N              | 1536 <sup>[1]</sup>                 | 0,1166 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5599           | 1,120797 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,41             | 41,0519  |
| Anisol              | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O              | 5,87 <sup>[3]</sup> <sub>25</sub>   | 0,0700 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5693           | 0,737648 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,20             | 108,1378   |
| Benzol              | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                | 6,25 <sup>[4]</sup>                 | 0,0900 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5173           | 1,02043 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,02             | 78,1118  |
| 1-Butanol           | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O             | 3962 <sup>[1]</sup>                 | 0,0830 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,7104           | 0,876288 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,05             | 74,1216  |
| 2-Butanon           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O              | 605 <sup>[2]</sup>                  | 0,0871 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,6302           | 0,862679 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,13             | 72,1057  |
| Difluormethan       | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>               | 2,1 <sup>[5]</sup> <sub>25</sub>    | 0,1338 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,0618           | 1,43429 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,23             | 52,0234  |
| 1,4-Difluorbenzol   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> | 3,08 <sup>[6]</sup> <sub>25</sub>   | 0,0766 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,8532           | 1,5819 <sup>[1,4]</sup>                                     | 0,46             | 114,0928   |
| Dimethylsulfid      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S              | 17 <sup>[7]</sup>                   | 0,1043 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5399           | 1,02155 <sup>[1,4]</sup>                                    | 15,11            | 62,134   |
| Ethylacetat         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 238 <sup>[8]</sup>                  | 0,0831 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5506           | 1,00299 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,04             | 88,1051  |
| 2-Fluorphenol       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> FO             | 1819 <sup>[15]</sup>                | 0,0765 <sup>[1,4]*</sup>                            | 1,5906           | 0,842474 <sup>[1,4]*</sup>                                  | 0,02             | 112,1  |
| Isopren             | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                | 0,69 <sup>[9]</sup> <sub>25</sub>   | 0,0909 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,4988           | 0,838019 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,32             | 68,1170  |
| Distickstoffmonoxid | N <sub>2</sub> O                             | 0,68 <sup>[14]</sup>                | 1,6225 <sup>[1,4]</sup>                             | 0,1510           | 1,68462 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,06             | 44,0128  |
| Methanol            | CH <sub>4</sub> O                            | 5470 <sup>[10]</sup>                | 0,1469 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5009           | 1,49096 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,05             | 32,0419  |
| Methylpyrazin       | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> | 11003 <sup>[11]</sup> <sub>25</sub> | 0,0698 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,4420           | 0,720827 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,01             | 94,1145  |
| Pentafluoethan      | C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>               | 0,184 <sup>[6]</sup> <sub>25</sub>  | 0,1000 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,5000           | 0,974218 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,11             | 120,02   |
| Phenylacetylen      | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>                | 13,7 <sup>[16]</sup> <sub>25</sub>  | 0,0701 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,6183           | 0,729008 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,19             | 102,14   |
| Toluol              | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                | 5,88 <sup>[12]</sup>                | 0,0821 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,4592           | 0,850509 <sup>[1,4]</sup>                                   | 0,19             | 92,1384  |
| Trifluormethan      | CHF <sub>3</sub>                             | 0,39 <sup>[13]</sup>                | 0,1246 <sup>[1,4]</sup>                             | 1,6195           | 1,33846 <sup>[1,4]</sup>                                    | 0,29             | 70,0138  |

Tabelle 4.1.: Löslichkeiten, Diffusionskonstanten und molare Masse von allen verwendeten Tracern. Quellen: [1] Snider und Dawson (1985), [2] Buttery et al. (1969), [3] Hine und Mookerjee (1975), [4] Dewulf et al. (1995), [5] Yaws (1999), [6] Yaws und Yang (1992), [7] Dacey et al. (1984), [8] Getzen und Maczynski (1992), [9] Sander (1999), [10], Fogg und Sangster (2003), [11] Buttery et al. (1971), [12] Shaw (1989), [13] Wilhelm et al. (1977), [14] Yaws (1995), [15] Yalkowsky et al. (2010), [16] Personal Communication Bernd Jähne

## 5. Messtechnik und Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben Experimente in Kooperation mit der Gruppe von Jonathan Williams vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz durchgeführt. Die Experimente fanden am Heidelberger Wind-Wellen Kanal, dem *Aeolotron* statt. Es wurden die Konzentrationsverläufe von 17 verschiedenen Tracern bestimmt (siehe Kapitel 4). Dazu wurden ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer und ein Proton-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer verwendet.

### 5.1. Experimenteller Aufbau und Messtechnik

In diesem Abschnitt wird zunächst der Wind-Wellen-Kanal beschrieben, an dem die Experimente durchgeführt wurden. Anschließend werden die Messinstrumente zur Bestimmung der Tracerkonzentrationen erläutert. Ein besonderes Augenmerk wird auf die wasserseitige Messung der Konzentrationen gelegt. Abschließend wird ein neues Messinstrument zur Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde.

#### 5.1.1. Wind-Wellen-Kanal

Die Messungen in dieser Arbeit wurden alle am *Aeolotron*, einem ringförmigen Wind-Wellen Kanal, durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Mit einem Umfang von circa 27 m, einer 60 cm breiten Wasserrinne, einer Höhe von 2,4 m und einer Wasseroberfläche von 17,9 m<sup>2</sup> (Richter, 2009), ist er der weltweit größte, einsatzbereite, ringförmige Wind-Wellen-Kanal. Die Luftbewegung wird durch zwei sich gegenüberliegende Axialventilatoren gesteuert. Diese befinden sich in den Segmenten 4 und 12, siehe Abbildung 5.2. Diese Axialventilatoren ermöglichen Windgeschwindigkeiten bis zu 12  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ .

Die in Abbildung 5.1 grau dargestellten Rohre stellen die Belüftungsanlage dar. Durch diese ist es möglich, den Kanal mit frischer Luft zu versorgen. Im Kanal sind einige Messinstrumente zur Bestimmung der Umgebungsparameter eingebaut und zwar zwei Pt-100 Temperaturfühler, die im Luft- und Wasserraum installiert sind, ein Taupunktsensor zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit, zwei Feuchtefühler, zwei Flügelrad-Anemometer zur Bestimmung der Wind- bzw. Wassergeschwindigkeit, ein Doppler-Anemometer zur Bestimmung der Wassergeschwindigkeit und ein Staudruckrohr zur Bestimmung der Windgeschwindigkeit.

## 5. Messtechnik und Durchführung

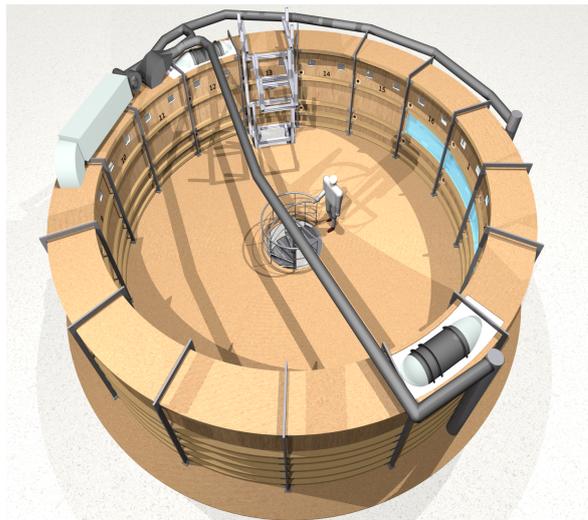


Abbildung 5.1.: Hier ist der verwendete Wind-Wellen-Kanal, das *Aeolotron*, skizziert. Die Abbildung ist aus Richter (2009) entnommen.

Der große Vorteil eines ringförmigen Wind-Wellen-Kanals im Gegensatz zu linearen Wind-Wellen-Kanälen besteht darin, dass an jeder Stelle im Kanal annähernd die gleichen Bedingungen herrschen, etwa für das Wellenfeld. Geringe Abweichungen von dieser idealen Homogenität kann es geben, da etwa die Winderzeugung nicht homogen ist. Bei einem linearen Wind-Wellen-Kanal hat man eine Abhängigkeit vom Ort der Messung. Die Strecke, auf der der Wind mit dem Wasser interagiert, nennt man Windwirklänge (Fetch). Bei verschiedenen Windwirklängen stellen sich unterschiedliche Bedingungen ein, ein anderes Wellenfeld und Windprofil, wodurch die Gasaustauschrate räumlich nicht konstant ist. Bei Massenbilanzen würde man über diese unterschiedlichen Bedingungen mitteln. In einem ringförmigen Kanal mit quasi-unendlichem Fetch, erhält man ein stationäres Wellenfeld, somit misst man an allen Stellen im Kanal die gleiche Gasaustauschrate. Diese Gegebenheit wurde auch bei den Messungen für diese Arbeit ausgenutzt.

Aber es gibt auch Nachteile des Ring-Kanals. Zum einen hat man ein ganz anderes Wellenfeld als im Ozean, da die Wellen an den Wänden des Kanals reflektiert werden. Zum anderen bildet sich in linearen Wind-Wellen-Kanälen und auf dem Ozean ein logarithmisches Windprofil aus, über welches sich die Schubspannungsgeschwindigkeit bestimmen lässt. Diese ist, wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, ein wichtiger Parameter für den Transferwiderstand. Im *Aeolotron* kann sich aufgrund von Sekundärströmungen kein logarithmisches Windprofil ausbilden. Um dennoch die wasserseitige Schubspannungsgeschwindigkeit bestimmen zu können, wurde die Impulsbilanzmethode verwendet (siehe Ilmberger (1981) und Bopp (2011)).

Eine Annahme in der Massenbilanz in Gleichung (3.1) war, dass der Luftraum (wie der Wasserraum) zu jeder Zeit gut durchmischt ist. Durch die im *Aeolotron* präsenten komplexen Sekundärströmungen ist die Gültigkeit dieser Annahme noch nicht endgültig geklärt. Im Rahmen dieser Arbeit war eine genaue Klärung nicht möglich, es werden daher die Orte der

Probenentnahme zur Referenz angegeben (siehe Tabelle 5.1). Die Einbauhöhe ist durch die vorhandenen Sondenzugänge festgelegt ( $h_{\text{wasserseitig}} \approx 50 \text{ cm}$  und  $h_{\text{luftseitig}} \approx 180 \text{ cm}$ ).

| Probe         | Segment |
|---------------|---------|
| Luft FTIR     | 13      |
| Luft PTR-MS   | 3       |
| Wasser FTIR   | 6       |
| Wasser PTR-MS | 3       |

Tabelle 5.1.: Entnahmestellen der Proben aus Luft und Wasser. Hier sei auf Abbildung 5.2 verwiesen.

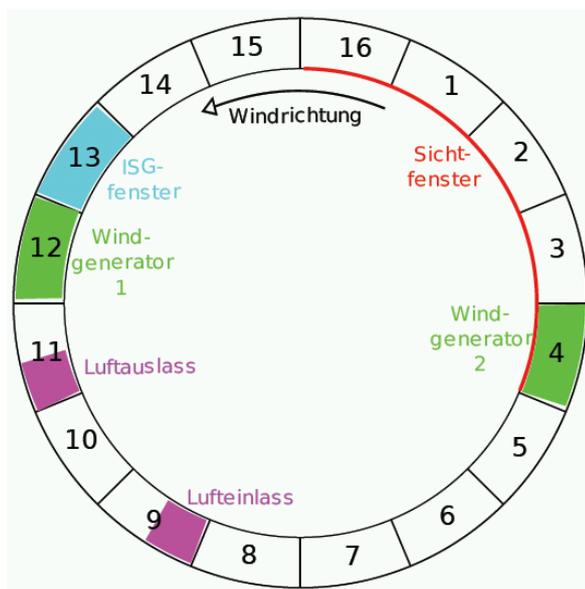


Abbildung 5.2.: Aufteilung des *Aeolotrons* in 16 Segmente (Richter, 2011).

### 5.1.2. Konzentrationsmessungen

Im nächsten Abschnitt werden die beiden verwendeten Spektrometer beschrieben und deren Vorteile gegenüber herkömmlichen Geräten erläutert. Zuerst wird der Aufbau des FTIR-Spektrometers dargestellt. Zwei baugleiche sind am *Aeolotron* installiert und dienen zur Messung der niedrig löslichen Gase (Richter, 2011). Als nächstes wird die Funktionsweise des PTR-Massenspektrometers erklärt. Mit diesem wurden in einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz die Messungen der mittel und hoch löslichen Stoffe durchgeführt. Das Gerät wurde von Evridiki Mesarchaki bedient. Als letztes wird beschrieben, wie die Spurenstoffe zur Messung der wasserseitigen Konzentrationen aus dem Wasser extrahiert werden.

## 5. Messtechnik und Durchführung

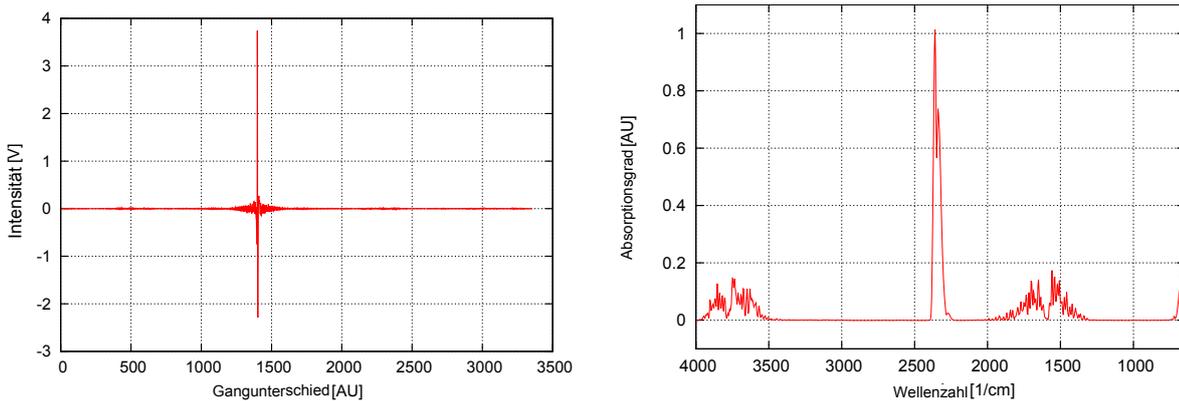


Abbildung 5.3.: Fouriertransformation eines Interferogramms (Ort) in ein Wellenzahlspektrum, modifiziert aus Richter (2011)

### FTIR-Spektrometer

Die Auflösung eines gewöhnlichen (dispersiven) Spektrometers ist durch die Blende in Form eines Spalts zur Fokussierung des einfallenden Strahles auf das Gitter bzw. Prisma begrenzt. Durch diese Fokussierung verkleinert sich aber die Strahl-Intensität, was zu einem geringeren Signal zu Rausch Verhältnis führt. Dieses Problem wird bei einem **Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer** (FTIR-Spektrometer) umgangen. Bei diesem wird das Spektrum nicht direkt gemessen, sondern aus einem sogenannten Interferogramm durch eine Fourier Transformation gewonnen. Das Interferogramm erhält man, indem man aus dem breitbandigen Spektrum einer Infrarot-Strahlungsquelle mit Hilfe eines Michelson-Interferometers durch Verändern des Gangunterschiedes der beiden Strahlen verschiedene Wellenlängenbereiche selektiert. Bei dieser Art der Messung ist die Auflösung des Spektrums im Wesentlichen durch das Ausmaß des Gangunterschiedes bestimmt.

Um das **Messprinzip** zu verstehen, ist es hilfreich, zunächst zwei monochromatische Lichtstrahlen mit der elektrischen Feldstärke  $E(x, t)$  zu betrachten. Diese haben gleiche Amplituden  $E_0$  und gleiche Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ , wobei der einen Strahl einen Gangunterschied von  $\Delta x$  gegenüber dem anderen Strahl hat.

$$E_1(x, t) = \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - wt)} \quad (5.1)$$

$$E_2(x, t) = \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}(x + \Delta x) - wt)} \quad (5.2)$$

Wenn beide Strahlen interferieren, ergibt sich für die Gesamt-Amplitude

$$E(x, t) = \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - wt)} (1 + e^{2\pi i \tilde{\nu} \Delta x}), \quad (5.3)$$

für die Intensität  $I(\Delta x) = |E(x, t)|^2$  folgt damit

$$I(\Delta x, \tilde{\nu}) = I_0(\nu) (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)). \quad (5.4)$$

Wird wie im FTIR-Spektrometer statt einer monochromatischen eine breitbandige Strahlungsquelle verwendet, so ist das Gesamt-Signal

$$I(\Delta x) = konst. + \int_0^\infty I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu}. \quad (5.5)$$

Aus dem Interferogramm kann man das Wellenzahlspektrum leicht durch eine Fourier - Transformation erhalten (siehe Abbildung 5.3 und Griffiths (2007)):

$$I(\tilde{\nu}) \propto \int_{-\infty}^\infty I(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x \quad (5.6)$$

Wobei man in der Praxis nicht einen Gangunterschied von minus unendlich bis plus unendlich, sondern nur im Zentimeterbereich hat.

Nun soll noch etwas näher auf den internen **Messaufbau** eines FTIR-Spektrometers ein-

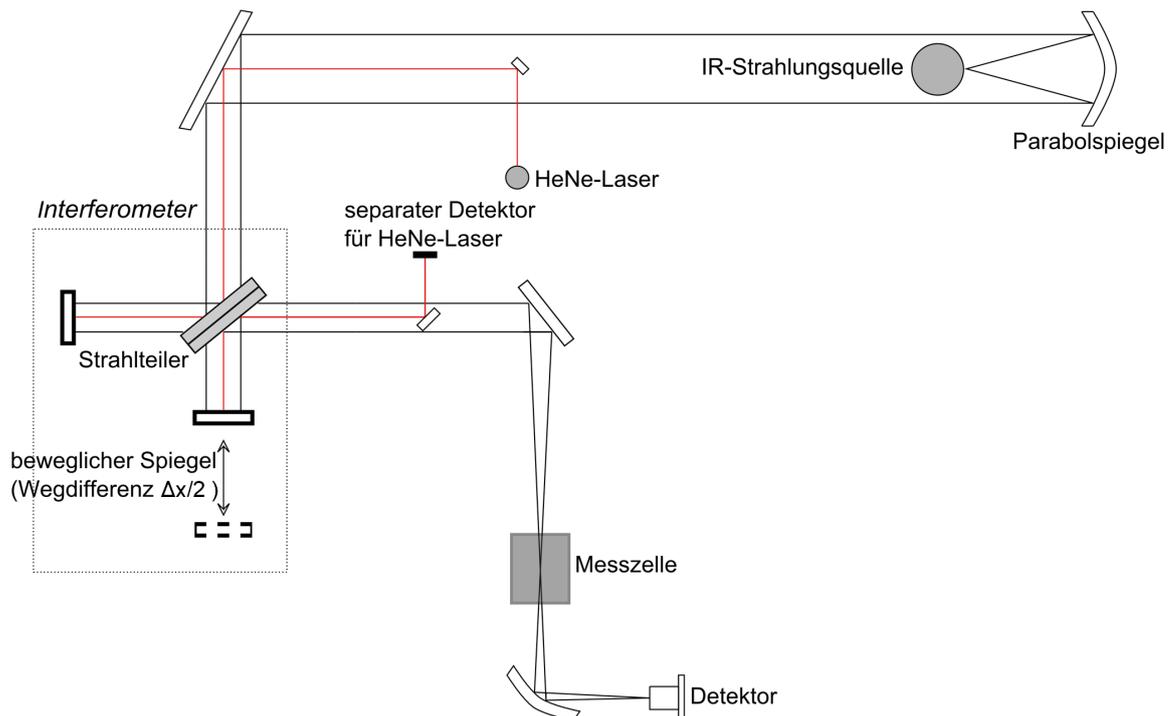


Abbildung 5.4.: Skizze eines FTIR-Spektrometers (Weißbach, 2011)

gegangen werden. In Abbildung 5.4 ist ein Spektrometer von der Firma *Thermo* vom Typ *Nicolet* skizziert<sup>1</sup>.

Als Infrarot-Strahlungsquelle wird eine Wärmequelle verwendet. Die Infrarot-Strahlung wird

<sup>1</sup>Handbuch zum *Thermo Nicolet* FTIR: [www.thermoscientific.com/](http://www.thermoscientific.com/)

## 5. Messtechnik und Durchführung

über einen Parabolspiegel parallelisiert und dann in das Michelson-Interferometer eingekoppelt. Ein Strahlteiler zerlegt die Strahlung in zwei Strahlen gleicher Intensität. Während der eine Strahl auf einen fest positionierten Spiegel trifft, fällt der andere Strahl auf einen beweglichen Spiegel. Nach der Reflektion durch die beiden Spiegel treffen die Strahlen beim Strahlteiler wieder zusammen und interferieren, wobei der eine gegenüber dem anderen Strahl einen Gangunterschied von  $\Delta x$  aufweist.

Die Infrarot-Strahlung durchläuft dann die Messzelle und der pyroelektrische Detektor misst die verbleibende Intensität. Dieser besteht aus einem polarisierten Kristall, auf dem auf zwei gegenüberliegenden Seiten Elektroden befestigt sind. Durch die einfallende Strahlung kommt es zu einer Temperaturänderung auf der Elektrode und die Polarisation des Kristalls ändert sich. Dies erzeugt ein elektrisches Signal, welches proportional zur Intensität ist.

Für eine präzise Messung ist es bei der FTIR-Spektroskopie kritisch, dass die Position des beweglichen Spiegels genau bestimmt werden kann. Dazu wird hier ein Helium-Neon-Laser über einen kleinen Spiegel in das Interferometer eingekoppelt (siehe Abbildung 5.4). Nach Gleichung (5.4) kann aus der Interferenzintensität des Lasers bei bekannter Wellenlänge ( $\lambda = 632,816 \text{ nm}$ ) der Gangunterschied bestimmt werden. Die Messung eines vollständigen Interferogramms dauerte bei den verwendeten Einstellungen in der Messkampagne ungefähr fünf Sekunden, wobei immer über sechs Messungen gemittelt wurde.

