

**Fakultät für Physik und Astronomie  
Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit im Studiengang Physik  
vorgelegt von

**Arne Leuzinger**

aus Leverkusen (Deutschland)

**2023**



# Aufbau und Optimierung eines Verfahrens zur Bestimmung von Diffusionskonstanten in Wasser gelöster Gase mittels Luft-Wasser-Gasaustausch

Die Bachelorarbeit wurde von Arne Leuzinger ausgeführt am  
Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg  
unter der Betreuung von  
Prof. Bernd Jähne



## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Diffusionskonstanten in Wasser gelöster Gase mittels Luft-Wasser-Gasaustausch optimiert. Hierbei wurde genutzt, dass die Gastransfergeschwindigkeit von der Diffusion durch die Grenzschicht limitiert wird. Der Gastransfer wird mittels Massenbilanzmethoden gemessen. Die dafür notwendigen Konzentrationsverläufe werden mit einem Membraneinlassmassenspektrometer gemessen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Versuchseinstellungen, also die Spülrate des Luftraums, die Wasserhöhe, die Turbulenzbedingungen an der Wasseroberfläche und die Anströmung des Membraneinlasses des Massenspektrometers, optimiert, sowie ein neues Begasungssystem des Wassers aufgebaut. Mit den optimierten Versuchseinstellungen wurden Messungen von Diffusionskonstanten durchgeführt. Durch eine Kalibrierung auf die Diffusionskonstanten von He, Kr und O<sub>2</sub> wurden die Diffusionskonstanten von SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar und CF<sub>4</sub> in Wasser bei T=25 °C bestimmt als  $D_{\text{SF}_6} = (0,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{CO}_2} = (2,19 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Ar}} = (2,25 \pm 0,11) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\text{CF}_4} = (1,45 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Die gemessenen Diffusionskonstanten stimmen für Ar, CO<sub>2</sub> und CF<sub>4</sub> mit Literaturwerten überein, für SF<sub>6</sub> hingegen wurden signifikante Abweichungen festgestellt.

## Abstract

In this thesis, a method for determining the diffusion coefficients of dissolved gases in water using air-water gas transfer was optimised. It was used that the gas transfer rate is limited by the diffusion through the boundary layer. The gas transfer is measured using mass balance methods. With a membrane inlet mass spectrometer the concentration curves required for this are measured. In this thesis, the experimental settings, i.e. the air-sided flushing rate, the water level, the turbulence conditions at the water surface and the flow conditions around the membrane inlet of the mass spectrometer, were optimised and a new gassing system of the water was set up. Measurements of diffusion coefficients were carried out with the optimised experimental settings. With a calibration to the diffusion coefficients of He, Kr and O<sub>2</sub>, the diffusion coefficients of SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar and CF<sub>4</sub> in water at T=25 °C were determined as  $D_{\text{SF}_6} = (0.92 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{CO}_2} = (2.19 \pm 0.10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Ar}} = (2.25 \pm 0.11) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  and  $D_{\text{CF}_4} = (1.45 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . The measured diffusion coefficients agree with literature values for Ar, CO<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub>, but significant deviations were found for SF<sub>6</sub>.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                    | <b>1</b>  |
| 1.1. Motivation . . . . .                                               | 1         |
| 1.2. Aufbau dieser Arbeit . . . . .                                     | 2         |
| <b>2. Physikalische Grundlagen</b>                                      | <b>3</b>  |
| 2.1. Diffusion . . . . .                                                | 3         |
| 2.1.1. Random-Walk-Modell . . . . .                                     | 4         |
| 2.1.2. Theoretische Abschätzungen der Diffusionskonstanten . . . . .    | 6         |
| 2.2. Turbulenz . . . . .                                                | 7         |
| 2.3. Gasaustausch . . . . .                                             | 7         |
| 2.3.1. Löslichkeit und Schmidtzahl . . . . .                            | 8         |
| 2.3.2. Gastransfer . . . . .                                            | 8         |
| 2.3.3. Gasaustauschmodelle . . . . .                                    | 9         |
| 2.3.3.1. Filmmodell . . . . .                                           | 10        |
| 2.3.3.2. Diffusionsmodell . . . . .                                     | 11        |
| 2.3.3.3. Oberflächenerneuerungsmodell . . . . .                         | 12        |
| 2.3.3.4. Vergleich der Modelle . . . . .                                | 13        |
| 2.4. Chemische Beschleunigung der Kohlenstoffdioxid-Diffusion . . . . . | 13        |
| 2.4.1. Einfluss des pH-Werts . . . . .                                  | 14        |
| 2.4.2. Pufferlösung . . . . .                                           | 15        |
| 2.5. Gasaustausch durch eine Silikonmembran . . . . .                   | 15        |
| 2.6. Massenspektrometrie . . . . .                                      | 16        |
| <b>3. Messmethoden</b>                                                  | <b>18</b> |
| 3.1. Absolute Messmethoden . . . . .                                    | 18        |
| 3.1.1. Laminare Strömung . . . . .                                      | 18        |
| 3.1.2. Kapillarmethode . . . . .                                        | 19        |
| 3.1.3. Membranzelle . . . . .                                           | 19        |
| 3.1.4. Stagnant-Liquid-Layer-Methode . . . . .                          | 19        |

|           |                                                                          |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.      | Relative Messmethoden . . . . .                                          | 20        |
| 3.2.1.    | Bubble Dissolution . . . . .                                             | 20        |
| 3.2.2.    | Volumenänderung einer Gasblase in strömender Flüssigkeit . . . . .       | 21        |
| 3.2.3.    | Diffusionskammer . . . . .                                               | 21        |
| 3.2.3.1.  | Das Boxmodell . . . . .                                                  | 22        |
| 3.2.3.2.  | Allgemeine Lösung des Boxmodells . . . . .                               | 23        |
| 3.2.3.3.  | Lösung des Boxmodells für eine sehr hohe Spülrate . . . . .              | 24        |
| <b>4.</b> | <b>Versuchsaufbau und -durchführung</b>                                  | <b>26</b> |
| 4.1.      | Aufbau . . . . .                                                         | 26        |
| 4.1.1.    | Begasungssystem . . . . .                                                | 26        |
| 4.1.2.    | Diffusionskammer . . . . .                                               | 27        |
| 4.1.3.    | Temperaturregelung . . . . .                                             | 28        |
| 4.1.4.    | Massenspektrometer . . . . .                                             | 28        |
| 4.2.      | Vorbereitung . . . . .                                                   | 29        |
| 4.3.      | Starten der Messung . . . . .                                            | 31        |
| 4.4.      | Beenden der Messung . . . . .                                            | 31        |
| 4.5.      | Übersicht über die Messungen . . . . .                                   | 31        |
| <b>5.</b> | <b>Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen</b>                | <b>34</b> |
| 5.1.      | Bestimmung der Gasaustauschraten und Transfargeschwindigkeiten . . . . . | 34        |
| 5.2.      | Kalibration der Gasaustauschraten . . . . .                              | 38        |
| 5.3.      | Systematische Variation der Versuchsbedingungen . . . . .                | 39        |
| 5.3.1.    | Einfluss der Wasserhöhe . . . . .                                        | 39        |
| 5.3.1.1.  | Ungenauere Einstellung der Wasserhöhe . . . . .                          | 39        |
| 5.3.1.2.  | Fluten der Bodenerhöhung . . . . .                                       | 41        |
| 5.3.2.    | Einfluss der Spülrate des Gasraums . . . . .                             | 42        |
| 5.3.3.    | Einfluss der Turbulenzbedingungen . . . . .                              | 44        |
| 5.3.3.1.  | Änderung des Anströmungswinkels der Membran . . . . .                    | 44        |
| 5.3.3.2.  | Änderung des Winkels der Düse zur Wasseroberfläche . . . . .             | 46        |
| 5.3.3.3.  | Einfluss des Wasservolumenstroms der Umwälzung . . . . .                 | 47        |
| 5.3.4.    | Einstellen des pH-Werts durch eine Pufferlösung . . . . .                | 49        |
| 5.4.      | Probleme der Messgeräte . . . . .                                        | 50        |
| 5.4.1.    | Probleme Massenspektrometer . . . . .                                    | 51        |
| 5.4.2.    | Probleme Sauerstoffsensoren . . . . .                                    | 51        |
| <b>6.</b> | <b>Messergebnisse</b>                                                    | <b>54</b> |
| 6.1.      | Hauptmessungen . . . . .                                                 | 54        |

|                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2. Bestimmung der Diffusionskonstanten . . . . .                    | 59         |
| 6.3. Vergleich mit Literaturwerten . . . . .                          | 61         |
| <b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>                                | <b>66</b>  |
| <b>A. Anhang</b>                                                      | <b>68</b>  |
| A.1. Konzentrationsverläufe und Kalibrationen . . . . .               | 69         |
| A.1.1. Einfluss der Wasserhöhe . . . . .                              | 69         |
| A.1.1.1. Ungenaue Einstellung der Wasserhöhe . . . . .                | 69         |
| A.1.1.2. Fluten der Bodenerhöhung . . . . .                           | 72         |
| A.1.2. Einfluss der Spülrate des Gasraums . . . . .                   | 75         |
| A.1.3. Einfluss der Turbulenzbedingungen . . . . .                    | 78         |
| A.1.3.1. Änderung des Anströmungswinkels der Membran . . . . .        | 78         |
| A.1.3.2. Änderung des Winkels der Düse zur Wasseroberfläche . . . . . | 81         |
| A.1.3.3. Einfluss des Wasservolumenstroms der Umwälzung . . . . .     | 84         |
| A.1.4. Einstellen des pH-Werts durch eine Pufferlösung . . . . .      | 87         |
| A.2. Technische Daten . . . . .                                       | 90         |
| A.2.1. Diffusionskammer . . . . .                                     | 90         |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                          | <b>95</b>  |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>                                            | <b>102</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>                                           | <b>103</b> |

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Die Diffusion ist ein Transportprozess von Teilchen verschiedener Stoffe durch ihre thermische Bewegung. Sind die Konzentrationen der Stoffe inhomogen verteilt, so gleichen sie sich durch die thermische Bewegung der Teilchen mit der Zeit an. Die Diffusion ist im Alltag in verschiedenen Situationen beobachtbar. So verteilen sich etwa die Duftstoffe eines Parfüms mittels Diffusion in der Luft. Aber auch in Flüssigkeiten und Feststoffen ist Diffusion zu beobachten, z. B. beim Zubereiten von Tee. Hierbei diffundieren die Aromamoleküle aus den Teeblättern ins Wasser. In diesem diffundieren sie dann beim Ziehen des Tees mit der Zeit, bis sie gleichmäßig verteilt sind.

Auch in der Wissenschaft ist die Diffusion von großer Relevanz. So erklärt sie zum Beispiel in der Biologie den Transport von Stoffen durch Zellmembranen. Aber auch in der Umweltphysik spielt die Diffusion eine wichtige Rolle. So beeinflusst sie maßgeblich den Transport von Gasen zwischen Hydrosphäre und Atmosphäre. In diesem System tritt sie in der sogenannten Massengrenzschicht auf. Diese beschreibt den Bereich in der Nähe der Grenzfläche von Luft und Wasser, indem der Transport nur noch durch Diffusion, aber nicht mehr durch Verwirbelungen und Strömungen erfolgen kann.

Die Geschwindigkeit, mit der die Diffusion erfolgt, hängt unter anderem von Beweglichkeit der diffundierenden Gasteilchen in dem Medium ab. Diese Beweglichkeit wird durch die sogenannte Diffusionskonstante parametrisiert. In der Praxis gestaltet sich eine experimentelle Messung der Diffusionskonstanten als schwierig. Verschiedene Messmethoden, vorgestellt beispielsweise durch Barrer (1941) oder Unver und Himmelblau (1964), zeigten teilweise große Diskrepanzen untereinander.

In dieser Arbeit wird die Optimierung der in Speicher (2015) vorgestellten Messmethode durchgeführt, um eine schnelle und genaue Bestimmung von Diffusionskonstanten gelöster Gase in Wasser zu erreichen.

## 1.2. Aufbau dieser Arbeit

Diese Arbeit beginnt mit einer mathematischen Beschreibung der Diffusion und des Gasaustausches in Gasen und Flüssigkeiten in Kapitel 2. Außerdem werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Massenspektrometrie erläutert. In Kapitel 3 folgt eine Beschreibung geläufiger Messmethoden der Diffusionskonstanten. Auch die in dieser Arbeit verwendete Methode der Diffusionskammer wird in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei wird ein Boxmodell aufgestellt und mittels dieses eine Formel zur Bestimmung der Diffusionskonstanten hergeleitet. Als Nächstes wird in Kapitel 4 der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung beschrieben. Das Kapitel 5 erläutert die Variation der Versuchskonfiguration und des Versuchsaufbaus, um möglichst kleine systematische und statistische Fehler zu erreichen. Daraufhin werden in Kapitel 6 die mit diesen optimierten Einstellungen gemachten Hauptmessungen ausgewertet. Abschließend folgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick.

## 2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel geht es zuerst um die Beschreibung der Diffusion und um eine mathematische Formulierung dieser. Daraufhin werden verschiedene Modelle vorgestellt, die den Gastransport zwischen einem flüssigen und einem gasförmigen Medium beschreiben. Nach einem Vergleich der Modelle wird erklärt, welcher Einfluss der pH-Wert auf die Diffusion von im Wasser gelösten  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre hat. Im nächsten Abschnitt folgt eine Charakterisierung des Gasaustausches durch eine Silikonmembran und abschließend werden die Grundlagen der Massenspektrometrie erläutert.

### 2.1. Diffusion

Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der den spontanen Konzentrationsausgleich von Stoffen unterschiedlicher Konzentrationen in einem Medium beschreibt. Dieser geschieht ohne äußere Einwirkung und nur durch die Brownsche Molekularbewegung. Die Stoffe bewegen sich statistisch von höheren zu niedrigeren Konzentrationen. Somit gleichen sich die Konzentrationen an, bis sie schließlich übereinstimmen und ein Gleichgewicht erreicht ist. Da die Geschwindigkeit der Teilchen temperaturabhängig ist, ist das auch die Diffusion. Bei höheren Temperaturen findet die Diffusion schneller statt (Cussler, 2009).

Mathematisch lässt sich die Diffusion durch das **1. Ficksche Gesetz** beschreiben:

$$\vec{j} = -D \cdot \vec{\nabla}c. \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt  $\vec{j}$  die diffusive Teilchenstromdichte,  $\vec{\nabla}c$  den Konzentrationsgradienten und  $D$  die Diffusionskonstante. Letztere hängt sowohl vom diffundieren Stoff selbst als auch von dem umgebenden Stoff ab. Des Weiteren ist sie druck- und temperaturabhängig. Durch die Bedingung der Massenerhaltung gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \quad (2.2)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung und dem 1. Fickschen Gesetz erhalten wir das **2. Ficksche**

## 2. Physikalische Grundlagen

Gesetz als:

$$\frac{dc}{dt} = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} c) = D \cdot \Delta c. \quad (2.3)$$

Wenn die Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt  $t=0$  durch eine Delta-Funktion um  $x=0$  beschrieben wird, kann die Differenzialgleichung in einer Dimension  $x$  gelöst werden durch:

$$c(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $t$  die Zeit und  $C_0$  die gesamte Stoffmenge. Diese Gleichung für die Konzentration ist eine Gaußverteilung, deren Standardabweichung abgelesen werden kann als:

$$\sigma_x = \sqrt{2Dt}. \quad (2.5)$$

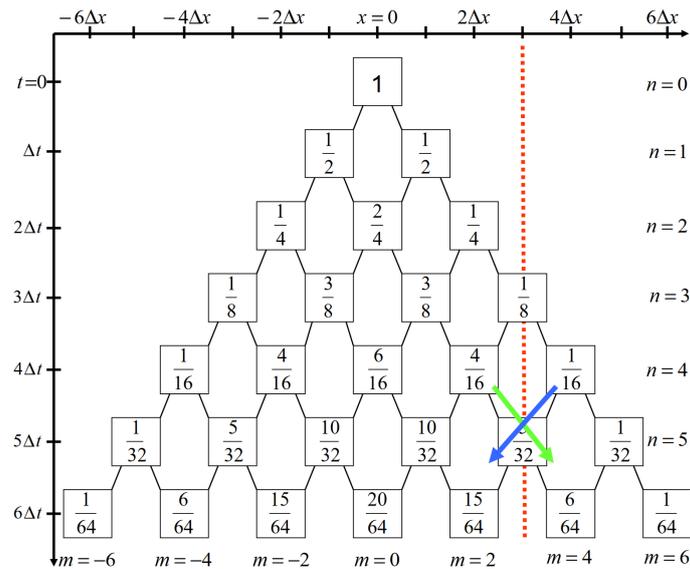
### 2.1.1. Random-Walk-Modell

Der Prozess der Diffusion kann mathematisch durch das eindimensionale Random-Walk-Modell beschrieben werden. Dieses besagt, dass ein Teilchen sich bei einem Stoß mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach links oder rechts bewegt. Zwischen zwei Stößen liegt die Zeit  $\Delta t$ , in welcher sich das Teilchen um die Strecke  $\Delta x$  bewegt hat. Aus statistischen Überlegungen ergibt sich damit die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen nach  $n \cdot \Delta t$  einen Abstand von  $m \cdot \Delta x$  vom Ursprungsort zu haben als:

$$P(n,m) = \frac{n!}{2^n [\frac{1}{2}(n-m)]! [\frac{1}{2}(n+m)]!} = \frac{1}{2^n} \binom{n}{\frac{1}{2}(n+m)}. \quad (2.6)$$

In Abbildung 2.1 ist dargestellt, welche Besetzungswahrscheinlichkeiten die Orte  $x$  nach einer Zeit  $t$  haben. Die rote, gestrichelte Linie repräsentiert eine stoffdurchlässige Membran ohne räumliche Ausdehnung. Man erkennt, dass der Fluss durch diese Wand proportional ist zu der Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände links (dargestellt durch einen grünen Pfeil) und rechts davon (dargestellt durch einen blauen Pfeil).

## 2. Physikalische Grundlagen



**Abbildung 2.1.:** Darstellung des Random-Walk-Modells aus Degreif (2006)

Bei großen Stoßzahlen  $n$  und einer verschwindenden Schrittweite  $\Delta x \rightarrow 0$  nähert sich Gleichung 2.6 einer Gaußverteilung:

$$P(n,m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \cdot \exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right). \quad (2.7)$$

Nun können wir  $m$  ausdrücken durch  $x/\Delta x = x/l$  und  $n$  durch  $t/\Delta t = v_x t/l$ , wobei  $l$  die mittlere freie Weglänge und  $v_x$  die mittlere Geschwindigkeit in  $x$ -Richtung beschreibt. Dadurch bekommen wir eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die von der Zeit  $t$  und vom Ort  $x$  abhängt:

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{v_x t}{l}}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2v_x l t}\right). \quad (2.8)$$

Anhand dieser Gaußverteilung kann man direkt die Standardabweichung von  $x$  ablesen als:

$$\sigma_x = \sqrt{v_x l t}. \quad (2.9)$$

Vergleicht man die Konzentrationsverteilung aus 3.9 mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung 2.8, so erkennt man dieselbe räumliche und zeitliche Abhängigkeit. Dies liegt daran, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen nach einer Zeit  $t$  um die Distanz  $x$  bewegt hat, proportional ist zur Konzentration am Ort  $x$  und Zeitpunkt  $t$ , wenn man von einer Delta-Verteilung zu  $t=0$  um  $x=0$  ausgeht. Deswegen sind die Standardabweichungen identisch und Gleichung 2.9 kann mit Gleichung 2.5 kombiniert werden. Daraus erhält

## 2. Physikalische Grundlagen

man einen Ausdruck für die Diffusionskonstante als:

$$D = \frac{1}{2} \cdot v_x \cdot l. \quad (2.10)$$

Für eine dreidimensionale Bewegung ergibt sich durch analoge Überlegungen aus der kinetischen Gastheorie:

$$D = \frac{1}{3} \cdot v \cdot l. \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $v$  die thermische Geschwindigkeit.

### 2.1.2. Theoretische Abschätzungen der Diffusionskonstanten

Die Diffusion im Wasser kann aufgrund der Wechselwirkung mit den Wassermolekülen nicht mehr durch das Random-Walk-Modell aus Abschnitt 2.1.1 beschrieben werden. Stattdessen kann die **Stokes-Einstein-Gleichung** (Einstein, 1905) verwendet werden, um die Diffusionskonstante  $D$  zu bestimmen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}. \quad (2.12)$$

$k_B$  ist hierbei die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. In der Stokes-Einstein-Gleichung wird von Teilchen der Form idealer Kugeln mit Radius  $r$  ausgegangen. Außerdem gilt die Gleichung nur bei geringen Stoffkonzentrationen und Molekülen, die deutlich größer als die Wassermoleküle sind. Die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Teilchen wird durch die dynamische Viskosität  $\mu$  parametrisiert.

Da die Stokes-Einstein-Gleichung nur für den Fall gilt, dass die gelösten Teilchen deutlich größer als die Wassermoleküle sind, wurde eine Vielzahl an semiempirischen Methoden entwickelt, die auch die Diffusionskonstante für Moleküle des gelösten Stoffes vorhersagen soll, die eine ähnliche Größe wie die Moleküle des Lösungsmittels haben. Eine häufig verwendete Methode dafür ist die **Wilke-Chang-Gleichung** (Wilke & Chang, 1955):

$$D = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_2)^{0.5} T}{\mu V_1^{0.6}}. \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnet  $V_1$  das molare Volumen des gelösten Stoffes beim Siedepunkt,  $M_2$  das Molekulargewicht des Stoffes und  $\Phi$  einen Faktor, der durch das Lösungsmittel bestimmt wird. Für Wasser beträgt  $\Phi = 2.26$ .

Bemerkenswert ist, dass beide Gleichungen ähnliche Vorhersagen über die Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit treffen. Allerdings weichen beide Modelle stark von tatsächlichen Messungen ab, weshalb eine empirische Bestimmung der Diffusionskonstanten unerlässlich ist.

## 2. Physikalische Grundlagen

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten wird von Eyring (1936) modelliert. Danach ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten über:

$$D = A \cdot e^{-E_a/(RT)}. \quad (2.14)$$

Hierbei sind  $A$  und  $E_a$  Konstanten, die über eine Kalibration mit gemessenen Diffusionskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden müssen. Es hat sich gezeigt, dass diese Gleichung gut die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten beschreibt.

### 2.2. Turbulenz

Neben der Diffusion ist die Turbulenz auch ein wichtiger Transportprozess gelöster Stoffe in Flüssigkeiten und Gasen. Sie beschreibt die Bewegung von Fluiden in einem über viele Größenordnungen chaotischen Geschwindigkeitsfeld. Da wir uns nur für Transportprozesse auf größeren Skalen interessieren, ist es ausreichend, nur die zeitlich gemittelte Teilchenstromdichte  $\bar{\vec{j}}$  zu betrachten. Deren Abhängigkeit von der Turbulenz kann einfach durch die Einführung einer turbulenten, tiefenabhängigen Diffusionskonstante  $K_t(z)$  beschrieben werden (Jähne, 2012):

$$\bar{\vec{j}} = -(D + K_t(z)) \cdot \vec{\nabla} \bar{c}. \quad (2.15)$$

Im eindimensionalen Fall vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\bar{j} = -(D + K_t(z)) \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}. \quad (2.16)$$

Hierbei beschreibt  $\bar{c}$  die gemittelte Stoffkonzentration und  $z$  den Abstand zur Wasseroberfläche.

### 2.3. Gasaustausch

In diesem Abschnitt werden grundlegende Gleichungen zur Beschreibung des Gasaustausches hergeleitet. Außerdem werden Größen wie Löslichkeit, Schmidtzahl, Transferwiderstand und Transfargeschwindigkeit zur Beschreibung des Gasaustausches eingeführt.

### 2.3.1. Löslichkeit und Schmidtzahl

Der Stofftransport an der Phasengrenze von Luft und Wasser kann nur durch molekulare Diffusion passieren. Die Stoffkonzentrationen befinden sich dort im Löslichkeitsgleichgewicht, welches mathematisch beschrieben wird durch:

$$\alpha := \frac{c_w}{c_a}. \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $\alpha$  eine Konstante und wird Löslichkeit genannt.  $c_w$  ist die wasserseitige und  $c_a$  die luftseitige Stoffkonzentration an der Phasengrenze. In der Literatur wird  $\alpha$  auch als dimensionslose Henry-Löslichkeitskonstante bezeichnet und ist nach dem Henry-Gesetz proportional zum Verhältnis von  $c_w$  und Partialdruck eines Gases über dem Wasser. Nach Gleichung 2.17 gibt also einen Konzentrationsprung an der Wasseroberfläche. Zur besseren Vergleichbarkeit des Stofftransports unterschiedlicher Stoffe ist es sinnvoll, die sogenannte Schmidtzahl einzuführen. Diese ist eine stoffspezifische Größe und hängt von der kinematischen Viskosität  $\nu$  von Wasser und der Diffusionskonstante wie folgt ab:

$$Sc := \frac{\nu}{D}. \quad (2.18)$$

### 2.3.2. Gastransfer

Das Umstellen von Gleichung 2.16 nach der Konzentrationsableitung ergibt:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{j}{D + K_t(z)}. \quad (2.19)$$

Zur besseren Lesbarkeit wurden hierbei die Balken zur Symbolisierung des zeitlichen Mittels über der Konzentration und der Teilchenstromdichte weggelassen. Integriert man die Gleichung von  $z_1$  zu  $z_2$ , ergibt sich:

$$c(z_2) - c(z_1) = -j \cdot \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{D + K_t(z)} dz. \quad (2.20)$$

Die Konzentrationen können analog zum elektrischen Potenzial und die Teilchenstromdichten analog zum elektrischen Strom betrachtet werden. Dadurch kann man in Analogie zu elektrischen Widerständen in der Elektrodynamik den Transferwiderstand zwischen  $z_1$  zu  $z_2$  definieren als:

$$R_{2,1} := \frac{c(z_2) - c(z_1)}{-j} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{D + K_t(z)} dz. \quad (2.21)$$

## 2. Physikalische Grundlagen

Die Transfergeschwindigkeit wird als Inverse des Transferwiderstands definiert:

$$k_{2,1} := \frac{1}{R_{2,1}}. \quad (2.22)$$

Ebenfalls analog zur Elektrodynamik verhalten sich die Transferwiderstände additiv:

$$R_{3,1} = \frac{c(z_3) - c(z_1)}{-j} = \frac{c(z_3) - c(z_2)}{-j} + \frac{c(z_2) - c(z_1)}{-j} = R_{3,2} + R_{2,1}. \quad (2.23)$$

Dadurch gilt für die Transfergeschwindigkeiten:

$$\frac{1}{k_{3,1}} = \frac{1}{k_{3,2}} + \frac{1}{k_{2,1}}. \quad (2.24)$$

Beim Gastransport vom Wasser in die Luft gilt für die Beziehung von Wasser- und Luftkonzentration Gleichung 2.17:

$$\alpha = \frac{c_w}{c_a} \Leftrightarrow c_w = \alpha \cdot c_a. \quad (2.25)$$

Das bedeutet, dass die Luftkonzentrationen vom Wasser aus betrachtet um den Faktor  $\alpha$  verändert sind (Degreif, 2006). Nach Gleichung 2.21 erscheint somit auch der Transferwiderstand der Luft um den Faktor  $\alpha$  verändert. Für den Gesamttransferwiderstand  $R$  ergibt sich damit:

$$R = R_w + \alpha R_a. \quad (2.26)$$

Hierbei ist  $R_w$  der Transferwiderstand des Wassers und  $R_a$  der Transferwiderstand der Luft. Die meisten Gase haben kleine Löslichkeiten. Dadurch wird der Widerstand fast ausschließlich durch den wasserseitigen Widerstand beeinflusst. Folglich ist die Gastransfergeschwindigkeit durch die Transfergeschwindigkeit im Wasser bestimmt.

### 2.3.3. Gasaustauschmodelle

In dem folgenden Abschnitt wird ein Überblick über drei verschiedene Modelle gegeben, die den Gastransfer an der Wasseroberfläche beschreiben. Insbesondere wird auch die Schmidtzahlabhängigkeit der Transfergeschwindigkeit mathematisch beschrieben. Das Verständnis des Gastransfers an der Wasseroberfläche ist aus zwei Gründen elementar: Zum einen wird der Gesamtgastransfer durch den Gastransfer im Wasser bestimmt, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Und zum anderen ist nur der Transport nahe der Oberfläche bestimmend für die Transfergeschwindigkeit im Wasser, da der Gastransfer dort nicht durch turbulenten, sondern nur durch den deutlich langsameren diffusiven Transport erfolgen kann. Somit wird die Gesamttransfergeschwindigkeit durch die Transferge-

## 2. Physikalische Grundlagen

schwindigkeit durch die diffusive Grenzschicht an der Wasseroberfläche bestimmt. Im letzten Teil dieses Abschnitts werden die drei verschiedenen Modelle verglichen.

### 2.3.3.1. Filmmodell

Das Filmmodell ist das einfachste der drei Modelle. Es geht davon aus, dass sich an der Wasseroberfläche eine Schicht der Dicke  $z_*$  befindet, durch die Stoffe nur über molekulare Diffusion, nicht aber über Turbulenz transportiert werden können. Dadurch ergibt sich ein lineares Konzentrationsprofil. Außerhalb dieser Grenzschicht ist das Wasser hingegen durch Turbulenzen gut durchmischt. Die Stoffkonzentration ist hier unabhängig von der Tiefe.

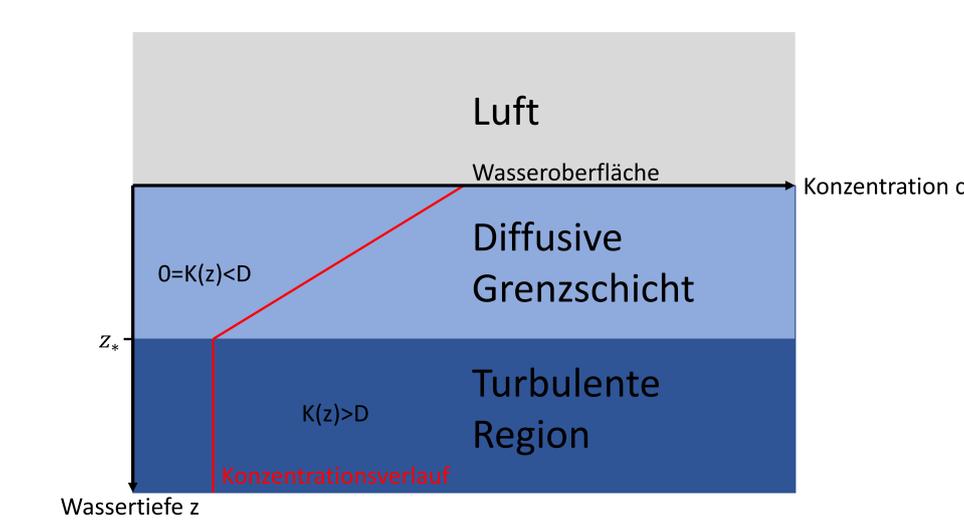


Abbildung 2.2.: Schichten im Filmmodell

Da in der diffusiven Grenzschicht keine Turbulenz vorliegen soll, ist die turbulente Diffusionskonstante  $K(z)=0$  in dieser Schicht. Durch Integration von Gleichung 2.21 von der Wasseroberfläche bis zur Grenzschichtdicke  $z_*$  bekommt man für den Transferwiderstand:

$$R = \int_0^{z_*} \frac{1}{D} dz = \frac{z_*}{D}. \quad (2.27)$$

Für einen besseren Vergleich der verschiedenen Modelle wird die dimensionslose Tiefe  $z_+$  eingeführt, welche definiert ist als:

$$z_+ := z \cdot \frac{u_*}{\nu}. \quad (2.28)$$

Hierbei ist  $u_*$  die Schubspannungsgeschwindigkeit. Sie ist eine Größe, die charakteristisch für den Impulsfluss in die Wasseroberfläche ist. Dieser Impulsfluss entsteht durch die Schubspannung  $\tau$ , die der Wind auf die Wasseroberfläche bewirkt. Damit wird die

## 2. Physikalische Grundlagen

Schubspannungsgeschwindigkeit definiert als:

$$u_* := \sqrt{\frac{|\tau|}{\rho}}. \quad (2.29)$$

Aus den Gleichungen 2.22, 2.27 und 2.28 folgt nun für die Transfargeschwindigkeit:

$$k = \frac{u_*}{z_{+,*}} \cdot Sc^{-1}. \quad (2.30)$$

### 2.3.3.2. Diffusionsmodell

Im Diffusionsmodell unterteilt man das Wasser nun in drei Regionen. In der obersten Schicht überwiegt analog zum Filmmmodell der diffusive Transport. Unter dieser Schicht folgt eine Schicht, in der es sowohl diffusiven als auch turbulenten Transport gibt. Schließlich folgt wieder die turbulente Region, in der die Turbulenz die Diffusion überwiegt.

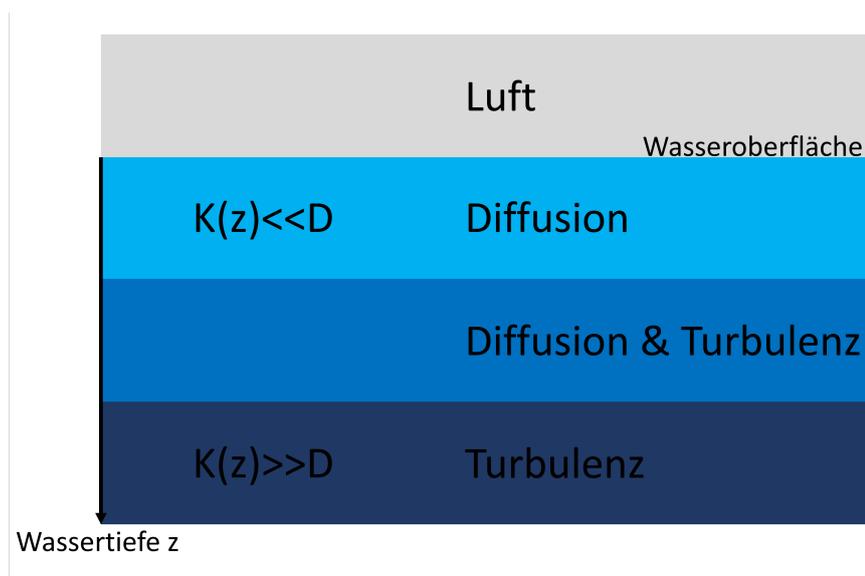


Abbildung 2.3.: Schichten im Diffusionsmodell

Der Verlauf der turbulenten Diffusionskonstante  $K$  in Abhängigkeit von der dimensionslosen Tiefe  $z_+$  wurde modelliert durch Deacon (1977) als:

$$K(z_+) = \kappa \nu z_1 \cdot \left( \frac{z_+}{z_1} - \tanh\left(\frac{z_+}{z_1}\right) \right). \quad (2.31)$$

Hierbei ist  $z_1$  die Tiefe, ab der die Turbulenz die Diffusion überwiegt und  $\kappa$  die Karman-Konstante. Deacon berechnete  $z_1 = 11.7$ . In Deacon (1977) wird die Integralgleichung numerisch gelöst, sodass sich für die dimensionslose Transfargeschwindigkeit  $k_+ = k/u_*$

## 2. Physikalische Grundlagen

für Gase mit einer Schmidtzahl größer als 10 ergibt:

$$\frac{1}{k_+} = 12.1 \cdot \text{Sc}^{\frac{2}{3}} + 2.7 \cdot \log_{10}(\text{Sc}) + 2.9. \quad (2.32)$$

Das Gas mit der geringsten Schmidtzahl, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, ist Helium, mit einer Schmidtzahl von 123 bei  $T=25^\circ\text{C}$  (Jähne et al., 1987). Dies ist deutlich größer als 10, wodurch die Gleichung 2.32 verwendet werden kann. Für solche hohen Schmidtzahlen überwiegt der erste Summand deutlich die anderen beiden, wodurch Gleichung 2.32 genähert werden kann als:

$$\frac{1}{k_+} = 12.1 \cdot \text{Sc}^{\frac{2}{3}}. \quad (2.33)$$

Daraus ergibt sich dann für die Transfergeschwindigkeit:

$$k = \frac{u_*}{12.1} \cdot \text{Sc}^{-\frac{2}{3}}. \quad (2.34)$$

### 2.3.3.3. Oberflächenerneuerungsmodell

Das Oberflächenflächenerneuerungsmodell, oder auch  $\tau$ -Modell, wurde von Higbie (1935) aufgestellt. Es besagt, dass die viskose Grenzschicht, anders als beim Filmmodell, nicht statisch ist, sondern sich aufgrund von bis in die Grenzschicht reichenden Turbulenzen ständig erneuert (Jähne, 1980). Sie besitzt also eine gewisse Lebensdauer  $\tau$ , welche die mittlere Verweildauer eines Wasserteilchens in der viskosen Grenzschicht beschreibt. Der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und der Transfergeschwindigkeit ergibt sich nach Danckwerts (1951) zu:

$$k = \sqrt{\frac{D}{\tau}}. \quad (2.35)$$

Die Transfergeschwindigkeit wird also bei kleineren Diffusionskonstanten auch kleiner. Aus Dimensionsgründen kann man nach Jähne (1980) die mittlere Lebensdauer auch über die Schubspannungsgeschwindigkeit und die Viskosität ausdrücken, da diese beiden Größen als einzige die Grenzschicht beeinflussen:

$$\tau = \beta^2 \cdot \frac{\nu}{u_*^2}. \quad (2.36)$$

$\beta$  bezeichnet hierbei eine dimensionslose Konstante. Durch Einsetzen von Gleichung 2.36 in 2.35 erhält man nun als Ausdruck für die Transfergeschwindigkeit:

$$k = \frac{u_*}{\beta} \sqrt{\frac{D}{\nu}} = \frac{u_*}{\beta} \cdot \text{Sc}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.37)$$

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.3.3.4. Vergleich der Modelle

An einem Vergleich der Gleichungen 2.30, 2.34 und 2.37 für die Transfargeschwindigkeiten der drei Modelle erkennt man, dass diese alle die folgende Form haben:

$$k = \frac{u_*}{\beta} \cdot Sc^{-n}. \quad (2.38)$$

Der Schmidtzahlexponent beträgt hierbei 1 nach dem Filmmmodell,  $\frac{2}{3}$  nach dem Diffusionsmodell und  $\frac{1}{2}$  nach dem Oberflächenenerneuerungsmodell. Experimente haben gezeigt, dass der Wert von 1 zu hoch ist. Die Turbulenz endet nicht abrupt, weswegen die realen Transfargeschwindigkeiten immer größer sind als die vom Filmmmodell bestimmten Krall (2013). Das Diffusionsmodell ist am besten geeignet bei einer glatten Wasseroberfläche und geringen Windgeschwindigkeiten, wohingegen das Oberflächenenerneuerungsmodell höhere Windgeschwindigkeiten und eine raue Wasseroberfläche gut beschreibt.

An Gleichung 2.38 kann man erkennen, dass die Transfargeschwindigkeit eine Funktion von der Schubspannungsgeschwindigkeit und von den Randbedingungen ist. Wird nun die Diffusion zweier Stoffe A und B unter denselben äußeren Umständen verglichen, so ergibt sich das Verhältnis der Transfargeschwindigkeiten aus Gleichung 2.38 wie folgt:

$$\frac{k_A}{k_B} = \left( \frac{Sc_A}{Sc_B} \right)^{-n}. \quad (2.39)$$

## 2.4. Chemische Beschleunigung der Kohlenstoffdioxid-Diffusion

In Abschnitt 2.3 wurde erläutert, weshalb nur die viskose Grenzschicht für die Geschwindigkeit des Gasaustauschs entscheidend ist. Der Transport der Gasmoleküle an der Wasseroberfläche wird von der Rate bestimmt, mit der die Moleküle durch die viskose Grenzschicht diffundieren. Im Falle vom  $CO_2$  gibt es allerdings einen weiteren Prozess, der die Transfargeschwindigkeit beeinflusst. Diesen nennt man die chemische Beschleunigung. Die chemische Beschleunigung tritt sowohl bei Evasion als auch bei Invasion von  $CO_2$  auf. Im Folgenden wird nur der Fall der  $CO_2$ -Evasion beschrieben, da dies der in dieser Arbeit relevante Prozess ist. Für  $CO_2$ -Invasion gelten analoge Überlegungen.

Ist  $CO_2$  in Wasser gelöst, so reagiert es mit diesem gemäß:



Das Konzentrationsverhältnis der beiden Seiten  $K_1$  wird durch das Massenwirkungsgesetz

## 2. Physikalische Grundlagen

beschrieben. Im Folgenden beschreiben eckige Klammern die Konzentration des jeweiligen Stoffes:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}. \quad (2.41)$$

Diffundiert also  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser heraus, so reagieren die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit den  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , was ein direktes Nachliefern von  $\text{CO}_2$  an die Wasseroberfläche bewirkt. Somit kann die Diffusion vom  $\text{CO}_2$  schneller erfolgen, wodurch der gesamte Gastransfer beschleunigt wird. Dies ist die sogenannte chemische Beschleunigung.

Liegt durch die Entgasung kein chemisches Gleichgewicht vor, so ist das Konzentrationsungleichgewicht proportional zu der zeitlichen Änderung vom  $\text{CO}_2$ :

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = K' \cdot \left( \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1} - [\text{CO}_2] \right). \quad (2.42)$$

$K'$  beschreibt hierbei die  $\text{CO}_2$ -Dissoziationsrate und beträgt nach Kern (1960) ca.  $\frac{1}{\text{min}}$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

Die Gesamttransfergeschwindigkeit  $k$  wird also durch die reaktive Transfergeschwindigkeit  $k_R$  und die turbulente Transfergeschwindigkeit  $k_\tau$  bestimmt. Nimmt man an, dass der Verbrauch vom  $\text{HCO}_3^-$  sehr viel kleiner ist als die Nachlieferung aus der Tiefe, so ergeben sich nach Jähne (1980) zwei Gleichungen für die Gesamttransfergeschwindigkeit, eine für das Filmmodell und eine für das Oberflächenerneuerungsmodell:

$$\text{Oberflächenerneuerungsmodell:} \quad k = \sqrt{k_\tau^2 + k_R^2} \quad (2.43)$$

$$\text{Filmmodell:} \quad k = k_R \cdot \coth\left(\frac{k_R}{k_\tau}\right). \quad (2.44)$$

Für die reaktive Transfergeschwindigkeit gilt hierbei:

$$k_R = \sqrt{K' \cdot D}. \quad (2.45)$$

### 2.4.1. Einfluss des pH-Werts

Wie man an 2.41 erkennen kann, ist das Verhältnis von Bikarbonat zu  $\text{CO}_2$  abhängig von der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration. Diese wird durch den pH-Wert beschrieben. Erhöht man den pH-Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht vom Bikarbonat hin zum  $\text{CO}_2$ . Nimmt man an, dass diese Verschiebung des Gleichgewichts gleich der Abnahme der reaktiven Transfergeschwindigkeit ist, so ergibt sich nach Degreif (2006) ein Skalierungsfaktor  $f_{\text{pH}}$

## 2. Physikalische Grundlagen

für die reaktive Transfargeschwindigkeit:

$$f_{\text{pH}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]} \stackrel{2.41}{=} \frac{K_1}{K_1 + 10^{-\text{pH}}}. \quad (2.46)$$

Bei einem höheren pH-Wert nimmt also der Einfluss der reaktiven Transfargeschwindigkeit ab, da nur noch verhältnismäßig wenig Bikarbonat vorliegt. Die Gleichgewichtskonstante beträgt nach Kern (1960)  $K_1 = 4.45 \cdot 10^{-7}$ . Dadurch ergibt sich, dass bei einem pH-Wert von kleiner als 4.3 der Skalierungsfaktor kleiner als 1 % ist und somit praktisch keine chemische Beschleunigung mehr vorliegt.

### 2.4.2. Pufferlösung

Eine Pufferlösung ist ein Stoffgemisch aus einer schwachen Säure HA und ihrer korrespondierenden Base  $A^-$  in Wasser (Skoog et al., 2013). Liegen Base und Säure in Wasser vor, so werden die chemischen Reaktionen durch folgendes Reaktionsgleichgewicht beschrieben:



Eine Pufferlösung zeichnet aus, dass sich ihr pH-Wert bei Hinzugabe einer Säure oder Base nur deutlich weniger ändert als in einer ungepufferten Lösung (Schwarzenbach et al., 2003). Der pH-Wert der Pufferlösung wird durch die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log_{10} \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right). \quad (2.48)$$

Hierbei bezeichnet  $\text{pK}_s$  den  $\text{pK}_s$ -Wert der Säure. Wird der Pufferlösung eine Säure hinzugefügt, so erhöht sich die  $\text{H}^+$ -Konzentration und aufgrund des Massenwirkungsgesetzes verschiebt sich das Gleichgewicht 2.47 hin zu der Säure. Dadurch nimmt die  $\text{H}^+$ -Konzentration ab und der pH-Wert verändert sich nur wenig. Bei Hinzugabe einer Base auf der anderen Seite erhöht sich die  $\text{OH}^-$ -Konzentration. Diese Ionen reagieren mit der Säure, wodurch sie nicht mit dem Wasser reagieren und somit keine weiteren  $\text{H}^+$ -Ionen entstehen können. Dadurch ändert sich auch hierbei der pH-Wert nur wenig.

## 2.5. Gasaustausch durch eine Silikonmembran

Eine Membran ist ein Material, durch welches ein Stoff diffundieren kann. Die Diffusion eines Stoffes durch einen Festkörper wird Permeation genannt. Für diese muss ein Konzentrationsgradient vorliegen. Die Geschwindigkeit der Permeation ist dabei abhängig von dem Konzentrationsgradienten, der Temperatur, dem Druck, des Materials der Membran

## 2. Physikalische Grundlagen

und dem diffundierenden Stoff selbst. Quantifiziert werden kann die Durchlässigkeit der Membran durch die Permeabilität, welche definiert ist als (Robb, 1968):

$$P := D \cdot H_s^{\text{cp}}. \quad (2.49)$$

Hierbei bezeichnet  $D$  die Diffusionskonstante des Stoffes in der Membran und  $H_s^{\text{cp}}$  die Henry-Löslichkeitskonstante des Stoffes in der Membran. Diese ist definiert durch die Stoffkonzentration in der Membran  $c$  und den Partialdruck außerhalb der Membran  $p$  als:

$$H_s^{\text{cp}} := \frac{c}{p}. \quad (2.50)$$

Der Fluss durch eine Membran wird analog zum Transport durch einen Film beschrieben durch (Cussler, 2009):

$$j = \frac{P}{l} \cdot (c_{10} - c_{11}). \quad (2.51)$$

Hierbei ist  $l$  die Membrandicke,  $c_{10}$  die Stoffkonzentration an der Zufuhrseite der Membran und  $c_{11}$  die Stoffkonzentration auf der anderen Seite.

Die Permeabilität von Silikon ist im Vergleich zu anderen Membranmaterialien hoch, weshalb der Probeneinlass in das Massenspektrometer in dieser Arbeit durch eine Silikonmembran erfolgt. Da das Innere der Membran Hochvakuum ausgesetzt ist, ergibt sich ein großer Konzentrationsgradient, wodurch eine schnelle Diffusion zu erwarten ist.

Verschiedene Gase diffundieren nach Gleichung 2.49 also aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionskonstanten und Löslichkeiten unterschiedlich schnell. Die Diffusionskonstante hängt hierbei stark von der Größe der Gasmoleküle ab, während die Löslichkeit von der Polarität der Gasmoleküle abhängt. Bei kleineren Gasmolekülen nimmt die Diffusionskonstante zu und die Löslichkeit ist am größten bei gleicher Polarität von Gasmolekülen und Membran (Zhang & Cloud, 2006).

## 2.6. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Molekülzusammensetzung einer Probe. Man kann die Messung mit einem Massenspektrometer in vier Schritte einteilen: den Probeneinlass, die Ionisation, die Massentrennung und die Detektion.

Der Probeneinlass kann auf verschiedene Arten geschehen, bei Gasen z. B. über einen Kapillareinlass oder, wie in dieser Arbeit verwendet, über die Diffusion durch eine Membran. Der Membraneinlass bietet den Vorteil, dass die Molekülzusammensetzung sowohl von Gasen als auch von Flüssigkeiten gemessen werden kann. Durch den Probeneinlass gelangt die Probe in ein Hochvakuumssystem, indem die Moleküle zuerst durch den Be-

## 2. Physikalische Grundlagen

schuss durch Ionen, Photonen, Elektronen oder elektrisch geladene Mikrotropfen ionisiert werden (Gross, 2013). Dabei können die Moleküle ein oder mehrfach ionisiert werden, aber auch fragmentiert, also in mehrere Molekülteil-Ionen aufgespalten werden.

Im nächsten Schritt, der Massentrennung, werden die Ionen durch statische oder dynamische elektromagnetische Felder anhand ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses selektiert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer. In ihm werden die Ionen zunächst durch ein statisches Feld beschleunigt und fliegen dann durch vier parallele Stabelektroden entlang deren Achse. Die Stabelektroden sind in der zu ihnen senkrechten Ebene quadratisch angeordnet. Jeweils gegenüberliegende Stäbe haben dasselbe elektrische Potenzial, benachbarte das Gegenteilige. Die Potenziale setzen sich dabei aus einem Gleichspannungsteil  $U$  und einem Wechsellspannungsteil  $V$  zusammen. Dabei werden die Flugbahnen der Ionen in diesem Quadrupol durch die Mathieuschen Differenzialgleichungen beschrieben. Aus diesen ergibt sich, dass das beste Auflösungsvermögen bei  $2U/V \approx 0,336$  erreicht wird. Auch erkennt man, dass nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis den Quadrupol passieren können, weshalb man auch von einem Quadrupol-Massenfilter spricht. Welches Masse-Ladungs-Verhältnis passieren kann, hängt dabei nur von  $U$  und  $V$  ab. Durch Verändern der Spannung kann man also verschiedene Masse-Ladungs-Verhältnisse in verhältnismäßig kurzer Zeit scannen.

Im letzten Schritt werden die Ionen detektiert. Dies geschieht in dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer durch Faraday-Becher und Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Ein Faraday-Becher besteht aus einer becherförmigen Elektrode. Ein eintreffendes Ion überträgt seine Ladung an den Becher, welche über einen Widerstand abfließt. Anhand der dadurch erzeugten Spannung wird das Ion detektiert. SEVs sind Röhren, aus welchen ein einfallendes hochenergetisches Ion Sekundärelektronen löst. Diese werden durch eine anliegende Spannung auf eine Dynode beschleunigt, aus der wieder Elektronen gelöst werden. Dies wird wiederholt, bis die Elektronen auf eine Elektronenfalle treffen. Anhand des von dieser Elektronenfalle abfließenden Stroms wird das Ion detektiert. SEVs zeichnen sich durch eine hohe zeitliche Auslösung und einen hohen Messbereich aus.

Abschließend ist zu Massenspektrometern zu bemerken, dass diese, im Gegensatz zu spektroskopischen Verfahren, den Analyt verbrauchen. Allerdings sind die entnommenen Mengen im Mikrogrammbereich, weshalb die Massenspektrometrie in der Praxis als nicht destruktiv angenommen werden kann (Gross, 2013).

## 3. Messmethoden

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über einige gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten gegeben. Die Liste ist hierbei keineswegs vollständig. Das Kapitel ist in einen Abschnitt mit absoluten und einen mit relativen Messmethoden aufgeteilt. Im letzten Unterabschnitt des Kapitels wird das Verfahren der Diffusionskammer ausführlich vorgestellt, welches in dieser Arbeit verwendet wurde. Bei diesem handelt es sich um eine relative Messmethode.

### 3.1. Absolute Messmethoden

Im Folgenden werden absolute Messmethoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten beschrieben. Bei diesen handelt es sich um Methoden, bei denen keine vorherige Kenntnis von Diffusionskonstanten erforderlich ist. Dies stellt einen Vorteil gegenüber den Relativmethoden dar. Ein Nachteil bei den Absolutmethoden ist allerdings, dass man oft die Löslichkeiten der Gase kennen oder auch Annahmen über den Wasserfluss treffen muss, was beides mit Unsicherheiten verbunden ist.

#### 3.1.1. Laminare Strömung

In der Methode der laminaren Strömung, welche in Unver und Himmelblau (1964) beschrieben wird, wird ein Wasserstrahl durch eine Glockendüse in eine Kammer gegeben, welche von dem zu messenden Gas gefüllt ist. Der Wasserstrahl wird am Ende der Kammer aufgefangen und abgeleitet. Durch die spezielle Düsenform entsteht ein laminarer Strom. Während der Messung wird das zu messende Gas mit einem so großen Fluss in die Kammer gegeben, dass der Druck in der Kammer konstant bleibt. Dadurch ist der Fluss gerade so groß wie der Volumenfluss, der durch die Diffusion des Gases in das Wasser entsteht. Aus diesem Volumenfluss kann die Diffusionskonstante berechnet werden.

#### 3.1.2. Kapillarmethode

Bei der Kapillarmethode wird eine Glaskapillare verwendet, an deren Ende ein Glaskolben angebracht ist. In diesen wird ein Gasgemisch der zu messenden Gase eingebracht. Danach wird ein Wassertropfen in die Kapillare gebracht, sodass dieser den Innenbereich des Glaskolbens von der Umgebungsluft trennt. Nun wird mit einem Ventil auch der Wassertropfen von der Umgebung getrennt und solange gewartet, bis sich ein Gaskonzentrationsgleichgewicht in dem Wassertropfen eingestellt hat. Danach wird ein Trägergas in die Kapillare gebracht und das Ventil geöffnet. Damit diffundiert nun das zu messende Gas aus dem Wasser in das Trägergas und wird in diesem Bereich von einem Massenspektrometer gemessen. Aus der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung kann die Diffusionskonstante bestimmt werden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens wird in Boerboom und Kleyn (1969) gegeben.

#### 3.1.3. Membranzelle

Die Membranzellenmethode wurde von Barrer (1941) entwickelt und seitdem oft zur Bestimmung der Diffusionskonstanten benutzt. Bei dieser unterteilt man eine Zelle durch eine wässrige, poröse Membran in zwei Bereiche, einen Messbereich und einen Gasbereich. Durch die Feinporigkeit der Membran wird Konvektion innerhalb dieser unterdrückt. Zu Beginn des Experiments spült man den gesamten Aufbau mit einem Spülgas, um eine verschwindende Anfangskonzentration des Messgases zu erhalten. Nun schließt man den Messbereich und lässt das zu messende Gas durch den Gasbereich fließen. Dieses diffundiert durch die Membran in den Messbereich. In diesem sind Sensoren angebracht, welche die Konzentration des Messgases messen. Es stellt sich nach einer gewissen Zeit ein linearer zeitlicher Konzentrationsverlauf ein, aus welchem die Diffusionskonstante bestimmt werden kann.

Die Membranzellenmethode ist vom Aufbau relativ einfach und hat trotzdem eine vergleichsweise hohe Messgenauigkeit. Nachteilig ist an dieser Methode, dass, zumindest in der ursprünglichen Methode von Barrer (1941), nur ein Gas gleichzeitig gemessen werden kann und die Messdauer mehrere Tage beträgt (Cussler, 2009).

#### 3.1.4. Stagnant-Liquid-Layer-Methode

Das Verfahren der Stagnant-Liquid-Layer-Methode (SLL-Methode) wird in Verhallen et al. (1984) beschrieben. Der Aufbau besteht aus einer Zelle, welche durch eine wässrige Membran in zwei Kammern geteilt wird. In beiden Kammern befindet sich zwei Kolben, welche durch einen Motor jeweils weiter in die Kammer und weiter aus dieser heraus ge-

### 3. Messmethoden

schoben werden können. In einer der beiden Kammern befindet sich außerdem ein Sauerstoffsensor. Diese Kammer wird mit einem Gas A gefüllt, die andere mit reinem Sauerstoff. Durch die Partialdruckdifferenz diffundieren die Gase durch die Membran in die jeweils andere Kammer. Wegen der Feinporigkeit der Membran kann turbulenter Transport in dieser vernachlässigt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Transfargeschwindigkeiten der beiden Gase entsteht eine Druckdifferenz der beiden Kammern, welche durch eine Bewegung der beiden Kolben und somit eine Veränderung des Volumens ausgeglichen wird. Aus der Geschwindigkeit der Kolben und der zeitlichen Änderung der Konzentration des Sauerstoffs können die Diffusionskonstanten des Sauerstoffs und des Gases A bestimmt werden. Allerdings benötigt man die Löslichkeit der beiden Gase, was zu der Unsicherheit in der Bestimmung der Diffusionskonstanten beiträgt. Der Aufbau besitzt Ähnlichkeiten zu der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Membranzellenmethode, besitzt aber einen Vorteil gegenüber dieser. So wird bei der SLL-Methode der Volumenfluss direkt gemessen und, abgesehen vom Sauerstoff, nicht indirekt über den die zeitliche Konzentrationsänderung. Dieser ist nämlich relativ klein und deshalb eine wichtige Fehlerquelle (Verhallen et al., 1984). Beim Sauerstoff kann die zeitliche Konzentrationsänderung sehr genau gemessen werden.

## 3.2. Relative Messmethoden

Bei relativen Messmethoden benötigt man, im Gegensatz zu den absoluten Messmethoden, Kenntnis der Diffusionskonstante von mindestens einem Gas. Das ist natürlich ein Nachteil gegenüber den absoluten Messmethoden, da die Diffusionskonstanten teilweise nur ungenau bekannt sind. Allerdings bieten diese Verfahren den Vorteil, dass man teilweise keine Annahmen über den Wasserfluss treffen und keine Löslichkeiten kennen muss.

### 3.2.1. Bubble Dissolution

Die Bubble Dissolution Methode wurde erstmals von Houghton et al. (1962) beschrieben und von Wise und Houghton (1966) in etwas abgewandelter Form angewandt, welche in diesem Abschnitt beschrieben wird. Der Versuchsaufbau besteht aus einer durchsichtigen Zelle, welche durch eine Öffnung mit gasfreiem Wasser gefüllt wird. Die Zelle wird mit Wasser konstanter Temperatur umspült, um die Innentemperatur konstant zu halten. Diese wird mit einem Thermometer gemessen. Nach dem Einfüllen des Wassers wird in die Zelle mithilfe einer Spritze das zu messende Gas gegeben, sodass sich eine Gasblase bildet. Das Gas in der Blase diffundiert in das Wasser, wodurch sich das Volumen und der Durchmesser der Gasblase verkleinert. Mithilfe eines Mikroskops kann durch die Zellwand der Blasendurchmesser gemessen werden. Aus diesem kann man das Blasen-

volumen berechnen und durch mehrmalige Messungen zu unterschiedlichen Zeiten somit den Volumenfluss von der Gasblase ins Wasser. Aus diesem kann dann die Diffusionskonstante berechnet werden. Dafür muss allerdings eine Kalibration mit einem Gas mit gut bekannter Diffusionskonstante erfolgen, weshalb es sich bei dieser Methode um eine Relativmethode handelt. Ein Nachteil ist, dass man keine verschiedenen Gase zur gleichen Zeit messen kann.

#### **3.2.2. Volumenänderung einer Gasblase in strömender Flüssigkeit**

In der von Gertz und Loeschicke (1954) beschriebenen Methode wird ein senkrecht stehendes Glasrohr von oben nach unten mit einem konstanten Wasserstrom durchströmt. Das Rohr besitzt am unteren Ende einen etwas größeren Durchmesser. Nun wird eine Gasblase des zu untersuchenden Gases in das untere Ende des Glasrohres gegeben. Aufgrund des Auftriebes steigt diese auf, bis sie wegen der Verjüngung des Glasrohres in eine Ruhelage kommt. Aus der Höhe dieser Ruhelage und der Konizität des Glasrohrs man den Blasendurchmesser berechnen. Nimmt man an, dass die Gasblase eine Kugelform besitzt, so ergibt sich damit das Volumen der Gasblase. Ist der Druck in der Gasblase höher als der Partialdruck des zu untersuchenden Gases im Wasser, so diffundiert das Gas in das Wasser, wodurch sich das Volumen und somit die Gasblasenhöhe im Glasrohr ändert. Dadurch kann man den Volumenstrom ins Wasser messen, aus welchem die Diffusionskonstante berechnet werden kann.

Bei dieser Methode handelt es sich um eine Relativmethode, da man die Strömungsverhältnisse um die Gasblase nicht kennt und deshalb eine Kalibration mit einem Gas mit bekannter Diffusionskonstante notwendig ist. Nachteilig an dieser Methode ist, dass nur ein Gas gleichzeitig gemessen werden kann.

#### **3.2.3. Diffusionskammer**

Das Verfahren der Diffusionskammer ist das in dieser Arbeit verwendete Verfahren und wurde erstmals von Speicher (2015) vorgestellt. In dieser Arbeit wurde das Verfahren etwas abgeändert. Dieses abgeänderte Verfahren wird im Folgenden beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung wird in Kapitel 4 gegeben. Die Diffusionskammer ist eine Kammer, welche zu Beginn des Versuchs mit Stickstoff gespült wird. Dies geschieht so lange, bis die Sauerstoffkonzentration in der Kammer bei unter 0,2 % liegt. Danach wird in die Diffusionskammer Wasser geleitet, indem die zu messenden Gase und Kalibrationsgase gelöst sind. Es werden ca. 0,8 l Wasser eingelassen, sodass das Wasser-zu-Luft-Volumenverhältnis bei ca. 5 % liegt. Mithilfe eines

### 3. Messmethoden

Massenspektrometers werden die Konzentrationsverläufe im Wasser gemessen. Anhand dieser und durch die Kalibration mit zwei Kalibrationsgasen können die Diffusionskonstanten berechnet werden. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist es, dass keine Annahmen über die Wasseroberfläche getroffen werden müssen. Auch die Löslichkeiten müssen nicht bekannt sein. Außerdem ist es ein Vorteil, dass viele Gase gleichzeitig gemessen werden können. Allerdings ist ein Nachteil bei diesem Verfahren, dass die Diffusionskonstanten von zwei Gasen für die Kalibration bekannt sein müssen.