### PTR-Massenspektrometer

Neben dem FTIR-Spektrometer kam während der Messungen, speziell für die höher löslichen Gase, ein **Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer** (PTR-MS) zum Einsatz. Dabei werden Protonen von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen auf das zu messende Probengas übertragen, die entstehenden Ionen werden dann in einem Massenspektrometer analysiert. Die Technik eignet sich besonders gut für Messungen von Spurengasen in Luft, weil die meisten natürlich in der Luft vorkommenden Gase ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ) nicht mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren. Das Massenspektrum wird also durch die Umgebungsluft nicht beeinflusst und Konzentrationen der Tracer können bis in den ppt-Bereich gemessen werden.

In der **Reaktion** zwischen den Spurengasen R und den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen



kann das Proton auf ein Spurengasmolekül übertragen werden, wenn dessen Protonenaffinität (PA) größer ist als die von Wasserdampf ( $\text{PA}(\text{H}_2\text{O}) = 165,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ). Die Protonenaffinität ist ein Maß für Reaktionswärme. Wenn  $\text{PA}(\text{R}) > \text{PA}(\text{H}_2\text{O})$  hat die Reaktion (5.7) eine negative Enthalpie und läuft ohne äußere Energiezugabe ab. Für die meisten flüchtigen organischen

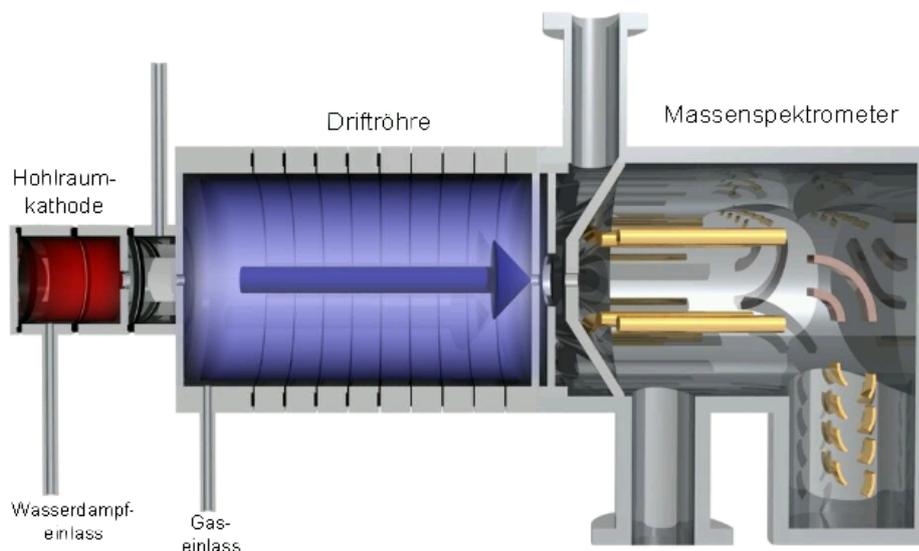


Abbildung 5.5.: Skizze des Proton-Transfer-Reaktions Massenspektrometers, [www.ionimed.com](http://www.ionimed.com).

Moleküle ist dies der Fall, für die Hauptbestandteile der Luft jedoch nicht. Die Reaktionsprodukte  $RH^+$  werden dann im Massenspektrometer durch ihre charakteristische Masse identifiziert.

Der **Aufbau** des PTR-MS ist in Abbildung 5.5 skizziert. Es besteht im Wesentlichen aus drei Elementen, einer Ionenquelle, in der die  $H_3O^+$ -Ionen erzeugt werden, einer Driftröhre, in der die Protonen-Transfer-Reaktion stattfindet und dem Massenspektrometer, in dem die Reaktionsprodukte nach ihrer Masse getrennt werden.

In der Ionenquelle wird bei niedrigem Wasserdampf-Druck durch zwei kalte Elektroden eine selbstständige Gasentladung gezündet, wodurch im Wasserdampf  $H_3O^+$ -Ionen und  $OH^-$ -Ionen entstehen. Das System befindet sich während der Messung in einem stationären Zustand, im gleichen Maß wie  $H_3O^+$ -Ionen aus der Ionenquelle ausgeschleust werden, strömt kontinuierlich Wasserdampf ein. Dies nennt man thermisches und chemisches Fließgleichgewicht. Um dieses Gleichgewicht zu erhalten, werden die  $H_3O^+$ -Ionen in einer mit Wasserdampf gefüllten Hohlraumkathode durch ein elektrisches Feld gleichmäßig beschleunigt und durch Stöße wieder abgebremst.

Die  $H_3O^+$ -Ionen gelangen dann in die Driftröhre, wo sie ihre Protonen wie auch ihren Impuls in Stößen mit Spurengasmolekülen abgeben. Diese geladenen Teilchen driften dann weiter in das Massenspektrometer. Dort werden sie nach ihrer charakteristischen Masse selektiert und identifiziert.

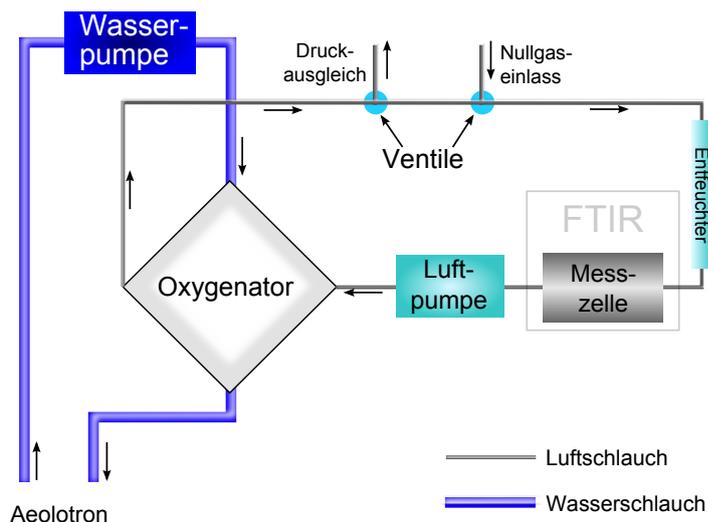


Abbildung 5.6.: Skizze des wasserseitigen Aufbaus zum Messen der Gaskonzentrationen im Wasser (modifiziert nach Richter (2011)).

### Wasserseitiger Aufbau

Die wasserseitigen Konzentrationen der Gase lassen sich nicht ohne weiteres messen. Dies liegt daran, dass das mit den Gasen angereicherte Wasser nicht in die Messzelle des FTIR-Spektrometers bzw. des PTR-Massenspektrometers gegeben werden kann. Wasser ist ein guter Absorber für Infrarotstrahlung, am Detektor des FTIR-Spektrometers würde daher keine Strahlung mehr ankommen. Im PTR-MS würde das Wasser aufgrund seiner um Größenordnungen höheren Konzentration praktisch alle Protonen abgreifen und somit die Messung von Spurengasen verhindern.

Die Messung der Spurengase geschieht mit Hilfe eines Membranoxygenators, *Jostra Quadrox*. Dieser Oxygenator wird normalerweise in der Medizin als künstliche Lunge verwendet, wobei dem Blut  $\text{CO}_2$  entzogen und es danach mit  $\text{O}_2$  angereichert wird. Der Oxygenator besteht aus einer gasdurchlässigen Membran, die Flüssigkeiten zurückhält. Die Membran hat eine Oberfläche von  $1,8\text{ m}^2$ , dem gegenüber steht ein Luftvolumen<sup>2</sup> von  $215\text{ ml}$ . Das zu untersuchende Wasser wird aus dem *Aeolotron* entnommen und durch den Oxygenator gepumpt, dort entweichen die Gase aus dem Wasser in die Luft und es stellt sich nach Henry's Gesetz (2.39) ein Gleichgewicht ein. Dass sich das Gleichgewicht zwischen Wasser- und Luftvolumen sehr schnell im Vergleich zur Messdauer des FTIR-Spektrometers einstellt, wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Richter (2011) abgeschätzt. Diese mit Tracern angereicherte Luft wird dann in den Spektrometern wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, analysiert. Mit Henry's Gesetz (2.39) kann somit aus der Luftkonzentration die Wasserkonzentration eines Gases bestimmt werden.

In Abbildung 5.6 ist der Aufbau der Wasserentgasung skizziert. Das Wasser wird mit einer

<sup>2</sup><http://www.herz-lungen-maschine.de/oxygenator/produktuebersicht/98-quadrox-i.html>

Pumpe durch den Oxygenator gepumpt. Die Luft, die durch die Membran in den Luftraum diffundiert, wird zunächst mit Hilfe von Phosphorpentoxid entfeuchtet. Diese Entfeuchtung ist notwendig, da die Fenster der Messzelle des FTIR-Spektrometers aus Kaliumbromid bestehen und damit wasserlöslich sind. Außerdem würde eine zu hohe Wasserdampfkonzentration wie bereits erwähnt, die Empfindlichkeit des PTR-MS negativ beeinflussen. Anschließend werden die Gase in die Messzelle des FTIR-Spektrometers bzw. des PTR-MS geleitet. Eine Pumpe im Luftkreislauf sorgt für ständige Zirkulation der Luft. Über ein Ventil kann die mit Spurengasen angereicherte Luft durch entfeuchtete, CO<sub>2</sub>-freie Luft ersetzt werden. Dies dient zu Eichmessungen. Durch ein weiteres Ventil kann Druckluft abgelassen werden.

### 5.1.3. Heizdrahtsonde

Zur Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Heizdrahtsonde aufgebaut, programmiert und in Betrieb genommen, wobei die Auswertung und Weiterentwicklung bzw. Fehleranalyse im Rahmen einer Bachelorarbeit ausgeführt wurde, (Bopp, 2011).

Die **Methode** zur Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit an einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal mittels einer Heizdrahtsonde wurde von Ilmberger (1981) entwickelt. Indem ein Strom durch einen Heizdraht fließt, wird dieser erhitzt. Die verwendete Leistung beträgt  $P \approx 500 \text{ W}$ . Der Heizimpuls wird 1 - 2 s an das Wasser abgegeben. Dadurch wird das Wasser je nach Heizimpulsdauer um bis zu 1 °C erhitzt und das Temperatursignal bewegt sich mit der Strömung. Zwei Temperaturfühler detektieren das Temperatursignal nach einer kurzen Wegstrecke. Die Temperatursignale werden anschließend mit dem Programm *Heurisko* mittels Autokorrelation ausgewertet. Dadurch erhält man die Zeitdifferenz zwischen den beiden Signalen. Über die einfache Relation  $v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$  erhält man dann die mittlere Wassergeschwindigkeit. Mithilfe einer Impulsbilanzmethode lässt sich hieraus schließlich die Schubspannungsgeschwindigkeit berechnen (siehe Abschnitt 3.3).

In Abb. 5.7 ist der **Aufbau** der Heizdrahtsonde skizziert. In der Mitte der Sonde befindet sich ein Drahtgestell. Um dieses Gestell wurde auf einer Fläche von circa 10 cm x 10 cm ein isolierter Heizdraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm gleichmäßig gewickelt. In einem Abstand von 10 cm bzw. 20 cm sind auf beiden Seiten des Heizdrahtes Temperaturfühler vom Typ *Pt-100* befestigt. Diese messen die Temperatur nur an ihrer Spitze. Da diese sehr instabil sind und sich stark mit der Strömung bewegen würden, wurden die Fühler durch Stahlröhrchen gefestigt, wobei nur die Spitze des Fühlers herausragt. Die Anbringung der Fühler in beiden Richtungen zum Heizdraht hat den Vorteil, dass man die Wassergeschwindigkeit bei Strömungen in Windrichtung und bei angeschalteter Gegenstromanlage entgegen der Windrichtung messen kann.

Durch eine Kombination aus einem Analog-Digital-Wandler und einem *IO-Warrior54* der Firma *Code Mercenaries* werden die Temperaturfühler ausgelesen. Der zeitliche Verlauf eines

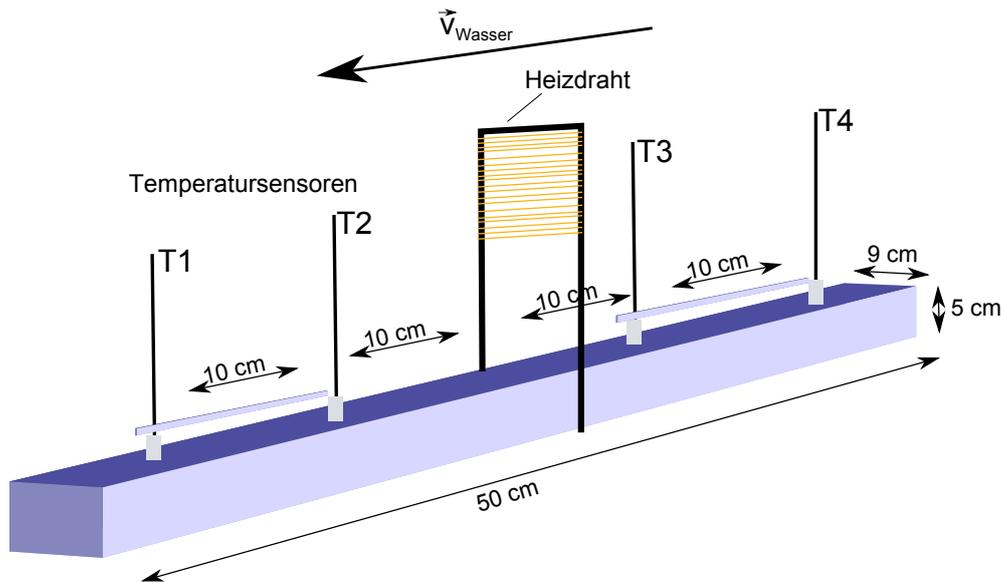


Abbildung 5.7.: Heizdrahtsonde

Temperatursignals ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Programm *Heurisko* ein Programm geschrieben, das dazu dient, die Temperaturfühler auszulesen. Die Messelektronik befindet sich in einem wasserdichten Makrolongehäuse, der als Träger des Heizdrahtes und der Temperaturfühler dient.

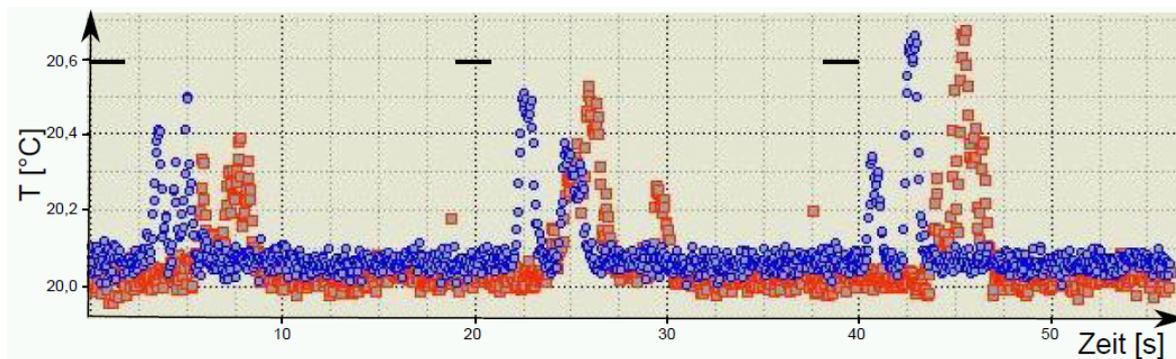


Abbildung 5.8.: Temperaturverlauf bei circa  $3 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  Wassergeschwindigkeit. Es wurden drei Heizimpulse gesendet.

## 5.2. Durchführung der Messkampagne

Zunächst werden die Vorbereitungen für den Versuch erläutert, dabei werden die Mischungsverhältnisse der zu messenden Substanzen genannt und die Art der Eingabe der Gase in den Wind-Wellen-Kanal. Im Unterabschnitt „Messverfahren“ wird der Messablauf erläutert und genauer auf die Abfolge der Windgeschwindigkeiten sowie die Art der Lüftung während eines Messtages eingegangen.

### 5.2.1. Vorbereitungen

Zum Befüllen des Aeolotrons stehen zwei Tankbatterien mit je ca. 28 m<sup>3</sup> vollentsalztem Wasser zur Verfügung. Nach Beenden einer Messung wurde das Wasser mindestens einen Tag lang durch Kohlefilter gepumpt, um im Wasser verbliebene (hoch lösliche) Tracer und oberflächenaktive Stoffe herauszufiltern, so dass zu Beginn jeder Messung sauberes Wasser zur Verfügung stand. So konnten immer die gleichen Startbedingungen eingestellt werden. Nach dem Befüllen des Aeolotrons auf 1 m Wasserhöhe wurde zudem die Oberfläche geskimmt<sup>3</sup>. Die Stoffe mit einer eher niedrigen Löslichkeit wurden einen Tag vor Beginn einer Messung dem Wasser zugesetzt. Dadurch hatten die Stoffe genug Zeit, um sich gleichmäßig im Wasser zu verteilen. Um diesen Prozess zu unterstützen, wurde die Gegenstromanlage angeschaltet. Es wurden zwei verschiedene Techniken verwendet, um die Stoffe dem Wasser zuzusetzen. Die

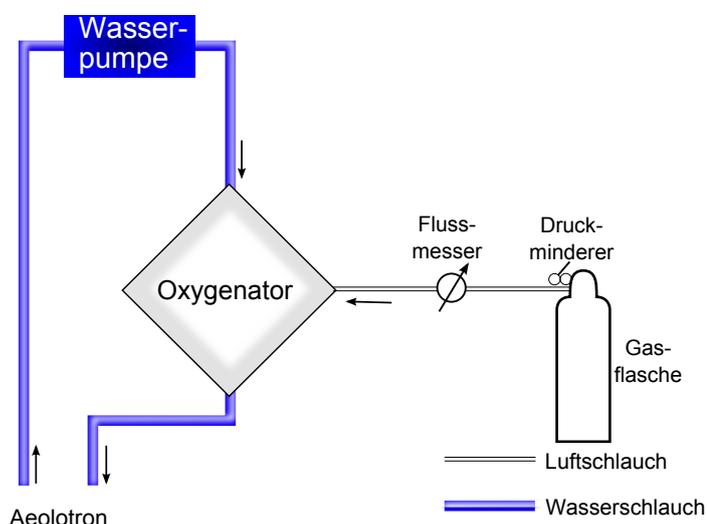


Abbildung 5.9.: Durch den Oxygenator werden die Gase durch Überdruck ins Wasser gepumpt.

gasförmigen Substanzen (Trifluormethan, Pentafluorethan und Distickstoffmonoxid) wurden durch einen Bypass mithilfe eines Oxygenators ins Wasser gepumpt und in Segment 11 in den Wind-Wellen-Kanal gegeben. Die Funktionsweise des Oxygenators wurde in Abschnitt 5.1.2 bereits beschrieben und wird in diesem Fall wie die künstliche Lunge betrieben (siehe Abbildung 5.9). Die flüssigen Substanzen wurden in verschiedenen Tanks (Volumina 4 Tanks à 5 l, je 1 Tank à 20 l und 200 l) in Wasser gelöst. Die gesättigten Lösungen aus den kleineren Tanks wurden durch die Einstiegs Luke ins Wasser getropft, der große Tank wurde gut durchmischt und hatte einen eigenen Einlass in Segment 11. In Tabelle 5.2 sind die Eingabemengen der wasserseitigen Substanzen angegeben. Während der Tracerzugabe wurde das Wasser im Aeolotron mithilfe der Gegenstromanlage durchmischt. Eine Durchmischung unter Zuhilfenahme des Windantriebes hätte zu unerwünscht hohem Ausgasen in den Luftraum geführt. Die hochlöslichen Stoffe wurden jeweils in einer eigenen Gaswaschflasche präpariert, wobei die meisten Substanzen in Butanol gelöst wurden. In Abbildung 5.10 ist die

<sup>3</sup>Das Wasser direkt an der Oberfläche wird mit einer Pumpe abgesaugt, dadurch wird die Oberfläche von kleinen Partikeln und Filmen gereinigt.

## 5. Messtechnik und Durchführung

| Tracer            | Eingabemenge [l] |
|-------------------|------------------|
| Isopren           | 4                |
| Benzol            | 4                |
| Toluol            | 4                |
| DMS               | 1                |
| Phenylacetylen    | 45               |
| 1,4-Difluorbenzol | 45               |
| Difluoranisol     | 140              |
| Fluoranisol       | 140              |

Tabelle 5.2.: Mischungsverhältnisse von den Tracern mit Wasser von den niedrig löslichen Substanzen.

| Tracer        | Mischungsverhältnis des Tracers in Butanol [%] | Flussrate [ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ] | Flussregler        |
|---------------|--|--|--------------------|
| 2-Butanon     | 50   | 7.5  | <i>SUOMI V25</i>   |
| Aceton        | 26   | 4.6  | <i>SUOMI V25</i>   |
| Acetonitril   | 10   | 20   | <i>Analyt20</i>    |
| Methanol      | 3  | 7.160  | <i>SUOMI V25</i>   |
| Acetaldehyd   | 1.2  | 40   | <i>Analyt200</i>   |
| Ethylacetat   | 2.25   | 160  | <i>Calibra V25</i> |
| 2-Fluorphenol | 100  | 480  | <i>SUOMI V25</i>   |
| Methylpyrazin | 100  | 400  | <i>SUOMI V25</i>   |
| Butanol       | Lösungsmittel                                  |  |                    |

Tabelle 5.3.: Mischungsverhältnisse von hoch löslichen Tracern mit Butanol, Flussrate und Massenflussreglertyp.