Der folgende Abschnitt dient der mathematischen Beschreibung der Konzentrationsverläufe und der Herleitung einer Kalibrationsgleichung. Dabei wird zuerst ein Boxmodell zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Konzentrationen aufgestellt. Danach wird dieses gelöst und mathematisch hergeleitet, wie eine Kalibration mit bekannten Diffusionskonstanten durchgeführt werden kann.

#### 3.2.3.1. Das Boxmodell

Die Konzentrationen in der Diffusionskammer können durch ein Boxmodell beschrieben werden. Dieses ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

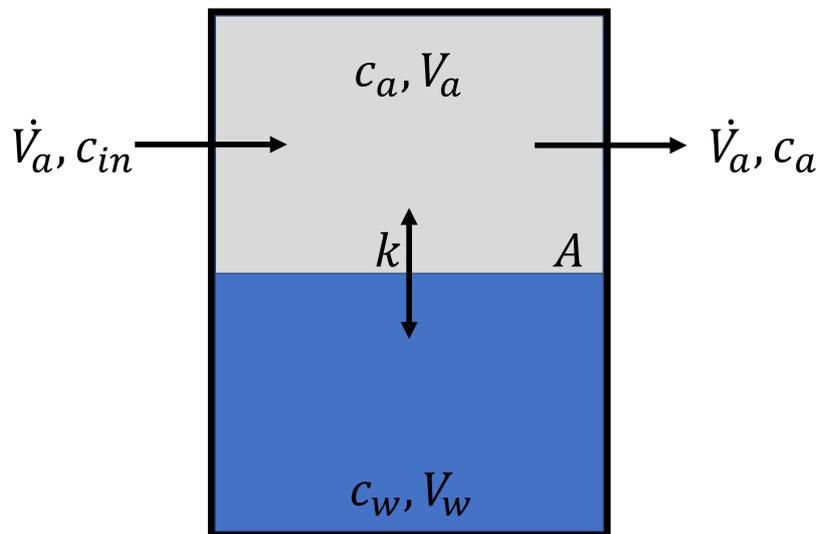


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Boxmodells der Diffusionskammer

In Abbildung 3.1 bedeuten die Symbole:

### 3. Messmethoden

|                                |                                      |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| $V_a$ : Volumen Luftraum       | $c_a$ : Gaskonzentration im Luftraum |
| $V_w$ : Wasservolumen          | $c_w$ : Gaskonzentration im Wasser   |
| $\dot{V}_a$ : Gasfluss Spülung | $c_{in}$ : Spülkonzentration         |
| $k$ : Transfergeschwindigkeit  | $A$ : Wasseroberfläche               |

Es wird angenommen, dass das Wasservolumen und das Volumen des Luftraums zeitlich konstant ist. Druck und Temperatur werden auch als zeitlich konstant angenommen. Aus der Massenerhaltung ergeben sich damit folgende Gleichungen für zeitlichen Änderungen der Wasser- und Luftkonzentrationen:

$$V_a \dot{c}_a = Ak(c_w - \alpha c_a) + \dot{V}_a(c_{in} - c_a) \quad (3.1)$$

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

Hierbei ist  $\alpha$  die Löslichkeit der Gase.

#### 3.2.3.2. Allgemeine Lösung des Boxmodells

Die Gleichungen 3.1 und 3.2 stellen ein gekoppeltes Differenzialgleichungssystem aus zwei linearen gewöhnlichen Differenzialgleichungen dar. Die mathematische Beschreibung dieses Systems folgt in diesem Abschnitt Nielsen (2004). In Vektorschreibweise lassen sich die Differenzialgleichungen darstellen als:

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_a \\ \dot{c}_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\lambda_a + \lambda_{K,a}) & \lambda_a/\alpha \\ \lambda_w \cdot \alpha & -\lambda_w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_a \\ c_w \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \lambda_{K,a} \cdot c_{in} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Hierbei wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

|                                                                                    |                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\lambda_a = \alpha \cdot \frac{A \cdot k}{V_a}$ : Gasaustauschrate des<br>Wassers | $\lambda_w = \frac{A \cdot k}{V_w}$ : Gasaustauschrate des<br>Luftraums durch<br>Gasaustausch mit Wasser |
| $\lambda_{K,a} = \frac{\dot{V}_a}{V_a}$ : Spülrate des Luftraums                   |                                                                                                          |

Ein solches Differenzialgleichungssystem wird gelöst durch:

$$\begin{pmatrix} c_a \\ c_w \end{pmatrix} = c_1 \cdot \vec{v}_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} + c_2 \cdot \vec{v}_2 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t} + \begin{pmatrix} c_{a,i} \\ c_{w,i} \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Hierbei sind  $c_1$  und  $c_2$  freie Integrationskonstanten,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Eigenwerte und  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  die Eigenvektoren.

### 3. Messmethoden

Für  $c_{a,i}$  und  $c_{w,i}$  gilt:

$$c_{a,i} = \frac{\lambda_{K,a} \cdot c_{in}}{\lambda_a + \lambda_{K,a}} \quad c_{w,i} = \frac{\lambda_w \cdot \alpha \cdot \lambda_{K,a} \cdot c_{in}}{\lambda_a \cdot \lambda_w - (\lambda_a + \lambda_{K,a}) \cdot \lambda_w}. \quad (3.5)$$

Werden die Nebenbedingungen gestellt, dass  $c_w(0) = c_{w,0}$  und  $c_a(0) = c_{a,0} = 0$  sein sollen, so ergeben sich als Ausdrücke für die Integrationskonstanten  $c_i$ :

$$c_1 = \frac{-c_{in} \cdot v_{2,2} - c_{w,0} \cdot v_{2,1}}{v_{1,1} \cdot v_{2,2} - v_{1,2} \cdot v_{2,1}} \quad c_2 = \frac{c_{w,0} - c_1 \cdot v_{1,2}}{v_{2,2}}. \quad (3.6)$$

#### 3.2.3.3. Lösung des Boxmodells für eine sehr hohe Spülrate

Ist  $\lambda_{K,a} \gg \lambda_a$ , die Spülung also sehr groß, so ergeben sich für die Eigenwerte des Differenzialgleichungssystems:

$$\lambda_1 = -\lambda_w \quad \lambda_2 = -\lambda_{K,a}. \quad (3.7)$$

Für die Eigenvektoren gilt:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} \lambda_a/\alpha \\ -\lambda_w + \lambda_{K,a} \end{pmatrix} \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 - \lambda_{K,a}/\lambda_w \\ \alpha \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Die Wasserkonzentration wird folglich nach Gleichung 3.4 beschrieben durch:

$$c_w(t) = c_1 \cdot (-\lambda_w + \lambda_{K,a}) \cdot e^{-\lambda_w \cdot t} + c_2 \cdot \alpha \cdot e^{-\lambda_{K,a} \cdot t} + c_{w,i}. \quad (3.9)$$

Durch die hohe Spülrate mit Stickstoff und die geringe Löslichkeit der verwendeten Gase, gilt  $c_{in} \cdot v_{2,2} \ll c_{w,0} \cdot v_{2,1}$ , wodurch für  $c_1$  gilt:

$$c_1 = \frac{-c_{w,0} \cdot v_{2,1}}{v_{1,1} \cdot v_{2,2} - v_{1,2} \cdot v_{2,1}}. \quad (3.10)$$

Da damit  $c_1$  und  $c_2$  proportional zu  $c_{w,0}$  sind, kann Gleichung 3.9 ausgedrückt werden als:

$$c_w(t) = c_{w,0} \cdot (K_1 \cdot e^{-\lambda_w \cdot t} + K_2 \cdot e^{-\lambda_{K,a} \cdot t}) + c_{w,i}. \quad (3.11)$$

Hierbei sind  $K_1$  und  $K_2$ :

$$K_1 = \frac{(\lambda_w - \lambda_{K,a}) \cdot v_{2,1}}{v_{1,1} \cdot v_{2,2} - v_{1,2} \cdot v_{2,1}} \quad K_2 = \alpha \left( \frac{1}{v_{2,2}} - \frac{-v_{1,2} \cdot v_{2,1}}{(v_{1,1} \cdot v_{2,2} - v_{1,2} \cdot v_{2,1}) \cdot v_{2,2}} \right). \quad (3.12)$$

Aus Einsetzen von Gleichung 2.38 in die Definition der Gasaustauschrate  $\lambda_w$  erhält man:

$$\lambda_w = \frac{A}{V_w} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot u_* \cdot Sc^{-n}. \quad (3.13)$$

### 3. Messmethoden

Mit der Definition der Schmidtzahl 2.18 folgt:

$$\lambda_w = \frac{A}{V_w} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot u_* \cdot \frac{1}{\nu^n} \cdot D^n. \quad (3.14)$$

Während des Versuches werden die Ventilatoren im Luftraum mit konstanter Spannung betrieben, sodass von einer zeitlich konstanten Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$ , einer konstanten Wasseroberfläche  $A$  und konstantem Schmidtzahlexponenten  $n$  ausgegangen werden kann. Die kinematische Viskosität  $\nu$  und  $\beta$  sind Konstanten. Dadurch kann man diese Parameter zur Konstante  $M$  zusammenfassen, wodurch sich Gleichung 3.14 schreiben lässt als:

$$\lambda_w = M \cdot D^n. \quad (3.15)$$

$M$  ist hierbei definiert durch:

$$M := \frac{A}{V_w} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot u_* \cdot \frac{1}{\nu^n}. \quad (3.16)$$

Durch Umstellen von Gleichung 3.15 nach der Diffusionskonstante folgt:

$$D = \left( \frac{\lambda_w}{M} \right)^{1/n}. \quad (3.17)$$

Die Gasaustauschraten können durch einen Fit der Konzentrationsverläufe mit Gleichung 3.11 durchgeführt werden. Aus einem Fit der Gasaustauschraten bzw. Diffusionskonstanten von drei Gasen mit Gleichung 3.17 werden die Parameter  $M$  und  $n$  bestimmt. Für die Kalibration werden mathematisch nur die Diffusionskonstanten von zwei Gasen benötigt, um aber die Auswirkungen von Unsicherheiten in den Literaturkonstanten zu verkleinern, werden in dieser Arbeit drei Gase für die Kalibration genutzt. Durch diese Kalibration können nun Diffusionskonstanten aus den Gasaustauschraten bestimmt werden.

Wie konkret in dieser Arbeit die Gasaustauschraten und Transfargeschwindigkeiten bestimmt werden, wird in Kapitel 5 beschrieben. In diesem Kapitel wird auch erläutert, welche Gase und Diffusionskonstanten für die Kalibration verwendet werden.

## 4. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Messungen der Diffusionskonstante sind mithilfe einer Diffusionskammer erfolgt. Die Methode wurde in Speicher (2015) beschrieben und in dieser Arbeit in abgeänderter Form angewandt. Dafür werden Evasionsexperimente durchgeführt. Bei diesen werden zunächst mit einem Begasungssystem Gase in Wasser gelöst. Diese wässrige Lösung wird danach vom Begasungssystem in eine Diffusionskammer geleitet. Mit einem Massenspektrometer werden dort die zeitlichen Änderungen der Wasserkonzentrationen gemessen.

In diesem Kapitel wird im ersten Abschnitt der Versuchsaufbau und im zweiten Abschnitt die Versuchsdurchführung beschrieben.

### 4.1. Aufbau

Der Versuchsaufbau kann in vier Teile unterteilt werden: Das Begasungssystem, die Diffusionskammer, die Temperaturregelung und das Massenspektrometer. Diese Versuchsteile werden in den folgenden Unterabschnitten beschrieben.

#### 4.1.1. Begasungssystem

Außerhalb der Diffusionskammer wird Wasser in einem separaten Behälter begast (Abbildung 4.1). Dieser besteht aus PVC und die Wasseroberfläche wird von einem schwimmenden Deckel mit einer Teflonoberfläche abgedeckt. Dadurch soll die Gasdiffusion aus dem Wasser minimiert werden. Die Begasung erfolgt, indem das Wasser durch die Shell-Seite eines Membran-Gasaustauschers geleitet wird. Das Funktionsprinzip eines Membran-Gasaustauscher ist, dass Wasser und Gas an jeweils einer Seite einer Membran vorbeigeströmt werden. Durch diese kann das Gas in das Wasser diffundieren, umgekehrt aber auch bereits im Wasser gelöstes Gas aus diesem herausdiffundieren. Benutzt wurde in dieser Arbeit ein Membran-Gasaustauscher vom Typ PDMXSA-7500 (PermSelect, Ann Arbor, MI, USA) mit einer Oberfläche von  $7500 \text{ cm}^2$ . Auf der Lumen-Seite strömt ein Gasgemisch vorbei, was aus einem Gasbeutel kommt. Dieser befindet sich in einem gasdichten Luftbehälter. Dabei ist das Gasventil des Beutels in der Außenwand des Behälters befestigt. Die Außenwand ist an einer weiteren Stelle durch ein Ventil durchbrochen. Dieses ist mit einem Gasflussregler verbunden, siehe Abbildung 4.1. An dem anderen Ende

#### 4. Versuchsaufbau und -durchführung

dieses Gasflussreglers befindet sich Druckluft. Durch Einstellen eines konstanten Flusses durch den Gasflussregler strömt Luft in den Behälter und das Gasgemisch wird aus dem Gasbeutel herausgedrückt.

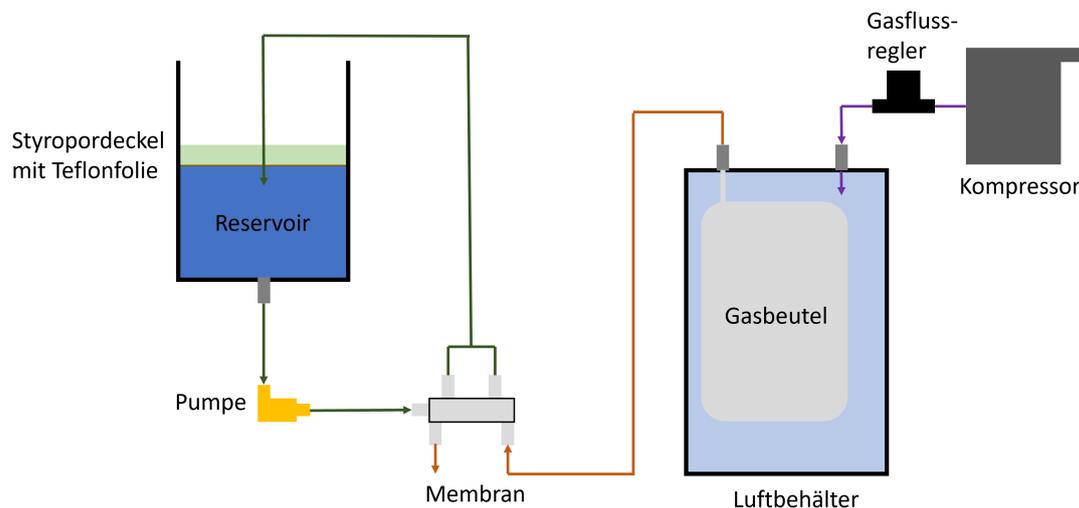


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Begasungssystems

##### 4.1.2. Diffusionskammer

Die Diffusionskammer besteht aus einem Hohlzylinder aus Aluminium, in welchen Wasser und Gas geführt werden kann. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine genaue, technische Zeichnung der Diffusionskammer ist im Anhang in Abschnitt A.2 gegeben. Am oberen Ende der Diffusionskammer befinden sich vier Ventilatoren vom Typ Sunon EE80251BX-000U-A99 (Sunon, Kaohsiung, Taiwan) mit einer Leistung von 1,9 W und einem Luftdurchsatz von  $76,45 \text{ m}^3/\text{h}$ . Mit diesen kann Wind erzeugt werden. Am Boden der Diffusionskammer befindet sich eine Bodenerhöhung von 35 mm Höhe. Diese führt dazu, dass man bei einem Wasserstand von unter 35 mm eine ringförmige Wasserrinne mit 36 mm Breite hat. Am Rand der Kammer befindet sich eine Markierung, etwas unter der Höhe der Bodenerhöhung. Diese wird zum Einstellen der Wasserhöhe auf einen konstanten Wert genutzt. Neben der Erhöhung befindet sich am Boden ein Rohranschluss, der zum Wasserein- und -auslass genutzt wird. Über eine Abzweigung ist der Auslass mit einer Umwälzpumpe, mit einer Leistung von 6 W und 8 l/min Saugleistung bei drucklosem Betrieb, verbunden. Diese pumpt während der Messung das Wasser aus der Kammer heraus und durch einen zweiten Rohranschluss in der Seitenwand unterhalb der Bodenerhöhung wieder hinein. An diesem Rohranschluss ist eine Düse angebracht, welche

## 4. Versuchsaufbau und -durchführung

den Wasserstrahl verengt und um 90° in Windrichtung umleitet. Dadurch entsteht eine Wasserströmung in der Diffusionskammer. In dem Rohrsystem befindet sich hinter der Pumpe der Membraneinlass des Massenspektrometers so, dass der Membraneinlass frontal angeströmt wird. Eine Beschreibung des Massenspektrometers wird in Abschnitt 4.1.4 gegeben. Bei den ersten Testmessungen befand sich die Membran noch in der Diffusionskammer hinter der Einlassdüse, sodass der Membraneinlass von dieser vertikal angeströmt wurde. Bei der frontalen Anströmung wurde die Membran gleichmäßiger und mit einem höheren Wasserfluss angeströmt. Mit dieser Konfiguration wurden auch die Hauptmessungen durchgeführt. Durch das Anströmen wird die Dicke der diffusiven Grenzschicht an der Membran verringert. In der Diffusionskammer befindet sich außerdem im Wasser ein geeichtes Thermometer vom Typ GMH 3750 (Greisinger, Regenstauf, Deutschland). Auch ist jeweils eine Sauerstoffsonde vom Typ WR-RS232 (PreSens, Regensburg, Deutschland) im Wasser- und -lufttraum angebracht, mit der die Sauerstoffkonzentration gemessen werden kann. Die Sauerstoffsonde hat eine Nachweisgrenze von 0,03 % und eine Auflösung von 0,02 % bei einer Sauerstoffkonzentration von 1 % und von 0,2 % bei einer Sauerstoffkonzentration von 20,9 %. Des Weiteren messen zwei PT1000 Temperaturfühler die Wasser- und Lufttemperatur während der Messung. Ein weiterer PT1000 Temperaturfühler misst die Bodentemperatur und ist mit der PID-Regelung verbunden. Dies wird in Abschnitt 4.1.3 ausführlich beschrieben.

### 4.1.3. Temperaturregelung

Unter dem Boden der Diffusionskammer befinden sich Peltier-Elemente. Diese werden über einen PID-Regelschaltkreis gesteuert. Mit diesem ist das Thermometer im Boden der Diffusionskammer verbunden. Die PID-Regelung wurde dabei so eingestellt, dass die Bodentemperatur und damit die Temperatur der kompletten Kammer konstant bleibt. Durch Variation der PID-Einstellungen wurde  $T=25,2\text{ °C}$  als Solltemperatur bestimmt, damit das geeichte Thermometer im Wasser eine konstante Temperatur von  $(25,00 \pm 0,02)\text{ °C}$  während der Messung anzeigt. Außerdem wurden die PID-Parameter so eingestellt, dass nach 2 min die Temperatur nur noch um maximal 0,1 °C von 25 °C abwich. Nach 5 min waren die Abweichungen in einer Größenordnung von 0,01 °C. Um die Wärme von den Peltier-Elementen abzutransportieren, befinden sich Kühlkörper unter diesen, die durch Ventilatoren mit Raumluft angeströmt wurden.

### 4.1.4. Massenspektrometer

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer nutzt eine Silikonmembran zum Probeneinlass. Diese Art von Massenspektrometrie nennt man Membraneinlassmassenspek-



#### 4. Versuchsaufbau und -durchführung

Dabei wurde das folgende Mengenverhältnis verwendet (Tabelle 4.1):

**Tabelle 4.1.:** Mengenverhältnisse der Gase

| Gas             | Konzentration [%] |
|-----------------|-------------------|
| O <sub>2</sub>  | 35                |
| SF <sub>6</sub> | 22                |
| He              | 15                |
| CO <sub>2</sub> | 7                 |
| Kr              | 12                |
| CF <sub>4</sub> | 9                 |

Dieses Mengenverhältnis wurde in Vormessungen bestimmt, um bei allen Gasen einen möglichst großen Konzentrationsabfall zu beobachten.

Der zweite Schritt beim Vorbereiten der Messung war es, 15 l vollentsalztes Wasser mit 1,5 ml 1-molarer Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 zu bringen. Dieser Schritt ist notwendig, damit das CO<sub>2</sub> beim Begasen nur kaum mit dem Wasser reagiert und stattdessen fast ausschließlich physikalisch gelöst vorliegt (siehe Abschnitt 2.4). Somit wurde der Effekt der chemischen Beschleunigung unterdrückt und die Diffusionskonstante von CO<sub>2</sub> konnte bestimmt werden. Es wurde vollentsalztes Wasser verwendet, da Salze auch einen Einfluss auf die Diffusionskonstante haben können.

Nach dem Ansäuern folgte der Schritt der Begasung. Dieser Schritt erfolgte maximal wenige Stunden vor einer Messung, da das Gas trotz des schwimmenden Deckels auch schon in dem Wasserbehälter in die Luft diffundiert, wenn auch mit deutlich geringerer Geschwindigkeit wie in der Diffusionskammer. In dem Schritt der Begasung wurde Wasser aus dem Reservoir durch die Shell-Seite der PermSelect-Membran gepumpt. Der Fluss lag dabei bei ca.  $1,6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Das Wasser wurde danach in das Wasserreservoir zurückgeleitet. Gleichzeitig strömte das Gasgemisch durch die Lumen-Seite der Membran. Der Fluss dabei lag bei ca.  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Er wurde erzeugt, indem in den Zwischenraum von Gasbeutel und Plastikbehälter ein konstanter Luftstrom gegeben wurde. Dadurch wurde der Beutel komprimiert und das Gasgemisch verließ den Beutel mit einem ähnlichen Fluss wie dem in den Zwischenraum fließenden. Insgesamt wurde für 30 min begast.

Nun wurden die Peltier-Elemente angeschaltet. Dadurch wurde schon vor Wassereinlass die Diffusionskammer geheizt, sodass die Kammer Wärme speicherte und diese beim Wassereinlass an das Wasser abgab. Dadurch stellte sich schneller eine Wassertemperatur von 25 °C ein, als wenn man die Peltier-Elemente erst beim Wassereinlass einschaltete.

Als letzten vorbereitenden Schritt folgte das Spülen des Luftraums in der Diffusionskammer. In diesem Schritt wurde der Stickstoff mit einem Fluss von  $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  in die

## 4. Versuchsaufbau und -durchführung

Diffusionskammer geströmt. Dabei war noch kein Wasser in der Diffusionskammer. Über ein Ventil konnte die Luft entweichen, sodass sich kein Überdruck in der Kammer bildete. Währenddessen waren die Ventilatoren eingeschaltet, um eine gute Durchmischung der Luft zu gewährleisten. Die Spülung wurde so lange durchgeführt, bis die Sauerstoffkonzentration in der Diffusionskammer bei unter 0,2 % lag. Diese wurde durch die Sauerstoffsensoren bestimmt.

### 4.3. Starten der Messung

Kurz bevor eine Messung startete, wurden die Messprogramme des Massenspektrometers, der PT1000 Temperaturfühler und der Sauerstoffsensoren gestartet. Die PT1000 Temperaturfühler und Sauerstoffsensoren wurden hierbei über einen Mikrocontroller, vom Typ Teensy 3.5 (PJRC, Sherwood, OR, USA), ausgelesen. Lag eine Sauerstoffkonzentration von weniger als 0,2 % vor, so wurden zunächst die Ventilatoren ausgeschaltet. Dies diente dazu, eine ruhige Wasseroberfläche zu bekommen und so den Wasserstand besser ablesen zu können. Nun wurde ein Ventil geöffnet, sodass Wasser aus dem Wasserreservoir in die Kammer fließt. Das Ventil wurde wieder geschlossen, sobald die Wasseroberfläche auf Höhe der Markierung an der Kammerwand ankam. Abschließend wurde die Pumpe im Umwälzkreislauf angeschaltet. Im Laufe der Messung wurde das geeichte Thermometer beobachtet und kontrolliert, dass sich die Wassertemperatur bei  $(25,00 \pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C}$  befindet. Dies war spätestens nach ca. 5 min nach Wassereinlass der Fall.

### 4.4. Beenden der Messung

War kein Erkenntnisgewinn aus den Konzentrationsverläufen mehr zu erwarten, so wurde die Messung beendet. Dies war entweder der Fall, wenn die Konzentrationen auf ein konstantes Niveau abflachten oder die Konzentrationen aus dem Messbereich der Detektoren abgefallen sind. Bei den Testmessungen wurde die Messung teilweise auch schon beendet, sobald die Konzentrationsverläufe abflachten. Das Beenden der Messung erfolgte durch ein Beenden der Messprogramme und Abstellen der Pumpe, der Peltier-Elemente, der Ventilatoren und der Stickstoffspülung. Bei den Hauptmessungen wurde abschließend erneut der pH-Wert des Wassers bestimmt.

### 4.5. Übersicht über die Messungen

In Tabelle 4.2 wird eine Übersicht über die in dieser Arbeit gezeigten Messungen und deren Einstellungen gegeben. Dabei werden die Vorversuche mit dem Buchstaben V und

#### 4. Versuchsaufbau und -durchführung

die Hauptmessungen mit M benannt. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die gemessenen Gase, deren physikalischen Eigenschaften und die Einstellungen des Massenspektrometers, mit denen die Gase gemessen wurden.

**Tabelle 4.2.:** Übersicht über die durchgeführten Messungen und deren Einstellungen

| Nr. | Datum      | T [°C] | Spülrate [ $\frac{1}{\text{min}}$ ] | Kommentar                                                       |
|-----|------------|--------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| V1  | 06.02.2023 | 24,90  | 0,4                                 |                                                                 |
| V2  | 15.02.2023 | 25,00  | 2                                   | Diskontinuität in den Konzentrationsverläufen                   |
| V3  | 17.02.2023 | 25,00  | 2                                   |                                                                 |
| V4  | 28.02.2023 | 25,01  | 2                                   | Mit Spritzern, ab hier frontale Anströmung des Membraneinlasses |
| V5  | 02.03.2023 | 25,03  | 5                                   | Geflutete Bodenerhöhung                                         |
| V6  | 07.03.2023 | 25,04  | 5                                   |                                                                 |
| V7  | 09.03.2023 | 25,03  | 5                                   | 70° Winkel Düse zur Oberfläche                                  |
| V8  | 10.03.2023 | 25,03  | 5                                   | 20° Winkel Düse zur Oberfläche                                  |
| V9  | 10.03.2023 | 25,01  | 5                                   | 6 V Pumpenspannung                                              |
| V10 | 10.03.2023 | 25,01  | 5                                   | 9 V Pumpenspannung                                              |
| V11 | 13.03.2023 | 25,05  | 5                                   | Pufferlösung                                                    |
| M1  | 14.03.2023 | 25,02  | 5                                   | 1. Hauptmessung                                                 |
| M2  | 14.03.2023 | 25,02  | 5                                   | 2. Hauptmessung                                                 |
| M3  | 14.03.2023 | 25,02  | 5                                   | 3. Hauptmessung                                                 |

Tabelle 4.3.: Übersicht über die gemessenen Gase

| Gas             | $\alpha [10^{-3}]$ | $D [10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ bei $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ | $V_1 [\text{cm}^3/\text{mol}]$ | Masse-Ladungs-Verhältnis [u/e] | Detektortyp |
|-----------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| He              | 9,2 <sup>a</sup>   | $7,30 \pm 0,15^f$                                                         | 15,72 <sup>e</sup>             | 4                              | SEV         |
| Kr              | 62,0 <sup>a</sup>  | $1,85 \pm 0,03^f$                                                         | 32 <sup>i</sup>                | 84/83                          | SEV         |
| SF <sub>6</sub> | 5,9 <sup>a</sup>   | $1,21 \pm 0,04^d$                                                         | 77,69 <sup>d</sup>             | 127/89                         | SEV         |
| CO <sub>2</sub> | 830 <sup>a</sup>   | $1,918 \pm 0,025^f$                                                       | 34,0 <sup>b</sup>              | 44                             | Faraday     |
| Ar              | 34,7 <sup>a</sup>  | $2,58 \pm 0,08^i$                                                         | 28 <sup>c</sup>                | 40                             | SEV         |
| O <sub>2</sub>  | 32,2 <sup>a</sup>  | $2,615 \pm 0,026^g$                                                       | 25,6 <sup>b</sup>              | 32                             | Faraday     |
| CF <sub>4</sub> | 5,0 <sup>a</sup>   | 1,42 <sup>h</sup>                                                         | unbekannt                      | 69                             | SEV         |

<sup>a</sup> (Sander, 2015)    <sup>b</sup> (Wilke & Chang, 1955)    <sup>c</sup> (Maharajh & Walkley, 1973)    <sup>d</sup> (King & Saltzman, 1995)    <sup>e</sup> (Gerth, 1983)

<sup>f</sup> (Jähne et al., 1987)    <sup>g</sup> (Verhallen et al., 1984)    <sup>h</sup> (Yaws, 1995)    <sup>i</sup> (Wise & Houghton, 1966)    <sup>j</sup> (Aniceto et al., 2021)

# 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Auswertung der gemessenen Konzentrationsverläufe erfolgt. Insbesondere wird dabei erläutert, wie die Diffusionskonstanten berechnet werden. Des Weiteren wird in diesem Kapitel erklärt, wie die Versuchseinstellungen optimiert wurden.

## 5.1. Bestimmung der Gasaustauschraten und Transfargeschwindigkeiten

Nach Gleichung 3.11 lässt sich der zeitliche Verlauf der Konzentrationen wie folgt beschreiben:

$$c_w(t) = c_{w,0} \cdot (K_1 \cdot e^{-\lambda_w \cdot t} + K_2 \cdot e^{-\lambda_{K,a} \cdot t}) + c_{w,i}. \quad (5.1)$$

Bei den Messungen wurde mit Stickstoff der Reinheit 99,999 % gespült. Da dies möglicherweise eine zu geringe Reinheit ist oder die Lecks in der Diffusionskammer nicht vernachlässigbar klein sind, kann nicht von einer verschwindenden Konzentration der Spülluft ausgegangen werden. Dadurch ist  $c_{w,i}$  im Allgemeinen ungleich Null, was durch einen Offset ersichtlich wird. Die Entstehung eines Offsets ist darin intuitiv erklärbar, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht von Leckrate und des durch die Spülung heraustransportierten Gasflusses einstellt. Dadurch ergibt sich eine konstante Luftkonzentration. Da sich durch die Diffusion die Wasser- und Luftkonzentration angleicht, stellt sich auch eine konstante Wasserkonzentration ein. Dieser Offset hat, wie in Gleichung 5.1 ersichtlich, keine Auswirkungen auf die Gasaustauschraten. Ein anderer Grund für einen Offset ist ein Leck im Vakuum des Massenspektrometers. Dadurch wird immer etwas Atmosphärenluft mitgemessen. Dies erweitert Gleichung 5.1 aber nur um einen unbekanntem Offset, beeinflusst jedoch ebenfalls nicht die Gasaustauschraten.

In Gleichung 5.1 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit des Konzentrationsabfalls durch die Gasaustauschraten des Wassers und die Spülrate bestimmt wird. Da wir mit einer ho-

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

hen Spülrate spülen und die Löslichkeit der meisten verwendeten Gase klein ist, können wir die Annahme treffen, dass die Gaskonzentration verschwindend gering ist. Dadurch wird die Geschwindigkeit des Konzentrationsabfalls nur noch durch die Gasaustauschrate des Wassers bestimmt. Dies ist gleichbedeutend zu der Annahme, dass  $K_1 = K_{1,\text{initial}} = 1$  und  $K_2 = K_{2,\text{initial}} = 0$  ist. Unter dieser Annahme werden die Konzentrationsverläufe der ersten Hauptmessung nun mit Gleichung 5.1 gefittet. Bei diesem Fit sind  $\lambda_w$  und  $c_{w,0} \cdot K_1$  die freien Fitparameter. Der Fit wird der Methode der orthogonalen Regression durchgeführt. Dabei werden die Konzentrationen mit 1 % ihres Wertes gewichtet, da der Fit über mehreren Größenordnungen durchgeführt wird. Ohne diese prozentuale Gewichtung hätten die hohen Konzentrationen ein zu hohes Gewicht beim Fit.

Aus dem Fit können somit initiale Gasaustauschraten  $\lambda_{w,\text{initial}}$  bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Aus diesen können nun  $K_{1,\text{iteriert}}$  und  $K_{2,\text{iteriert}}$  nach 3.12 berechnet werden. Dabei werden die Löslichkeiten aus Tabelle 4.3 und  $V_w = (802 \pm 20)$  ml verwendet. Da Volumen des Gasraums wurde nach einer geometrischen Vermessung mit  $V_a = (14,902 \pm 0,035)$  l bestimmt. Der Spülfluss betrug  $\dot{V}_a = 1 \cdot \text{min}^{-1}$ . Mit diesen neuen Vorfaktoren wird ein erneuter Fit durchgeführt, um die Gasaustauschraten  $\lambda_{w,\text{iteriert}}$  zu erhalten.

**Tabelle 5.1.:** Berechnete Vorfaktoren der Exponentialterme aus Gleichung 5.1 und Gasaustauschraten

| Gas                           | He                  | Kr                  | O <sub>2</sub>      | SF <sub>6</sub>     | CF <sub>4</sub>     | Ar                  | CO <sub>2</sub>     |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $K_{1,\text{initial}}$        | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   |
| $K_{2,\text{initial}}$        | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   |
| $\lambda_{w,\text{initial}}$  | 12,860              | 5,456               | 6,6690              | 3,45439             | 4,60859             | 6,098               | 6,17590             |
| $K_{1,\text{iteriert}}$       | 0,998               | 0,9995              | 0,9996              | 0,999990            | 0,99998             | 0,9996              | 0,991               |
| $K_{2,\text{iteriert}}$       | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $4.6 \cdot 10^{-4}$ | $4.3 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-5}$ | $2.4 \cdot 10^{-5}$ | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $8.7 \cdot 10^{-3}$ |
| $\lambda_{w,\text{iteriert}}$ | 12,857              | 5,461               | 6,6690              | 3,45439             | 4,60859             | 6,096               | 6,17577             |

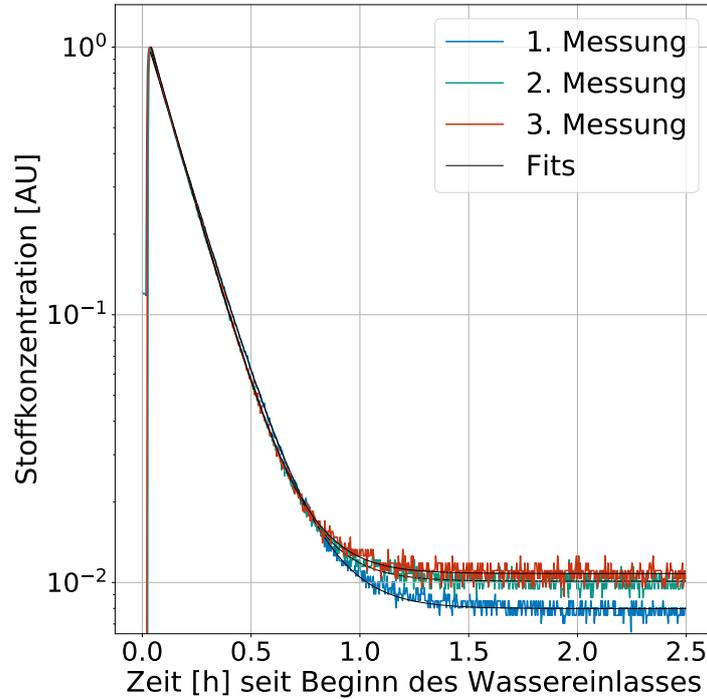
In Tabelle 5.1 wird ersichtlich, dass die Gasaustauschraten bereits nach dem ersten Iterationsschritt konvergieren. Die Abweichung der Gasaustauschraten liegt bei allen Gasen unter 1 %. Der Vorfaktor des zweiten Exponentialterms liegt für alle Gase unter  $10^{-3}$ , nur bei CO<sub>2</sub> bei ca. 1 %. Dadurch kann gefolgert werden, dass  $K_2 = 0$  angenommen werden kann. Daraus ergibt sich, dass die Konzentrationsverläufe die folgende Form haben:

$$c_w(t) = c_{w,0} \cdot K_1 \cdot e^{-\lambda_w \cdot t} + b. \quad (5.2)$$

b ist hierbei ein Offset, der aus der Leckrate der Diffusionskammer und Lecks im Vaku-

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

um des Massenspektrometers hervorgeht. In Abbildung 5.1 sind beispielhaft die Konzentrationsverläufe von Argon der Messungen M1, M2 und M3 dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Fits von Gleichung 5.2 mit den Konzentrationsverläufen bestätigt die oben gemachte Annahme.

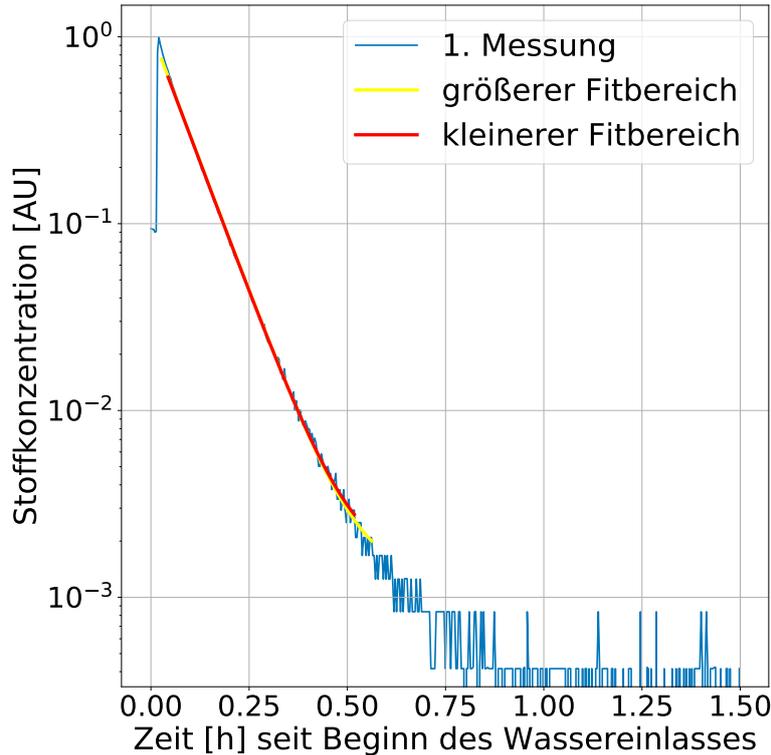


**Abbildung 5.1.:** Ar-Konzentrationsverläufe und Fits der Messungen M1, M2 und M3

Nun können die Gasaustauschraten aus den Konzentrationsverläufen bestimmt werden, indem ein Fit mit Gleichung 5.2 durchgeführt wird, mit  $\lambda_w$  und  $c_{w,0} \cdot K_1$  als freie Parameter. Die Fits wurden über einen festen Konzentrationsbereich durchgeführt. Die obere Grenze dieses Konzentrationsbereiches war die Konzentration, ab dem der Konzentrationsabfall exponentiell erfolgt. Für die untere Grenze wurde die Konzentration verwendet, ab der der Konzentrationsabfall abflachte oder das Rauschen zu hoch wurde. Weil das verwendete Massenspektrometer nicht kalibriert war, waren die Konzentrationen um einen unbekanntem Faktor skaliert. Deshalb konnten aus dem Faktor vor der Exponentialfunktion und dem Offset keine Informationen gewonnen werden. Der Exponent ist allerdings von der Skalierung der Konzentrationen unabhängig. Bei der Durchführung des Fits wurden zusätzlich zu den Fitparametern die statistischen Unsicherheiten der Fitparameter berechnet. Es fiel auf, dass diese viel kleiner waren als die Abweichungen zu den Parametern der Fits, die über einen etwas anderem Konzentrationsintervall durchgeführt wurden. Deshalb wurden bei den Testmessungen die Unsicherheiten der Gasaustauschraten dadurch abgeschätzt, indem derselbe Fit bei einem um 10 % verkleinerten Konzen-

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

trationsintervall durchgeführt wurde. Aus der Differenz der durch die Fits bestimmten Gasaustauschraten ergab sich die Unsicherheit der Gasaustauschrate. Ein Beispiel für die beiden Fits ist in Abbildung 5.2 für den Verlauf der Heliumkonzentration in Messung M1 dargestellt. In Tabelle 5.2 sind die beiden bestimmten Gasaustauschraten, deren durch die Fits bestimmten Unsicherheiten und ihre Abweichung voneinander dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Abweichung der beiden Gasaustauschraten mit 0,051/h deutlich größer ist als die durch die Fits bestimmten Unsicherheiten mit 0,0101/h und 0,0121/h. Die



**Abbildung 5.2.:** Vergleich der Fits bei unterschiedlichen Fitintervallen

**Tabelle 5.2.:** Vergleich der bestimmten Gasaustauschraten durch Fits über unterschiedliche Fitintervalle

| <b>Größerer Fitbereich</b> |                                   | <b>Kleinerer Fitbereich</b> |                                   | <b>Abweichung</b>                       |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| $\lambda[1/h]$             | $\Delta\lambda_{\text{Fit}}[1/h]$ | $\lambda[1/h]$              | $\Delta\lambda_{\text{Fit}}[1/h]$ | $\Delta\lambda_{\text{Differenz}}[1/h]$ |
| 12,860                     | 0,010                             | 12,910                      | 0,012                             | 0,050                                   |

Konzentrationen der Gase Kr und SF<sub>6</sub> wurden auf jeweils zwei unterschiedlichen Massezu-Ladungsverhältnissen gemessen. Kr wurde auf 84 u/e und 83 u/e gemessen und SF<sub>6</sub> auf 127 u/e und 89 u/e. Dadurch wurden bei Kr die Konzentrationsverläufe der Isotopen <sup>84</sup>Kr und <sup>83</sup>Kr gemessen. Bei SF<sub>6</sub> wurden unterschiedliche Molekülteil-Ionen gemessen.

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

Die für die Kalibrationskurven verwendeten Gasaustauschraten werden aus den Mittelwerten der jeweiligen beiden Gasaustauschraten berechnet. Die Unsicherheiten werden mithilfe der Formel für den Standardfehler des Mittelwerts berechnet. Das Bilden eines Mittelwertes ist physikalisch nicht unangemessen, da nach Tyroller et al., 2018 keine signifikanten Unterschiede in den Diffusionskonstanten dieser Kr-Isotope zu erwarten sind. Nachdem die Gasaustauschraten durch den Fit bestimmt wurden, konnten die Transfergeschwindigkeiten aus der nach  $k$  umgeformten Definition der Gasaustauschraten berechnet werden:

$$k = \frac{V_w}{A} \cdot \lambda_w. \quad (5.3)$$

Das Wasservolumen wurde durch Messen der Wassermasse und der Annahme der Dichte des Wassers  $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bestimmt als  $V_w = (802 \pm 20) \text{ ml}$ . Die Wasseroberfläche betrug nach einer geometrischen Vermessung der Diffusionskammer  $A = (253,1 \pm 0,5) \text{ cm}^2$ . Als in Messung V5 die Bodenerhöhung geflutet wurde, betrug die Wasseroberfläche  $A_{\text{geflutet}} = (536,6 \pm 0,4) \text{ cm}^2$ . Das Wasservolumen betrug  $V_{w,\text{geflutet}} = (2044 \pm 20) \text{ ml}$ .

### 5.2. Kalibration der Gasaustauschraten

Nach Gleichung 3.17 wird der Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Gasaustauschraten eines Gases während einer Messung beschrieben durch:

$$D = \left( \frac{\lambda_w}{M} \right)^{1/n}. \quad (5.4)$$

Die Parameter  $M$  und  $n$  werden durch einen Fit mit den Diffusionskonstanten bzw. Gasaustauschraten von Kr,  $\text{O}_2$  und He bestimmt. Diese Gase werden verwendet, da ihre Diffusionskonstanten mit einer guten Genauigkeit bekannt sind. Die Fits werden wieder mit einer orthogonalen Regression durchgeführt, bei der die Literaturdiffusionskonstanten und Transfergeschwindigkeiten mit ihrem jeweiligen Fehler gewichtet werden. Durch diese Kalibration können die Diffusionskonstanten aus den Gasaustauschraten  $\lambda$  bestimmt werden. Dabei werden die Unsicherheiten der Diffusionskonstanten aus den Unsicherheiten der Fitparameter und den Unsicherheiten von  $\lambda_w$  aus der Gaußschen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Die Formel für die Unsicherheit der Diffusionskonstante ergibt sich zu:

$$\Delta D = D \cdot \sqrt{\left( \frac{\Delta \lambda_w}{\lambda_w \cdot n} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M}{M \cdot n} \right)^2 + \left( \frac{\log \left( \frac{\lambda}{M} \right)}{n^2} \cdot \Delta n \right)^2}. \quad (5.5)$$

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

Die Diffusionskonstanten der Kalibrationsgase werden über die Gleichung 2.14 für die jeweilige Temperatur einer Messung berechnet. Die Parameter A und  $E_a$  aus 2.14 sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Dabei wurden die Parameter für  $O_2$  aus den gemessenen Diffusionskonstanten von Verhallen et al. (1984) durch einen Fit von Gleichung 2.14 bestimmt, da in Verhallen et al. (1984) keine Fitparameter angegeben wurden. Die Unsicherheiten der Diffusionskonstanten von Kr und He wurden in Jähne et al. (1987) angegeben. Von  $O_2$  wurde Unsicherheit der Diffusionskonstante als mittlere quadratische relative Abweichung des Fits von den Messdaten mit 2 % bestimmt.

**Tabelle 5.3.:** Literaturdiffusionskonstanten der Kalibrationsgase bei  $T=25\text{ °C}$  und Fitparameter

| Molekül            | A    | $E_a$ | D [ $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ] bei $T=25\text{ °C}$ |
|--------------------|------|-------|--------------------------------------------------------------|
| Kr <sup>a</sup>    | 6393 | 20,20 | (1,85 ± 0,03)                                                |
| $O_2$ <sup>b</sup> | 3948 | 18,15 | (2,61 ± 0,05)                                                |
| He <sup>a</sup>    | 818  | 11,70 | (7,29 ± 0,15)                                                |

<sup>a</sup> (Jähne et al., 1987)    <sup>b</sup> (Verhallen et al., 1984)

### 5.3. Systematische Variation der Versuchsbedingungen

Bevor die Hauptmessungen gemacht wurden, wurde die am besten geeignete Versuchskonfiguration bestimmt. Dabei wurden verschiedene Parameter variiert. Auch wurde der Versuchsaufbau teilweise geändert. Dadurch wurde die Auswirkung unterschiedlicher Anströmungswinkel der Membran bestimmt. Die verschiedenen Versuchsbedingungen sind in den folgenden Unterabschnitten beschrieben und verglichen. In den Abschnitten wird nur auf einzelne Konzentrationsverläufe und Kalibrationskurven eingegangen, eine Übersicht über alle Konzentrationsverläufe und Kalibrationen wird im Anhang in Abschnitt A.1 gegeben.

#### 5.3.1. Einfluss der Wasserhöhe

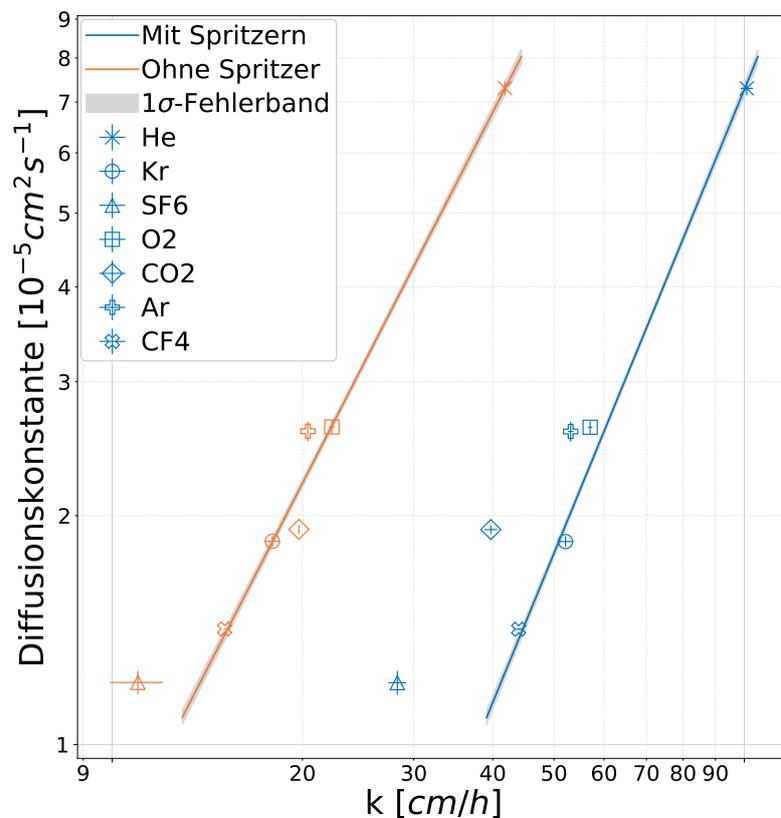
In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Auswirkung das Verwenden verschiedener Wasserhöhen hat.

##### 5.3.1.1. Ungenaue Einstellung der Wasserhöhe

In den ersten Messungen bis einschließlich V4 wurde der Wasserstand nicht genau eingestellt, sondern nur darauf geachtet, dass er über der Düse, aber unter der Bodenerhöhung

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

lag. Dadurch gab es Variationen in der Wasserhöhe von wenigen Millimetern. Diese waren aber groß genug, um deutliche Änderungen der Turbulenzbedingungen zu bewirken. Bei einem zu niedrigen Wasserstand lag der aus der Düse kommende Wasserstrahl teilweise überhalb der Wasseroberfläche und traf von oben auf die Wasseroberfläche. Dadurch wurden sehr turbulente Bedingungen erzeugt, was an Wasserspritzern an der Wand der Diffusionskammer sichtbar wurde. Die Messungen mit diesen Spritzern waren auch genau die Messungen, bei denen die Transfargeschwindigkeiten um einen Faktor 2–3 über den Transfargeschwindigkeiten der anderen Messungen lag und der Schmidtzahl exponent in der Nähe von  $\frac{1}{2}$  statt bei  $\frac{2}{3}$  lag.



**Abbildung 5.3.:** Kalibrierung der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Spritzen (V4 und V6)

In Abbildung 5.3 sind die Transfargeschwindigkeiten gegen die Diffusionskonstanten und deren Kalibrierungskurve von den Messungen V4 und V6 aufgetragen. Die beiden Messungen hatten dieselben Einstellungen. Allerdings gab es aufgrund der ungenauen Einstellung der Wasserhöhe vermutlich leicht unterschiedliche Wasserhöhen, wodurch bei Messung V4 die oben beschriebenen Spritzer auftraten. Bei dieser Messung lag der Schmidtzahl exponent bei  $(0,494 \pm 0,009)$ , wodurch sie durch das Oberflächenerneuerungsmodell gut beschrieben wird. Dieses geht von hoher Turbulenz aus und bestätigt somit die Beob-

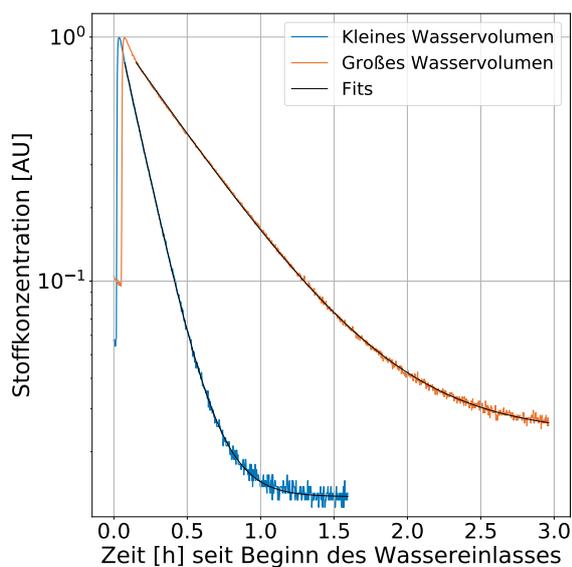
## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

achtungen. Bei Messung V6 ohne sichtbare Spritzer lag der Schmidzahl exponent bei  $(0,617 \pm 0,012)$ . Dadurch liegt dieser nahe an den vom Diffusionsmodell vorhergesagten  $\frac{2}{3}$ , welches eine flache Wasseroberfläche beschreibt.

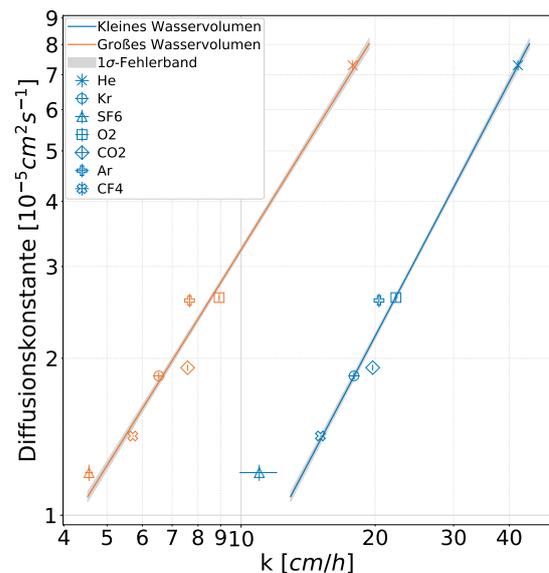
Um diese Variation der Transfargeschwindigkeiten zu minimieren, wurde eine Markierung an der Kammerwand angebracht. Diese liegt gradeso unterhalb der Höhe von der Bodenerhöhung, sodass reproduzierbare Bedingungen mit geringer Turbulenz an der Wasseroberfläche erreicht werden.

### 5.3.1.2. Fluten der Bodenerhöhung

In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Auswirkung das Verwenden einer deutlich größeren Wasserhöhe und somit eines größeren Wasservolumens bzw. Volumenverhältnisses von Wasser- zu Gasraum hat. Dabei wurde der Wasserstand so weit erhöht, dass die Wasseroberfläche einige Zentimeter über der Plattform stand. Somit ergab sich auch eine deutlich größere Wasseroberfläche und der Abstand der Wasseroberfläche zur Düse wurde signifikant vergrößert.



**Abbildung 5.4.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Messungen mit großem und kleinem Wasservolumen (V5 und V6)



**Abbildung 5.5.:** Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit großem und kleinem Wasservolumen (V5 und V6)

In der Abbildung 5.4 ist beispielhaft der zeitliche Konzentrationsverlauf von Argon dargestellt. An diesem ist erkennbar, dass die Gasaustauschrate bei Messung V5 mit großem Wasservolumen deutlich geringer ist als die bei Messung V6 mit einem kleineren Wasservolumen. Die Gründe dafür werden beim Betrachten von Gleichung 3.13 ersichtlich. Nach dieser ist die Gasaustauschrate proportional zum Quotienten aus Wasseroberfläche

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

zu Wasservolumen. Dieser ist bei der Messung mit größerem Wasservolumen mit  $(0,2625 \pm 0,0007) \text{ cm}^{-1}$  kleiner als mit kleinem Wasservolumen mit  $(0,3155 \pm 0,0021) \text{ cm}^{-1}$ . Dadurch ist auch die Gasaustauschrate kleiner. Entscheidender ist allerdings, dass sich die Turbulenzbedingungen an der Wasseroberfläche ändern. Durch die höhere Entfernung dieser zur Düse wird die Oberfläche nur wenig von dem aus der Düse kommenden Wasserstrahl beeinflusst. Somit wird an der Wasseroberfläche wenig Turbulenz erwartet. Dies wird auch bei der Betrachtung der Schmidtzahlexponenten ersichtlich. Bei der Messung mit kleinem Wasservolumen liegt dieser bei  $0,617 \pm 0,012$  und bei der mit großem Wasservolumen bei  $0,727 \pm 0,014$ . Damit liegt der Schmidtzahlexponent der Messung mit großem Wasservolumen über den vom Diffusionsmodell vorhergesagten  $\frac{2}{3}$ . Dies bestätigt, dass es an der Wasseroberfläche nur wenig Turbulenz gegeben hat.

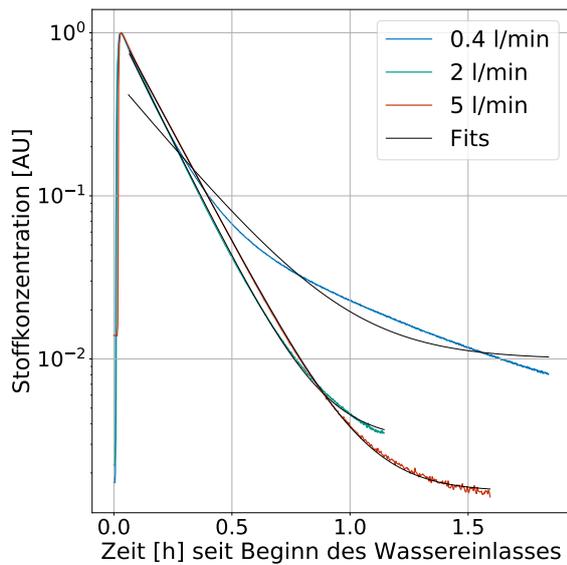
Die Qualität der Fits der Konzentrationsverläufe ist für beide Wasservolumina ähnlich gut. Dies ist beispielhaft an den Fits der Ar-Konzentrationsverläufe in Abbildung 5.4 gezeigt. Dass die Qualität der Fits ähnlich gut sind, belegt auch die Ähnlichkeit der durch die Fits bestimmten Unsicherheiten der Transfargeschwindigkeiten. Diese beträgt  $0,015 \text{ cm/h}$  bei V6 und  $0,018 \text{ cm/h}$  bei V5. Des Weiteren ist in Abbildung 5.5 ersichtlich, dass die Kalibrationskurve für beide Messungen ähnlich gut auf die Kalibrationsgase passt und die Abweichung der anderen Gase zur Kalibrationskurve ähnlich groß ist. Daraus kann geschlossen werden, dass es keinen signifikanten Effekt des Wasservolumens auf die Güte der Messung gibt. Da bei kürzeren Messungen weniger Stickstoff verbraucht wird und diese einen Zeitvorteil haben, wird in den Hauptmessungen das geringere Wasservolumen verwendet.

### 5.3.2. Einfluss der Spülrate des Gasraums

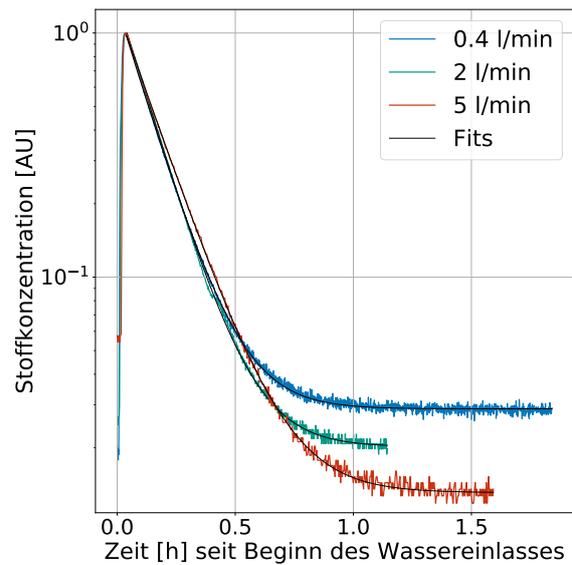
Bei dieser Messreihe wurde die Spülrate des Gasraums mit Stickstoff variiert. Hierbei wurden Spülraten von  $0,41 \cdot \text{min}^{-1}$  (Messung V1),  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  (Messung V3) und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (Messung V6) verwendet.

Die Konzentrationsverläufe von  $\text{CO}_2$  und Ar sind in den Abbildungen 5.6 und 5.7 dargestellt. Beim Betrachten von Abbildung 5.6 fällt auf, dass der Fit der Konzentration von  $\text{CO}_2$  für eine Spülrate von  $0,41 \cdot \text{min}^{-1}$  nicht gut zum Konzentrationsverlauf passt. Alle drei Konzentrationen fallen zwar anfangs mit derselben Rate ab, der Verlauf der Messung mit der Spülrate  $0,41 \cdot \text{min}^{-1}$  flacht aber schon nach einer Größenordnung sichtbar ab. Allerdings nicht wie bei Argon auf einen konstanten Wert, sondern auf einen exponentiellen Abfall mit einer anderen Rate. Dies kann verstanden werden, wenn man bedenkt, dass für die Herleitung des exponentiellen Abfalls in Abschnitt 5.1 die Annahme einer hohen Spülrate gegenüber der Gasaustauschrate der Luft getroffen wurde. Ist die Spülrate aller-

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen



**Abbildung 5.6.:** Normierte  $\text{CO}_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)



**Abbildung 5.7.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)

dings zu niedrig und die luftseitige Gasaustauschrate aufgrund der hohen Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  zu groß, so kann diese Annahme nicht getroffen werden, da die Diffusion aus dem Wasser schneller erfolgt als der Abtransport durch die Spülung. In diesem Fall wird der Konzentrationsverlauf nach 3.4 durch eine Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen beschrieben. Dies ist genau das, was am Konzentrationsverlauf sichtbar wird. Deswegen ist eine höhere Spülrate besser geeignet, was für die Verwendung der Spülrate von  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  in den Hauptversuchen spricht.