Skizze einer Gaswaschflasche zu sehen. Durch eine Öffnung strömt CO<sub>2</sub>-freie Druckluft in die Tracer-Butanol-Lösung ein. Dadurch gast die Lösung langsam aus. Durch eine andere Öffnung strömt nun die Gas-Mischung nach außen. Während den Messungen wurde ein konstanter Fluss in den Gasraum des *Aeolotrons* bei Segment 1 eingestellt. Um Schwankungen der Tracerkonzentration der Gas-Mischung durch Umwelteinflüsse zu unterdrücken, wurden die Flaschen während der gesamten Messung in einem Wasserbad auf etwa 20 °C temperiert. Dadurch wurden die Gas-Mischungen 5 °C unter Raumtemperatur gelagert und es konnte vermieden werden, dass die gashaltige Luft an den Schläuchen kondensiert. Die Mischungsverhältnisse, die Flussraten und welche Art von Massenflussregler für den jeweiligen Stoff benutzt wurden sind der Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Bei drei Messungen wurde am Tag vor Beginn der Messung ein Oberflächenfilm auf das Wasser aufgebracht. Wie schon in Abschnitt 2.5 beschrieben, handelt es sich hierbei um den Stoff *Triton X-100*. Das *Triton X-100* wurde abgewogen, mit Wasser gemischt und über dünne Schläuche mit einer Pumpe sehr langsam auf das Wasser im Kanal getropft. Damit sich der Film gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen konnte, wurde die Gegenstromanlage

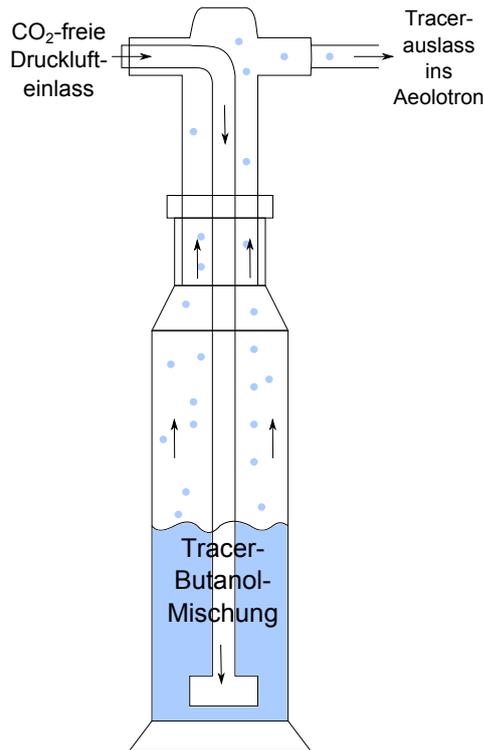


Abbildung 5.10.: Skizze einer Gaswaschflasche. Von links strömt CO<sub>2</sub>-freie Druckluft ein und geht in die Tracer-Butanol-Lösung. Diese gasförmig in das Aeolotron.

eingeschaltet. Bei einer Messung wurden 0,6 g und bei zwei weiteren Messungen 3,0 g *Triton X-100* verwendet.

### 5.2.2. Messablauf

Eine Messung dauerte ungefähr 16 Stunden mit acht verschiedenen Windgeschwindigkeiten bzw. Schubspannungsgeschwindigkeiten.

Nach Einstellen der Windgeschwindigkeit wurde circa 15 Minuten gewartet, bis das Wellenfeld im Gleichgewicht war. Beim Zeitpunkt  $t = 0$  wurde das Lüftungssystem geschlossen und der Wind-Wellen-Kanal damit von der Außenluft isoliert. Mit einer konstanten Flussrate  $\dot{V}c_i$  wurden die hochlöslichen Gase während der gesamten Messdauer in das *Aeolotron* gegeben (siehe Abbildung 5.10). Bei gleich bleibender Windgeschwindigkeit wurde so lange abgewartet, bis die hoch löslichen Tracer annähernd ein Gleichgewicht (3.1.1) erreicht hatten, siehe hierzu den Verlauf der grünen Kurve von  $t = 0$  bis  $t = 4.5$  h in Abbildung 5.11. Als Beispiel wurde Aceton verwendet, die Verläufe der anderen hoch löslichen Stoffe sind analog.

Nachdem das Gleichgewicht eingetreten war, wurden die Lüftungskappen wieder geöffnet und es konnte Frischluft einströmen. Dadurch kam es in den luftseitigen Konzentrationsverläufen zu einem Abfall. Was sich sehr leicht dadurch erklären lässt, dass die Tracer nun aus

## 5. Messtechnik und Durchführung

dem Luftraum entweichen, siehe hierzu Abbildung 5.11 bei  $t \approx 4.5$ . Nach 15 Minuten lüften wurde die Windgeschwindigkeit auf die nächste Bedingung eingestellt, nach weiteren 15 Minuten war das Wellenfeld im Gleichgewicht, die Lüftungsklappen wurden geschlossen und erneut auf das Erreichen des Gleichgewichts der luftseitigen Gase gewartet. Der Zyklus der Lüftung ist in den Abbildungen 5.11 und 5.12 rot hinterlegt dargestellt.

Direkt nach dem Schließen der Lüftungsklappen wurde jeweils das Lecktestgas Tetrafluormethan mit einer Flussrate von  $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  für 1-2 Minuten in den Kanal gegeben. Dadurch war es möglich bei jeder Bedingung die Leckrate im *Aeolotron* zu bestimmen, siehe Richter (2011).

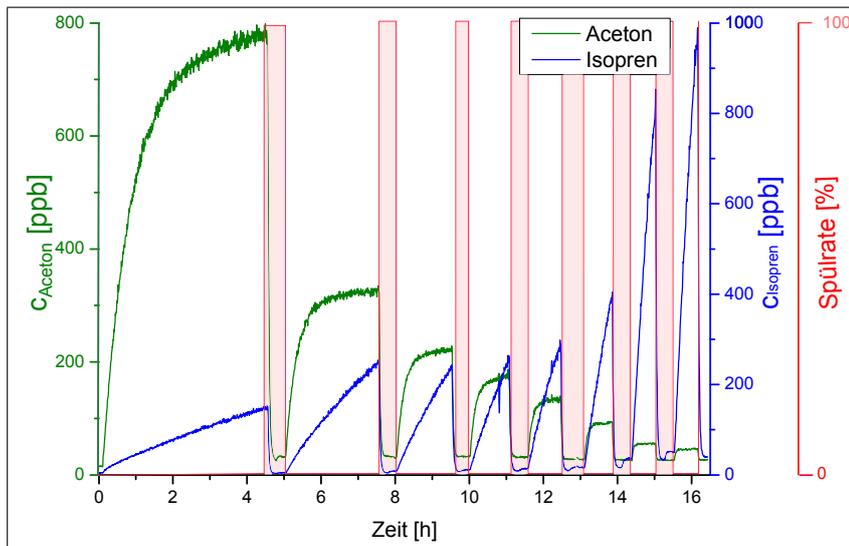


Abbildung 5.11.: Verlauf der luftseitigen Konzentrationen von Aceton (hoch löslicher Tracer) und Isopren (niedrig löslicher Tracer). In rot ist die Spülrate dargestellt, die immer zwischen 100 % und 0 % variiert.

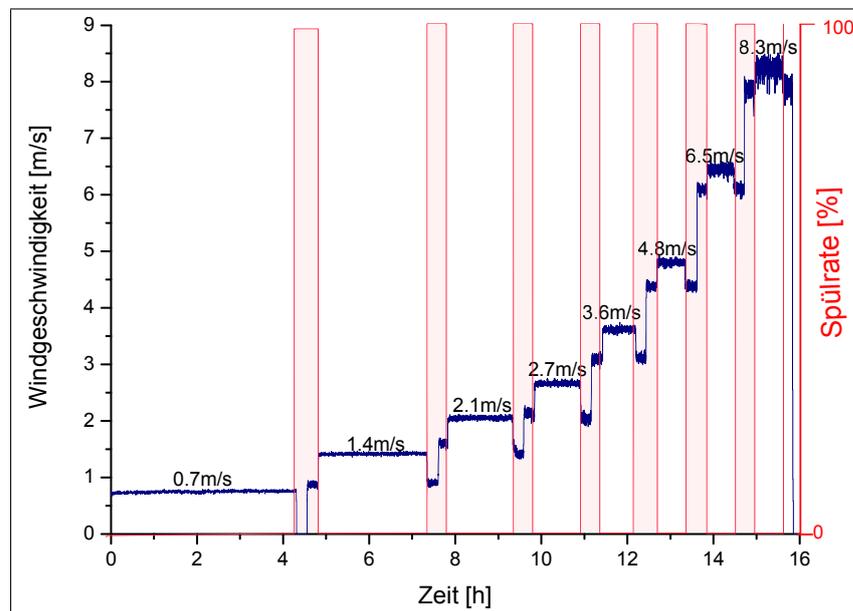


Abbildung 5.12.: Verlauf der Windgeschwindigkeit während einer Messung. Bei angeschalteter Lüftung fällt die Windgeschwindigkeit ab, das liegt daran, dass die Lüftung entgegengesetzt zur Windrichtung geschaltet ist.



## 6. Auswertemethoden

In diesem Kapitel werden die Methoden aus Kapitel 3 angewendet, um zu zeigen, wie die Transferwiderstände aus den gemessenen Konzentrationsverläufen bestimmt wurden. Es werden drei Methoden vorgestellt und deren Vor- und Nachteile erläutert. Anschließend wird dargelegt, welche Methode zur Berechnung letztendlich gewählt wurde. Des Weiteren wird aufgezeigt, wie man mittels Schmidtzahlskalierung Transferwiderstände für beliebige Tracer bestimmt und ihre luft- und wasserseitigen Anteile berechnet wurde.

### 6.1. Berechnung der Transferwiderstände mittels luftseitiger Konzentrationsverläufe

Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung des Transferwiderstands war, dass die zeitlichen Verläufe der wasserseitigen Konzentrationen für die Berechnung nicht zur Verfügung standen. Da die luft- und wasserseitigen Differenzialgleichungen gekoppelt sind (siehe Abschnitt 3.1), wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Transferwiderstände mithilfe von Modell Annahmen zu berechnen (mehr dazu siehe Abschnitt 3.1.3), die lediglich die luftseitigen Konzentrationsverläufe benötigen.

#### 6.1.1. Auswertung nach der 1. Methode

Mithilfe der 1. Methode (siehe Abschnitt 3.1.3) lässt sich zunächst der wasserseitige Konzentrationsverlauf abschätzen. Im Flussdiagramm 6.1 ist die Vorgehensweise skizziert. Der luftseitige Konzentrationsverlauf  $c_a(t)$  wird durch einen Medianfilter in *Origin* geglättet. Ein Medianfilter ist ein nichtlinearer Filter aus der Klasse der Rangordnungsfiler. Dabei wird der Wert in der Mitte eines definierten Intervalls auf den Medianwert dieses Intervalls gesetzt. Dann wird das Intervall um eine Intervalleinheit verschoben und der gleiche Prozess wieder durchgeführt. Dadurch können kurzzeitige große Schwankungen aufgrund eines Gerätefehlers unterdrückt werden. Dies erleichtert auch den nächsten Schritt, die Ableitung der luftseitigen Konzentration. Diese wurde mit *Origin* durchgeführt, wobei die abgeleiteten Werte durch die Steigungen der Sekanten zwischen einem Datenpunkt und den beiden mit ihm benachbarten Punkten gemittelt wurden.

Zur Bestimmung der Eingaberate  $\lambda_1 c_i$  gibt es zwei Möglichkeiten. Diese wurden schon im Abschnitt 3.1.3 erläutert. Bei der ersten Möglichkeit wird die Gleichgewichtskonzentration

## 6. Auswertemethoden

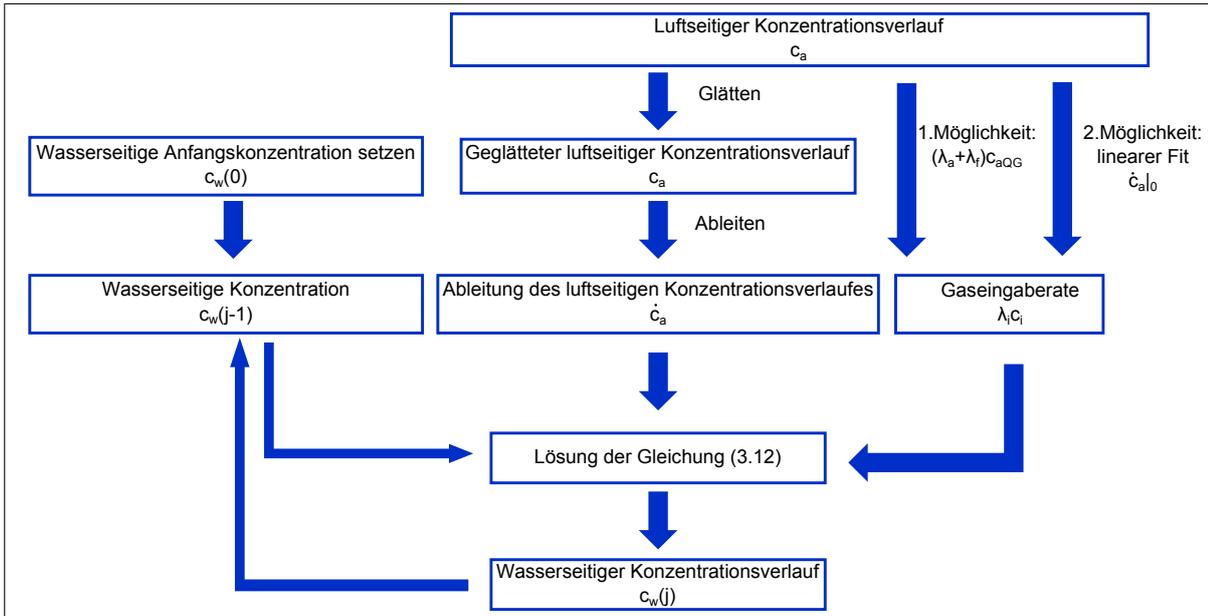


Abbildung 6.1.: Flussdiagramm zur schrittweisen Abschätzung der wasserseitigen Konzentration

der ersten Bedingung, das heißt bei der ersten eingestellten Windbedingung, aus dem luftseitigen Konzentrationsverlauf bestimmt. Die Austauschrate für diese Bedingung wird mithilfe der zweiten oder dritten Methode (siehe Abschnitt 3.1.3) berechnet. Bei der zweiten Möglichkeit wird eine Tangente bei  $c_a(t = 0)$  angesetzt, wobei die Steigung der Eingaberate  $\lambda_i c_i$  entspricht.

Die Konzentration des Tracers im Wasser vor der Messung  $c_w(t = 0)$  ist nicht bekannt. Daher muss man eine sinnvolle Startkonzentration annehmen. Es wurde  $c_w(t = 0) = 0$  gewählt, da diese Annahme zumindest für den ersten Tag sinnvoll erscheint. Nun kann mithilfe von Gleichung (3.18)

$$c_w(j) = \Delta t \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a(j) - c_a(j) \lambda_f}{\delta} + c_w(j - 1)$$

die wasserseitige Konzentration zum Zeitpunkt  $t = j$  berechnet werden. Um den nächsten Wert  $c_w(j + 1)$  zu erhalten, muss man jeweils wieder auf den davor berechneten Wert zurückgreifen.

Um den momentanen Transferwiderstand zu berechnen, wird mit Gleichung (3.14) die Austauschrate

$$\lambda(j) = \frac{\lambda_i c_i - \dot{c}_a(j) - c_a(j) \lambda_f(j)}{c_a(j) - \frac{c_w(j)}{\alpha}}$$

bestimmt und diese dann in

$$R_{\text{ges}}(j) = \frac{A}{\lambda(j) V_a} \quad (6.1)$$

eingesetzt.

### 6.1.2. Auswertung nach der 2. Methode

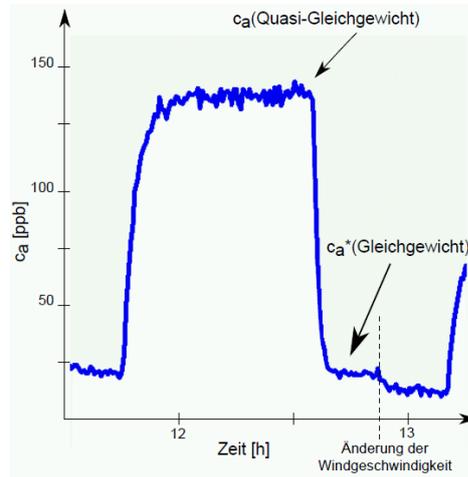


Abbildung 6.2.: Ausschnitt der vierten Bedingung von 1-Butanol. Es ist die luftseitige Konzentration über der Zeit aufgetragen. Man erkennt zum einen das Quasi-Gleichgewicht, während den Phasen, in denen der Kanal geschlossen ist und das Gleichgewicht während der Spülphasen.

Bei der 2. Methode werden aus den luftseitigen Konzentrationsverläufen die beiden Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt. Diese sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Quasi-Gleichgewichtskonzentration erhält man mithilfe eines exponentiellen Fits, wie bei der dritten Methode 3.1.3. Warum diese Vorgehensweise verwendet wird, lässt sich an einem Beispiel zeigen. In Abbildung 6.3 ist der luftseitige Konzentrationsverlauf von Methanol skizziert. Wie man erkennen kann, steigt die Konzentration zunächst exponentiell an und pendelt sich dann aber nicht auf einen quasi-konstanten Wert ein, sondern fällt wieder ab. Dies könnte daran liegen, dass sich der konstante Massenstrom  $\lambda_i c_i$  von außen verändert hat oder dass das PTR-MS seine Primärionen aufgebraucht hat (siehe Abschnitt 5.1.2). Dieses Problem tritt bei mehreren Gasen bei verschiedenen Messungen auf. Trotzdem würde sich eigentlich ein anderes Gleichgewicht einstellen. Um dieses zu erhalten, fittet man daher an den exponentiellen Anstieg die Gleichung (3.28)

$$c_a(t) = \frac{\lambda_i c_i}{\lambda} (1 - \exp(-\lambda_1 t))$$

an, wobei  $\frac{\lambda_i c_i}{\lambda}$  und  $\lambda_1$  die freien Fit-Parameter sind. Für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich die Quasi-Gleichgewichtskonzentration  $c_a$ .

Diese und die Gleichgewichtskonzentration der Spülphasen,  $c_a^*$ , werden in Gleichung (3.25)

$$\lambda_a = \frac{\frac{c_a^*}{c_a} \lambda_f^* - \lambda_f}{1 - \frac{c_a^*}{c_a}}$$

## 6. Auswertemethoden

eingesetzt und man erhält die Austauschrate  $\lambda$ . Setzt man diese wiederum in

$$R_{\text{ges}} = \frac{A}{\lambda V_a}$$

ein, so erhält man den luftseitig betrachteten Gesamtwiderstand.

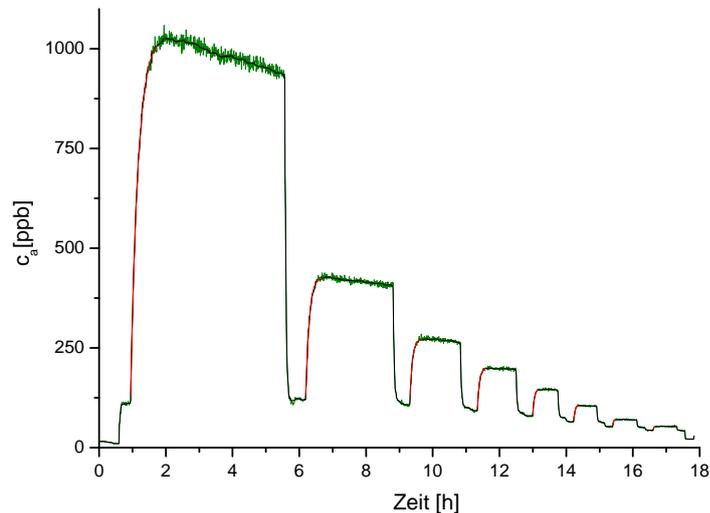


Abbildung 6.3.: Der luftseitige Konzentrationsverlauf von Methanol. In grün sind die Konzentrationen angegeben und in rot ist der Fit zu sehen.

### 6.1.3. Auswertung nach der 3. Methode

Diese Methode wird verwendet, wenn  $\frac{c_w}{\alpha} \ll c_a$  gilt. Man fittet die Gleichung

$$c_a(t) = c_0(1 - \exp(-\lambda_1 t)) \quad (6.2)$$

an die luftseitigen Konzentrationsverläufe während einer Bedingung (siehe Abbildung 6.3). Dafür wurde die Fit-Funktion *ExpDecay1* in *Origin* verwendet, mit den freien Parametern  $c_0$  und  $\lambda_1$ .

Aus dem Exponenten der Exponentialfunktion (6.2)  $\lambda_1$ , kann mithilfe von Gleichung (3.30)

$$\lambda = \lambda_1 - \lambda_f$$

die luftseitig betrachtete Austauschrate  $\lambda$  berechnet werden. Verwendet man nun Gleichung (6.1), so erhält man den luftseitig betrachteten Transferwiderstand.

### 6.1.4. Diskussion der Methoden

**1. Methode** Diese Methode ist sehr fehleranfällig. Die vier wesentlichen Fehlerquellen sind:

### 6.1. Berechnung der Transferwiderstände mittels luftseitiger Konzentrationsverläufe

1. Die beiden Möglichkeiten die Eingaberate  $\lambda_i c_i$  zu bestimmen, ergeben sehr unterschiedliche Werte. Hier sei als Beispiel Ethylacetat aufgeführt. Durch bestimmen der Tangentensteigung bei  $t = 0$  erhält man für  $\lambda_i c_i \approx 4700 \frac{\text{ppb}}{\text{h}}$ , durch die Bestimmung aus dem ersten Gleichgewicht ergibt sich  $\lambda_i c_i \approx 3300 \frac{\text{ppb}}{\text{h}}$  (siehe Abschnitt 3.1.3). Das entspricht einer Abweichung von 30 %.