Beim Argon-Konzentrationsverlauf sieht man für keine Spülrate eine derartige Abweichung von einem Verlauf nach Gleichung 5.2. Das kann durch die deutlich geringere Löslichkeit von Argon in Wasser verstanden werden. Diese liegt nämlich nur bei  $\alpha = 3,4 \cdot 10^{-2}$  im Vergleich zu der von  $\text{CO}_2$  mit  $\alpha = 8,3 \cdot 10^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Sander, 2015). Dadurch liegt nahe, dass die Annahme einer gegenüber der Spülrate der Luft verschwindenden luftseitigen Gasaustauschrate für Argon für alle drei Spülraten Gültigkeit besitzt. Abbildung 5.7 suggeriert, dass die Konzentrationen für höhere Spülraten auf geringere Endkonzentrationen abfallen. Dies liegt auch nahe, da bei einer höheren Spülung der Gasfluss aus der Kammer heraus größer wird und sich dadurch das Gleichgewicht aus Leckrate und Spülfluss zu kleineren Konzentrationen verschiebt. Da es sich bei den dargestellten Konzentrationsverläufen allerdings nicht um absolute, sondern um auf das jeweilige Maximum normierte Konzentrationen handelt und die Anfangskonzentrationen zwischen den Messungen schwanken können, kann darüber keine Aussage getroffen werden.

### 5.3.3. Einfluss der Turbulenzbedingungen

In diesem Abschnitt wird untersucht, welchen Einfluss das Ändern der Turbulenzbedingungen an der Oberfläche hat. Hierbei werden verschiedene Anströmungswinkel der Membran, verschiedene Winkel der Düse zur Wasseroberfläche und verschiedene Wasservolumenströme untersucht.

#### 5.3.3.1. Änderung des Anströmungswinkels der Membran

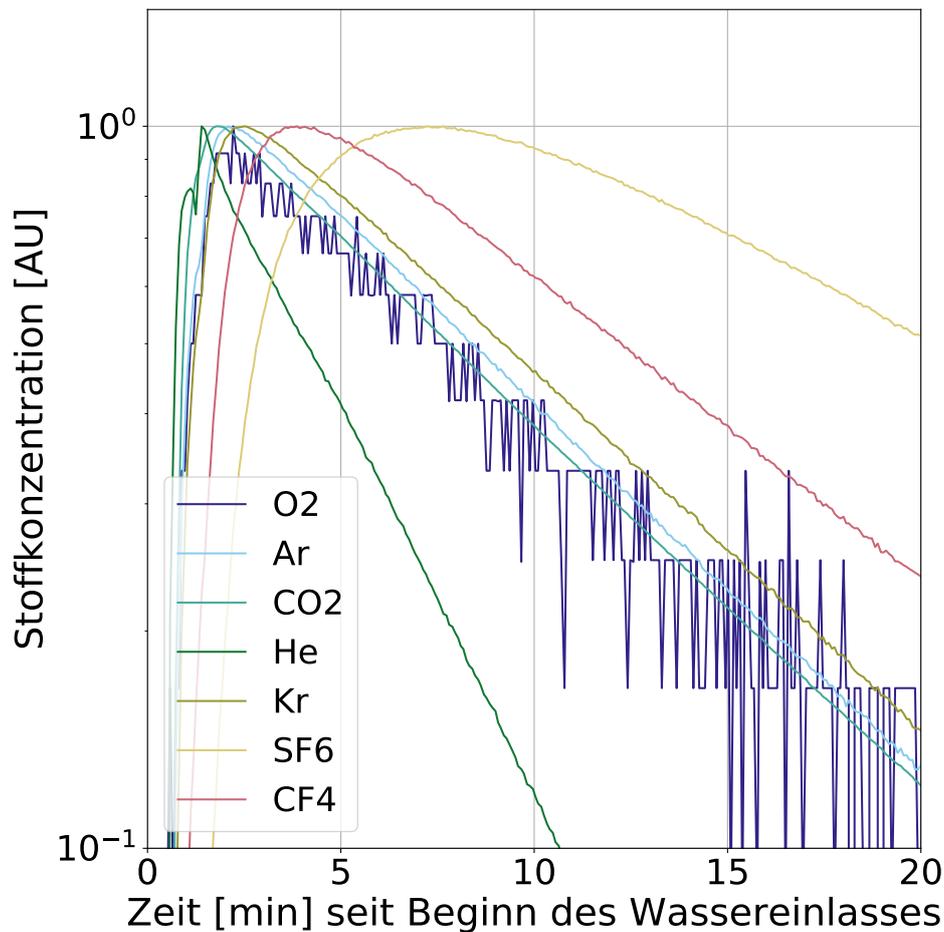
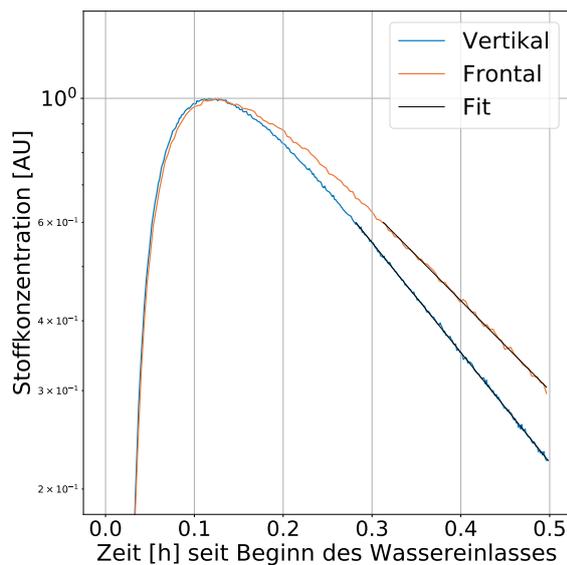


Abbildung 5.8.: Konzentrationsmaxima von Messung V3 mit vertikaler Anströmung

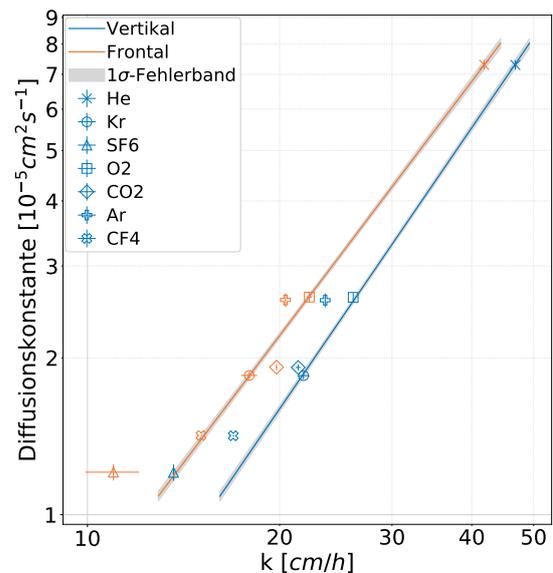
Im Folgenden werden die Ansprechzeiten des Massenspektrometers nach einer sprunghaften Konzentrationsänderung untersucht. Die Ansprechzeiten werden hauptsächlich durch die Dauer der Permeation durch die Membran und die Diffusion in der viskosen Grenzschicht direkt um die Membran herum beeinflusst. Zur Untersuchung der Ansprechzeiten sind in Abbildung 5.9 die normierten Konzentrationsverläufe bis 20 min nach Wassereinlass von Messung V3 dargestellt. Das hohe Rauschen der O<sub>2</sub>-Konzentration bei dieser

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

Messung lag an einer fehlerhaften Einstellung des MIMS. Diese hat allerdings keinen Einfluss auf die Position des Maximums und ist daher für die folgende Diskussion unerheblich. Es ist erkennbar, dass die Konzentrationsmaxima bei den meisten Gasen schon nach weniger als 2 min erreicht sind. Beim  $\text{CF}_4$  hingegen fällt eine Zeitverzögerung von ca. 4 min und beim  $\text{SF}_6$  von sogar ca. 8 min auf. Bei der dargestellten Messung traf der Wasserstrahl vertikal auf die Membran. Sie war in der Diffusionskammer hinter der Düse angebracht und wurde nach wenigen Zentimetern von dem Wasserstrahl getroffen. Es ist allerdings möglich, dass der Strahl nicht gut genug auf die Membran gerichtet war oder nur ein zu kleiner Teil getroffen wurde. Dadurch könnte die viskose Grenzschicht an der Membran zu groß geworden sein. Um eine konsistente Anströmung der Membran unabhängig von Düsenposition und Wasserhöhe zu erreichen, wurde diese für die folgenden Messungen, ab inklusive Messung V4, in den Umwälzkreislauf integriert. Dadurch wird bewirkt, dass diese von frontal angeströmt wird, was eine schnellere Diffusion der Gase in die Kapillare bewirken soll.



**Abbildung 5.9.:**  $\text{SF}_6$ -Konzentrationsmaxima der Messungen mit vertikaler und frontaler Anströmung (V3 und V6)



**Abbildung 5.10.:** Kalibration der Transfergeschwindigkeiten der Messungen mit vertikaler und frontaler Anströmung (V3 und V6)

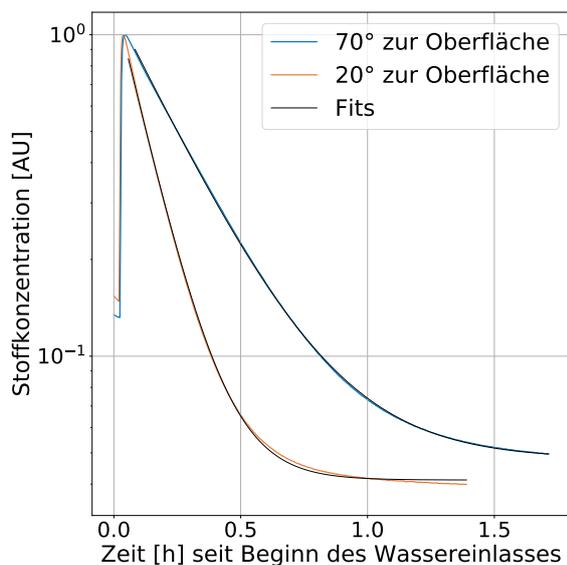
In Abbildung 5.9 sind die  $\text{SF}_6$ -Konzentrationsverläufe der beiden beschriebenen verschiedenen Positionen und Anströmverhältnisse des Membraneinlasses dargestellt. Außerdem sind die Kalibrationskurven und Gase in Abbildung 5.10 verglichen. Es fällt auf, dass sich die Zeitpunkte der Konzentrationsmaxima für beide Messungen nicht sichtbar unterscheiden. Daran ist ersichtlich, dass durch die geänderte Anströmung und die damit geänderten Turbulenzbedingungen um die Membran keine Änderung der Dauer des An-

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

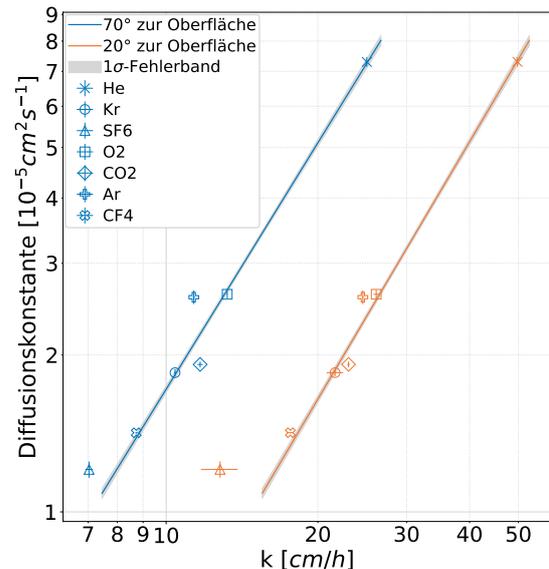
stiegs der  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen erreicht wurde. Dies deutet darauf hin, dass die diffusive Grenzschicht um die Membran nicht der limitierende Faktor für die Geschwindigkeit des Gasaustausches ist. Nach dem Ausschlussprinzip bleibt nur die Membran selbst übrig als Erklärung für den langsamen Anstieg der  $\text{SF}_6$ -Konzentrationen und den langsamen Konzentrationsabfall. Dass der Konzentrationsabfall zu langsam erfolgt, ist in Abbildung 5.10 erkennbar. Das  $\text{SF}_6$  diffundiert in beiden Fällen langsamer, als es durch die Literaturdiffusionskonstante von King und Saltzman (1995) zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung für den langsamen Konzentrationsanstieg und -abfall wäre eine geringe Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in der Membran. Dies wird in Kapitel 6 ausführlicher erläutert.

### 5.3.3.2. Änderung des Winkels der Düse zur Wasseroberfläche

Auch wurde der Winkel der Düse zur Wasseroberfläche variiert. Hierbei wurde die Düse in Messung V7 in einem Winkel von ca.  $70^\circ$  bis  $80^\circ$  zur Wasseroberfläche ausgerichtet, sodass der Wasserstrahl direkt auf den Boden traf. In Messung V8 wurde der Winkel nur leicht nach unten geneigt. Der Winkel zur Wasseroberfläche betrug dabei ca.  $10^\circ$  bis  $20^\circ$ . Damit traf der Wasserstrahl nicht auf den Boden, sondern auf die Wand der Diffusionskammer.



**Abbildung 5.11.:** Normierte  $\text{O}_2$ -Konzentration und Fit bei den Messungen mit unterschiedlichen Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche (V7 und V8)



**Abbildung 5.12.:** Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit unterschiedlichen Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche (V7 und V8)

In Abbildung 5.11 sind die  $\text{O}_2$ -Konzentrationsverläufe der Messungen bei unterschiedlicher Neigung der Einlassdüse dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Konzentration bei dem Winkel von  $20^\circ$  deutlich schneller abfällt, die Transfargeschwindigkeit also eine deutlich größere ist. Das Gleiche gilt auch für die anderen Gase, wie in Abbildung 5.12 ersichtlich.

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

Dieser Unterschied in den Transfergeschwindigkeiten kann durch den Verlauf des aus der Düse kommenden Wasserstroms erklärt werden. Da dieser bei dem Winkel von  $70^\circ$  direkt auf den Kammerboden trifft, wurde eine relative starke Turbulenz in der Nähe der Düse erkennbar, allerdings eine geringe Turbulenz an der Wasseroberfläche im Rest der Kammer. Dies liegt an der geringen horizontalen Geschwindigkeitskomponente des Wasserstrahls. Hingegen traf der Wasserstrahl bei der Neigung von  $20^\circ$  in einem relativ spitzen Winkel auf die Kammerwand. Dort erzeugte er Turbulenz und wurde reflektiert. Daher wurde Turbulenz in einem deutlich größeren Bereich sichtbar. Die Turbulenz war anhand von Wellen an der Wasseroberfläche erkennbar. Diese Beobachtungen werden durch die bestimmten Schmidtzahl exponenten bestätigt. Der Schmidtzahl exponent lag bei der Messung mit einem Winkel von  $20^\circ$  bei  $n = 0,610 \pm 0,012$  und bei der Messung mit einem Winkel von  $70^\circ$  bei  $n = 0,637 \pm 0,012$ . Da bei höherer Turbulenz an der Wasseroberfläche der Schmidtzahl exponent sinkt und dadurch die Gasaustauschrate steigt, wird dadurch der Unterschied in den Gasaustauschraten erklärt.

### 5.3.3.3. Einfluss des Wasservolumenstroms der Umwälzung

Auch wurde der Wasservolumenstrom variiert. Dafür wurde die Spannung verändert, die an der Pumpe im Wasserkreislauf anlag. Die verwendeten Spannungen betragen 6 V, 9 V und 12 V. Es wird davon ausgegangen, dass die Spannung und der Volumenstrom korreliert sind. Eine Messung der genauen Wasservolumenströme war nicht vorhanden. Allerdings wurden diese abgeschätzt, indem das Wasser aus dem Wasserreservoir durch die Pumpe in die Diffusionskammer geleitet wurde. Aus der Zeit für den Einlass und dem eingelassenen Wasservolumen konnte der Wasservolumenstrom berechnet werden. Diese Messung wurde für die drei an der Pumpe anliegenden Spannungen und mit einer ausgeschalteten Pumpe durchgeführt. Bei der Messung mit der ausgeschalteten Pumpe gelangt das Wasser nur durch den Höhenunterschied von Wasserreservoir und Diffusionskammer in die Kammer. Der Wasservolumenfluss in die Kammer setzt sich aus dem durch die Pumpe und dem durch die Höhendifferenz erzeugten Fluss zusammen. Deshalb wird der Wasservolumenstrom während einer Messung aus der Differenz der gemessenen Volumenströme mit und ohne Pumpe bestimmt. Die dadurch berechneten Flüsse sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

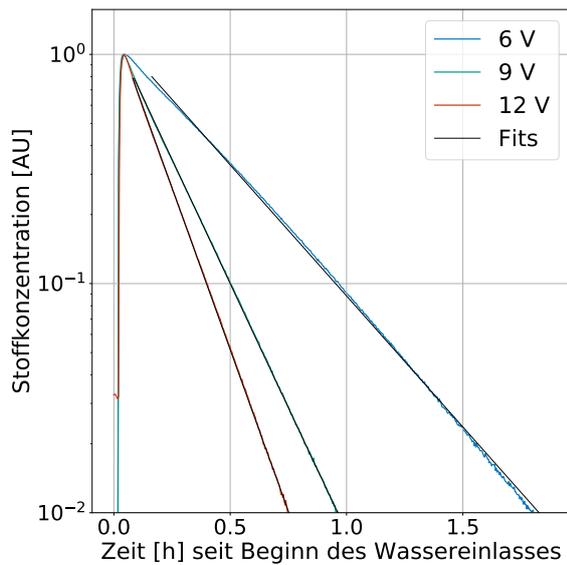
## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

**Tabelle 5.4.:** Abgeschätzte Wasservolumenflüsse bei an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V

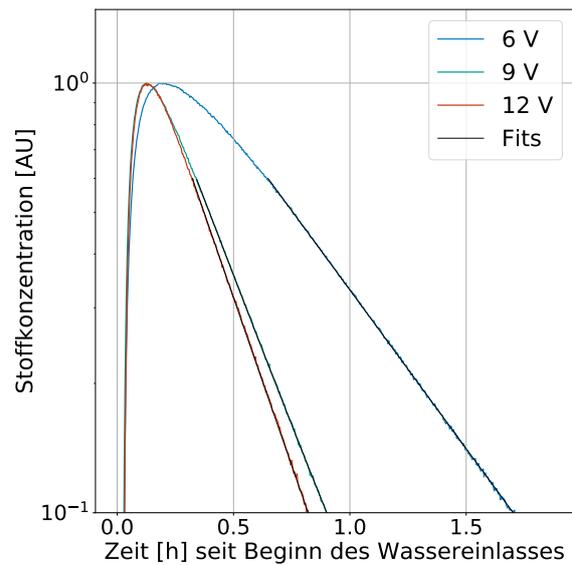
| Spannung[V] | Volumenfluss[l/min] |
|-------------|---------------------|
| 6           | $0,33 \pm 0,05$     |
| 9           | $0,57 \pm 0,07$     |
| 12          | $0,85 \pm 0,10$     |

In den Abbildungen 5.13 und 5.14 sind Ausschnitte der Konzentrationsverläufe von  $^{84}\text{Kr}$  und  $\text{SF}_6$  der Messungen V8, V9 und V10 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass bei höherem Wasserfluss auch höhere Gasaustauschraten vorhanden waren. Dies kann wieder dadurch erklärt werden, dass bei einem höheren Wasserfluss auch mehr Turbulenz an der Wasseroberfläche vorhanden ist. Beim Betrachten des  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentrationsverlaufs von Messung V9 mit einer Pumpenspannung von 6 V fällt auf, dass der Konzentrationsverlauf eine andere Krümmung vorweist als die gefittete Exponentialfunktion. Die Transfergeschwindigkeit scheint direkt nach dem Maximum relativ klein zu sein und dann bei größeren Zeiten größer zu werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch beim  $\text{SF}_6$ -Konzentrationsverlauf. Bei diesem fällt die Konzentration nach dem Maximum auch erst relativ langsam ab. Ein exponentieller Abfall stellt sich erst nach ca. 40 min ein. Auch ist beim  $\text{SF}_6$  gut erkennbar, dass das Maximum bei Messung V9 mit 6 V Pumpenspannung erst später erreicht ist als bei den anderen beiden Messungen V8 und V10. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist es, dass die Membran vom MIMS nur unzureichend umspült war. Dadurch könnte die Grenzschicht an der Membran größer geworden sein, wodurch der Gastransfer durch die Membran verlangsamt wurde. Beim Vergleich der Messungen mit 9 V und 12 V konnte man weder bei der Güte der Fits noch der Güte der Kalibrationskurven einen signifikanten Unterschied erkennen. Um die Dicke der viskosen Grenzschicht an der Membran so gering wie möglich zu halten und aufgrund der Zeitersparnis, wurde die Pumpenspannung von 12 V gewählt.

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen



**Abbildung 5.13.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

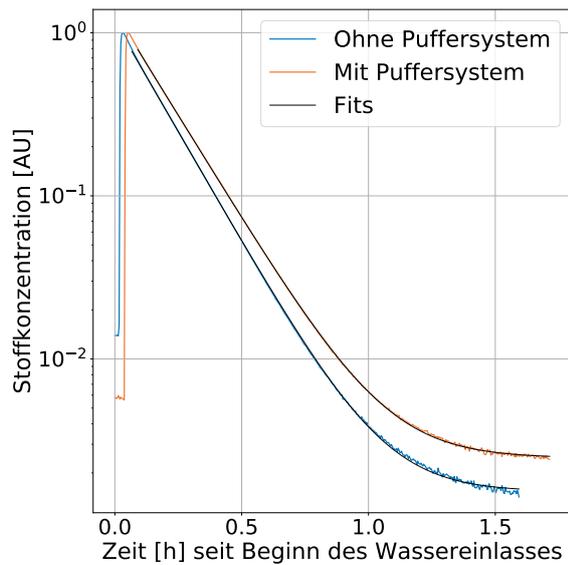


**Abbildung 5.14.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

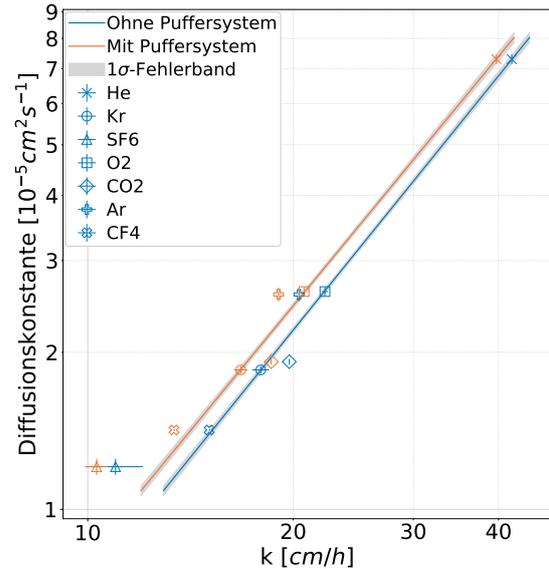
### 5.3.4. Einstellen des pH-Werts durch eine Pufferlösung

Bisher wurde der pH-Wert auf ca. 4 eingestellt, indem das Wasser mit Salzsäure angesäuert wurde. Bei diesem ist die Bikarbonat-Konzentration verschwindend gegenüber der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Dadurch findet keine chemische Beschleunigung mehr statt. Diffundiert das  $\text{CO}_2$  allerdings aus dem Wasser, so nimmt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration ab. Daraufhin verschiebt sich die in 2.40 dargestellte Gleichgewichtsreaktion aufgrund des Massenwirkungsgesetzes 2.41 etwas hin zum  $\text{CO}_2$ . Dadurch verkleinert sich die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration und der pH-Wert steigt. So lag bei Messung M1 der pH-Wert vor der Messung bei 3,98 und nach der Messung bei 4,25. Es ist möglich, dass der pH-Wert so hoch wird, dass die chemische Beschleunigung nicht mehr vernachlässigbar klein ist. Deshalb wurde in diesem Abschnitt untersucht, ob das Konstanthalten des pH-Werts mittels Pufferlösung Einfluss auf die Transfargeschwindigkeit vom  $\text{CO}_2$  hat. Hierfür wurde ein Puffersystem aus Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Citronensäure-Monohydrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Der pH-Wert wurde auf 4,15 eingestellt. In Abbildung 5.15 sind die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverläufe von Messungen mit und ohne Pufferlösung (V11 und V6) dargestellt und in Abbildung 5.16 die jeweiligen Kalibrationskurven.

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen



**Abbildung 5.15.:** Normierte  $\text{CO}_2$ -Konzentration und Fit bei den Messungen mit und ohne Pufferlösung (V11 und V6)



**Abbildung 5.16.:** Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Pufferlösung (V11 und V6)

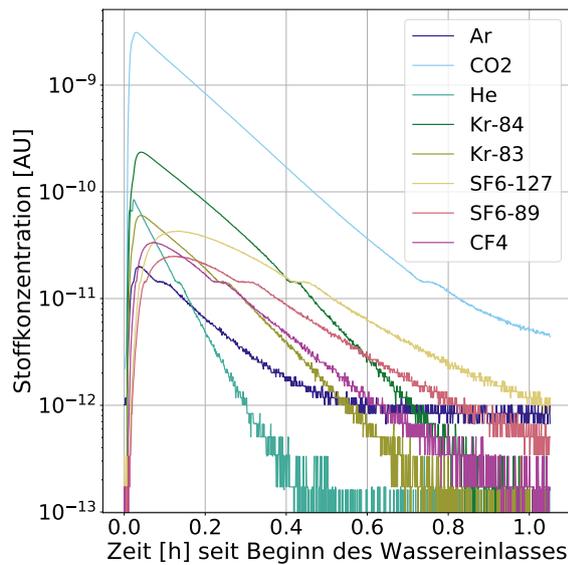
Tatsächlich wurde bei der Messung mit Pufferlösung mit  $k = (18,57 \pm 0,005) \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  eine geringere Transfargeschwindigkeit vom  $\text{CO}_2$  gemessen als bei der Messung ohne Pufferlösung mit  $(19,740 \pm 0,027) \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ . Allerdings waren auch die Transfargeschwindigkeiten der anderen Gase bei der Messung mit Pufferlösung um ca. 10 % geringer. Der Abweichung vom  $\text{CO}_2$  zur Kalibrationskurve bleibt weiter signifikant. Dies ist auch in Abbildung 5.16 ersichtlich. Leicht veränderte Turbulenzbedingungen an der Wasseroberfläche sind also wahrscheinlich die Erklärung für den langsameren Gasaustausch und nicht die Verwendung einer Pufferlösung. Die Abweichung vom  $\text{CO}_2$  zur Kalibrationskurve bleibt weiter signifikant. Für eine Klärung dieser Abweichung müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Da kein signifikanter Unterschied der Messung mit und ohne Pufferlösung erkennbar ist, wurde in den Hauptmessungen der pH-Wert durch ein Ansäuern mit Salzsäure eingestellt.

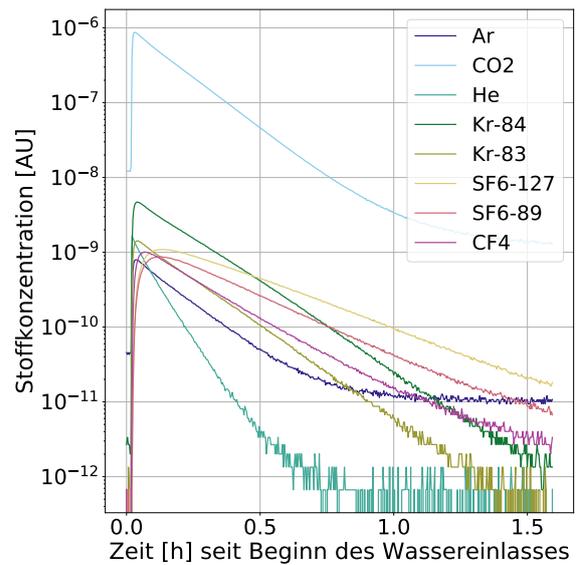
### 5.4. Probleme der Messgeräte

In dem folgenden Abschnitt werden ein paar Probleme mit den zur Konzentrationsmessung verwendeten Messgeräten beschrieben, wie mit diesen umgegangen wurde und wie diese gelöst werden konnten.