Der Wert, der mit der Methode durch die Tangentensteigung bestimmt wurde scheint vertrauenswürdiger, die einzige Annahme hierbei ist, dass  $\frac{c_w}{\alpha} \ll c_a$ , für Ethylacetat gilt dies, da  $\frac{50 \text{ ppb}}{238} \ll 7000 \text{ ppb}$  (bei der 1. Bedingung). Bei der Bestimmung aus dem Gleichgewicht hingegen wird einerseits der Gasaustausch vernachlässigt und andererseits angenommen, dass das Luftvolumen gleich am Anfang einer Messung gut durchmischt ist. Diese beiden Annahmen kann man nicht überprüfen. Die zweite Annahme scheint erfüllt zu sein, da man sonst größere Schwankungen in den luftseitigen Konzentrationen erhalten würde.

Aufgrund dieser Betrachtungen wird die erste Möglichkeit verwendet um  $\lambda_i c_i$  abzuschätzen, da hier die Annahme überprüft werden konnte.

2. Es ist nicht bekannt, ob die Eingaberate während der gesamten Messdauer konstant geblieben ist. Dass dies scheinbar nicht der Fall ist, lässt sich beim Vergleich der mit den unterschiedlichen Methoden berechneten Austauschraten zeigen. Dabei zeigen die Methoden 2 und 3 gute Übereinstimmungen, diese sind unabhängig von der Eingaberate  $\lambda_i c_i$ , während die erste Methode starke Abweichungen vor allem bei hohen Windgeschwindigkeiten aufweist (siehe Abbildung 6.4).

Dass sich die Eingaberate geändert hat, lässt sich damit erklären, dass die Stoffe zwar in einem Wasserbad temperiert wurden, doch Glas leitet die Wärme sehr schlecht. Aufgrund von Verdunstungskälte kann sich dadurch die Temperatur des Stoffes in der Waschflasche verringern.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich die Tracer, die in 1-Butanol gelöst waren, während der Messung entmischt haben könnten und sich daher die Konzentrationen, die in das Luftvolumen gegeben werden, ändern. Um genauere Aussagen zu machen, müsste das Verhalten der Eingaberate genauer untersucht werden.

3. Die wasserseitige Startkonzentration ist nicht bekannt und man kann nicht sicher sein, ob im Wasser, nachdem dieses gefiltert wurde (siehe Abschnitt 5.2), wirklich keine Tracer sind.
4. Es lässt sich nicht überprüfen, in welchem Maße sich Tracer an den Wänden ablagern. Durch Ablagerungen müsste die Massenbilanz (Gleichung (3.1)) um einen Term erweitert werden.

Vor allem am Beispiel von Ethylacetat werden die auftretenden Probleme ersichtlich. Betrachtet man den abgeschätzten wasserseitigen Konzentrationsverlauf in Abbildung 6.5, so erkennt man, dass ab der sechsten Bedingung  $\frac{c_w}{\alpha} > c_a$  ist. Ab diesem Zeitpunkt würde der Tracer nicht mehr ins Wasser gehen, sondern aus dem Wasser herauskommen (Evasion 3.1.4). Die

## 6. Auswertemethoden

Konzentration der Luftseite sollte dann im gleichem Maße wie die wasserseitigen Konzentrationen linear ansteigen, da Gase in den Luftraum hinein und aus dem Wasser heraus kommen würden. Dies ist aber im luftseitigen Konzentrationsverlauf nicht zu erkennen. Dass diese Abschätzung der wasserseitigen Konzentration jedoch die richtige Tendenz hat, erkennt man an den Gleichgewichten der Spülphasen (siehe Abbildung 6.5. Diese Gleichgewichte steigen ab Bedingung sechs ( $t > 14$  Stunden) wieder an. Während der Spülphasen sind die Konzentrationen im Wasser dividiert durch  $\alpha$  größer als die luftseitigen Konzentrationen. Zu diesen Zeitpunkten kommt es zur Evasion. Es scheint so, als sei die Steigung des wasserseitigen Konzentrationsverlaufes zu groß abgeschätzt worden.

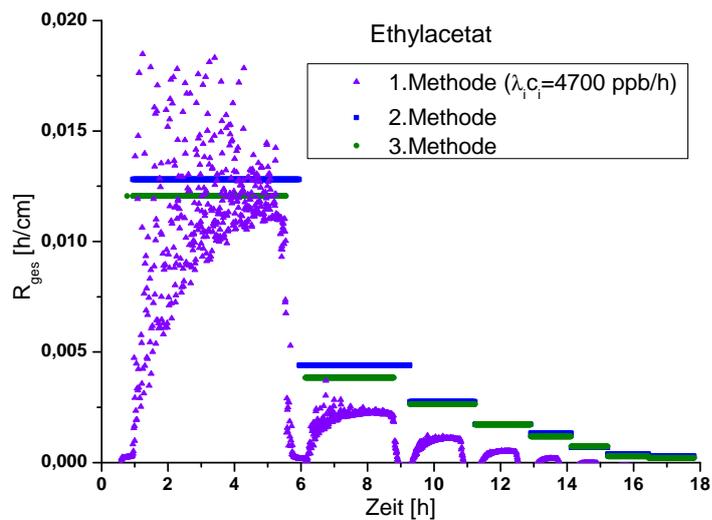


Abbildung 6.4.: Vergleich der Transferwiderstände, die durch die unterschiedlichen Methoden berechnet wurden. Dies sind die Messungen vom 1.3.2011 von Ethylacetat. Bei der ersten Methode wurde die erste Möglichkeit verwendet um  $\lambda_i c_i$  zu bestimmen.

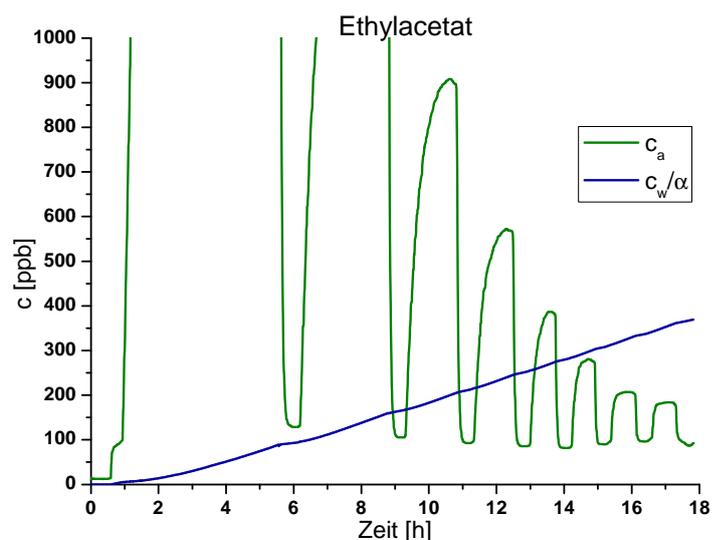


Abbildung 6.5.: Luft- und wasserseitiger Konzentrationsverlauf von Ethylacetat bei einer Eingaberate von  $4700 \frac{ppb}{h}$ . Die wasserseitige Konzentration wurde durch  $\alpha = 236$  dividiert.

**2. Methode** Im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden werden bei dieser wasserseitig gemessene Konzentrationen nicht benötigt. Die einzige Voraussetzung, die erfüllt sein muss, ist, dass das Quasi-Gleichgewicht (siehe Abschnitt 3.1.1) erreicht wird und somit  $\dot{c}_a \approx 0$ . Bei der Auswertung wird dieses Problem mithilfe eines Fits gelöst. Bei Methylpyrazin und Fluorphenol tritt jedoch ein weiteres Problem auf. Die Gleichgewichtskonzentration bei gespültem Luftvolumen wurde nicht erreicht und somit wird  $c_a^*$  (Gleichgewichtskonzentration während der Spülphase) überschätzt. Eine Erklärung für dieses Problem könnten die chemischen Reaktivitäten dieser Gase sein. Wenn diese Stoffe während den Phasen, in denen der Kanal geschlossen ist in die Wänden bzw. Schläuchen diffundiert wäre, könnten diese in den Spülphasen aufgrund eines neuen Konzentrationsgradienten wieder aus den Wänden bzw. Schläuchen diffundieren und würden zu höheren luftseitigen Konzentrationen führen. Diese Hypothese sollte anhand der wasserseitigen Konzentrationsverläufe genauer untersucht werden.

**3. Methode** Bei der 3. Methode stellt die Voraussetzung, dass  $\frac{c_w}{\alpha} \ll c_a$  gilt, das größte Problem bei der Berechnung der Transferwiderstände dar. Mithilfe der 1. Methode lassen sich wie oben beschrieben wasserseitige Konzentrationen abschätzen. Ob die wasserseitige Konzentration tatsächlich vernachlässigbar ist, hängt von der Löslichkeit, der Eingaberate und der Messdauer ab. Aufgrund großer Löslichkeiten  $\alpha$  wird  $\frac{c_w}{\alpha}$  klein, aber bei Stoffen mit hoher Löslichkeit ist die Austauschrate größer und der Tracer gelangt schneller ins Wasser. An zwei Beispielen soll der Effekt der Vernachlässigung der Wasserkonzentration aufgezeigt werden. An Abbildung 6.5 erkennt man, dass bei Ethylacetat die wasserseitige Konzentration bei den ersten Bedingungen nur einen kleinen Effekt hat (bis zu 10 %), aber bei den späteren Bedingungen größer wird als die luftseitige Konzentration (dies sind nur Abschätzungen). Betrachtet man hingegen Methanol in Abbildung 6.6, so ergibt sich bei der letzten Messphase einen Effekt von 25 %. Wie man an diesen Beispielen erkennt, kann bei hohen Windgeschwindigkeiten die wasserseitige Konzentration nicht mehr vernachlässigt werden und somit führt diese Methode bei hohen Windgeschwindigkeiten (spätere Bedingungen) zu keinen guten Ergebnissen.

In Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse für den Transferwiderstand der 2. und 3. Methode über der Schubspannungsgeschwindigkeit für Ethylacetat aufgetragen. Bei niedrigen Schubspannungsgeschwindigkeiten stimmen die Ergebnisse gut überein, während bei den höheren Schubspannungsgeschwindigkeiten die Transferwiderstände, die mit der 3. Methode bestimmt wurden, größer sind. Dies entspricht der Erwartung. Da bei der 3. Methode die wasserseitige Konzentration vernachlässigt wurde, ist hier der Konzentrationsunterschied überschätzt worden, was nach Gleichung (2.18) zu einem höheren Transferwiderstand führt.

Für die systematische Auswertung der Daten, deren Ergebnis in Kapitel 7 präsentiert wird, wurde die 2. Methode (wie beschrieben in Abschnitt 6.1.2) gewählt, um die Transferwiderstände zu berechnen.

## 6. Auswertemethoden

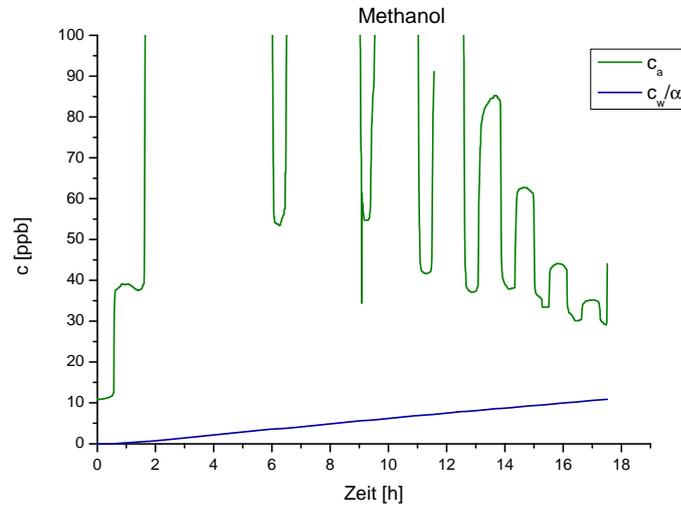


Abbildung 6.6.: Luft- und wasserseitiger Konzentrationsverlauf von Methanol am 18.2.2011(berechnet mit der 1. Methode).

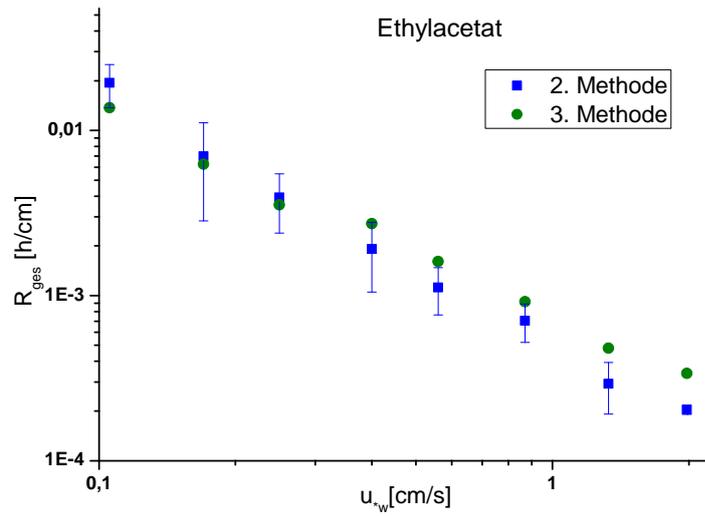


Abbildung 6.7.: Transferwiderstände von Ethylacetat berechnet mit der 2. und 3. Methode.

## 6.2. Berechnung der Transferwiderstände mittels Schmidtzahlskalierung

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurden zunächst für die gemessenen Substanzen der wasserseitige und luftseitige Anteil des Widerstandes mittels Schmidtzahlskalierung berechnet. Um den wasserseitigen Anteil zu bestimmen wurde  $N_2O$  verwendet, ein Tracer mit einer sehr niedrigen Löslichkeit ( $\alpha = 0,68$ ) und um den luftseitigen Anteil zu bestimmen wurde Methanol, als Tracer mit einer sehr hohen Löslichkeit ( $\alpha = 5470$ ) verwendet. Die Berechnung wurde mit den Gleichungen (3.36) und (3.35) realisiert. Mit Gleichung (2.47) erhält man den gesamten Widerstand luftseitig betrachtet. Die Werte für die Löslichkeit wurden aus Tabelle 4.4 entnommen.

## 6.3. Mittlung über die Tage

Bis zu diesem Schritt wurden die Ergebnisse für alle Messtage einzeln berechnet. In der Abbildung 6.8 sind die berechneten Transferwiderstände von Aceton für die einzelnen Tage über der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Vom 1. - 4. Tag (ohne Oberflächenfilm/sauberes Wasser) und am 6. und 7. Tag (3 g *Triton X-100*) sind die Bedingungen identisch von außen eingestellt worden. Die Bedingung vom 5. Tag (0,6 g *Triton X-100*) wurde nicht wiederholt. Wie man erkennen kann, stimmen die Ergebnisse im Rahmen der Fehler überein. Daher wurden die Ergebnisse der einzelnen Tage gemittelt und im Ergebniskapitel 7 werden nur noch die gemittelten Transferwiderstände gezeigt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse der einzelnen Tage wurde für jeden Stoff einzeln überprüft.

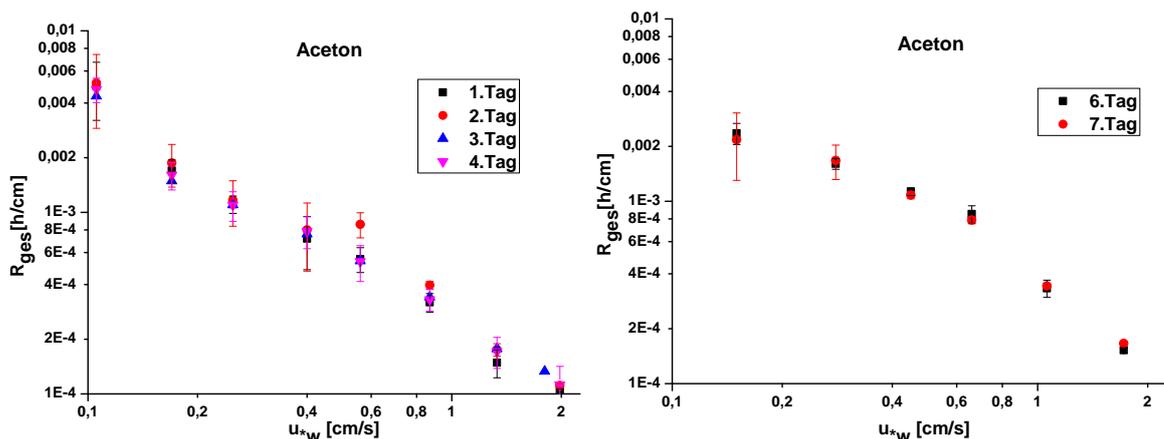


Abbildung 6.8.: Hier sind die berechneten Transferwiderstände von Aceton der einzelnen Tage über der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Vom 1. - 4. Tag war kein Oberflächenfilm auf dem Wasser und es wurden immer die gleichen Bedingungen eingestellt, nur am 3. Tag variiert die Schubspannungsgeschwindigkeit bei der letzten Bedingung, da hier eine andere Höchstgeschwindigkeit für den Wind verwendet wurde. Beim 6. und 7. Tag wurden 3 g *Triton X-100* ins Wasser gegeben.

## 6.4. Fehlerbetrachtung

Um die Austauschrate zu berechnen verwendet man Gleichung (3.25)

$$\lambda = \frac{\frac{c_a^*}{c_a} \lambda_f^* - \lambda_f}{1 - \frac{c_a^*}{c_a}}$$

Die luftseitigen Konzentrationen ( $c_a$  bzw.  $c_a^*$ ) haben einen systematischen Fehler von maximal 20 %. Dieser Fehler ist abhängig vom Tracer und soll nur als Abschätzung einer oberen Grenze für den Fehler gewählt werden. Damit erhält man für die Austauschrate

$$\lambda' = \frac{\frac{(1 + \frac{\Delta c_a}{c_a}) \cdot c_a^*}{(1 + \frac{\Delta c_a}{c_a}) \cdot c_a} \lambda_f^* - \lambda_f}{1 - \frac{(1 + \frac{\Delta c_a}{c_a}) \cdot c_a^*}{(1 + \frac{\Delta c_a}{c_a}) \cdot c_a}}$$

Dieser Fehler hebt sich aufgrund der Division auf. Somit hat der systematische Fehler auf die Berechnung der Austauschrate keinen Einfluss. Hier wurde aber vernachlässigt, dass der systematische Fehler nicht linear sein könnte. Um eine genauere Analyse zu erhalten, müsste untersucht werden, ob der systematische Fehler von der Konzentration abhängt. Falls dies der Fall sein sollte, würde der Fehler je nach dem Verhältnis der beiden Gleichgewichtskonzentrationen variieren. Bei einem größeren Verhältnis wäre auch der Fehler größer. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden konnte wird im weiteren der systematische Fehler der Konzentrationsmessungen als konstant angesehen und somit ergibt sich kein Fehler für die Konzentrationen.

Aus der Austauschrate kann mit

$$R = \frac{h_a}{\lambda}$$

der Transferwiderstand berechnet werden. Betrachtet man die restlichen Messgrößen als unabhängig voneinander, so kann der maximale relative Fehler berechnet werden mit:

$$\frac{\Delta \lambda_a}{\lambda_a} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{c_a^*}{c_a}\right)^2}_{0,7} \underbrace{\left(\frac{\Delta \lambda_f^*}{\lambda_f^*}\right)^2}_{3\%} + \underbrace{\left(\frac{\Delta \lambda_f}{\lambda_f}\right)^2}_{1\%} + \underbrace{\left(\frac{\Delta h_a}{h_a}\right)^2}_{2\%}} \approx 3\% \quad (6.3)$$

Die Zahlen geben immer den schlimmsten Fall an, um den maximalen Fehler zu erhalten. Daher hat man bei den gemessenen Transferwiderständen einen maximalen relativen Fehler von 3 %.

Nun wird der Fehler, der bei der Berechnung der Transferwiderstände durch die Schmidtzahlskalierung gemacht wird, abgeschätzt.

$$R_{T,a} = \left(\frac{D_{M,a}}{D_{T,a}}\right)^n R_{M,ges}$$

Bei der Berechnung des luftseitigen Anteils des Transferwiderstandes wird kein Fehler für den Schmidtzahlexponenten angenommen, da dieser nach dem Deacon-Modell (siehe Abschnitt 2.3) bei luftseitig kontrollierten Tracern immer 0,61 ist. In die Rechnung geht die Annahme ein, dass der wasserseitige Anteil des Transferwiderstandes des luftseitigen Referenz-Tracers vernachlässigbar ist. Da der Referenz-Tracer Methanol aufgrund seiner Löslichkeit zu 10 % von der Wasserseite kontrolliert wird, wird dessen Fehler mit 10 % angenommen. Durch quadratische Addition ergibt sich für den relativen Fehler für  $R_{M,a} \approx 10\%$ . Für den relativen Fehler von  $R_{T,a}$  ergibt sich damit

$$\frac{\Delta R_{T,a}}{R_{T,a}} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\Delta R_{M,ges}}{R_{M,ges}}\right)^2}_{10\%} + \underbrace{\left(n \frac{\Delta D_{T,a}}{D_{T,a}}\right)^2}_{2\%} + \underbrace{\left(n \frac{\Delta D_{M,a}}{D_{M,a}}\right)^2}_{2\%}} \approx 10,2\%. \quad (6.4)$$

Bei der Berechnung des wasserseitigen Widerstandes muss noch die Änderung bzw. der Fehler des Schmidtzahlexponenten betrachtet werden. Verwendet man hier noch einen zusätzlichen Fehler von 1 % für die Vernachlässigung des luftseitigen Anteils bei dem Widerstand des Referenz-Tracer dann erhält man:

$$\frac{\Delta \tilde{R}_{T,w}}{\tilde{R}_{T,w}} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\Delta \tilde{R}_{N,ges}}{\tilde{R}_{N,ges}}\right)^2}_{3,2\%} + \underbrace{\left(n \frac{\Delta D_{T,w}}{D_{T,w}}\right)^2}_{1\%} + \underbrace{\left(n \frac{\Delta D_{N,w}}{D_{N,w}}\right)^2}_{1\%} + \underbrace{\left(\ln\left(\frac{\Delta D_{N,w}}{D_{N,w}}\right) \frac{\Delta n}{n}\right)^2}_{20\%}} \approx 24\% \quad (6.5)$$

Dies stellt wieder den maximalen relativen Fehler von der Berechnung des wasserseitigen Transferwiderstandes dar. Es ist fraglich ob die Annahme eines Fehlers von 20 % auf den Schmidtzahlexponenten nicht etwas überschätzt ist.

Bei der Abschätzung des Fehlers für die Berechnung des Gesamtwiderstandes wird es etwas komplizierter.

$$R_{ges} = R_a + \frac{\tilde{R}_w}{\alpha}$$

Wie man in der folgenden Gleichung sieht hat man eine starke Abhängigkeit des Fehlers von der Löslichkeit. Für die Löslichkeit wurde ein Fehler von 10 % gewählt, da bei den meisten recherchierten Löslichkeiten kein Fehler angegeben war und der angegebene sich im Rahmen von 10 % bewegt hat.

$$\frac{\Delta R_{ges}}{R_{ges}} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\Delta R_{T,a}}{R_{T,a}}\right)^2}_{10,2\%} + \underbrace{\left(\frac{\Delta \tilde{R}_{T,w}}{\alpha \tilde{R}_{T,w}}\right)^2}_{\frac{24\%}{\alpha}} + \underbrace{\left(\frac{\Delta \alpha \tilde{R}_{T,w}}{\alpha}\right)^2}_{10\% \tilde{R}_{T,w}}} \quad (6.6)$$

Der zweite Term hängt direkt von der Löslichkeit ab und der dritte Term indirekt durch den wasserseitigen Anteil des Widerstandes. Bei einer großen Löslichkeit wird der zweite Term sehr klein und kann oft sogar vernachlässigt werden. Bei einer sehr kleinen Löslichkeit hat man genau den umgekehrten Effekt. Der zweite Term wird sehr groß. Die kleinste Löslichkeit,

## 6. Auswertemethoden

die in den Experimenten in dieser Arbeit verwendet wurde ist 0,3. Bei dieser erhält man einen Fehler von 80 %. Dieses Problem kann dadurch umgangen werden. Indem man den Gesamtwiderstand nicht luftseitig, sondern wasserseitig betrachtet.

$$\tilde{R}_{\text{ges}} = \alpha R_{\text{a}} + \tilde{R}_{\text{w}}$$

Dann hat man einen großen Fehler bei den Stoffen mit einer hohen Löslichkeit, da diese mit  $\alpha$  skaliert werden.

$$\frac{\Delta \tilde{R}_{\text{ges}}}{\tilde{R}_{\text{ges}}} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\Delta \tilde{R}_{\text{T,w}}}{\tilde{R}_{\text{T,w}}}\right)^2}_{24\%} + \underbrace{\left(\frac{\alpha \Delta R_{\text{T,a}}}{R_{\text{T,a}}}\right)^2}_{\alpha \text{ } 10,2\%} + \underbrace{\left(\frac{\Delta \alpha R_{\text{T,a}}}{\alpha}\right)^2}_{R_{\text{T,a}} \text{ } 10\%}} \quad (6.7)$$

### 6.4.1. Statistischer Fehler

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, wurde von vier bzw. zwei Tagen jeweils ein Mittelwert berechnet. Daher kann der Fehler des Mittelwerts mit bestimmt werden mit:

$$\Delta R = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (R_i - \bar{R})^2} \quad (6.8)$$

Vor allem bei der zweimaligen Wiederholung unterschätzt dieser Fehler den wirklichen. Er stellt aber zumindest ein gutes Maß für die Streuung der gemessenen Werte dar, während der oben abgeschätzte Fehler nur auf vielen Annahmen und maximalen Ungenauigkeiten beruht. Deshalb wird der statistische Fehler im Kapitel 7 verwendet.

## 7. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden in vier Abschnitten die Ergebnisse vorgestellt, die mit den Auswerterroutinen, wie in Kapitel 6 beschrieben, berechnet wurden. Im ersten Abschnitt werden die gemessenen dimensionslosen Gesamtwiderstände  $R_{\text{ges}} \cdot u_{*a}$  bei den Bedingungen ohne und mit Oberflächenfilm aufgezeigt. Im folgenden Abschnitt werden die gemessenen Transferwiderstände mit denen, die durch die kombinierte Schmidtzahlskalierung (siehe Abschnitt 3.2) und die Partitionierungsgleichung von Liss (1973) (2.47) berechnet wurden, verglichen. Damit wird gezeigt, dass diese Methode anwendbar ist. Mithilfe dieser Methode wird die Partitionierung des Transferwiderstandes dargelegt und die Physik hinter den Prozessen der Aufteilung erläutert. Zum Vergleich mit anderen Arbeiten wird mittels in dieser Arbeit beschriebener Schmidtzahlskalierung (siehe Abschnitt 3.2) von luft- und wasserseitigem Anteil die Transfargeschwindigkeit bei einer Schmidtzahl von  $Sc = 600$  aufgezeigt und diese mit anderen Arbeiten und Modellen verglichen.

### 7.1. Gemessene Transferwiderstände

Wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, wurden die Transferwiderstände mit der Methode aus den Gleichgewichtszuständen berechnet (siehe Abschnitt 3.1.3). In diesem Abschnitt sind alle Transferwiderstände luftseitig betrachtet. In Abbildung 7.1 ist der gemessene, dimensionslose Gesamtwiderstand  $R_{\text{ges}} \cdot u_{*a}$  von Ethylacetat über der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_{*a}$  aufgetragen. Die blauen Vierecke sind die Messungen bei sauberem Wasser und die grünen Kreise wurden mit dem Oberflächenfilm *Triton X-100* gemessen. In der Darstellung ist auch das kombinierte Deacon-Modell (2.49) (violette Linie), das im Fall einer glatten Oberfläche gilt, und das kombinierte Oberflächenenerneuerungsmodell (2.50) (rote Linie), das im Fall einer rauen Wasseroberfläche gilt, eingezeichnet (siehe Abschnitt 2.3).

Bis zu einer Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_{*a} \approx 20 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  liegen die Werte im Rahmen der Fehler zwischen den Geraden des Deacon-Modells und des Oberflächenenerneuerungsmodells. Dabei ist ein Abwärtstrend des dimensionslosen Transferwiderstandes in Richtung der Geraden des Oberflächenenerneuerungsmodells zu erkennen. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Wasseroberfläche aufgrund von Wellenbildung bei hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten rauer wird. Der in Relation zu den anderen Widerständen hohe Wert des dimensionslosen Widerstands bei  $u_{*a} = 3 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  tritt bei allen Stoffen auf und scheint ein systematischer Fehler zu sein. Die gemessenen Transferwiderstände der restlichen Tracer sind im Anhang A.1 zu

## 7. Ergebnisse

sehen. Eine Ursache hierfür könnte in der Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit liegen, da diese in diesem Fall nicht direkt gemessen sondern mit einer Fit-Funktion bestimmt wurde (siehe Bopp (2011)). Die Abweichungen bei großen Schubspannungsgeschwindigkeiten, ab ungefähr  $u_{*a} \approx 20 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  lassen sich damit erklären, dass das Wellenbrechen beginnt und dadurch Blasen und Tröpfchen entstehen. Diese werden in den beiden Modellen nicht mitberücksichtigt, erniedrigen aber den Transferwiderstand (siehe Mischler et al. (2011)).

Bei Schubspannungsgeschwindigkeiten bis ungefähr  $u_{*a} \approx 30 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  steigt der Transferwiderstand durch die Zugabe von *Triton X-100*. Der Oberflächenfilm (siehe Abschnitt 2.5) verteilt sich gleichmäßig auf der Wasseroberfläche. Durch den Film werden Wellen und oberflächennahe Turbulenz gedämpft und es herrscht länger der Fall einer glatten Oberfläche vor. Infolgedessen ist der dimensionslose Transferwiderstand zunächst im Rahmen seiner Fehler konstant. Dieser Effekt wurde schon in Jähne et al. (1987) und Frew et al. (1995) beobachtet. Bei diesen Experimenten wurde ebenfalls in einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal gemessen und dabei der Oberflächenfilm *Triton X-100* in verschiedenen Konzentrationen verwendet.

Bei Schubspannungsgeschwindigkeiten ab  $u_{*a} \approx 20 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  reißt der Oberflächenfilm auf. Der dimensionslose Transferwiderstand bei den Messungen mit *Triton X-100* wird schnell kleiner und die Widerstände mit und ohne Oberflächenfilm nähern sich einander wieder an. Bei den meisten Tracern dieser Arbeit handelt es sich um große organische Moleküle. *Triton X-100* ist ebenfalls ein organisches Molekül mit einer langen Kohlenstoffkette. Je nachdem, wie affin ein Tracer zum Oberflächenfilm ist, kann der Oberflächenfilm auch einen zusätzlichen Widerstand für den Tracer darstellen und der Tracer bleibt an der Phasengrenze im Oberflächenfilm hängen (Liss, 1973). Dass dieser Effekt einen Unterschied zwischen dem Transferwiderstand bei sauberem Wasser und dem Transferwiderstand mit Filmbedeckung von einem Faktor fünf verursachen kann, wurde schon in Münnich und Flothmann (1975) diskutiert. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit konnte für dies für die verwendeten Tracer nicht nachgewiesen werden.

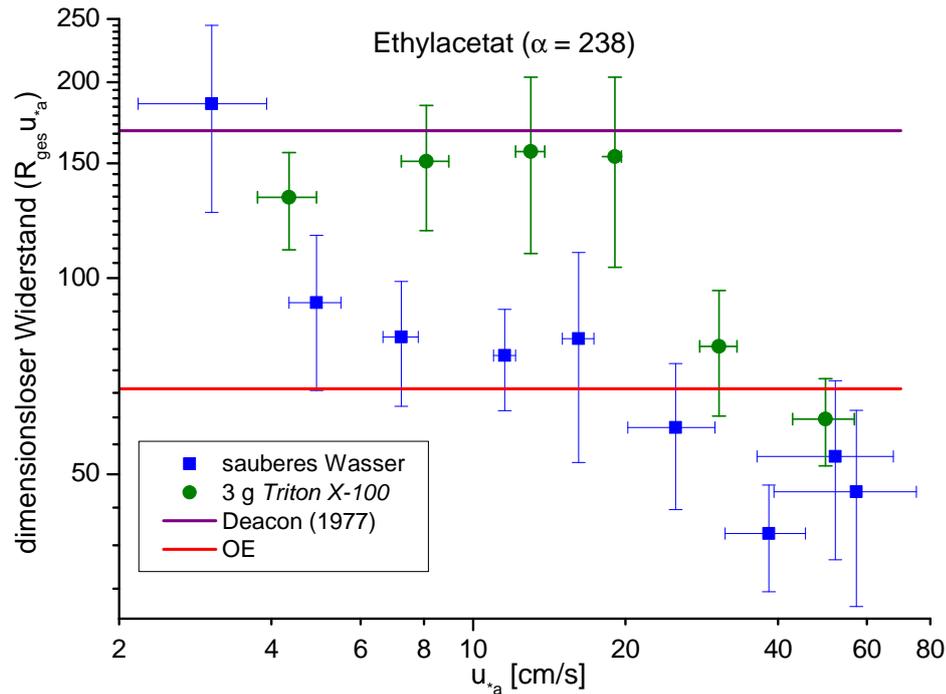


Abbildung 7.1.: Gemessener, luftseitig betrachteter dimensionsloser Gesamtwiderstand von Ethylacetat über der Schubspannungsgeschwindigkeit. In blau sind die Transferwiderstände ohne Filmbedeckung und in grün die mit Film *Triton X-100* gemessenen Transferwiderstände zu sehen. Die violette Linie stellt das kombinierte Deacon-Modell, das im Fall einer glatten Oberfläche gilt, dar. Die rote Linie stellt das Oberflächenerneuerungsmodell (OE), das im Fall einer wellenbewegten Oberfläche gilt, dar.

In der Abbildung 7.2 sind die dimensionslosen, luftseitig betrachteten Transferwiderstände aller verwendeten Stoffe über der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Diese wurden bei sauberem Wasser gemessen. Es lässt sich gut erkennen, dass der gesamte Transferwiderstand stark von der Löslichkeit des Tracers abhängt. Je größer die Löslichkeit, desto kleiner ist der luftseitig betrachtete dimensionslose Transferwiderstand.

In die Berechnung der Transferwiderstände ist die Löslichkeit  $\alpha$  nicht eingegangen. Daher sind die Abbildungen ein Indiz dafür, dass die recherchierten Löslichkeiten in der richtigen Größenordnung liegen.

Die (violette) Kurve von 1-Butanol schneidet die (hellblaue) Kurve von Acetonitril. Dies könnte darauf hinweisen, dass die recherchierte Löslichkeit von 1-Butanol nicht richtig ist und eher in der Größenordnung  $\alpha \approx 1500$  liegt.

## 7. Ergebnisse

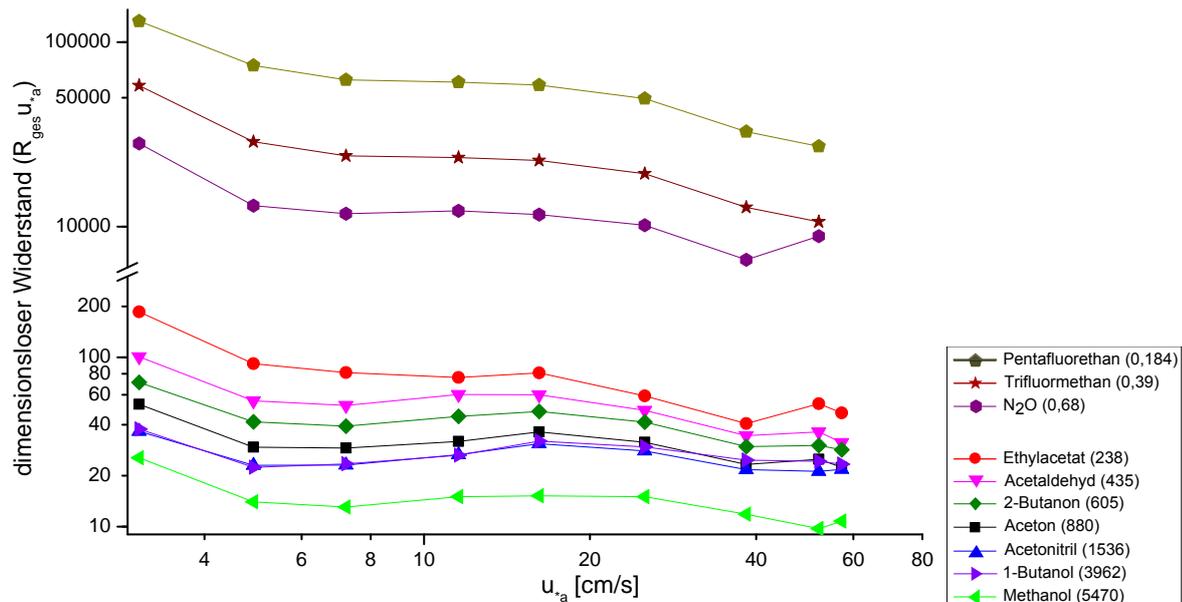


Abbildung 7.2.: Vergleich der luftseitig betrachteten dimensionslosen Transferwiderstände aller gemessenen Stoffe über der Schubspannungsgeschwindigkeit bei sauberem Wasser. In der y-Achse ist aus Übersichtlichkeitsgründen eine Achsenunterbrechung eingefügt worden.

### 7.2. Vergleich von berechneten und gemessenen Transferwiderständen

In Abschnitt 6.2 wurde gezeigt, wie man mithilfe der Schmidtzahlskalierung (siehe Abschnitt 3.2) und der Partionierungsgleichung (2.47) den Transferwiderstand eines beliebigen Tracers berechnet. Als Referenz-Tracer mit einer hohen Löslichkeit wurde Methanol verwendet und als Referenz-Tracer mit einer niedrigen Löslichkeit Distickstoffoxid (siehe Kapitel 4). In der Abbildung 7.3(a) sind die berechneten und gemessenen Transferwiderstände von Aceton über der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. In blau sind die berechneten und in grün die gemessenen Transferwiderstände dargestellt. Die Datenpunkte liegen im Fehlerbereich des jeweils anderen Datenpunktes. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl die Methode der Schmidtzahlskalierung 3.2 sowie die Partitionierungsgleichung (2.47) anwendbar sind. Es soll hier nur qualitativ gezeigt werden, dass die gemessenen und berechneten Transferwiderstände übereinstimmen. Die restlichen Vergleiche von den anderen Tracern finden sich im Anhang A.1, auch bei diesen stimmen die Werte im Rahmen der Fehler überein, mit Ausnahme von Acetaldehyd.

In Abbildung 7.3(b) weichen die berechneten und gemessenen Transferwiderstände von Acetaldehyd etwas voneinander ab. Ein Grund hierfür könnte die chemische Reaktivität von Acetaldehyd darstellen (siehe Kapitel 4). Wenn Acetaldehyd mit den Wänden des Kanals oder den verwendeten Schläuchen reagiert würde infolgedessen der gemessene Transferwiderstand möglicherweise überschätzt werden. Diese Hypothese sollte genauer untersucht werden.

### 7.3. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil

Somit ist gezeigt, dass mit dieser Methode bei bekannten Diffusionskonstanten und Löslichkeiten, die Gesamtwiderstände jedes beliebigen nicht-reaktiven Tracers berechenbar sind. Damit genügt es, einen Tracer mit sehr hoher Löslichkeit und einen Tracer mit sehr niedriger Löslichkeit bei gegebenen Umweltparametern zu messen, um dann den Transferwiderstand beliebiger anderer Tracer unter den gleichen Bedingungen berechnen zu können.

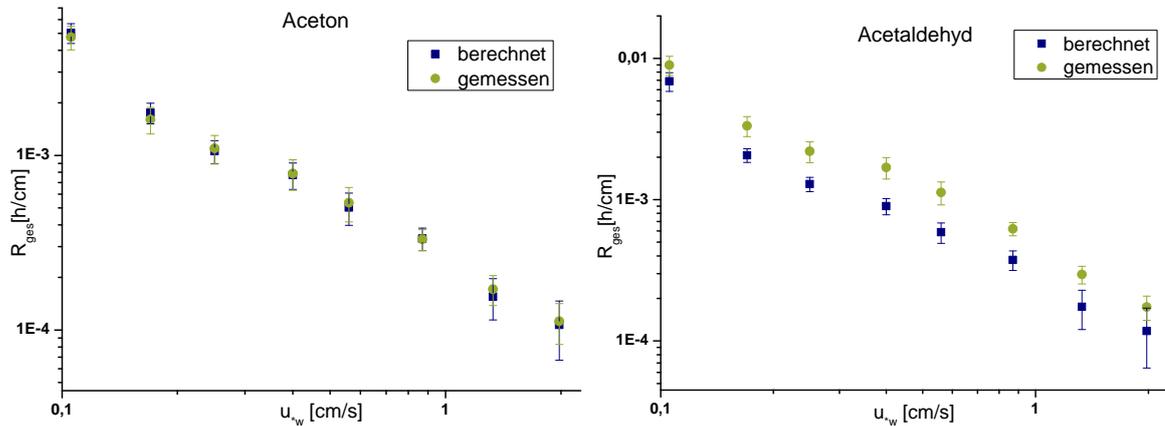


Abbildung 7.3.: Vergleich des mittels Schmidtzahlskalierung und der Partitionierungsgleichung (2.47) berechneten mit den gemessenen luftseitig betrachteten Transferwiderständen aus Abschnitt 7.1 von Aceton (links) und Acetaldehyd (rechts).

## 7.3. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil

Mittels Schmidtzahlskalierung (siehe Abschnitt 3.2 und 6.2) wurden die luft- und wasserseitigen Anteile des Transferwiderstandes berechnet. Wie im vorherigen Abschnitt wurde aus diesen mit der Partitionierungsgleichung (2.47) der Gesamtwiderstand berechnet. Alle Transferwiderstände in diesem Abschnitt sind luftseitig betrachtet.

### 7.3.1. Luftseitiger Anteil in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit

In den Abbildungen 7.4 ist der luftseitige Anteil des Transferwiderstandes in Prozent über der Schubspannungsgeschwindigkeit für drei verschiedene Stoffe mit niedriger (Pentafluorethan), mittlerer (Aceton) und hoher (Methylpyrazin) Löslichkeit eingezeichnet. Die y-Achsen sind unterschiedlich skaliert, so dass der ähnliche Verlauf des luftseitigen Anteils gut zu erkennen ist.

In allen drei Abbildungen ist ein Anstieg des luftseitigen Anteils des Gesamtwiderstandes zu erkennen. Das bedeutet, dass der wasserseitige Anteil des Gesamtwiderstandes kleiner wird.

## 7. Ergebnisse

Dies entspricht den Erwartungen nach der Theorie der Grenzschicht (siehe Abschnitt 2.2). Die wasserseitige Grenzschicht ist aufgrund der  $10^{-4}$  mal kleineren Diffusionskonstante in Wasser im Gegensatz zu Luft viel kleiner als die luftseitige Grenzschicht (siehe Gleichung (2.25)). Daher wirkt sich die Turbulenz, die durch die Wellenbildung entsteht, viel stärker auf die wasserseitige Grenzschicht aus als auf die luftseitige Grenzschicht (Jähne, 1980). Wenn sich die Grenzschichtdicke verringert, so ergibt sich daraus sofort ein geringerer Transferwiderstand (siehe Gleichung (2.25)).

Betrachtet man die Änderungen des luftseitigen Anteils der Tracer in Abhängigkeit von deren Löslichkeiten, so sieht man, dass sich dieser bei Tracern mit einer niedrigeren Löslichkeit stärker ändert als bei denen mit einer hohen Löslichkeit. Bei Methylpyrazin hat man eine Änderung um 5 % und bei Pentafluorethan von 100 %. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Gase mit einer geringeren Löslichkeit wasserseitig kontrolliert sind (siehe Abschnitt 2.4.3). Wie schon in diesem Abschnitt weiter oben beschrieben, verändert sich die wasserseitige Grenzschicht aufgrund einer oberflächennahen Turbulenz, die von den Wellen erzeugt wird, viel stärker als die luftseitige Grenzschicht. Daher sind die Änderungen des luftseitigen Widerstandes  $R_a$  bei den wasserseitig kontrollierten Tracern viel größer, da diese viel stärker von der Dicke der wasserseitigen Grenzschicht beeinflusst werden.