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen



**Abbildung 5.17.:** Konzentrationsverläufe der Messung V2 mit dem Problem einer Zeitverzögerung ab einer bestimmten Konzentration



**Abbildung 5.18.:** Konzentrationsverläufe der Messung V6 nach der Lösung des Problems der Zeitverzögerung

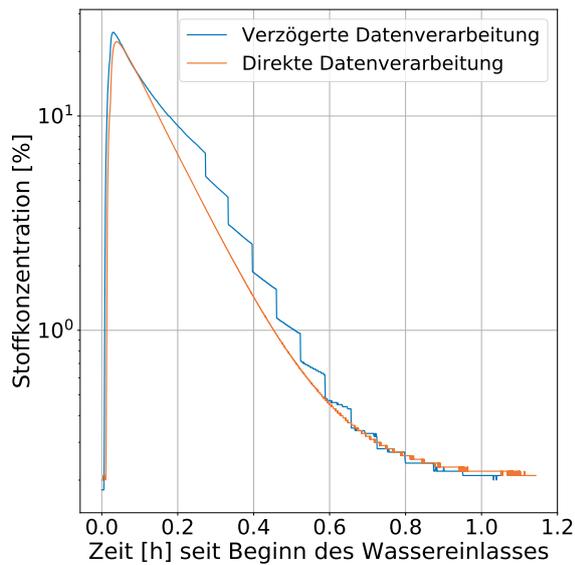
### 5.4.1. Probleme Massenspektrometer

Bei den mit dem Massenspektrometer gemessenen Konzentrationsverläufen der Messungen V2 bis V3 fiel auf, dass es bei allen Gasen bei einer Konzentration von ca.  $1,5 \cdot 10^{-11}$  AU eine Diskontinuität im Konzentrationsverlauf gab. Diese sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Sobald die Konzentration auf diesen Wert abgefallen war, blieb sie für eine gewisse Zeit konstant. Danach fiel sie weiter ab. Eine Erklärung dafür ist, dass das Massenspektrometer bei einer Messung einer Gaskonzentration ein Signal in einem bestimmten Bereich erwartet. Fällt das Signal unter die untere Grenze des Messbereichs ab, so wird der Messbereich umgeschaltet. Dieses Umschalten sorgt für eine scheinbare Zeitverzögerung in den Konzentrationsverläufen. Das Problem wurde durch eine höhere, am Signalverstärker anliegende Spannung behoben. Dadurch fällt das Konzentrationssignal nicht mehr unter die untere Grenze des Messbereichs ab. Allerdings wird auch mehr Zeit für eine Messung benötigt, wodurch die Zeitauflösung schlechter wurde, es aber auch weniger Rauschen gab. Die Konzentrationsverläufe mit dieser Lösung sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

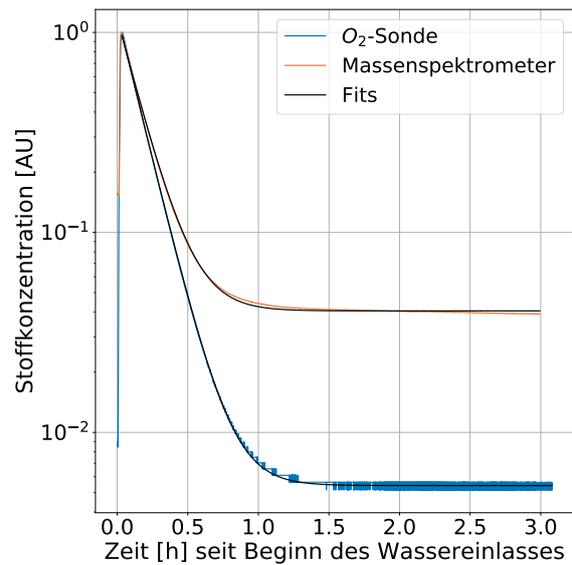
### 5.4.2. Probleme Sauerstoffsensor

In Abbildung 5.19 ist ein Problem dargestellt, welches bei der Datenverarbeitung der von der Sauerstoffsonde gemessenen  $O_2$ -Konzentrationen auftrat. Das Problem bestand bis einschließlich Messung V2 und war ab Messung V3 gelöst. Bei diesen flachte der

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen



**Abbildung 5.19.:** O<sub>2</sub>-Konzentrationen der Sauerstoffsonde mit und ohne verzögerte Datenverarbeitung (V2 und V3)



**Abbildung 5.20.:** Probleme mit unterschiedlichen Konzentrationsmessungen von Sauerstoffsonde und Massenspektrometer von Messung M1

Konzentrationsverlauf zunächst ab und fiel dann sprunghaft ab. Dies wiederholte sich während einer Messung mehrfach. Die Ursache dafür lag darin, dass das Signal von einem Python-Skript ausgelesen, gespeichert und für eine Live-Anzeige vorverarbeitet wurde, welches zu lange für die Vorverarbeitung der von der Sauerstoffsonde kommenden Daten gebraucht hat. Diese hat zwar jede Sekunde ein Signal geliefert, das Python-Skript hat aber länger für die Auswertung eines Datenpunktes gebraucht. Da bei einer Messung nicht der Zeitpunkt dieser weitergegeben wurde, wurde vom Python-Skript der Zeitpunkt der Vorverarbeitung gespeichert. Aufgrund der langsamen Vorverarbeitung war dieser für jede Messung etwas weiter verschoben, was zu einem scheinbaren Abflachen der Konzentration geführt hat. Waren zu viele Daten in der Verarbeitungsschlange, wurde diese gelöscht und der neueste Datenpunkt wurde ausgewertet. So sind die Sprünge in den Konzentrationen zu erklären. Das Problem wurde behoben, indem die Vorverarbeitung mit dem Python-Skript beschleunigt wurde. Konkret wurde dies dadurch bewirkt, indem die Live-Anzeige der Daten ausgeschaltet wurde.

In Abbildung 5.20 sind die O<sub>2</sub>-Konzentrationsverläufe der Sauerstoffsonde und des Massenspektrometers aus Versuch M1 dargestellt. Es fällt auf, dass das Massenspektrometer nur einen deutlich geringeren Konzentrationsabfall misst als die Sauerstoffsonde. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Vakuum innerhalb des Massenspektrometers nicht gut genug ist. Dadurch ist in diesem noch so viel O<sub>2</sub> vorhanden, dass sich eine deutlich höhere Endkonzentration einstellt. Bei der Sauerstoffkonzentration wird der im Wasser

## 5. Auswertung und Optimierung der Versuchsbedingungen

gelöste Sauerstoff direkt gemessen, sodass man diese Effekte dort nicht hat. Vergleicht man die aus den Fits bestimmten Transfargeschwindigkeiten, so fällt auf, dass bei der dargestellten Messung die von der Sauerstoffsonde gemessene Transfargeschwindigkeit mit  $k = (21,1 \pm 0,4) \text{ cm/h}$  über der vom Massenspektrometer gemessenen Transfargeschwindigkeit von  $k = (20,34 \pm 0,08) \text{ cm/h}$  liegt. Die Abweichung ist mit  $1.9\sigma$  nicht signifikant, aber dennoch hoch. Sie kann dadurch erklärt werden, dass beim Massenspektrometer der Zeitraum des exponentiellen Abfalls im Verhältnis zum Zeitraum konstanter Konzentration kleiner ist als bei der Messung der Sauerstoffsonde. Dadurch wird beim Fit der konstante Teil mehr gewichtet, wodurch sich durch den Fit eine geringere Gasaustauschrate ergibt. Da die Sauerstoffsonde einen größeren Konzentrationsabfall misst und, wie in Kapitel 4 Abschnitt 4.1.2 beschrieben, sehr genau die Sauerstoffkonzentration messen kann, werden die mit ihr gemessenen Transfargeschwindigkeiten für die Kalibrationen genutzt.

## 6. Messergebnisse

Die Vorversuche haben gezeigt, dass eine Stickstoffspülrate von  $51 \cdot \text{min}^{-1}$ , eine maximale Wasserumwälzung und die Montage der Einlassmembran des MIMS in der Wasserumwälzung die reproduzierbarsten Konzentrationsverläufe liefert. Eine maximale Wasserumwälzung wird dadurch erreicht, dass die größte Spannung von 12 V an der Wasserpumpe anliegt und der aus der Düse kommende Wasserstrahl im Winkel von ca.  $20^\circ$  nach unten gerichtet ist. Es wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 angesäuertes Wasser verwendet, da kein Vorteil aus dem Verwenden der Pufferlösung ersichtlich war. Im Folgenden werden mit diesen optimierten Versuchsparametern bei  $25^\circ \text{C}$  gemessene Diffusionskonstanten gezeigt und diskutiert.

### 6.1. Hauptmessungen

Mit den oben beschriebenen Versuchsparametern wurden drei Messungen (M1, M2 und M3) durchgeführt. Durch das dreifache Messen wird die Reproduzierbarkeit des Versuches überprüft. Außerdem kann die Unsicherheit der Diffusionskonstanten besser abgeschätzt werden.

Es wurden die Gase  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ , Kr,  $\text{SF}_6$ , He und  $\text{CF}_4$  gemessen.  $\text{O}_2$  wurde sowohl mit einer Sauerstoffsonde als auch mit dem Massenspektrometer gemessen. Von Kr wurden die Isotope  $^{84}\text{Kr}$  und  $^{83}\text{Kr}$  gemessen.  $\text{SF}_6$  wurde auf einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 127 u/e und 89 u/e gemessen. Die Konzentrationsverläufe der Gase sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.10 dargestellt.

Die Konzentrationsverläufe wurden mit Gleichung 5.2 gefittet. Die Fits sind zusammen mit den Konzentrationen in den Abbildungen 6.1 bis 6.10 dargestellt. Dabei wurde die obere Grenze des Fitbereichs so ausgewählt, dass diese die Konzentration darstellt, bei der der Konzentrationsabfall nach dem Anfangspeak exponentiell erfolgt. Als untere Grenze wurde die Konzentration gewählt, ab der entweder keine Konzentrationsänderung mehr geschieht oder ab der das Rauschen des Signals zu groß wird. Aus den Fits ergaben sich für die drei Messungen die Gasaustauschraten. Mit diesen konnten über Gleichung 5.3 die Transfergeschwindigkeiten bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 6.1 für die drei

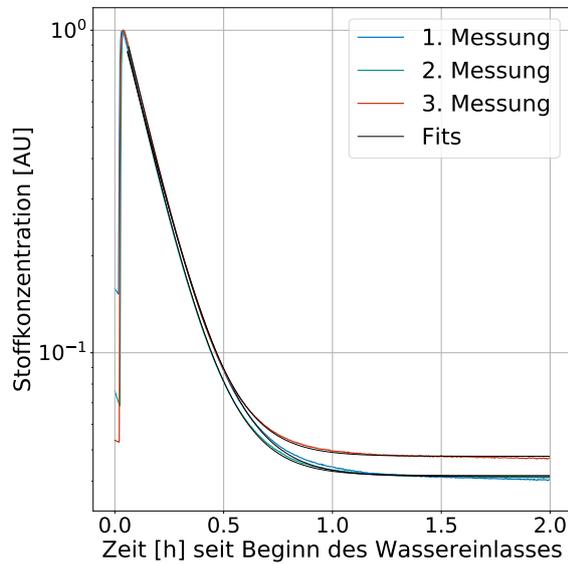
## 6. Messergebnisse

Messungen für die einzelnen Gase dargestellt. Die Transfargeschwindigkeiten von Kr und SF<sub>6</sub> ergaben sich aus den Mittelwerten der <sup>84</sup>Kr- und <sup>83</sup>Kr-Transfargeschwindigkeiten bzw. den beiden gemessenen Transfargeschwindigkeiten vom SF<sub>6</sub> durch die Messungen auf unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen. Die Bildung eines Mittelwerts beim Kr ist physikalisch nicht unangemessen, da nach Tyroller et al. (2018) keine Isotopeneffekte zu erwarten sind.

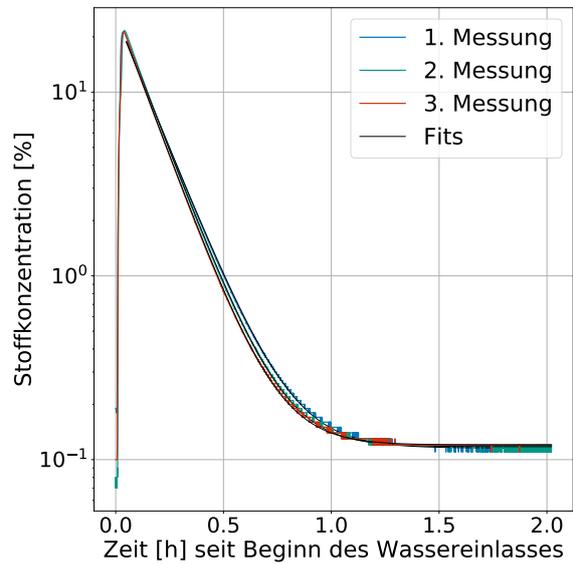
**Tabelle 6.1.:** Transfargeschwindigkeiten der Hauptmessungen und Mittelwert

| Gas                    | Transfargeschwindigkeit k [cm/h] |                |                |            |
|------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|------------|
|                        | 1. Messung                       | 2. Messung     | 3. Messung     | Mittelwert |
| He                     | 40,77 ± 0,16                     | 43,74 ± 0,09   | 43,78 ± 0,25   | 42,8 ± 1,0 |
| Kr                     | 17,3 ± 0,3                       | 18,68 ± 0,11   | 19,12 ± 0,04   | 18,4 ± 0,5 |
| SF <sub>6</sub>        | 10,95 ± 0,17                     | 12,07 ± 0,06   | 12,457 ± 0,008 | 11,8 ± 0,5 |
| O <sub>2</sub> (Sonde) | 21,1 ± 0,4                       | 22,38 ± 0,29   | 22,94 ± 0,23   | 22,2 ± 0,5 |
| CF <sub>4</sub>        | 14,609 ± 0,026                   | 16,077 ± 0,009 | 16,21 ± 0,03   | 15,6 ± 0,5 |
| CO <sub>2</sub>        | 19,332 ± 0,020                   | 20,478 ± 0,029 | 20,92 ± 0,16   | 20,2 ± 0,5 |
| Ar                     | 19,58 ± 0,06                     | 20,90 ± 0,07   | 21,184 ± 0,016 | 20,6 ± 0,5 |
| O <sub>2</sub> (MIMS)  | 20,34 ± 0,08                     | 21,76 ± 0,12   | 21,831 ± 0,012 | 21,3 ± 0,5 |

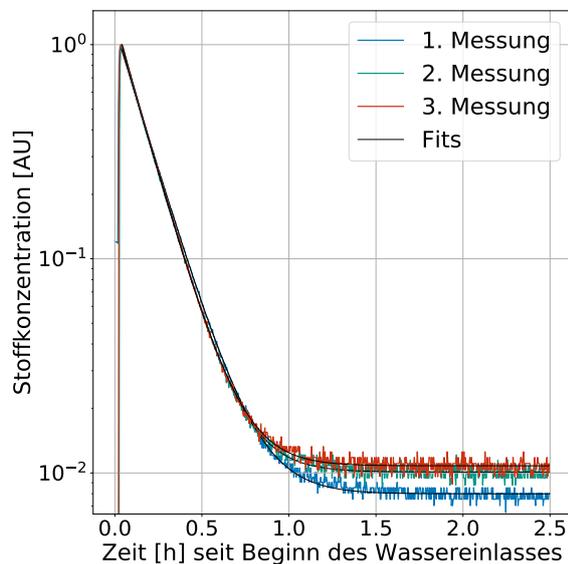
## 6. Messergebnisse



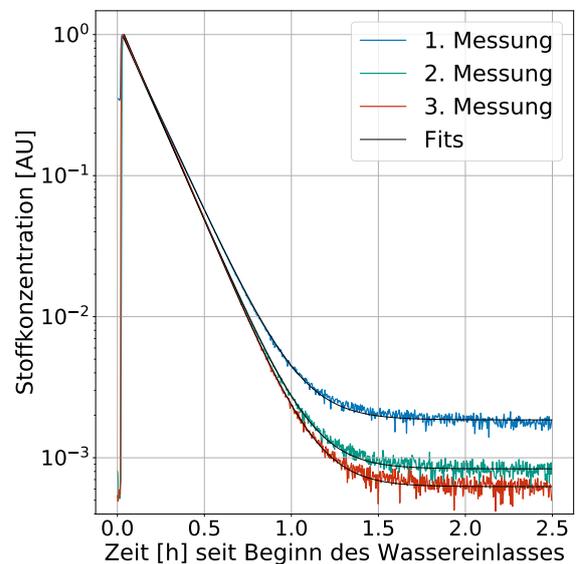
**Abbildung 6.1.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen mit dem Massenspektrometer



**Abbildung 6.2.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen mit der Sauerstoffsonde

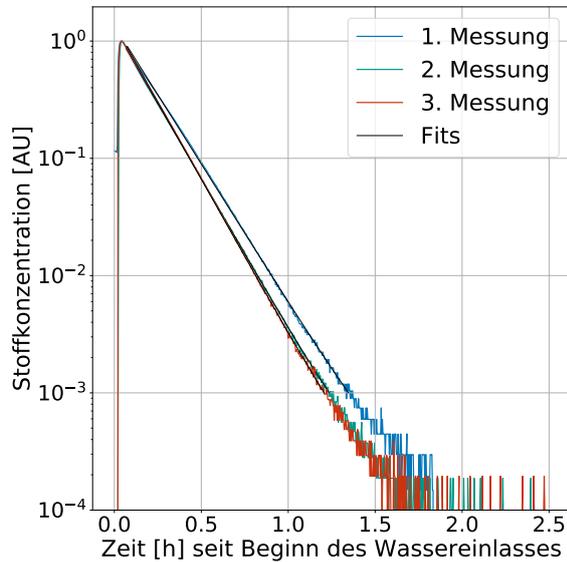


**Abbildung 6.3.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)

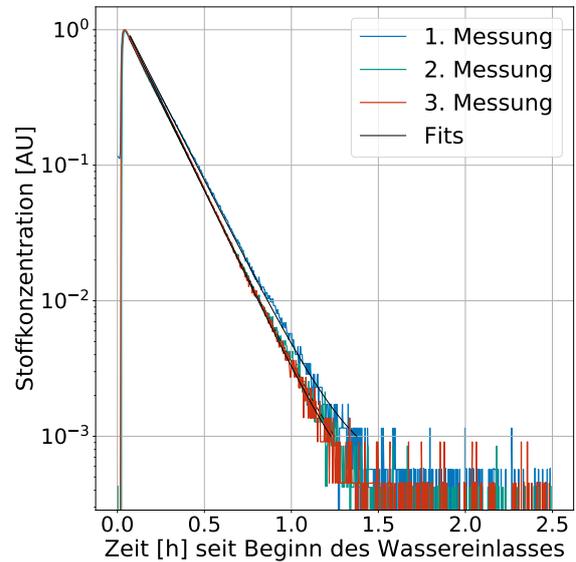


**Abbildung 6.4.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)

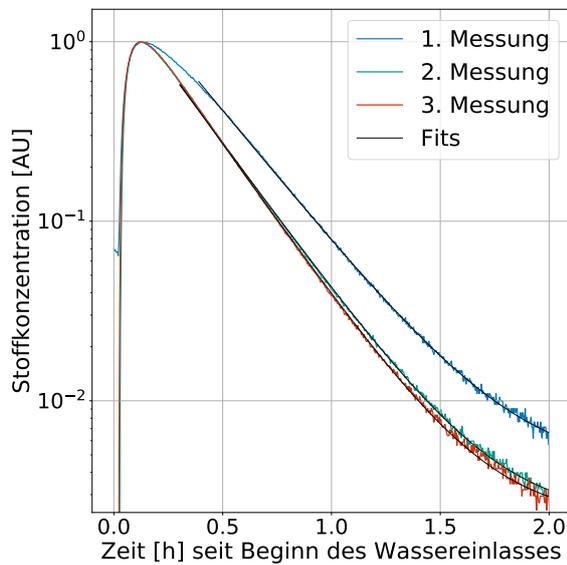
## 6. Messergebnisse



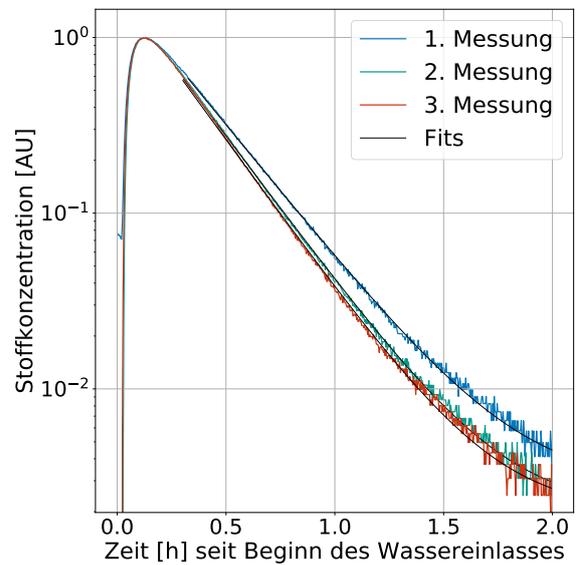
**Abbildung 6.5.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)



**Abbildung 6.6.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)

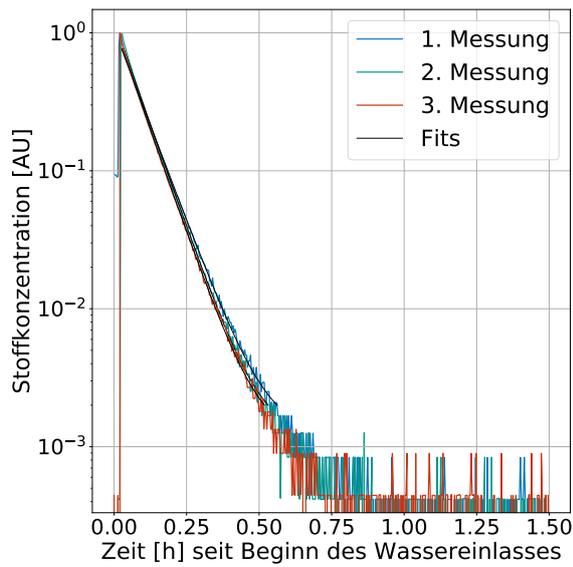


**Abbildung 6.7.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

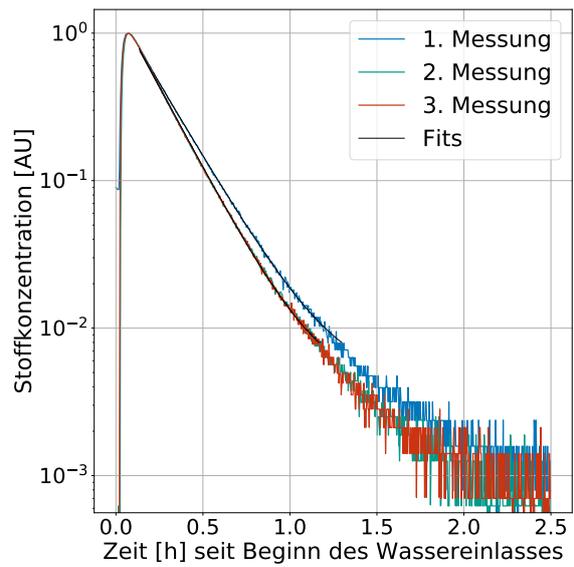


**Abbildung 6.8.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

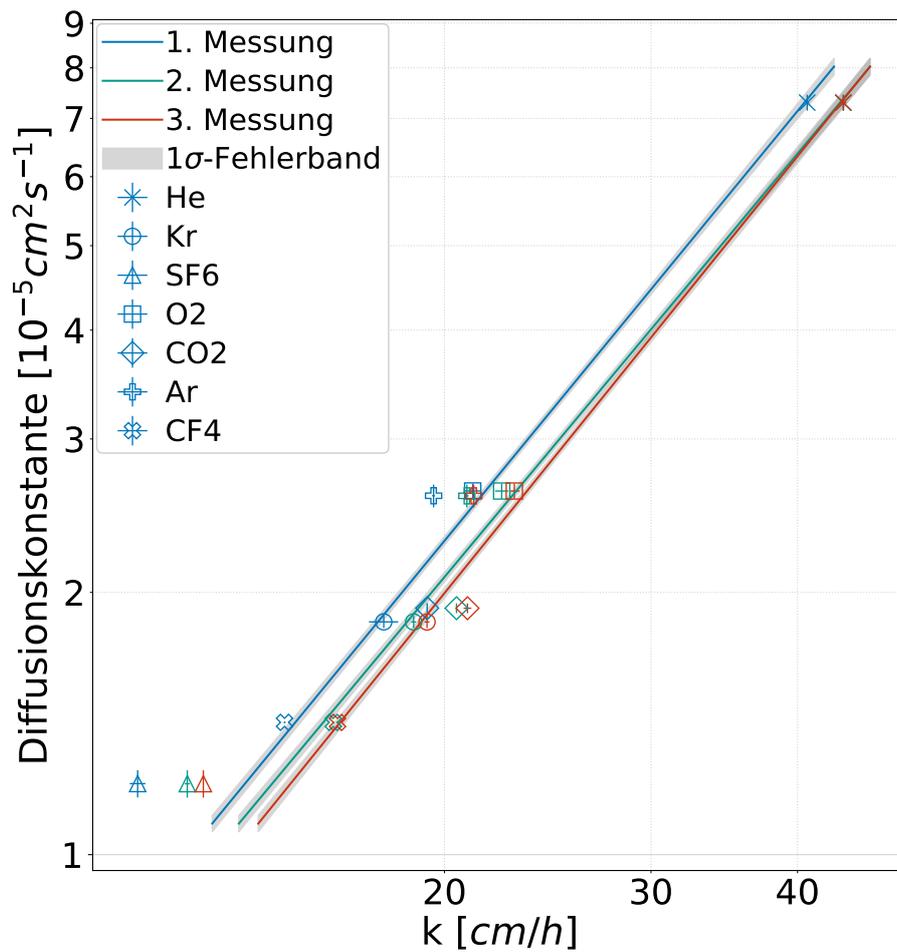
## 6. Messergebnisse



**Abbildung 6.9.:** Normierte He-Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)



**Abbildung 6.10.:** Normierte  $CF_4$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)



**Abbildung 6.11.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3)

## 6.2. Bestimmung der Diffusionskonstanten

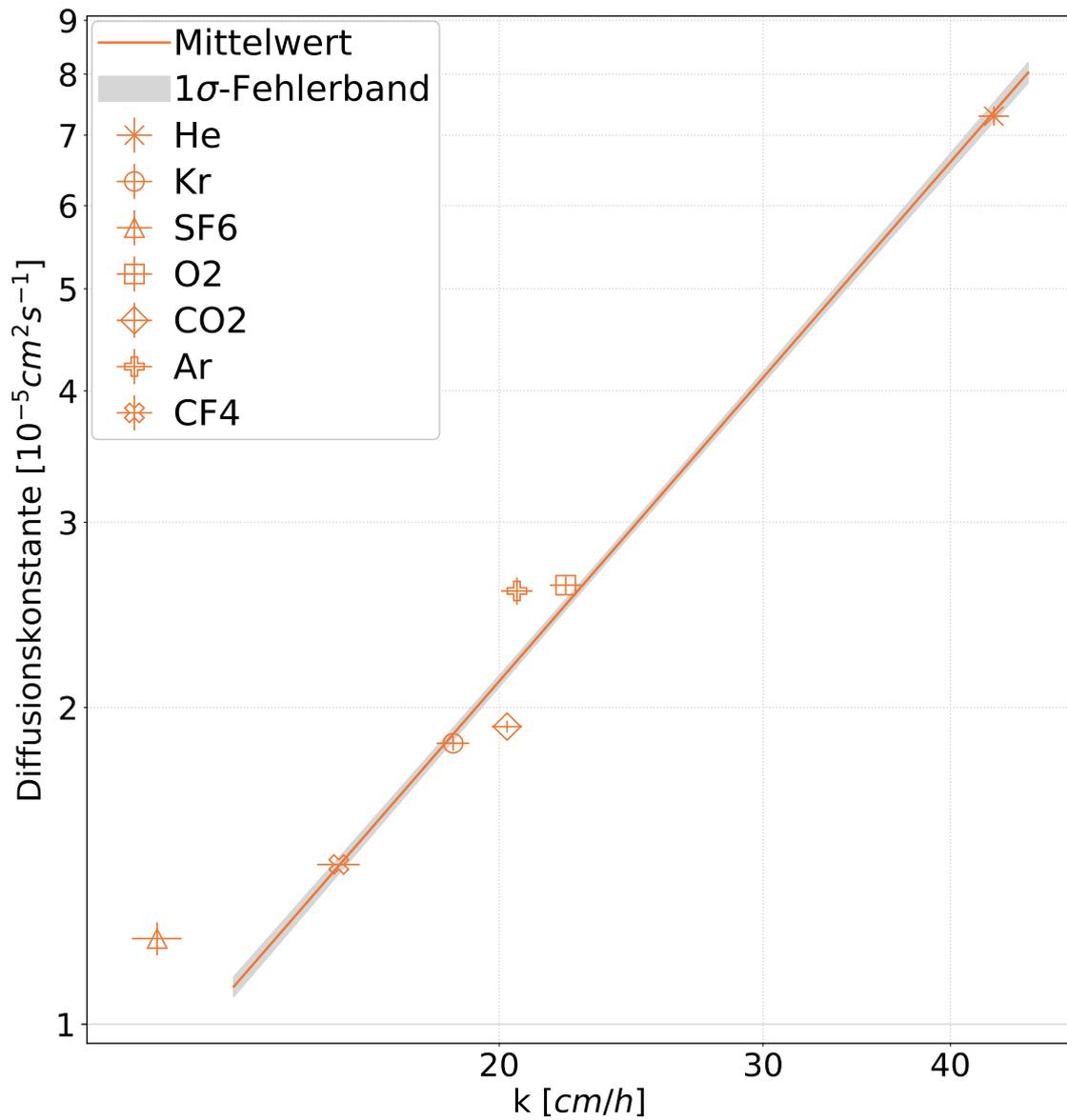
In diesem Abschnitt wurden aus den Hauptmessungen die Diffusionskonstanten von SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Ar bestimmt.

In Tabelle 6.2 sind die Schmidtzahlexponenten der drei Messungen aufgetragen. Diese wurden durch eine Kalibration der Gasaustauschraten der jeweiligen Messung bestimmt. Hierbei wurden Kr, He und O<sub>2</sub> als Referenzgase verwendet. Da der Schmidtzahlexponent bei den Messungen näher an  $\frac{2}{3}$  als an  $\frac{1}{2}$  liegt, kann man für den Großteil der Wasseroberfläche das Diffusionsmodell mit  $n = \frac{2}{3}$  annehmen, wobei es aber auch kleine Einflüsse von Bereichen gibt, für die das Oberflächenerneuerungsmodell gilt. Die Kalibrationskurven sind zusammen mit den Transfargeschwindigkeiten und Diffusionskonstanten in Abbildung 6.11 dargestellt. Bei Betrachtung dieser Abbildung wird ersichtlich, dass die Abweichungen der Gase von der Kalibrationskurve der jeweiligen Messung ähnlich sind. Auch sind die Schmidtzahlexponenten der drei Messungen innerhalb der Fehler gleich. Aus diesen Argumenten lässt sich schließen, dass bei allen drei Messungen dieselben Bedingungen vorgelegen haben müssen.

**Tabelle 6.2.:** Schmidtzahlexponenten der drei Hauptmessungen und der aus der Kalibration auf die gemittelten Transfargeschwindigkeiten

| Messung  | M1            | M2            | M3            | Mittelwert    |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>n</b> | 0,626 ± 0,012 | 0,624 ± 0,012 | 0,607 ± 0,011 | 0,619 ± 0,012 |

Unter dieser Annahme ist es sinnvoll, den Mittelwert der Transfargeschwindigkeiten über die drei Messungen zu bestimmen. Diese sind zusammen mit den anderen Transfargeschwindigkeiten in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Fehler der Transfargeschwindigkeiten wurden aus der Formel für den Standardfehler des Mittelwerts bestimmt. Mit diesen gemittelten Transfargeschwindigkeiten wurde erneut eine Kalibration durchgeführt. Der dadurch bestimmte Schmidtzahlexponent ist ebenfalls in Tabelle 6.2 dargestellt. Er stimmt mit den Schmidtzahlexponenten der einzelnen Messungen innerhalb ihrer Fehler überein. Auch ist er gleich dem Mittelwert der Schmidtzahlexponenten der drei Einzelmessungen. Die Kalibrationskurve ist zusammen mit den Gasen in Abbildung 6.12 dargestellt.



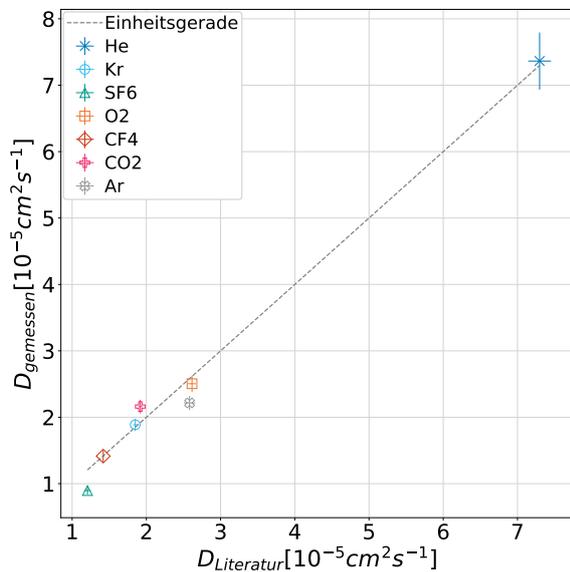
**Abbildung 6.12.:** Kalibration mit über die drei Hauptmessungen gemittelten Transfergeschwindigkeiten

Aus der Kalibration der gemittelten Transfergeschwindigkeiten können die Diffusionskonstanten von SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Ar bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 6.3 abgebildet.