Vergleicht man nun noch den luftseitigen Transferwiderstand  $R_a$  bei sauberem Wasser mit dem, bei dem der Oberflächenfilm *Triton X-100* verwendet wurde, so sieht man, dass der luftseitige Anteil bei sauberem Wasser größer ist als der mit Oberflächenfilm bei gleicher Schubspannungsgeschwindigkeit. Oberflächenfilme dämpfen die oberflächennahe Turbulenz und somit verringert sich die wasserseitige Grenzschichtdicke erst bei höheren Schubspannungsgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 2.5).

Obwohl Methylpyrazin luftseitig kontrolliert ist (siehe Abschnitt 2.4.3), kann der Effekt hier beobachtet werden. Zu beachten ist aber, dass der Effekt bei Methylpyrazin auf den Gesamtwiderstand kaum einen Einfluss hat. Dies wird dadurch ersichtlich, dass der wasserseitige Anteil höchstens 10 % zum Gesamtwiderstand beiträgt. Bei Pentafluorethan ist dieser Effekt auf den Gesamtwiderstand viel ausgeprägter, da der wasserseitige Anteil über 99,5 % des Gesamtwiderstandes ausmacht.

Dadurch wird nochmal ersichtlich, dass die Näherung den wasserseitigen Anteil bei hochlöslichen und den luftseitigen Anteil bei niedrig löslichen Stoffen zu vernachlässigen gerechtfertigt ist (siehe Abschnitt 3.2). Aber bei Stoffen mit einer mittleren Löslichkeit, wie zum Beispiel bei Aceton, würde es einen Fehler von bis zu 50 % ausmachen, würde man einen Anteil des Gesamtwiderstandes vernachlässigen. Daher ist es nicht möglich, mittels der gebräuchlichen Schmidtzahlskalierung von nur einem Tracer auf einen anderen Tracer mit einer mittleren Löslichkeit zu schließen. Bei Tracern mit einer mittleren Löslichkeit muss man immer die wie im Abschnitt 2.2 beschriebene Methode mit zwei Tracern verwenden.

### 7.3. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil

Bei allen drei Stoffen sieht man, dass sich die luftseitigen Transferwiderstände  $R_a$  einander annähern, das bedeutet der Oberflächenfilm reißt auf und es stellen sich die gleichen Umweltparameter ein.

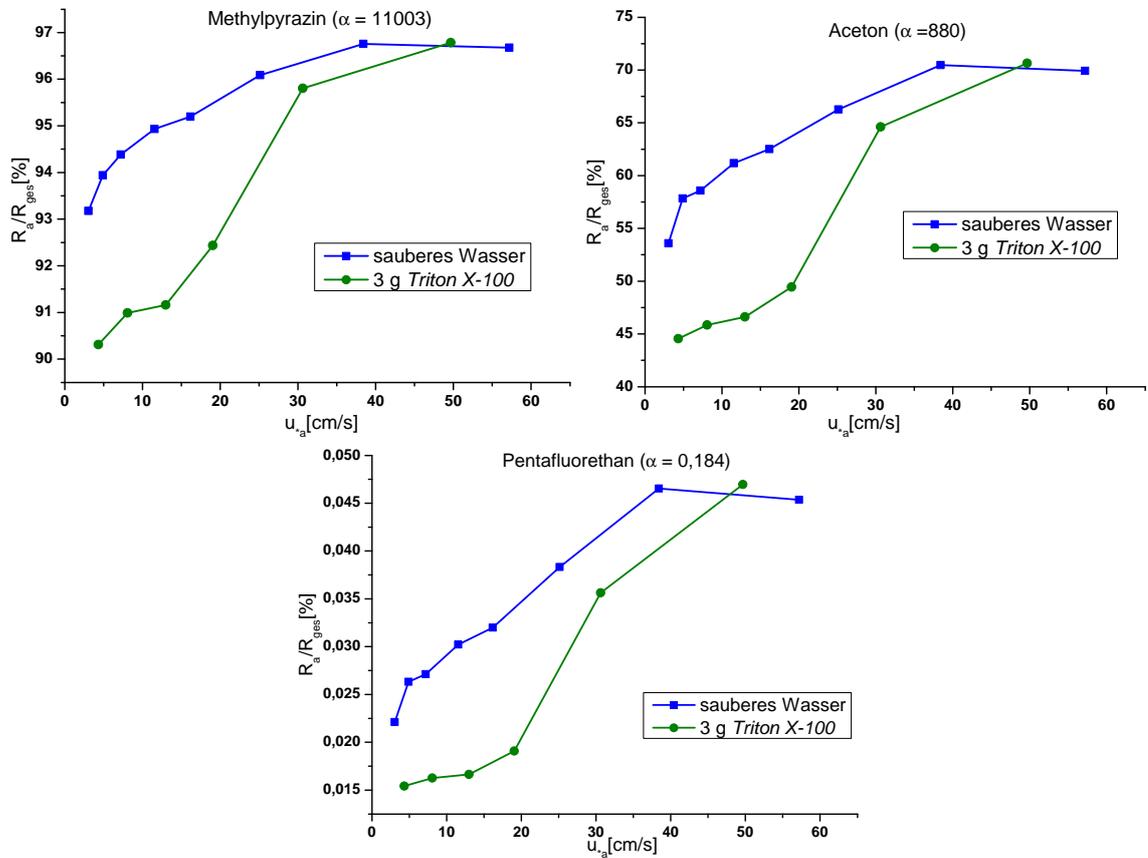


Abbildung 7.4.: Der luftseitige Anteil des luftseitig betrachteten Transferwiderstandes von Methylpyrazin, Aceton und Pentafluorethan ist über der luftseitigen Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die blauen Werte sind von der Bedingung mit sauberem Wasser und die grünen bei der Bedingung mit 3 g Triton X-100.

#### 7.3.2. Luftseitiger Anteil in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit und Löslichkeit

Im Abschnitt 2.4.3 wurde theoretisch der Bereich in dem der luft- und wasserseitige Anteil des Transferwiderstandes genau gleich groß sind, berechnet (siehe Abbildung 2.8). Dabei wurde aber nicht die Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes  $R_a$  von der Schubspannungsgeschwindigkeit mit einbezogen.

In Abbildung 7.5 wurden die experimentell bestimmten luftseitigen Anteile des Transferwiderstandes von verschiedenen Tracern mit ihrer Löslichkeit und bei den gemessenen Schubspannungsgeschwindigkeiten linear interpoliert. Im Farbcode der Abbildung steckt die Information über den luftseitigen Transferwiderstand  $R_a$ . Betrachtet man einen Tracer mit seiner Löslichkeit (waagerechte Linie), so erhält man die gleiche Information, wie aus den Abbildungen 7.4,

## 7. Ergebnisse

dass der luftseitige Transferwiderstand  $R_a$  mit steigender Schubspannungsgeschwindigkeit zunimmt. Wie stark ein Tracer mit seiner Löslichkeit von der Luft- und Wasserseite kontrolliert wird, hängt auch von der Schubspannungsgeschwindigkeit ab. Je nach Schubspannungsgeschwindigkeit ist der wasser- und luftseitige Transferwiderstand für einen anderen Tracer, das heißt bei einer anderen Löslichkeit, gleich groß.

An die experimentellen Daten wurde ein Polynom angepasst<sup>1</sup>:

$$\frac{R_a}{R_{\text{ges}}} = a_0 + a_1 u_{*a} + a_2 u_{*a}^2 + a_3 \alpha + a_4 \alpha^2 \quad (7.1)$$

Die Konstanten des Fits finden sich in Tabelle 7.1. Gleichung (7.1) ist nur adequat im Bereich von  $230 < \alpha < 1500$  und  $3 \frac{\text{cm}}{\text{s}} < u_{*a} < 55 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . Der Betrag des Residuums dieses Fits

|       |                         |
|-------|-------------------------|
| $a_0$ | -2,5889                 |
| $a_1$ | 0,71402                 |
| $a_2$ | $-7,4345 \cdot 10^{-3}$ |
| $a_3$ | $9,3351 \cdot 10^{-2}$  |
| $a_4$ | $-3,255 \cdot 10^{-5}$  |

Tabelle 7.1.: Konstanten für den Polynom-Fit (7.1)

$\left| \left( \frac{R_a}{R_{\text{ges}}} \right)_{\text{Fit}} - \left( \frac{R_a}{R_{\text{ges}}} \right)_{\text{gemessen}} \right|$  ist für alle Messpunkte kleiner als 3. Mit Gleichung (7.1) ist es möglich den luft- bzw. wasserseitigen Anteil des Transferwiderstandes für einen Tracer bei verschiedenen Schubspannungsgeschwindigkeiten abzuschätzen. Dadurch besteht die Möglichkeit den Fehler zu überschlagen, der bei Schmidtzahlskalierung mit nur einem vollständig luft- oder wasserseitig kontrollierten Referenz-Tracer gemacht wird. Damit ergibt sich im Vergleich der beiden Schmidtzahlskalierungsmethoden bei  $\text{CO}_2$  ( $\alpha = 0,034$ ) eine Abweichung von 0,01 %, bei Dimethylsulfid ( $\alpha = 17$ ) 5 % und bei Aceton ( $\alpha = 880$ ) 50 %, jeweils bei der niedrigsten Schubspannungsgeschwindigkeit. In Abbildung A.8 sind die experimentellen und die durch den Fit bestimmten Werte in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt.

---

<sup>1</sup>persönliche Kommunikation Roland Rocholz

### 7.3. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil

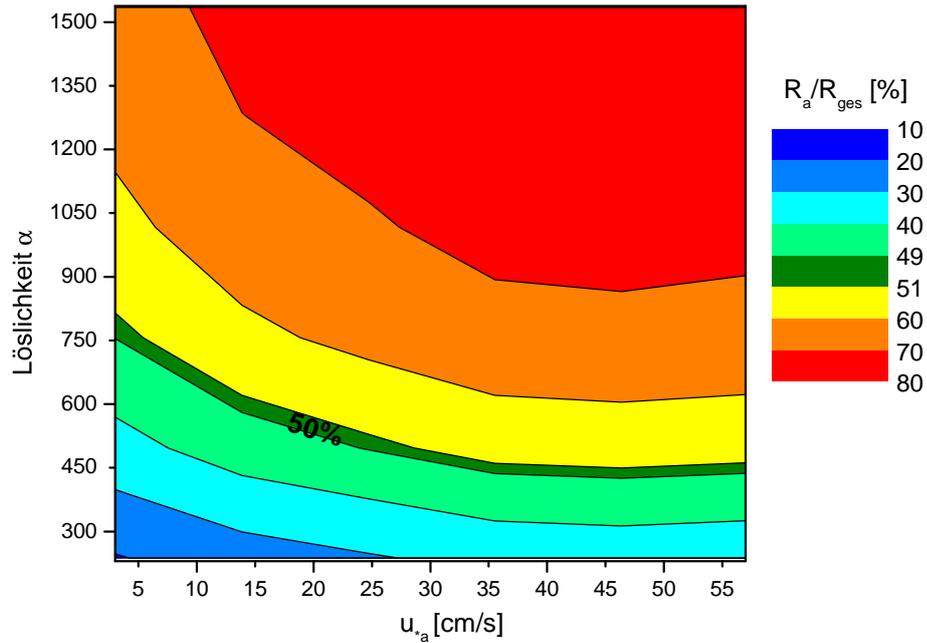


Abbildung 7.5.: Abhängigkeit des luftseitigen Transferwiderstandes bei verschiedenen Löslichkeiten von der Schubspannungsgeschwindigkeit. Im Farbcode ist die Information über den luftseitigen Anteil enthalten. Die Daten stammen aus den Messungen mit sauberem Wasser.

In Abbildung 7.6 sind diese experimentellen Erkenntnisse in die Abbildung 2.8 aus der Theorie eingearbeitet. Es ist die Löslichkeit gegen die wasserseitige Schmidtzahl aufgetragen. Die schwarzen Linien stellen den Fall einer glatten Oberfläche (Deacon, 1977) und den Fall einer rauen Oberfläche (siehe Abschnitt 2.3) dar. Im Bereich dazwischen kann der wasser- und luftseitige Widerstand je nach Randbedingung gleich groß sein  $\frac{\alpha R_a}{R_w} = 1$ .

Betrachtet man nun die Ergebnisse aus den Messungen, so erhält man für Aceton den Fall, dass der wasser- und luftseitige Transferwiderstand genau gleich groß sind bei einer Schubspannungsgeschwindigkeit von  $u_{*a} \approx 3 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . Bei 2-Butanon tritt dies bei  $u_{*a} \approx 11 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  auf und bei Acetaldehyd bei  $u_{*a} \approx 60 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . Um den Bereich in Abbildung 2.8 zu erweitern, verwendet man die Schmidtzahlexponenten, die von Nielsen (2004) für sauberes Wasser im *Aeolotron* bestimmt wurden. Damit erhält man für Aceton die rote Linie und für Acetaldehyd die violette Linie. Nielsen (2004) hat ab einer Schubspannungsgeschwindigkeit von ungefähr  $u_{*a} \approx 30 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  einen Schmidtzahlexponenten  $n = 0,5$  gemessen. Daher fallen Aceton und 2-Butanon noch in den Übergangsbereich von einer glatten zu einer rauen Wasseroberfläche. Bei rauer Oberfläche ist bei Acetaldehyd der luft- und wasserseitige Widerstand gleich groß. Das dieser Tracer außerhalb des theoretischen Bereichs liegt, in dem der wasser- und luftseitige Transferwiderstand genau gleich groß sind, lässt sich dadurch erklären, dass beim Oberflächenerneuerungsmodell Blasen und Tröpfchen nicht mit einbezogen wurden. Im Experiment konnten man diese aber bei hohen Windgeschwindigkeiten beobachten.

7. Ergebnisse

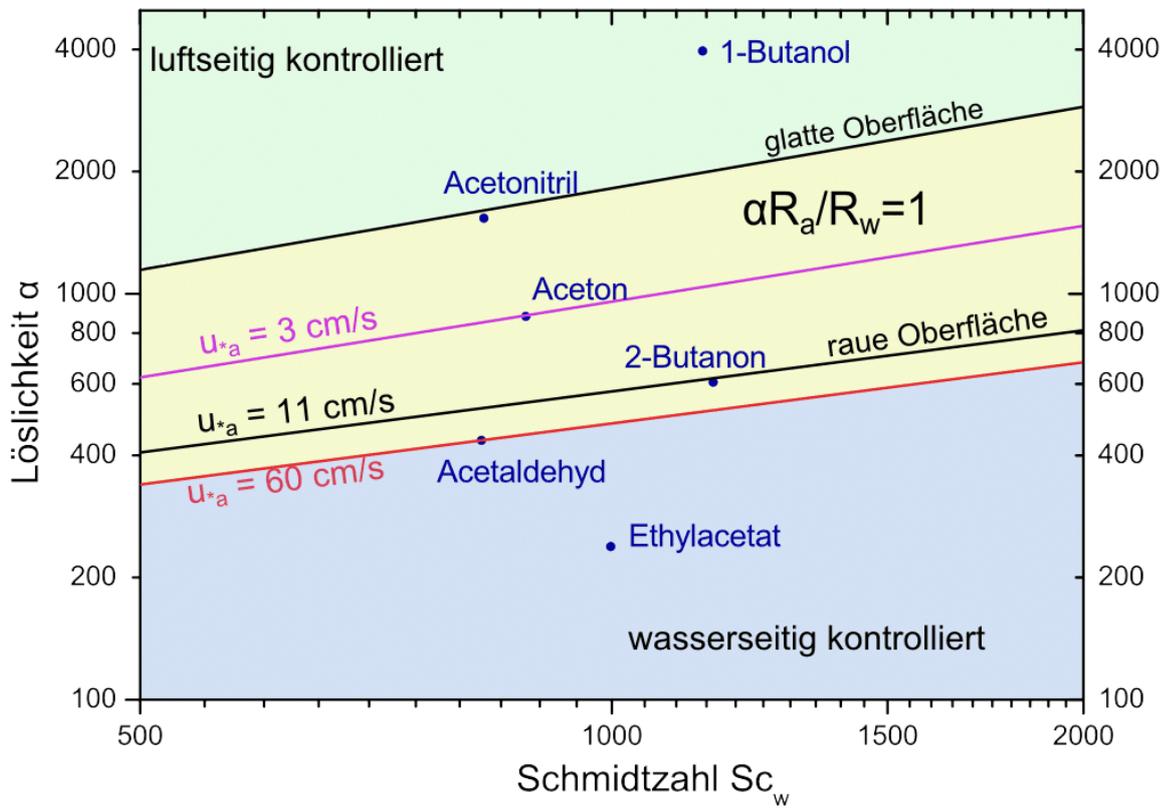


Abbildung 7.6.: Löslichkeit über der wasserseitigen Schmidtzahl. Die violette Linie stammt von der Betrachtung von Aceton bei einer Schubspannungsgeschwindigkeit von  $u_{*a} \approx 3 \frac{cm}{s}$  und die rote Linien von Acetaldehyd bei  $u_{*a} \approx 30 \frac{cm}{s}$ .

## 7.4. Transfergeschwindigkeit für CO<sub>2</sub>

Um mit Messungen aus anderen Arbeiten besser vergleichen zu können, wurde in diesem Abschnitt mithilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Methode der Schmidtzahlskalierung mit zwei Tracern (siehe Abschnitt 3.2) die Transfergeschwindigkeit für die Schmidtzahl  $Sc_w = 600$  berechnet. Dies entspricht der Transfergeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> in vollentsalztem Wasser. In Abbildung 7.7 ist der dimensionslose wasserseitig betrachtete Transferwiderstand über der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die blauen und grünen Datenpunkte stammen aus den Messungen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die blauen Daten wurden bei sauberem Wasser bestimmt und die grünen mit dem Oberflächenfilm *Triton X-100*. Die orangefarbenen Dreiecke stammen aus Jähne (1989) und wurden an einem runden Wind-Wellen-Kanal bei sauberem Wasser gemessen. Die gelben Rauten stammen aus Jähne (1980) und wurden ebenfalls an einem anderen runden Wind-Wellen-Kanal bei sauberem Wasser gemessen. In violett und rot sind wieder das Deacon-Modell und das Oberflächenenergieerneuerungsmodell dargestellt.

In Abbildung 7.8 ist der Transferwiderstand über der mittleren quadratischen Neigung  $mss$  aufgetragen. Diese wurde von Roland Rocholz gemessen. Die Messtechnik ist in Rocholz (2008) erklärt. Die Werte bis zu einer mittleren quadratischen Neigung von 0,004 liegen im Rauschniveau des Messinstruments. Daher werden sie in die Betrachtungen nicht mit einbezogen. Betrachtet man Abbildung 7.8, so erkennt man, dass bei der gleichen mittleren quadratischen Neigung die Transfergeschwindigkeiten bei den Messungen mit Oberflächenfilm größer sind als bei sauberem Wasser. Ab einer mittleren quadratischen Neigung von 0,01 bis 0,04 passen sich die Transfergeschwindigkeiten von den beiden Bedingungen einander wieder an. In Abbildung 7.7 sieht man genau den umgekehrten Effekt. Bis zu einer Schubspannungsgeschwindigkeit von ungefähr  $1,4 \frac{cm}{s}$  liegen die Transfergeschwindigkeiten bei sauberem Wasser über denen bei filmbedecktem Wasser.

Die Schubspannungsgeschwindigkeit ist ein Maß für den Gesamt-Impulstransfer von der Luft ins Wasser. Der gesamte Impuls-Fluß  $\rho u_*$  setzt sich aus einem wellen-induzierten Anteil  $\tau_w$  und einen turbulenten Anteil  $\tau_t$  zusammen (Hara und Belcher, 2002; Makin et al., 2007). Letzterer hängt im Wesentlichen von der luftseitigen Grenzschichtdicke des Impulses ab. Bei größer werdender Schubspannungsgeschwindigkeit verringert sich die Grenzschichtdicke aufgrund von oberflächennahen Turbulenzen und der Term  $\tau_w$  wird dominant. Dieser ist ein Maß für den „form drag“, d.h. für den Impulsfluss in die Wellen. Die Energie im kleinskaligen Wellenfeld wird durch die mittlere quadratische Neigung charakterisiert. Bei Filmbedeckung bleibt der Term  $\tau_t$  bis zu höheren Schubspannungsgeschwindigkeiten dominant. Dies wird bei der Darstellung der mittleren quadratischen Neigung nicht wiedergespiegelt. Dies erklärt, dass bei Filmbedeckung die Transfergeschwindigkeit bei gegebenem kleinen  $mss$  gegenüber der Transfergeschwindigkeit bei sauberem Wasser überhöht ist. Bei ausgeprägtem Wellenfeld, ist der Term  $\tau_w$  dominant und somit zeigen die Abbildungen 7.7 und 7.8 das gleiche Verhalten.

## 7. Ergebnisse

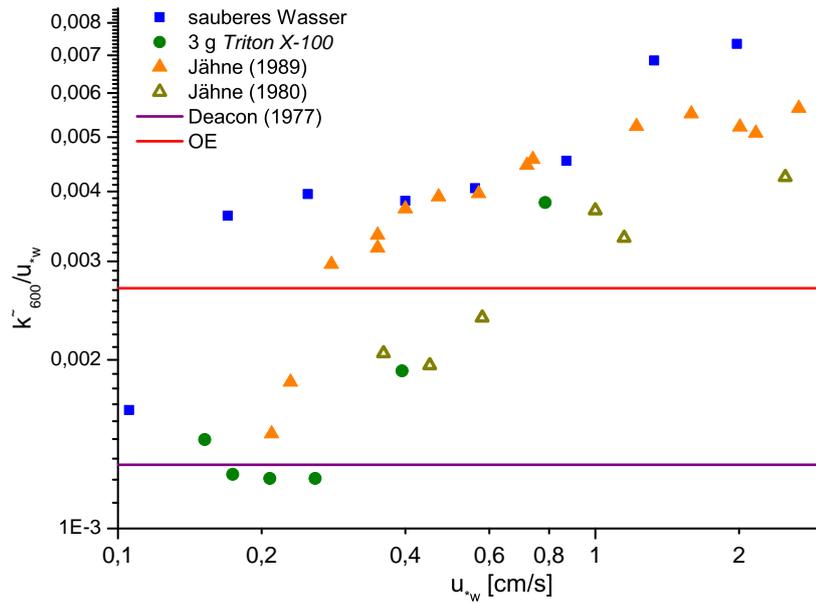


Abbildung 7.7.: Zusammenhang zwischen der wasserseitigen dimensionslosen Transfervgeschwindigkeit  $\frac{\tilde{k}_{600}}{u_w}$  und der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Abkürzung OE steht für Oberflächenenergie-Modell (siehe Abschnitt 2.3). Eine alternative Darstellung findet sich im Anhang A.9.

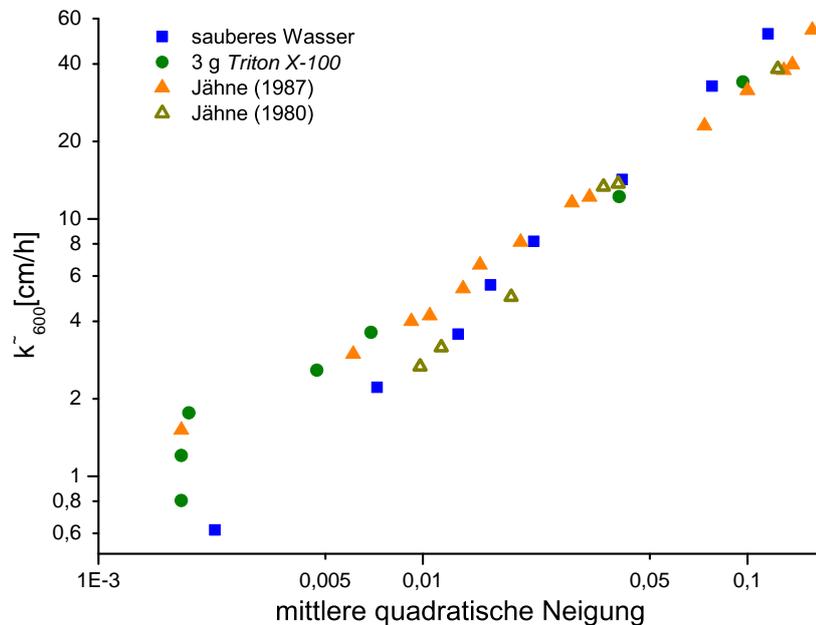


Abbildung 7.8.: Zusammenhang zwischen der wasserseitigen Transfervgeschwindigkeit  $\tilde{k}_{600}$  mit der mittleren quadratischen Neigung.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

In Gasaustauschexperimenten am großen Heidelberger Wind-Wellen-Kanal *Aeolotron* wurde mittels FTIR-Spektroskopie und PTR-Massenspektroskopie simultan der Austausch einer Vielzahl von Spurenstoffen untersucht. Die Löslichkeit dieser Tracer deckt ein breites Spektrum ab, was eine detaillierte Untersuchung der luft- und wasserseitigen Anteile des Transferwiderstandes ermöglicht. Aus der Messung des zeitlichen Verlaufs der luftseitigen Konzentrationen konnten für insgesamt 18 Tracer mit Löslichkeiten zwischen 0,3 und 5470 Transferwiderstände gemessen werden. Die Messungen wurden bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten (0,7 bis  $8,7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ) mit sauberem Wasser, sowie mit zugegebenem Oberflächenfilm (*Triton X-100*) durchgeführt. Die Experimente wurden durch Messungen der Schubspannungsgeschwindigkeit und des Wellenfelds begleitet (siehe Abschnitt 5.1). Die eigens entwickelte Heizdrahtsonde zur Strömungsmessung konnte nicht zur Bestimmung von der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  eingesetzt werden.

Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Bestimmung der zeitlichen Verläufe der wasserseitigen Konzentrationen konnte nicht das gekoppelte Gleichungssystem (siehe Abschnitt 3.1) wie angestrebt gelöst werden, um momentane Transfargeschwindigkeiten zu bestimmen. Stattdessen wurde eine Möglichkeit gefunden, die Transferwiderstände aus dem Verhältnis zwischen dem Quasi-Gleichgewicht bei geschlossenem Luftvolumen und dem Gleichgewicht bei gespültem Luftvolumen zu bestimmen, siehe Abschnitt 3.1.3.

Zur Berechnung der luft- und wasserseitigen Transferwiderstände von Stoffen mit mittlerer Löslichkeit wurde erstmals die Methode der kombinierten Schmidtzahlskalierung mit zwei Referenz-Tracern experimentell angewendet (siehe Abschnitt 3.2). Der wasserseitige Anteil des Transferwiderstandes wurde durch Skalierung des Widerstands eines schlecht löslichen Referenz-Tracers (Distickstoffmonoxid  $\text{N}_2\text{O}$ ) berechnet. Der luftseitige Anteil wurde entsprechend mit einem sehr gut löslichen Referenz-Tracer (Methanol  $\text{CH}_4\text{O}$ ) bestimmt. Der Gesamtwiderstand kann anschließend mit der Partitionierungsgleichung von Liss und Slater (1974) aus beiden Anteilen zusammengesetzt werden. Die Anwendbarkeit der Methode hat sich im Rahmen des Experimentes bestätigt. Die gebräuchliche Methode der Schmidtzahlskalierung mit nur einem Referenz-Tracer ist bei Stoffen mit einer sehr niedrigen Löslichkeit (zum Beispiel  $\text{CO}_2$  mit  $\alpha = 0,034$ ) ausreichend. Es ergibt sich eine Abweichung von 0,01 %, wenn die

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Methode mit der Schmidtzahlskalierung mit nur einem Referenz-Tracer mit der Methode mit zwei Referenz-Tracern verglichen wird. Bei Stoffen mit einer etwas größeren Löslichkeit (zum Beispiel Dimethylsulfid mit  $\alpha = 17$ ) beträgt die Abweichung im Vergleich 5%. Vor allem bei Stoffen mit einer mittleren Löslichkeit ist die Methode mit nur einem Referenz-Tracer nicht mehr ausreichend, da hier Abweichungen von bis zu 50% entstehen, siehe Abschnitt 7.3.2.

Am Beispiel von  $\text{CO}_2$  wurde die Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  (als Maß für den Gesamt-Impuls-Fluss von Wind ins Wasser) und der mittleren quadratischen Neigung  $mss$  (als Maß für die Energie der kleinskaligen Wellen) dargestellt (siehe Abschnitt 7.4). Im Fall einer rauen Oberfläche ( $mss \gtrsim 0,03$ ) wurden bei der Schubspannungsgeschwindigkeit und der mittleren quadratischen Neigung keine signifikanten Abweichungen zwischen den Messungen mit sauberem Wasser und Oberflächenfilm festgestellt. Im Fall einer glatten Oberfläche ( $mss \lesssim 0,01$  klein) ergaben sich bei gleichem  $u_*$  höhere Austauschraten mit Oberflächenfilm im Vergleich zu Austauschraten bei sauberem Wasser. Bei gleicher mittlerer quadratischer Neigung ergaben sich niedrigere Austauschraten im Falle des Oberflächenfilms. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten wäre, dass bei einer glatten Oberfläche vor allem die Strömungen den Transferwiderstand bestimmen, während bei hohen Rauigkeiten die Wellen entscheidend sind.

Bei der Analyse der luft- und wasserseitigen Transferwiderstände zeigte sich wie erwartet, dass mit zunehmender oberflächennaher Turbulenz im Wasser der wasserseitige Transferwiderstand  $R_w$  kleiner wird. Vor allem bei Stoffen mit einer sehr kleinen Löslichkeit hat dieser Effekt einen sehr großen Einfluss auf den Gesamtwiderstand, weil der Austausch dieser Tracer wasserseitig kontrolliert ist.

Bei Messungen mit Oberflächenfilm wurde der Einfluss des Films auf den luft- und wasserseitigen Widerstand analysiert. Den Erwartungen entsprechend wurde beobachtet, dass der wasserseitige Widerstand zunächst ungefähr konstant bleibt, ab ungefähr  $u_{*a} \approx 30 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  sprunghaft abfällt und sich letztendlich das gleiche Verhalten wie bei sauberem Wasser zeigt (siehe Abschnitt 7.3).

Der gemessene prozentuale Anteil des luftseitigen Widerstands lässt sich durch Gleichung (7.1) sehr gut für die vorliegende Bereiche ( $230 < \alpha < 1500$  und  $3 \frac{\text{cm}}{\text{s}} < u_{*a} < 55 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ ) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit beschreiben (siehe Abschnitt 7.3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei der Berechnung mittels Schmidtzahlskalierung von Tracern mit mittlerer Löslichkeit immer die Methode mit zwei Referenz-Tracern verwendet werden muss.

## **Ausblick**

Um die Genauigkeit der Daten zu erhöhen, wäre es für zukünftige Analysen sinnvoll einen Stoff mit einer höheren Löslichkeit als Methanol, als Referenz-Tracer für den luftseitigen Widerstand zu verwenden. Ein Vergleich der gemessenen Transferwiderstände mit momentanen Transferwiderständen aus den zeitlichen Verläufen der wasserseitigen Konzentrationen wird weiterhin angestrebt. Beim Austauschprozess von Acetaldehyd traten Unstimmigkeiten mit der Methode der Schmidtzahlskalierung auf (siehe Abschnitt 7.2). Möglicherweise ist dies auf die chemischen Reaktivität von Acetaldehyd zurückzuführen. Diese Hypothese sollte genauer untersucht werden, da die chemische Reaktivität für einige umweltrelevante Tracer eine Rolle spielen kann.



# A. Anhang

## A.1. Weitere Ergebnisse

In Abschnitt 7.1 wurden die luftseitig betrachteten dimensionslosen Gesamtwiderstände von Ethylacetat präsentiert und die Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit diskutiert. Hier sind die analogen Ergebnisse für die anderen verwendeten Tracer dargestellt. Wie in Abbildung 7.1 sind Messungen bei sauberem Wasser mit blauen Vierecken eingezeichnet, Messungen bei Filmbedeckung mit grünen Kreisen, das kombinierte Deacon-Modell in violett und das kombinierte Oberflächenerneuerungsmodell in rot.

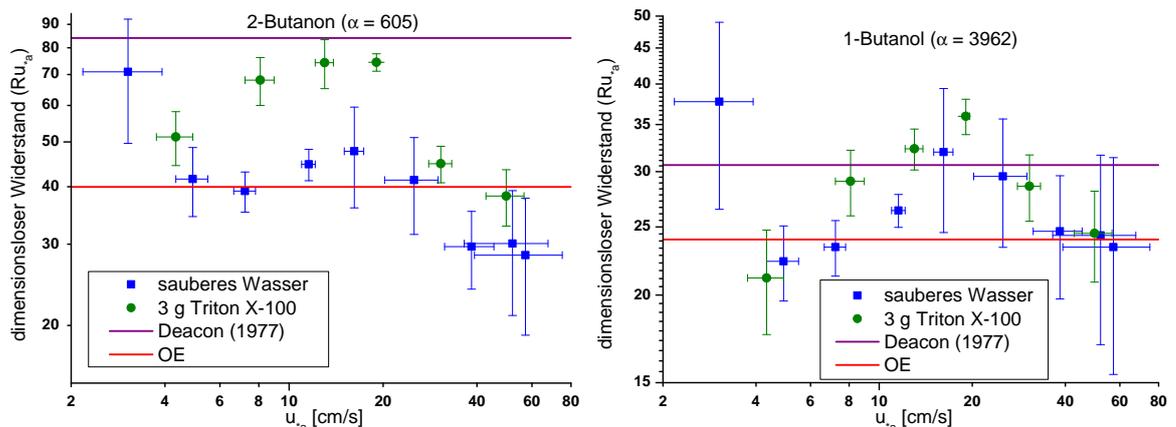


Abbildung A.1.: Gemessener dimensionsloser Gesamtwiderstand von 2-Butanon (links) und 1-Butanol (rechts) über der luftseitigen Schubspannungsgeschwindigkeit.

### A.1.1. Vergleich von berechneten und gemessenen Transferwiderständen

Analog zu Abbildung 7.3 in Abschnitt 7.2 werden hier die gemessenen Transferwiderstände mit den durch Schmidtzahlskalierung (siehe Abschnitt 3.2) berechneten verglichen, gemessene Widerstände sind in blau, berechnete in grün dargestellt. Auch bei den restlichen Tracern sieht man das die gemessenen und berechneten Transferwiderstände im Rahmen ihrer Fehler übereinstimmen.

A. Anhang

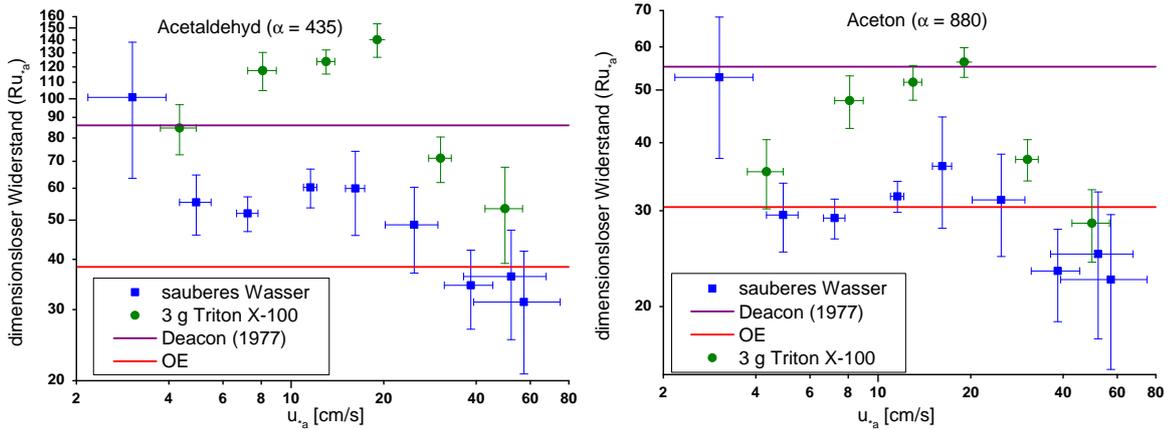


Abbildung A.2.: Gemessener dimensionsloser Gesamtwiderstand von Acetaldehyd (links) und Aceton (rechts) über der luftseitigen Schubspannungsgeschwindigkeit. I

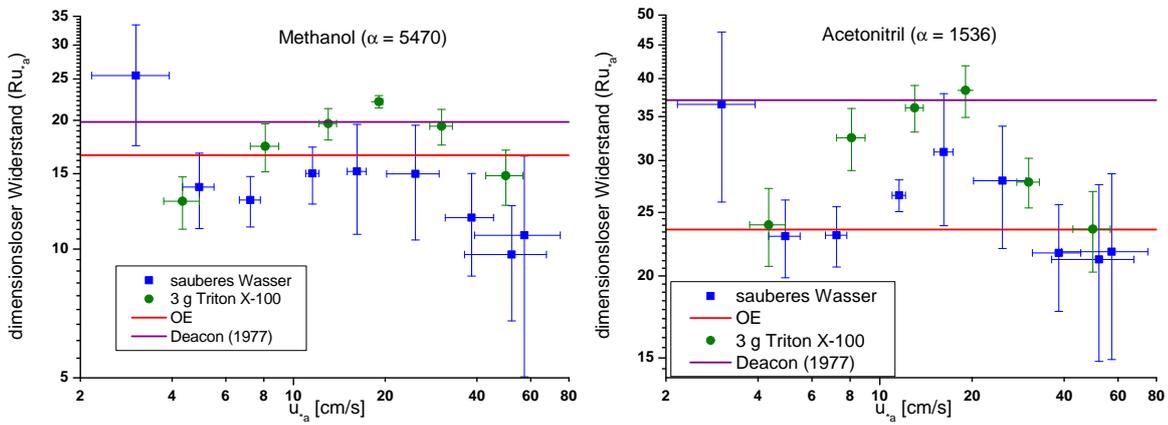


Abbildung A.3.: Gemessener dimensionsloser Gesamtwiderstand von Methanol (links) und Acetonitril (rechts) über der luftseitigen Schubspannungsgeschwindigkeit. I

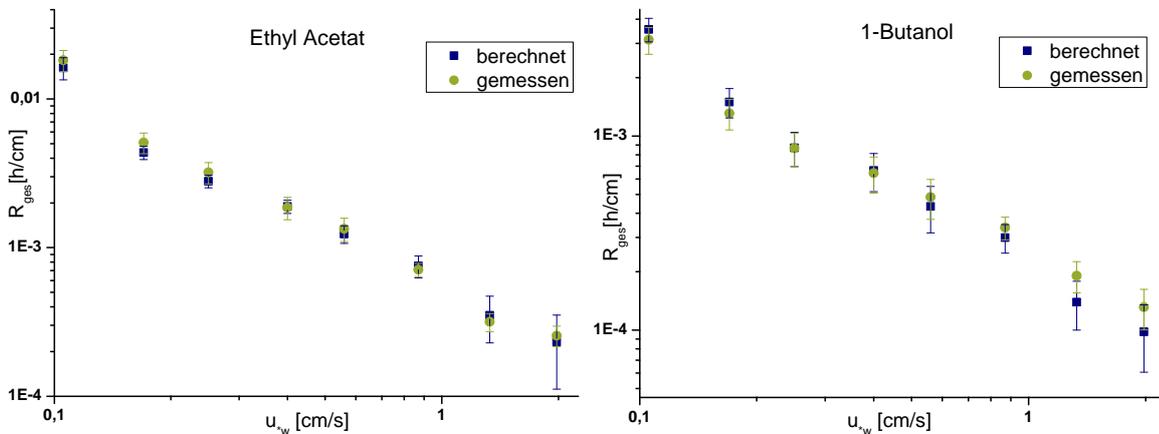


Abbildung A.4.: Vergleich des mittels Schmidtzahlskalierung und der Partitionierungsgleichung (2.47) berechneten mit den gemessenen luftseitig betrachteten Transferwiderständen aus Abschnitt 7.1 von Ethylacetat (links) und 1-Butanol (rechts).

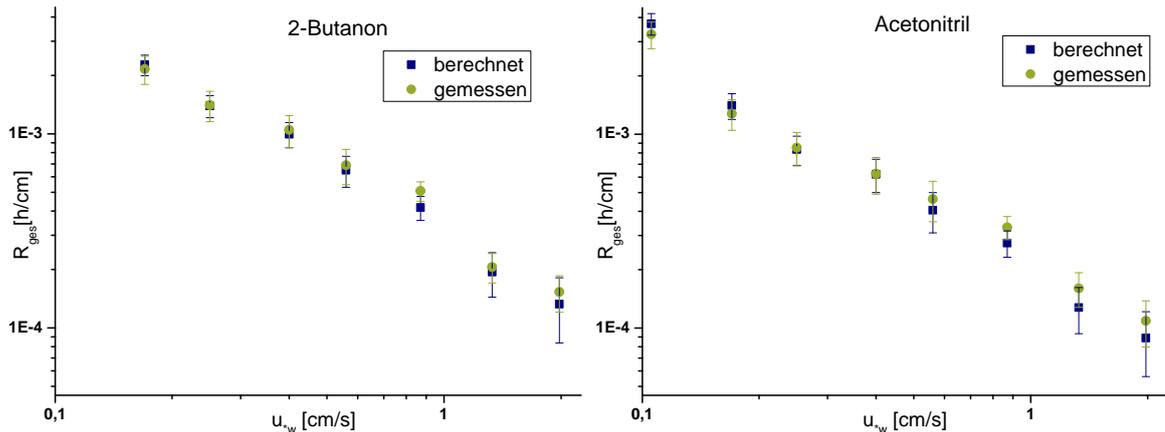


Abbildung A.5.: Vergleich des mittels Schmidtzahlskalierung und der Partitionierungsgleichung (2.47) berechneten mit den gemessenen luftseitig betrachteten Transferwiderständen aus Abschnitt 7.1 von 2-Butanon (links) und Acetonitril (rechts).

### A.1.2. Aufteilung der Transferwiderstände in luft- und wasserseitigen Anteil

In der Abbildung A.6 sind die berechneten luftseitigen Anteile der Transferwiderstände aller Tracer zu sehen. Diese wurden in drei Abbildungen aufgeteilt um die Änderungen mit steigender Schubspannungsgeschwindigkeit deutlich zu machen. In diesen Abbildungen wird deutlich, dass sich die luftseitigen Anteile von den niedrig löslichen Tracern viel stärker ändern als bei den hochlöslichen. Die Erklärung findet sich im Ergebnis-Kapitel 7.3.

In Abbildung A.7 ist in der linken Abbildung der luftseitige Anteil und in der rechten Abbildung der wasserseitige Anteil von Acetonitril jeweils in der luftseitigen Betrachtungsweise zu sehen. Bei diesen Abbildungen sieht man, dass die beiden Widerstände in der gleichen Größenordnung liegen. Dies entspricht den Erwartungen nach der Theorie (siehe Abschnitt 2.4.3). In Abbildung A.8 ist der luftseitige Transferwiderstandsanteil über der Schubspannungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit aufgetragen. Die roten Kreuze stellen die gemessenen Werte dar und die blauen Kreise die Werte, die durch den Polynom-Fit (7.1) bestimmt wurden. Es ist gut zu erkennen, dass die Werte aus dem Fit mit den gemessenen gut übereinstimmen. Es ergibt sich eine Abweichung von maximal 3%.