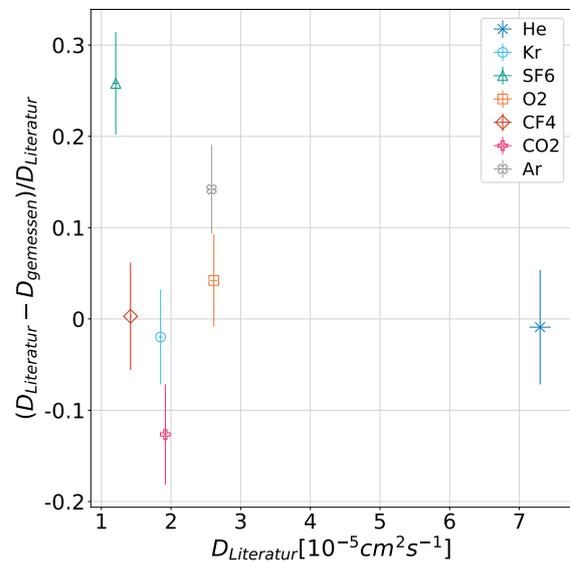
**Tabelle 6.3.:** Durch die Kalibration bestimmte Diffusionskonstanten

| Gas             | Diffusionskonstante [ $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| SF <sub>6</sub> | $0,92 \pm 0,06$                                             |
| CF <sub>4</sub> | $1,45 \pm 0,08$                                             |
| CO <sub>2</sub> | $2,19 \pm 0,10$                                             |
| Ar              | $2,25 \pm 0,11$                                             |

### 6.3. Vergleich mit Literaturwerten



**Abbildung 6.13.:** Gemessene Diffusionskonstanten gegen Literaturdiffusionskonstanten



**Abbildung 6.14.:** Relative Abweichung der gemessenen Diffusionskonstanten von den Literaturdiffusionskonstanten

In Tabelle 6.4 sind die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Diffusionskonstanten zusammen mit Literaturdiffusionskonstanten und den durch die Wilke-Chang-Gleichung 2.13 bestimmten Diffusionskonstanten dargestellt. Die molaren Volumen für die Berechnung der Diffusionskonstanten nach der Wilke-Chang-Gleichung wurden für O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus Wilke und Chang (1955), für Kr aus Aniceto et al., 2021, für Ar aus Maharajh und Walkley, 1973, für SF<sub>6</sub> aus King und Saltzman (1995) und für He aus Gerth (1983) entnommen. Für CF<sub>4</sub> ließ sich kein molares Volumen beim Siedepunkt finden. In der Tabelle sind auch die Kalibrationsgase dargestellt, um den Fit mit den Literaturdiffusionskonstanten dieser Gase zu vergleichen. Abbildung 6.13 zeigt die gemessenen Diffusionskonstanten gegen die Literaturdiffusionskonstanten. Auch ist in dieser Abbildung die Einheitsgerade

## 6. Messergebnisse

dargestellt. Auf dieser würden die Gase liegen, wenn die Literaturdiffusionskonstanten gleich den gemessenen Diffusionskonstanten wären. Es ist erkennbar, dass die Gase nah an der Einheitsgerade liegen. In Abbildung 6.14 sind die relativen Abweichungen der gemessenen Diffusionskonstanten von den Literaturdiffusionskonstanten gegen die Literaturdiffusionskonstanten aufgetragen.

**Tabelle 6.4.:** Bestimmte Diffusionskonstanten, Literaturdiffusionskonstanten und berechnete Diffusionskonstanten nach Wilke und Chang (1955)

|             | Gas             | Diffusionskonstante [ $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ] |                        |                     |                         |
|-------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|
|             |                 | Experimentell                                             | W.-<br>C. <sup>1</sup> | Literatur           | Abweichung $[\sigma]^2$ |
| Kalibration | He              | $7,3 \pm 0,4$                                             | 3,03                   | $7,30 \pm 0,15^a$   | 0,1                     |
|             | Kr              | $1,88 \pm 0,10$                                           | 1,98                   | $1,85 \pm 0,03^a$   | 0,2                     |
|             | O <sub>2</sub>  | $2,54 \pm 0,12$                                           | 2,26                   | $2,62 \pm 0,05^b$   | 0,6                     |
| Gemessen    | SF <sub>6</sub> | $0,92 \pm 0,06$                                           | 1,16                   | $1,21 \pm 0,04^c$   | 3,8                     |
|             | CF <sub>4</sub> | $1,45 \pm 0,08$                                           | - <sup>3</sup>         | $1,42^d$            | 0,3                     |
|             | CO <sub>2</sub> | $2,19 \pm 0,10$                                           | 1,90                   | $1,918 \pm 0,025^a$ | 2,6                     |
|             | Ar              | $2,25 \pm 0,11$                                           | 2,14                   | $2,58 \pm 0,08^e$   | 2,5                     |

<sup>a</sup> (Jähne et al., 1987)    <sup>b</sup> (Verhallen et al., 1984)    <sup>c</sup> (King & Saltzman, 1995)

<sup>e</sup> (Wise & Houghton, 1966)    <sup>d</sup> (Yaws, 1995)

An Tabelle 6.4 ist erkennbar, dass die Abweichungen der gemessenen Diffusionskonstanten von CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> von den Literaturdiffusionskonstanten kleiner sind als  $3\sigma$ , damit innerhalb des  $3\sigma$ -Signifikanzniveaus liegen und somit nicht signifikant abweichen. SF<sub>6</sub> weicht mit einer Abweichung von  $3,8\sigma$  signifikant vom Literaturwert aus King und Saltzman (1995) ab. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Diffusionskonstanten mit den aus der Wilke-Chang-Gleichung berechneten Diffusionskonstanten fällt auf, dass die Abweichungen im Bereich bis  $3\sigma$  liegen. Nur beim He wird eine deutlich größere Abweichung mit  $11\sigma$  festgestellt. Im Folgenden werden die Abweichungen der gemessenen Diffusionskonstanten von den Literaturdiffusionskonstanten für die einzelnen Gase diskutiert.

Für SF<sub>6</sub> wurde mit  $D_{\text{SF}_6} = (0,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  eine Abweichung um  $3,8\sigma$  vom Literaturwert und somit signifikant kleinere Diffusionskonstante gemessen als der Litera-

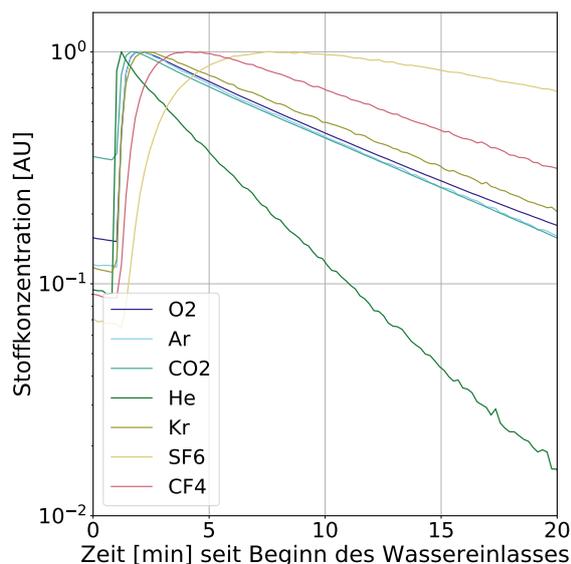
<sup>1</sup>Wilke-Chang

<sup>3</sup>Abweichung Experimentell-Literatur

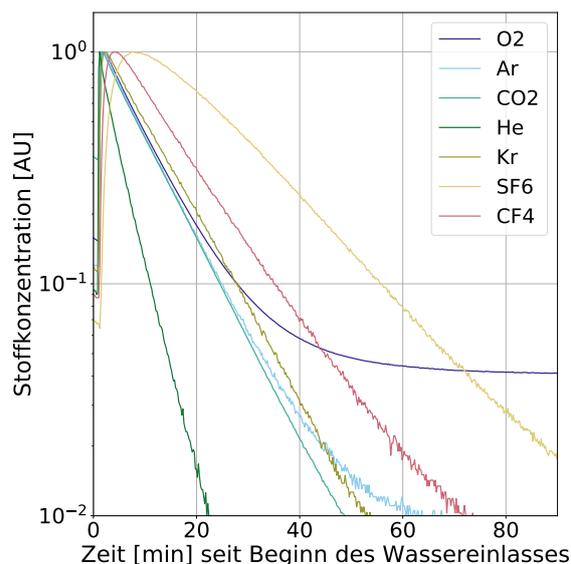
<sup>4</sup>Konnte aufgrund des fehlenden molaren Volumens nicht berechnet werden

## 6. Messergebnisse

turwert von King und Saltzman (1995). Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung ist, dass die Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in der Silikonmembran zu gering ist. Diese Vermutung liegt nahe, wenn man den Konzentrationsanstieg aller Gase beim Wassereinlass vergleicht. Dies wurde bereits in Kapitel 5 in Abschnitt 5.3.3.1 diskutiert. In den Abbildungen 6.15 und 6.16 sind die Konzentrationsverläufe bis 20 min und bis 90 min nach Wassereinlass von Messung M1 dargestellt.



**Abbildung 6.15.:** Normierte Konzentrationsverläufe bis 20 min nach Wassereinlass (M1)



**Abbildung 6.16.:** Normierte Konzentrationsverläufe bis 90 min nach Wassereinlass (M1)

Wie in Abschnitt 5.3.3.1 beschrieben, gibt es eine im Vergleich zu den anderen Gasen große Zeitverzögerung zwischen Wassereinlass und dem Zeitpunkt des Konzentrationsmaximums von ca. 8 min. Doch auch bei den anderen Gasen gibt es ein Kontinuum an Zeitverzögerungen, mit He am unteren und  $\text{CF}_4$  am oberen Ende. Des Weiteren fällt beim Betrachten von Abbildung 6.16 auf, dass die  $\text{SF}_6$ -Konzentration nach dem Maximum nicht direkt exponentiell abfällt, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Im Vergleich benötigt das  $\text{CF}_4$  nur ca.  $1/3$  der Zeit nach dem Maximum, bis der Konzentrationsabfall im exponentiellen Bereich liegt. Eine zu große viskose Grenzschicht ist nach der Diskussion in Abschnitt 5.3.3.1 nicht wahrscheinlich, da ein schnelleres Anströmen der Membran keine signifikante Änderung bewirkt hat. Dennoch muss dies noch weiter untersucht werden, indem die Flussgeschwindigkeit des Wassers an der Membran erhöht wird. Wenn man die viskose Grenzschicht als Erklärung ausschließt, deutet dies auf die Silikonmembran als Erklärung. Möglicherweise ist die Löslichkeit von  $\text{SF}_6$  in der Membran zu gering. Die Löslichkeit ist nach Gleichung 2.49 proportional zur Permeabilität. Dadurch erfolgte eventuell der Konzentrationsabfall in der Membran langsamer als im Wasser, weshalb die

## 6. Messergebnisse

Diffusionskonstante als zu niedrig bestimmt wurde. Auch dies muss noch weiter untersucht, indem z. B. eine andere Membran verwendet wird.

Für die Diffusionskonstante von Ar gibt es mehrere Literaturquellen. So wurde in Wise und Houghton (1966) die Diffusionskonstante von Argon bestimmt als  $D_{\text{Ar}} = (2,58 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und in Smith et al. (1955) als  $D_{\text{Ar}} = (1,46 \pm 0,14) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Diese beiden Literaturwerte weichen sowohl signifikant voneinander ab als auch beide signifikant von der von Wilke-Chang bestimmten Diffusionskonstante  $D_{\text{Ar}} = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die gemessene Diffusionskonstante von Ar beträgt  $D_{\text{Ar}} = (2,25 \pm 0,11) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und liegt damit zwischen den beiden Literaturwerten. Die Abweichung zum Literaturwert von Wise und Houghton (1966) beträgt  $2,5 \sigma$  und liegt damit noch innerhalb des  $3 \sigma$ -Signifikanzniveaus. Somit ist die Abweichung nicht signifikant. Die gemessene Diffusionskonstante von Ar ist größer als die Diffusionskonstante von Kr mit  $D_{\text{Kr}} = (1,88 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Da Kr einen Atomradius von 180 pm und Ar von 170 pm hat (Weast et al., 1988), passt dies zu der Erwartung, dass größere Moleküle eine kleinere Diffusionskonstante haben. Dies wird außerdem bestätigt durch die Vorhersagen der Wilke-Chang-Gleichung, da sich auch aus dieser für Kr eine geringere Diffusionskonstante als für Ar ergibt.

Nach Tyroller (2014) gibt es einen signifikanten Unterschied von ca. 5 % in den Diffusionskonstanten von  $^{36}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ . Da in dieser Arbeit Argon mit dem Massenspektrometer nur auf einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 40 u/e gemessen wurde, bezieht sich die hier bestimmte Diffusionskonstante auch nur auf  $^{40}\text{Ar}$ .

Bei  $\text{CF}_4$  weicht die gemessene Diffusionskonstante um  $0,4 \sigma$  vom Literaturwert aus Yaws (1995) ab und liegt somit innerhalb des  $3 \sigma$ -Signifikanzniveaus. In Yaws (1995) wurden die Diffusionskonstanten allerdings durch eine Simulation bestimmt. Diese zeigen teilweise große Abweichungen von gemessenen Diffusionskonstanten, da bei Simulationen viele Vereinfachungen getroffen werden müssen. Insofern sind Schlussfolgerungen über die Ähnlichkeit der gemessenen zur durch die Simulation bestimmten Diffusionskonstante nicht möglich.

Mit  $D_{\text{CO}_2} = (2,19 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt die Diffusionskonstante von  $\text{CO}_2$  um  $2,6 \sigma$  höher als der Literaturwert aus Jähne et al. (1987). Die Abweichung ist also noch knapp innerhalb des  $3 \sigma$ -Signifikanzniveaus. Da die Abweichung dennoch groß ist, ist eine Diskussion möglicher systematischer Fehler wichtig. Die Diffusionskonstante von  $\text{CO}_2$  wurde in vielen anderen Arbeiten, z. B. in Unver und Himmelblau (1964) oder Thomas und Adams (1965), mit hoher Übereinstimmung gemessen. Ein ungenügendes Wissen über die Diffusionskonstante liegt also nicht vor. Es fällt auf, dass bei allen drei Hauptmessun-

## 6. Messergebnisse

gen M1, M2 und M3 eine größere Transfargeschwindigkeit gemessen wurde, als es durch die Kalibration erwartet wird. Dass dies nicht in einer signifikanten Abweichung sichtbar wird, liegt an den Abweichungen der Transfargeschwindigkeiten untereinander und einer daraus resultierenden hohen statistischen Unsicherheit. Eine mögliche Erklärung für einen systematischen Fehler ist eine zu geringe Spülrate. Dadurch könnte das CO<sub>2</sub> nicht schnell genug aus dem Luftraum gespült worden sein, sodass die in Abschnitt 3.2.3.3 gemachten Näherungen nicht gültig sind. Dies ist denkbar, da CO<sub>2</sub> im Vergleich zu den anderen Gasen mit  $\alpha = 0,83$  eine deutlich größere Löslichkeit in Wasser besitzt. Diese Erklärung würde aber nur eine zu langsame Transfargeschwindigkeit begründen, da durch eine zu hohe Luftkonzentration die Diffusion aus dem Wasser heraus gebremst wird. Eine andere Erklärung für systematische Fehler ist, dass auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 44 u/e, abgesehen von CO<sub>2</sub>, Molekülteil-Ionen anderer Moleküle mitgemessen wurden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Gase wurde das überprüft und keine Überlagerung der Massen-zu-Ladungs-Verhältnisse festgestellt.

Zu hohe Transfargeschwindigkeiten könnte die in Abschnitt 2.4 beschriebene chemische Beschleunigung erklären. Dass es trotz der Ansäuerung mit Salzsäure zu einer chemischen Beschleunigung des Gasaustauschs kam, ist jedoch nicht zu vermuten. Der pH-Wert erhöhte sich zwar im Laufe der drei Messungen jeweils von 3,98 auf 4,25, allerdings beträgt die chemische Beschleunigung in diesem Bereich weniger als 1 %. Auch das Verwenden einer Pufferlösung konnte das Problem nicht beheben. Folglich konnte im Rahmen dieser Arbeit die Ursache für die hohen Transfargeschwindigkeiten nicht gefunden werden. Es müssen noch weitere Untersuchungen zu möglichen systematischen Fehlern bei der Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Diffusionskonstante durchgeführt werden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das in Speicher (2015) beschriebene Verfahren zur Messung von Diffusionskonstanten optimiert und durch ein neues Begasungssystem erweitert. Das Begasungssystem wird in Kapitel 4 in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. In Kapitel 5 wird erläutert, welche Messungen zur Optimierung der Versuchseinstellungen durchgeführt wurden. Mit den optimierten Einstellungen wurden die Diffusionskonstanten durch eine Kalibration mit den Diffusionskonstanten von He, Kr und O<sub>2</sub> bestimmt. Diese drei Kalibrationsgase wurden verwendet, da ihre Diffusionskonstanten mit einer guten Genauigkeit bekannt sind. Die Bestimmung der Diffusionskonstanten wird in Kapitel 6 beschrieben.

Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten mittels Luft-Wasser-Gasaustausch wurden die zu messenden Gase zusammen mit den drei Kalibrationsgasen in, mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 angesäuertes, Wasser gelöst. Danach wurde das Wasser in eine Diffusionskammer geleitet, sodass diese zu ca. 4 % mit Wasser gefüllt war. Dort diffundierten die gelösten Gase aus dem Wasser in den Gasraum der Diffusionskammer. Aus den zeitlichen Konzentrationsverläufen im Wasser können durch eine Kalibration mit den Kalibrationsgasen die Diffusionskonstanten bestimmt werden. Die Konzentrationen der im Wasser gelösten Gase wurden mit einem Massenspektrometer mit Membraneinlass gemessen. Der Gasraum wird mit Stickstoff gespült. Dadurch können die Diffusionskonstanten bestimmt werden, ohne die Löslichkeit der Gase, die Spülrate und Wasser- und Gasraumvolumen zu kennen.

Das Verfahren wurde durch die systematische Variation von Versuchsparametern optimiert. Dabei wurde der Einfluss der Wasserhöhe, der Spülrate des Gasraums, der Turbulenzbedingungen an der Wasseroberfläche, der Anströmung des Membraneinlasses und des Verwendens einer Pufferlösung als Lösungsmittel untersucht. Es wurde bestimmt, dass eine Spülrate von  $5\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  und eine maximale Anströmung der Membran die reproduzierbarsten Ergebnisse liefert. Es hat sich herausgestellt, dass die Turbulenzbedingungen an der Wasseroberfläche sehr stark von der Wahl der Wasserhöhe abhängen und daher die Wasserhöhe genau eingestellt werden muss, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Das Verwenden einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 4 im Gegensatz zu mit

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Salzsäure angesäuertem Wasser hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Transfergeschwindigkeiten.

Mit den optimierten Versuchseinstellungen wurden die Diffusionskonstanten von SF<sub>6</sub>, Ar, CF<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> in Wasser bei T=25 °C bestimmt, wie in Tabelle 6.4 dargestellt. Die Abweichungen der Diffusionskonstanten von Literaturdiffusionskonstanten liegen für alle Gase, bis auf SF<sub>6</sub>, innerhalb des 3σ-Bereiches, sind also nicht signifikant. Beim SF<sub>6</sub> wurde eine signifikant geringere Diffusionskonstante bestimmt als die von King und Saltzman (1995). Eine Erklärung hierfür ist eine zu geringe Permeabilität von SF<sub>6</sub> in der Silikonmembran des Membraneinlasses des Massenspektrometers, wodurch nicht die Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser, sondern die in der Membran gemessen wurde. Dies muss noch weiter untersucht werden. Beim CO<sub>2</sub> ergab sich durch die großen statistischen Abweichungen der Transfergeschwindigkeiten der drei Einzelmessungen eine hohe statistische Unsicherheit. Mit dieser wurde eine Abweichung der gemessenen Diffusionskonstante von der Literaturdiffusionskonstante von 2,6σ bestimmt. Somit liegt die Abweichung noch gerade innerhalb des 3σ-Signifikanzniveaus. Da aber bei allen drei Hauptmessungen die Transfergeschwindigkeiten von CO<sub>2</sub> über den durch die Diffusionskonstante von Jähne et al. (1987) vorhergesagten lagen, müssen noch weitere Untersuchungen zu systematischen Fehlern der CO<sub>2</sub>-Transfergeschwindigkeiten durchgeführt werden.

Insgesamt wurde die Funktionalität des Messprinzips bestätigt und durch die durchgeführten Optimierungen konnten reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden. Allerdings müssen noch weitere Untersuchungen zu den Abweichungen der gemessenen Diffusionskonstanten von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> von Literaturdiffusionskonstanten durchgeführt werden. So sollte noch das Verwenden einer anderen Membran untersucht werden, um eine schnellere Diffusion von SF<sub>6</sub> zu erhalten. Auch sollten Untersuchungen mit noch höheren Spülraten durchgeführt werden, um systematische Fehler durch zu hohe Konzentrationen im Gasraum der Kammer zu untersuchen. Da sich die Wassertemperatur in der Kammer gut regulieren lässt, sind auch Messungen bei unterschiedlichen Wassertemperaturen möglich. Dafür müsste aber noch eine Temperaturregelung des Wassers im Wasserreservoir installiert werden.

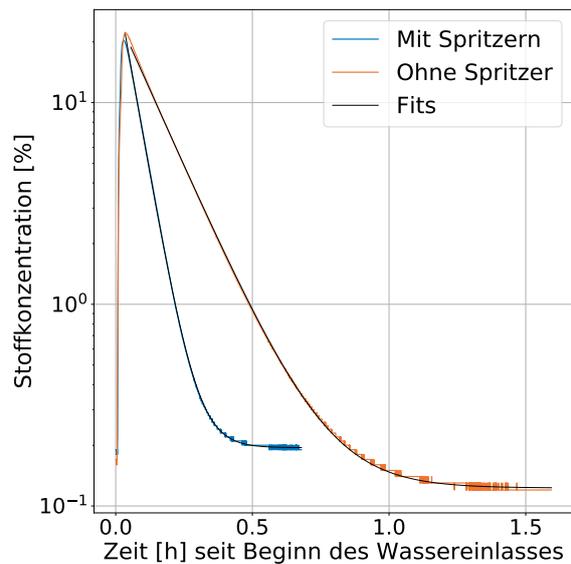
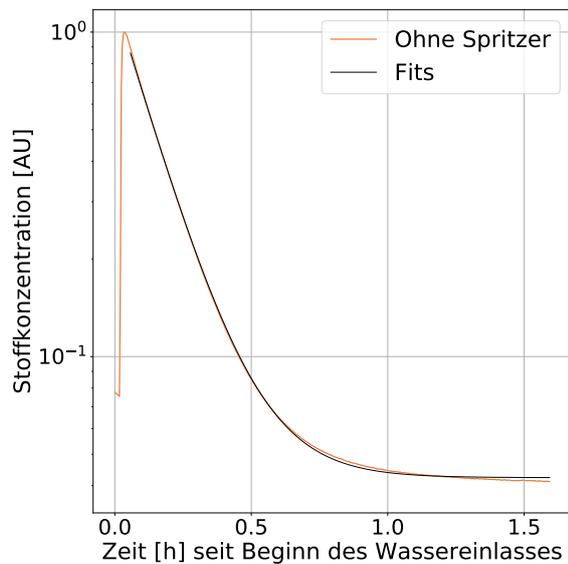


# A. Anhang

## A.1. Konzentrationsverläufe und Kalibrationen

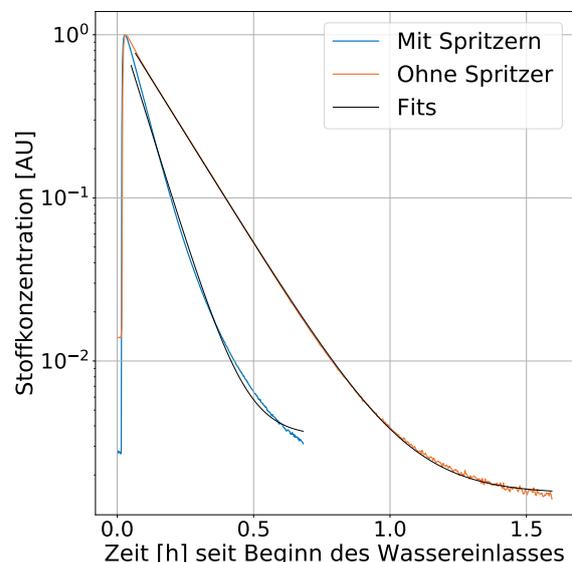
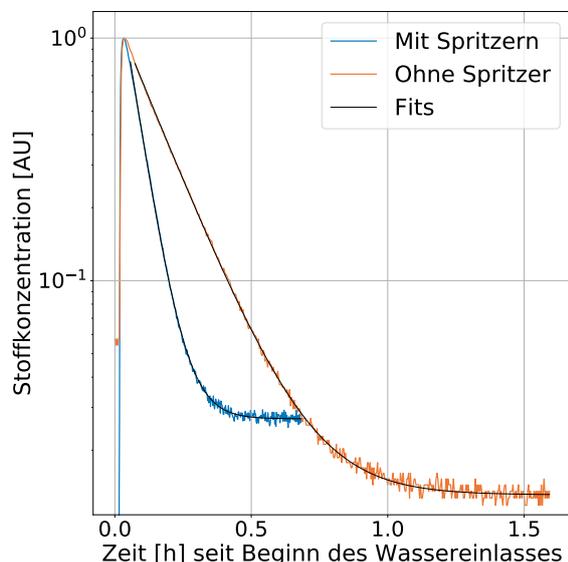
### A.1.1. Einfluss der Wasserhöhe

#### A.1.1.1. Ungenaue Einstellung der Wasserhöhe



**Abbildung A.1.:** Normierte O<sub>2</sub>-Konzentration und Fit der Messung ohne Spritzer (V6), gemessen mit dem Massenspektrometer. Bei Messung V4 wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration nicht mit dem MIMS gemessen

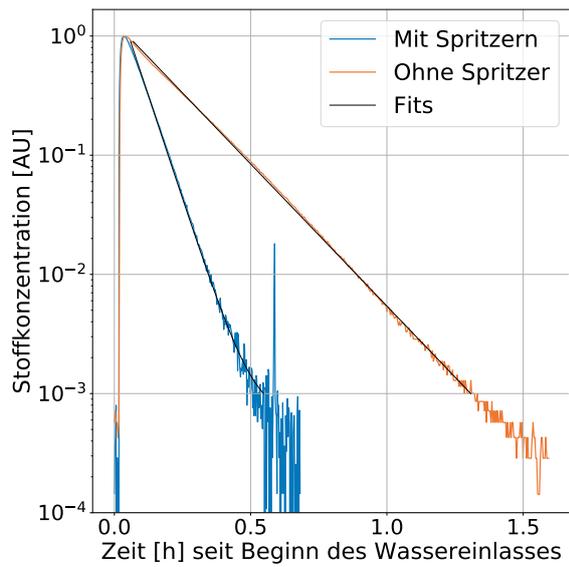
**Abbildung A.2.:** Normierte O<sub>2</sub>-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde



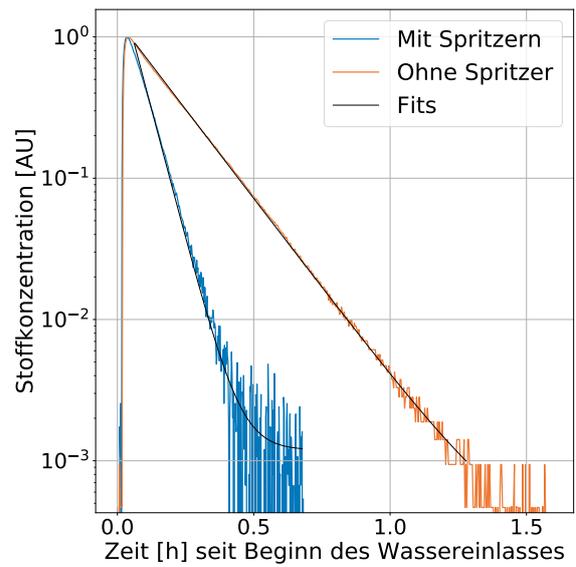
**Abbildung A.3.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

**Abbildung A.4.:** Normierte CO<sub>2</sub>-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

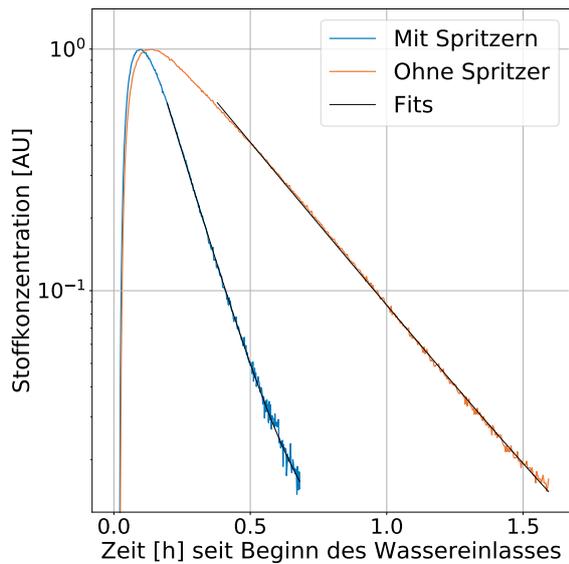
## A. Anhang



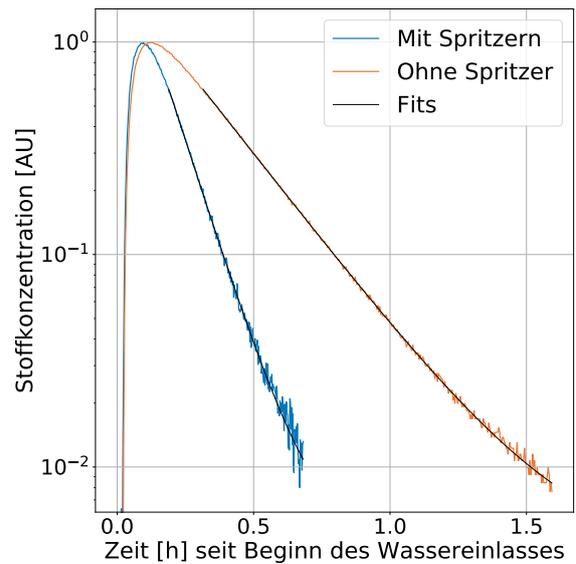
**Abbildung A.5.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)