### A.1.3. Vergleich mit anderen Arbeiten

Hier ist die Fortführung des Vergleichs der in dieser Arbeit gemessenen bzw. berechneten Werte mit denen aus anderen Arbeiten. In Abbildung A.9 (links) ist der wasserseitig betrachtete Transferwiderstand von  $\text{CO}_2$  über der in diesem Kanal gemessenen Windgeschwindigkeit aufgetragen. Hier kann kein Vergleich mit anderen Arbeiten gezogen werden, da die Windgeschwindigkeit in diesem Kanal aufgrund von Sekundärströmungen nicht aussagekräftig ist. In dieser Abbildung sieht man aber deutlich die Effekte des Oberflächenfilms. Daher ist die Windgeschwindigkeit als Parameter für den Gasaustausch nicht vollständig geeignet. In der rechten Abbildung sind zur Referenz die Informationen aus Abbildung 7.7 in einer anderen

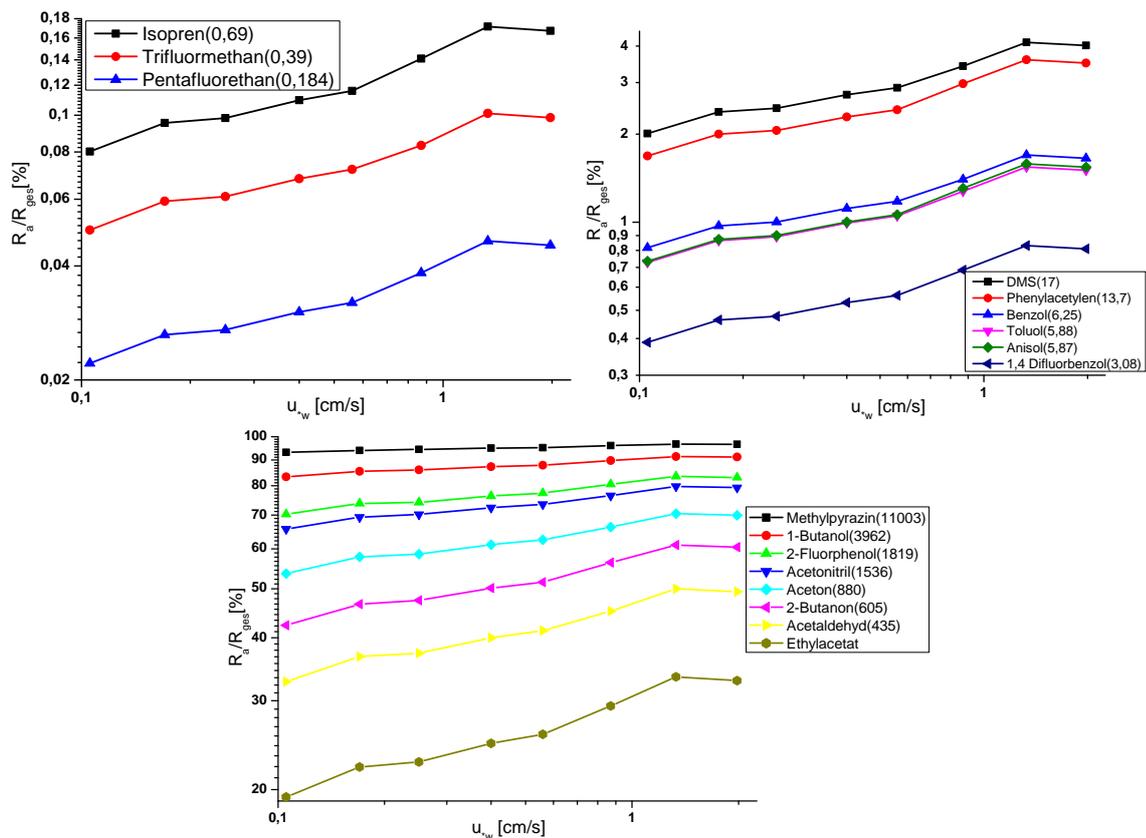


Abbildung A.6.: Luftseitige Anteile des luftseitig betrachteten Transferwiderstandes bei der Bedingung ohne Oberflächenfilm für mittlere und hoch lösliche Tracer über der Schubspannungsgeschwindigkeit. In Klammern sind jeweils die Löslichkeiten von den Tracern angegeben.

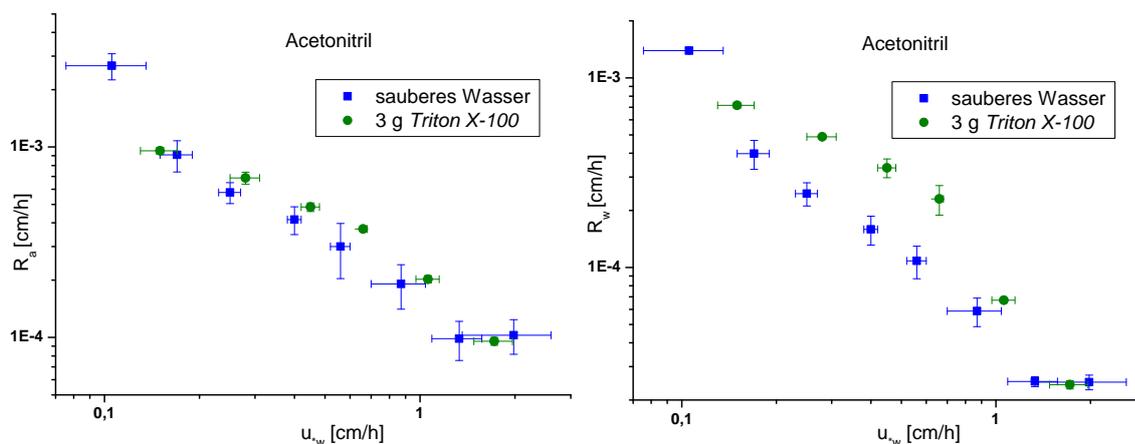


Abbildung A.7.: In der linken Abbildung sieht man den luftseitigen Anteil vom luftseitig betrachteten Transferwiderstand von Acetonitril auf der rechten Seite ist der wasserseitige Anteil zu sehen.

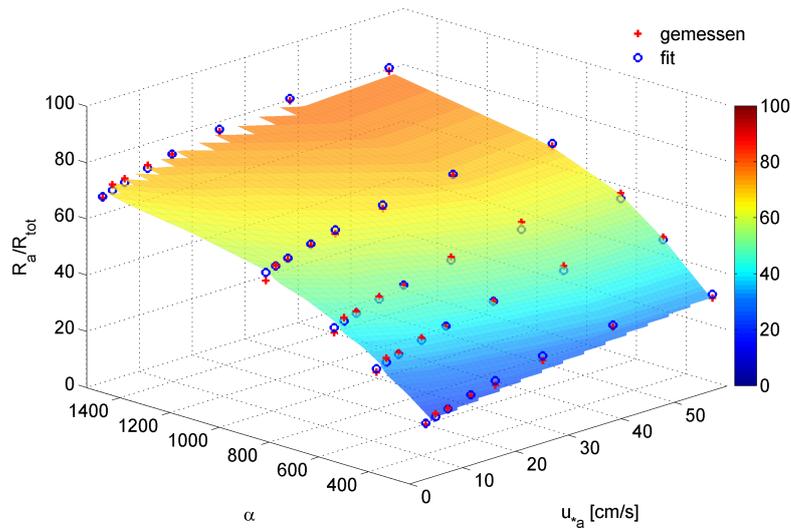


Abbildung A.8.: In dieser Abbildung ist der Anteil des luftseitigen Transferwiderstandes auf der z-Achse und durch den Farbcode dargestellt. Dieser ist über der Schubspannungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit aufgetragen. Die roten Kreuze stellen die gemessenen Daten dar und die blauen Kreise den Polynom-Fit (7.1).

gebräuchlichen Darstellung präsentiert. Die schwarzen Dreiecke sind Daten aus einem linearen Wind-Wellen-Kanal von Liss (1973).

In Abbildung A.10 ist der Zusammenhang zwischen der Schubspannungsgeschwindigkeit und der mittleren quadratischen Neigung dargestellt. Die Werte bei sauberem Wasser stimmen gut mit den Werte von Jähne (1980) überein, die dieser an einem kleinen ringförmigen Wind-Wellen-Kanal gemessen hat..

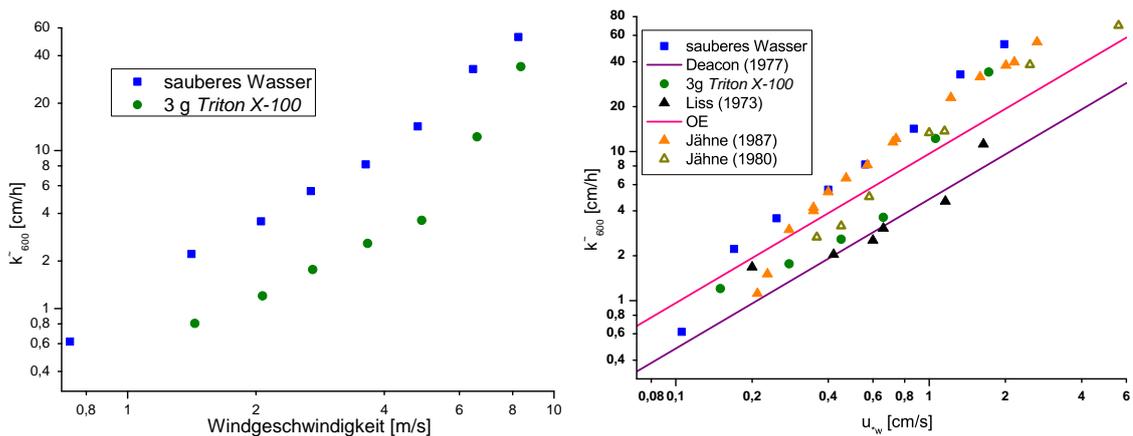


Abbildung A.9.: Das linke Bild stellt den Zusammenhang zwischen der wasserseitig betrachteten Transfergeschwindigkeit bei der Schmidtzahl 600 gegenüber der Windgeschwindigkeit dar. Das rechte Bild zeigt den Zusammenhang zwischen  $k_{600}$  und der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Abkürzung OE steht für Oberflächenenerneuerungsmodell (siehe Abschnitt 2.3).

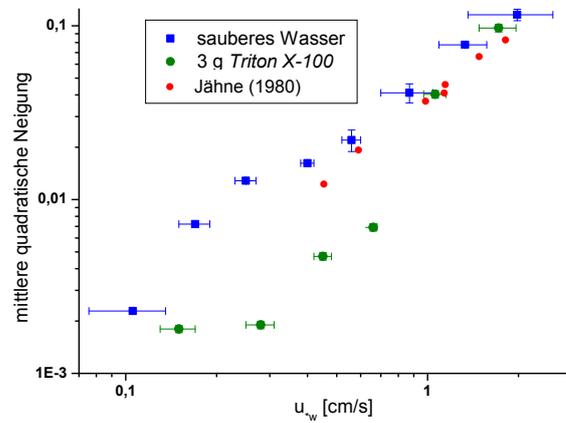


Abbildung A.10.: Zusammenhang zwischen der mittleren quadratischen Neigung und der Schubspannungsgeschwindigkeit mit und ohne Oberflächenfilm zu sehen. In rot sind die Werte von Jähne (1980) dargestellt. Diese wurden an einem runden Wind-Wellen-Kanal bei sauberem Wasser gemessen.

# Literaturverzeichnis

- Bopp, M. (2011), *Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit am Heidelberger Aeolotron mittels der Impulsbilanzmethode*, Bachelor thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Brutsaert, W. (1975), A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough to smooth surfaces at ground level, *Water Resource Research*, 11, 543–550.
- Buttery, R. G., J. Bomben, D. G. Guadagni, und L. C. Ling (1971), Some considerations of volatilities of organic flavor compounds in foods, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Buttery, R. G., L. C. Ling, und D. G. Guadagni (1969), Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solutions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Dacey, J. W., S. G. Wakeham, H., und B. L. Howes (1984), Henry's law constants for dimethylsulfide in freshwater and seawater, *Geophysical Research Letters*.
- Dankwerts, P. V. (1951), Significance of a liquid-film coefficients in gas absorption, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1460–1467.
- Deacon, E. L. (1977), Gas transfer to and across an air-water interface, *Tellus*, 29, 363–374.
- Degreif, K. (2006), *Untersuchungen zum Gasaustausch - Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Dewulf, J., D. Drijvers, und v. H. Langenhove (1995), Measurement of henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range, *Atmosphere Environment*.
- Donelan, M. A. und R. Wanninkhof (2002), Gas transfer at water surfaces - concepts and issues, in M. A. Donelan, W. M. Drennan, E. S. Saltzman, und R. Wanninkhof (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces*, American Geophysical Union.
- Fogg, P. G. T. und J. Sangster (2003), *Chemicals in the Atmosphere: Solubility, Sources, and Reactivity*, Wiley.

- Frew, N. M., E. J. Bock, W. R. McGillis, A. V. Karachintsev, T. Hara, T. Münsterer, und B. Jähne (1995), Variation of air–water gas transfer with wind stress and surface viscoelasticity, in B. Jähne und E. C. Monahan (Eds.), *Air-water Gas Transfer, Selected Papers from the Third International Symposium on Air-Water Gas Transfer*, Hanau.
- Frew, N. M., E. J. Bock, U. Schimpf, T. Hara, H. Haußecker, J. B. Edson, W. R. McGillis, R. K. Nelson, B. M. McKeanna, B. M. Uz, und B. Jähne (2004), Air-sea gas transfer: Its dependence on wind stress, small-scale roughness, and surface films, *J. Geophys. Res.*, *109*, C08S17.
- Getzen, H. und Maczynski (1992), Esters with water part 1, *Solubility Data Series*, *48*.
- Giovanettone, J. P. und J. S. Gulliver (2008), Gas transfer and liquid dispersion inside a deep airlift reactor, *AIChE Journal*, *54*(4), 850–861.
- Griffiths, P. R. (2007), *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley Interscience, 2nd ed.
- Hara, T. und S. E. Belcher (2002), Wind forcing in the equilibrium range of wind-wave spectra, *J. Fluid Mech.*, *470*, 223–245.
- Hine, J. und P. Mookerjee (1975), The intrinsic hydrophilic character of organic compounds. correlations in terms of structural contributions, *Journal of Organic Chemistry*, *40*, 292–298.
- Ho, D. T., R. Wanninkhof, P. Schlosser, D. S. Ullman, D. Hebert, und K. F. Sullivan (2011), Toward a universal relationship between wind speed and gas exchange: Gas transfer velocities measured with  $3\text{He}/\text{SF}_6$  during the southern ocean gas exchange experiment, *Journal of Geophysical Research*, *116*.
- Ilmberger, J. (1981), *Impulsübertrag und Strömungsverhältnisse in einem runden Wind-Wasser Kanal*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, iUP D-167.
- IPCC (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jähne (2009), Methoden zur schnellen und genauen Messung der Gasaustauschrate im Aelotron mit Gasen niedriger und hoher Löslichkeit, Tech. rep., Forschungsgruppe Bildverarbeitung, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen und Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Jähne, B. (1980), *Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, iUP D-145.

- Jähne, B. (1985), *On the transfer processes at a free air-water interface*, Habilitation thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, iUP D-200.
- Jähne, B. (1989), *Digitale Bildverarbeitung*, Springer, Berlin.
- Jähne, B. und K. O. Münnich (1980), Momentum induced gas exchange through a smooth water surface, models and experimental results from linear and circular wind-water tunnels, in H. C. Broecker und L. Hasse (Eds.), *Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 Meeresforschung - Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange, Trier July 2-6, 1979*, 17, pp. 55-62, Univ. Hamburg.
- Jähne, B., K. O. Münnich, R. Börsinger, A. Dutzi, W. Huber, und P. Libner (1987), On the parameters influencing air-water gas exchange, *J. Geophys. Res.*, 92, 1937-1950.
- Jähne, B., K. O. Münnich, und U. Siegenthaler (1979), Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel, *Tellus*, 31, 321-329.
- Kandlbinder, T. (1994), *Gasaustauschmessungen mit Sauerstoff*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, iUP D-385.
- Kiefhaber, D., R. Rocholz, und B. Jähne (2011), Improved optical instrument for the measurement of water wave statistics in the field, in S. Komori, W. McGillis, und R. Kurose (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, pp. 524-534.
- Kolmogorov, A. N. (1941), The local structure of turbulence in compressible turbulence for very large Reynolds numbers, *Compt.Rend.Akad.Nauk SSSR*, 30, 301.
- Lewis, W. K. und W. G. Whitman (1924), Principles of gas absorption, *Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1215-1220.
- Liss, P. S. (1973), Processes of gas exchange across an air-water interface, *Deep-Sea Research*, 20, 221-238.
- Liss, P. S. und P. G. Slater (1974), Flux of gases across the air-sea interface, *Nature*, 247, 181-184.
- Liss, P. S., A. J. Watson, E. J. Bock, B. Jähne, W. E. Asher, N. M. Frew, L. Hasse, G. M. Korenowski, L. Merlivat, L. F. Phillips, P. Schlüssel, und D. K. Woolf (1997), Report group 1 - physical processes in the microlayer and the air-sea exchange of trace gases, in P. S. Liss und R. A. Duce (Eds.), *The Sea Surface and Global Change*, pp. 1-33, Cambridge University Press, Cambridge UK.
- Makin, V. K., H. Branger, W. L. Peirson, und J. P. Giovanangeli (2007), Stress above wind-plus-paddle waves: Modeling of a laboratory experiment., *Journal of Physical Oceanography*, 37(12), 2824-2837.

- Merlivat, L. (1978), The dependence of bulk evaporation coefficients on air-water interfacial conditions as determined by the isotopic method, *Journal of Geophysical Research*, 83, 2977–2980.
- Mischler, W., R. Rocholz, und B. Jähne (2011), Experimental setup for the investigation of bubble mediated gas exchange, in S. Komori, W. McGillis, und R. Kurose (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, pp. 238–248.
- Münnich, K. und D. Flothmann (1975), Gas exchange in relation to other air/sea interaction phenomena, in *SCOR Workshop on Air/Sea Transport of Pollutants*, Miami.
- Münsterer, T. (1996), *LIF Investigation of the Mechanisms Controlling Air–Water Mass Transfer at a Free Interface*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Nielsen, R. (2004), *Gasaustausch - Entwicklung und Ergebnis eines schnellen Massenbilanzverfahrens zur Messung der Austauschparameter*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Nightingale, P. D., G. Malin, C. S. Law, A. J. Watson, P. S. Liss, M. I. Liddicoat, J. Boutin, und R. C. Upstill-Goddard (2000), In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterization using novel conservation and volatile tracers, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 14, 373–387.
- Pinney, W. (1969), The relation between the bactericidal activities and certain physico-chemical properties of some fluorophenols, *J Pharm Pharmacol.*, Jul;21(7), 415–22.
- Reichardt, H. (1951), Vollständige Darstellung der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung in glatten Leitungen, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, 31, 208–219.
- Richter, K. (2009), Technische daten des aeolotron nach dem umbau 2007/2008, Tech. rep., AG Bildverarbeitung Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen und Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Richter, K. (2011), *Towards a Physically Based Parameterization of Air-Sea Gas Transfer*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, in preparation.
- Rocholz, R. (2008), *Spatiotemporal Measurement of Short Wind-Driven Water Waves*, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Roedel, W. (2000), *Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre*, Springer-Verlag, 3rd ed.
- Sander, R. (1999), Compilation of henry’s law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3).
- Schimpf, U., L. Nagel, und B. Jähne (2011), First results of the 2009 soprano active thermography pilot experiment in the baltic sea, in S. Komori, W. McGillis, und R. Kurose (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, pp. 358–367.

- Shaw, D. (1989), Hydrocabons with water and seawater, *Solubility Data Series, Vol37/38*.
- Snider, J. R. und G. A. Dawson (1985), Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: Concentrations in the southwestern united states and henry's law data, *Journal of Geophysical Research*.
- Stapf, J. (2010), *Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasen-druckmethode*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Takahashi, T., S. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. Feely, D. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, C. Sabine, et al. (2009), Climatological mean and decadal change in surface ocean pco<sub>2</sub>, and net sea-air co<sub>2</sub> flux over the global oceans, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56, 554–577.
- Townsend, A. A. (1976), *The structure of turbulent shear flow*, Cambridge University Press, London, 2nd ed.
- Wanninkhof, R., W. E. Asher, D. T. Ho, C. Sweeney, und W. R. McGillis (2009), Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 1, 213–244.
- Weißbach, T. (2011), *Bestimmung der Transfargeschwindigkeit bei blaseninduziertem Gasaustausch*, Bachelor thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Whitman, W. G. (1923), The two-film theory of gas absorption, *Chemical and Metallurgical Engineering*, 29(4), 146–148.
- Wilhelm, E., R. Battino, und R. J. Wilcock (1977), Low-pressure solubility of gases in liquid water, *Chem.Rev.*, 77, 219–262.
- Yalkowsky, S. H., Y. He, und P. Jain (2010), *Handbook of Aqueous Solubility Data*, CRC Press, 2nd ed.
- Yaws, C. und H.-C. Yang (1992), Henry's law constant for compound in water, in C. L. Yaws (Ed.), *Thermodynamic and Physical Property Data*, pp. 181–206, Gulf Publishing Company.
- Yaws, C. L. (1995), *Handbook of Transport Property Data*, Gulf Publishing Company.
- Yaws, C. L. (1999), *Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*, McGraw-Hill.
- Young, C. L. e. (1981), *IUPAC Solubility Data Series*, vol. 5/6, Pergamon Press, Oxford, England.

*Literaturverzeichnis*

Zappa, C. J., W. E. Asher, A. T. Jessup, J. Klinke, und S. R. Long (2004), Microbreaking and the enhancement of air-water transfer velocity, *J. Geophys. Res.*, *109*, C08S16.

**Erklärung:** Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 2. September 2011

.....

(Christine Kräuter)