**Abbildung A.6.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

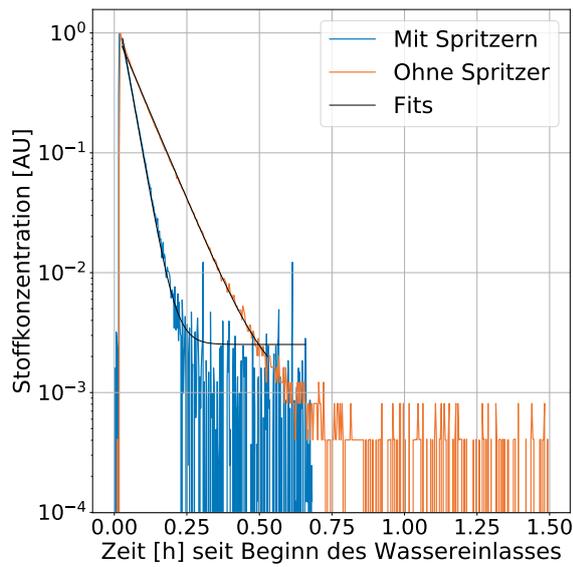


**Abbildung A.7.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

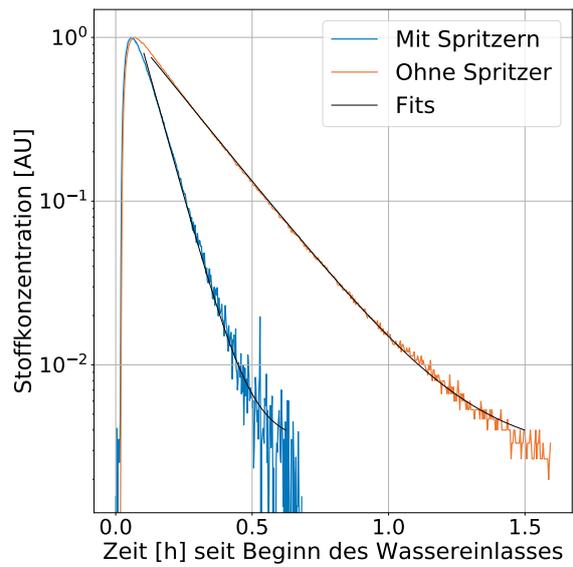


**Abbildung A.8.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

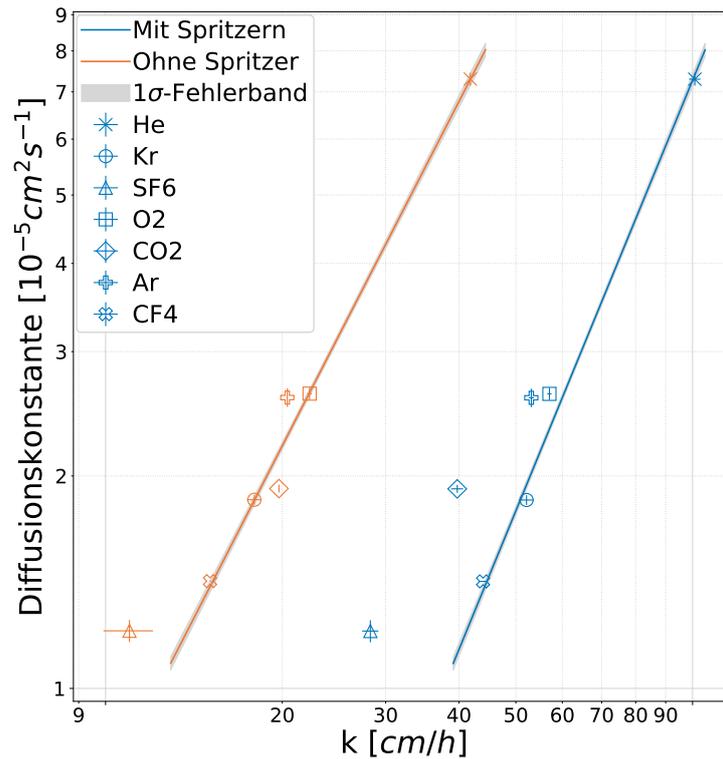
## A. Anhang



**Abbildung A.9.:** Normierte He-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

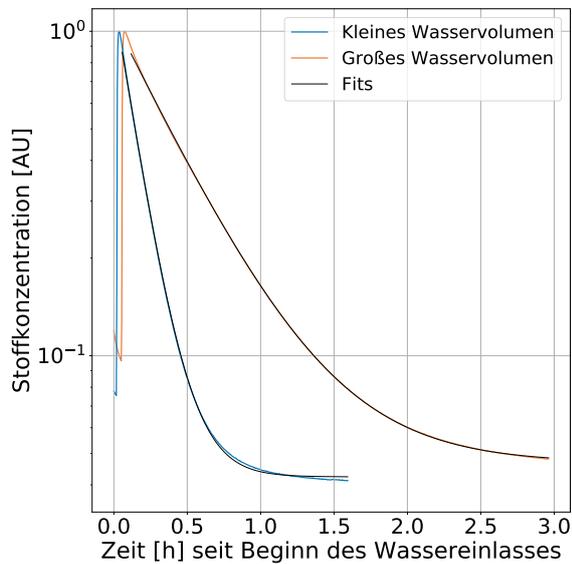


**Abbildung A.10.:** Normierte  $CF_4$ -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

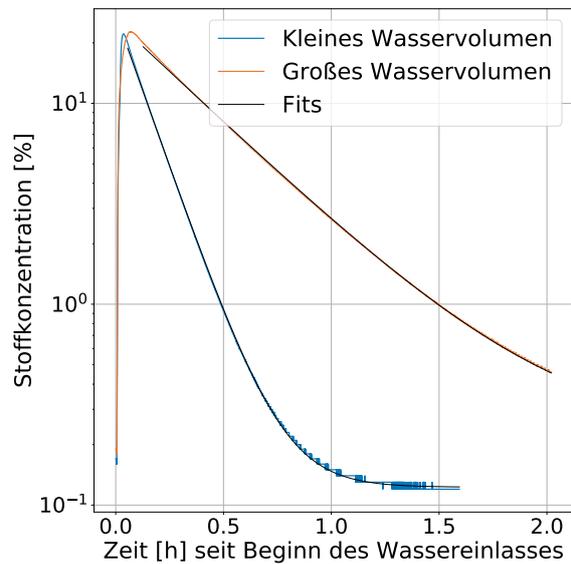


**Abbildung A.11.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Spritzer (V4 und V6)

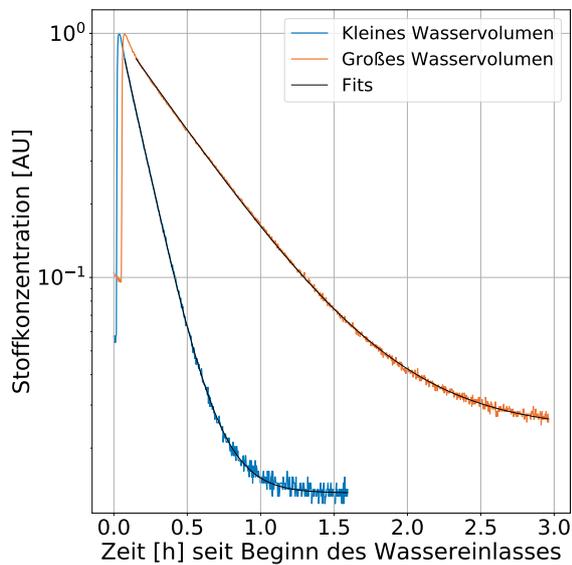
**A.1.1.2. Fluten der Bodenerhöhung**



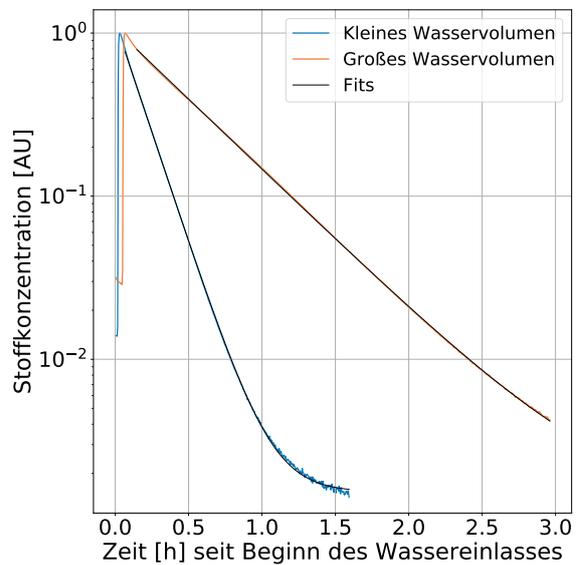
**Abbildung A.12.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen mit dem Massenspektrometer



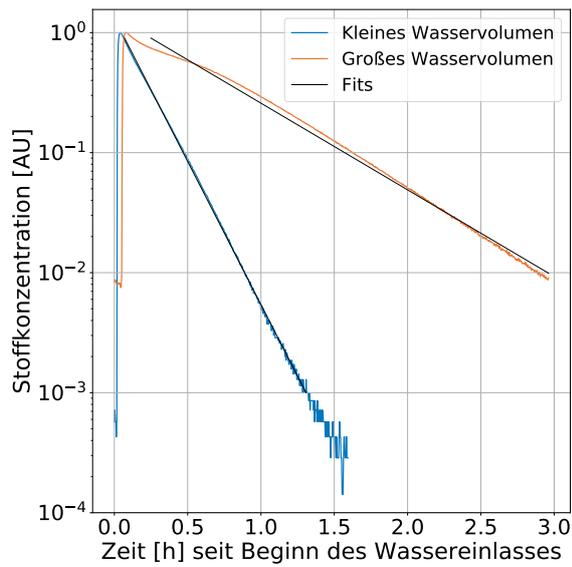
**Abbildung A.13.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen mit der Sauerstoffsonde



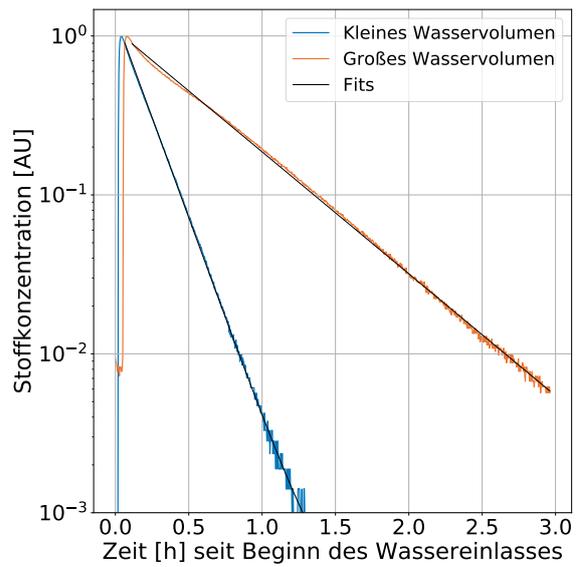
**Abbildung A.14.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)



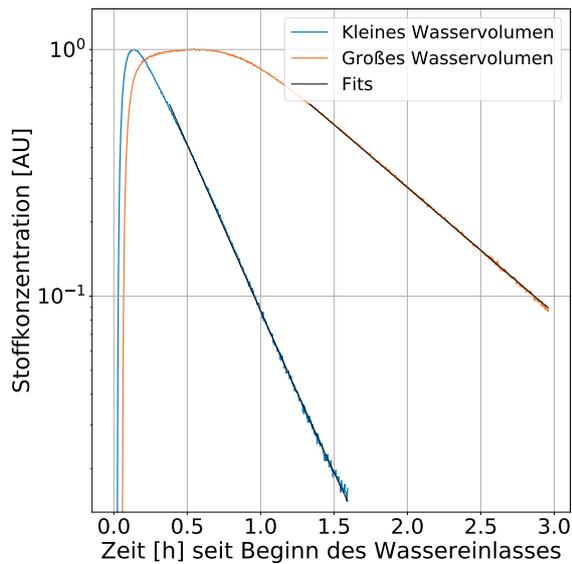
**Abbildung A.15.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)



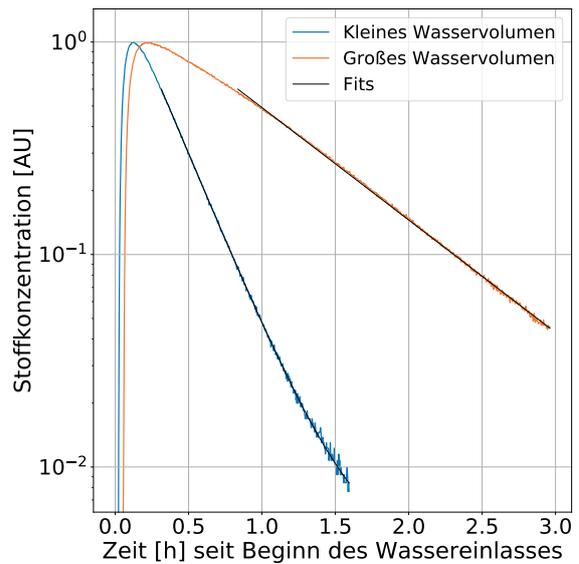
**Abbildung A.16.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)



**Abbildung A.17.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)

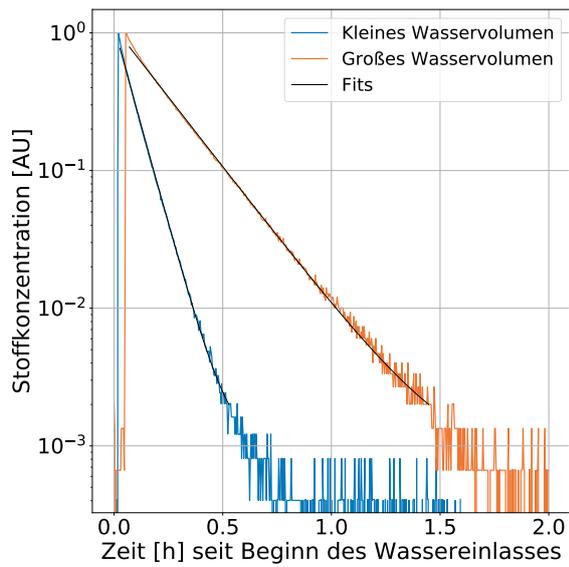


**Abbildung A.18.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

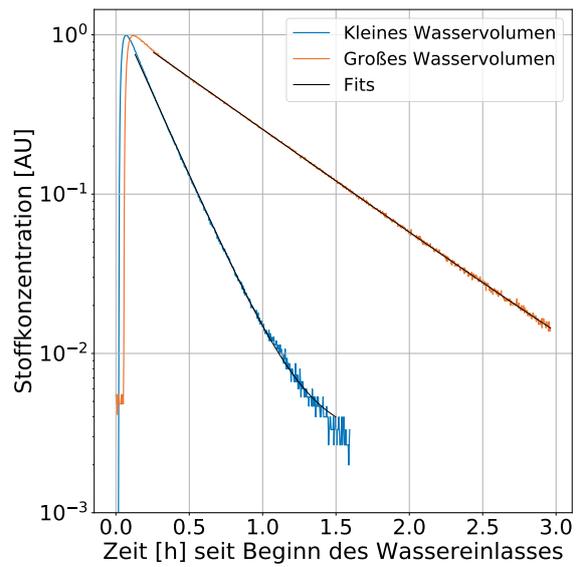


**Abbildung A.19.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

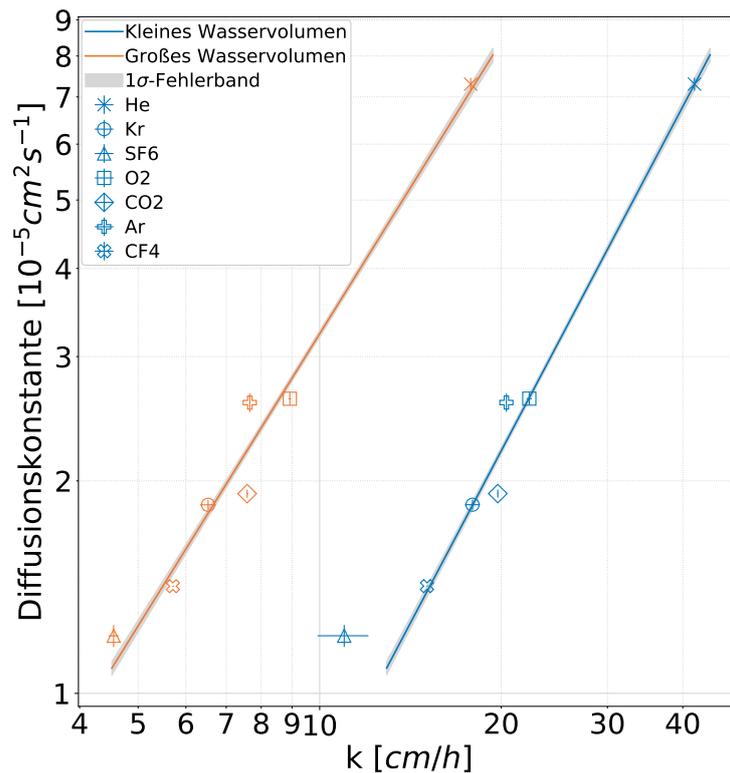
## A. Anhang



**Abbildung A.20.:** Normierte He-Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)

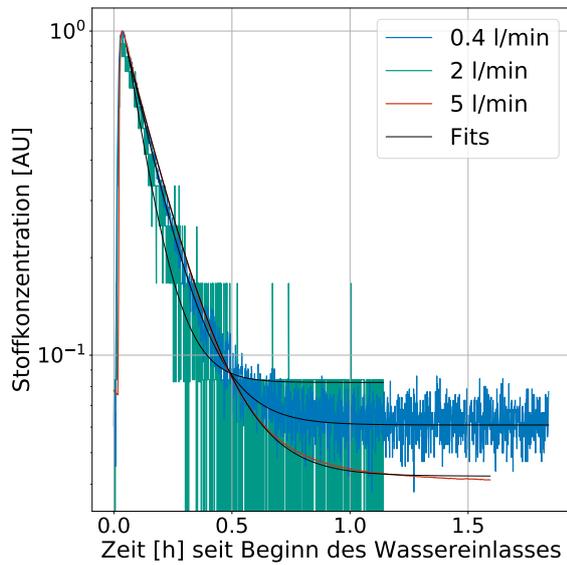


**Abbildung A.21.:** Normierte  $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)

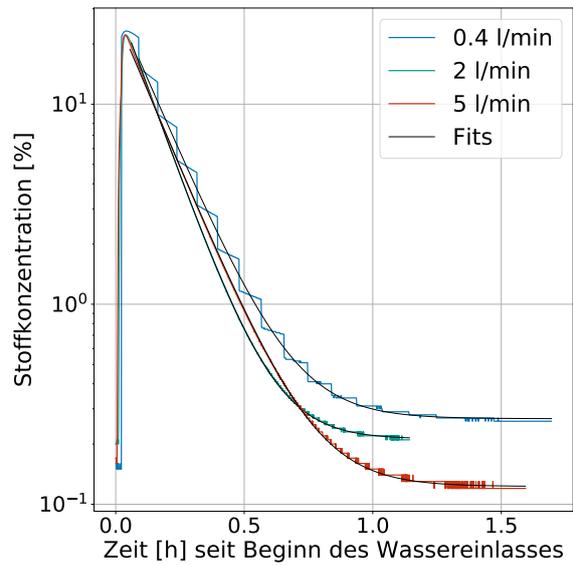


**Abbildung A.22.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5)

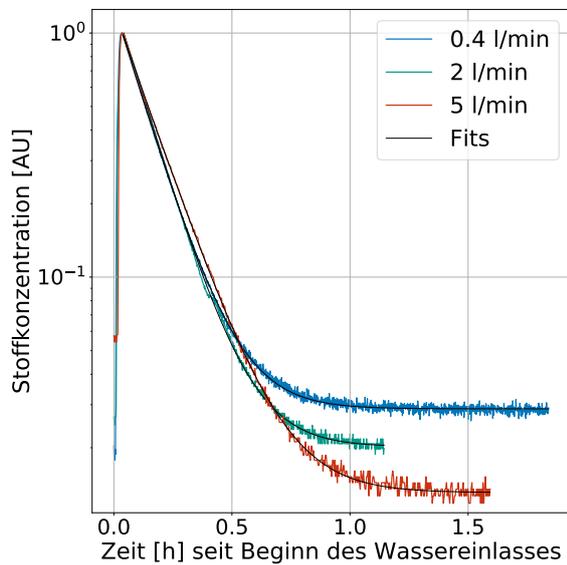
### A.1.2. Einfluss der Spülrate des Gasraums



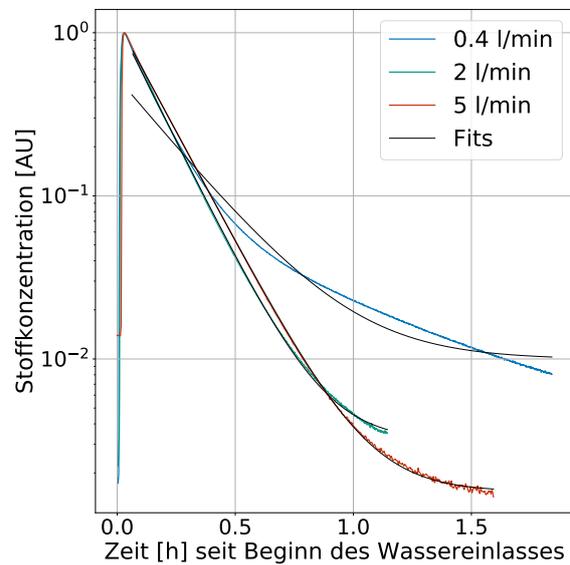
**Abbildung A.23.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer



**Abbildung A.24.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde

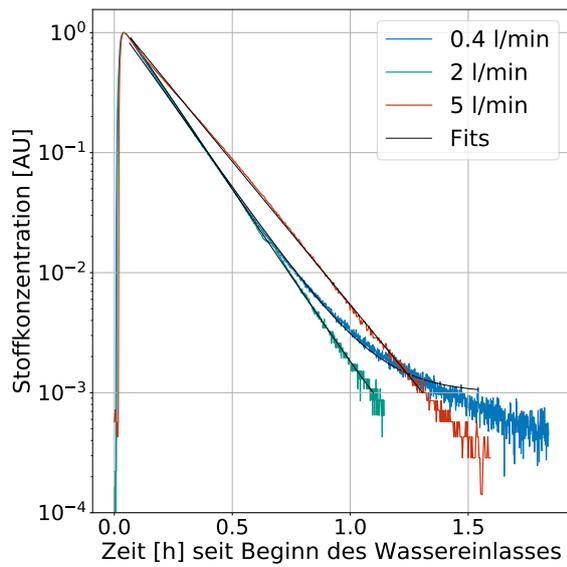


**Abbildung A.25.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)

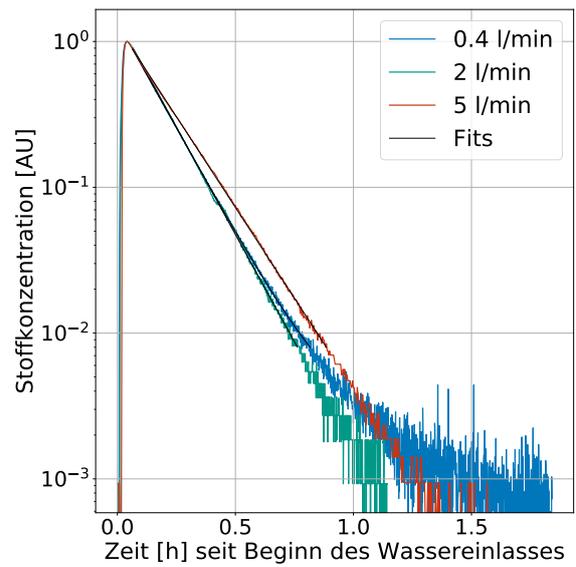


**Abbildung A.26.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)

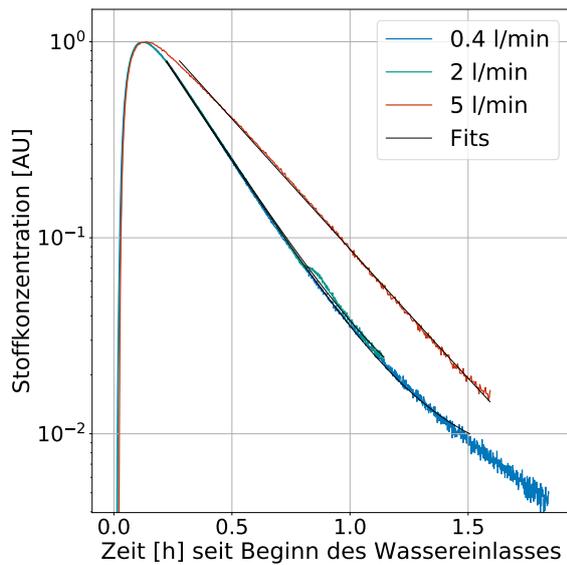
## A. Anhang



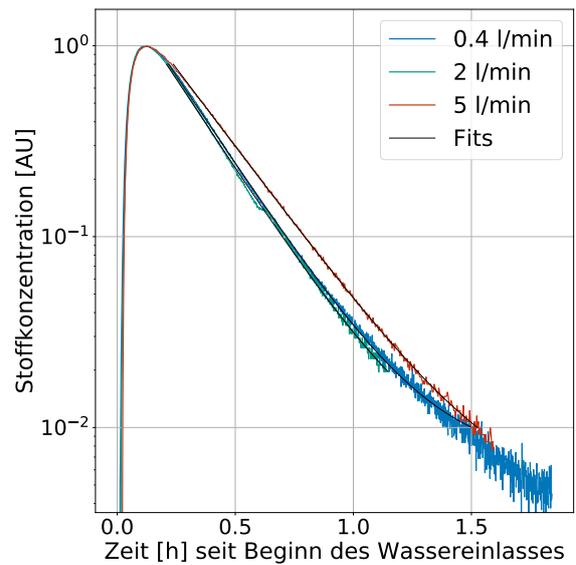
**Abbildung A.27.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)



**Abbildung A.28.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)

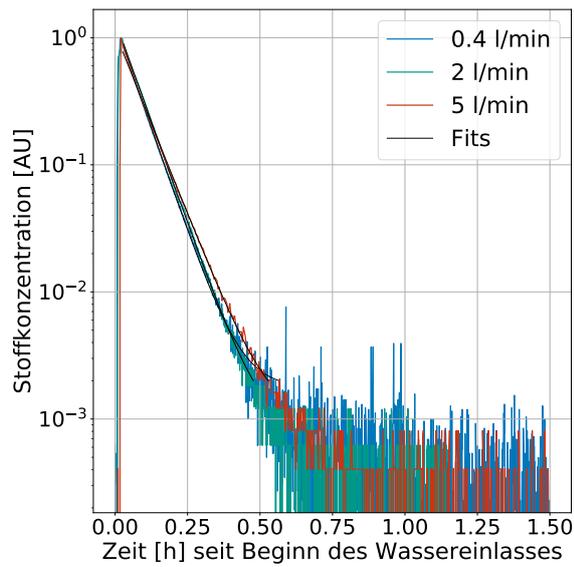


**Abbildung A.29.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

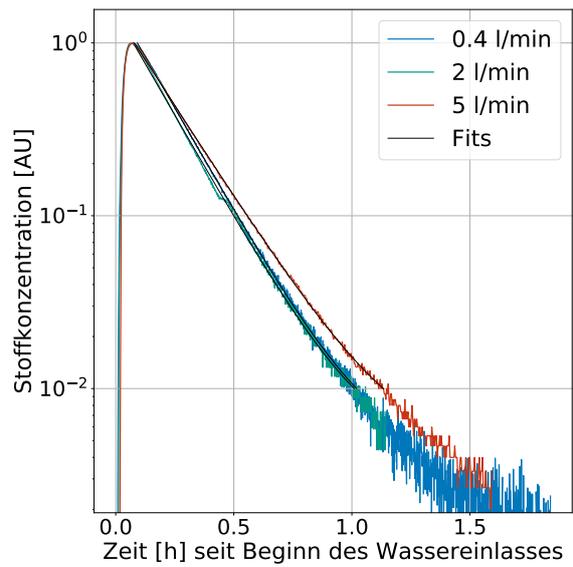


**Abbildung A.30.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

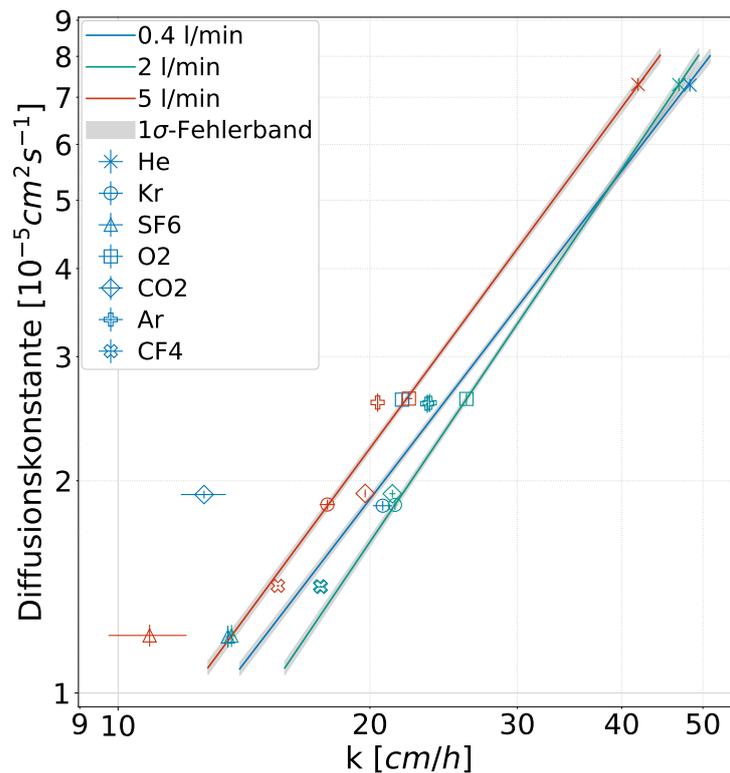
## A. Anhang



**Abbildung A.31.:** Normierte He-Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)



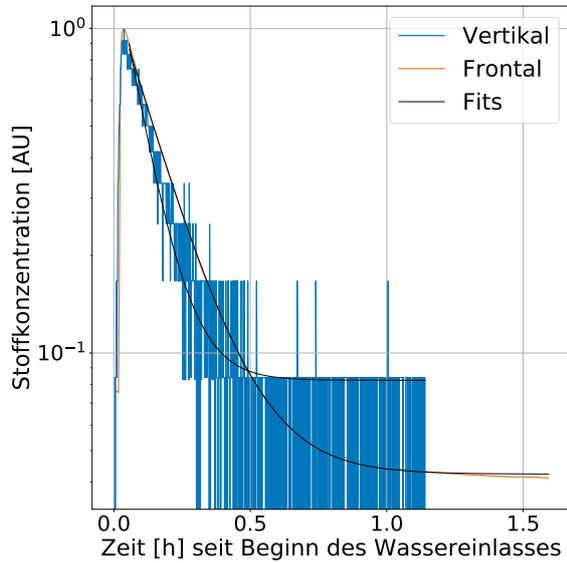
**Abbildung A.32.:** Normierte  $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)



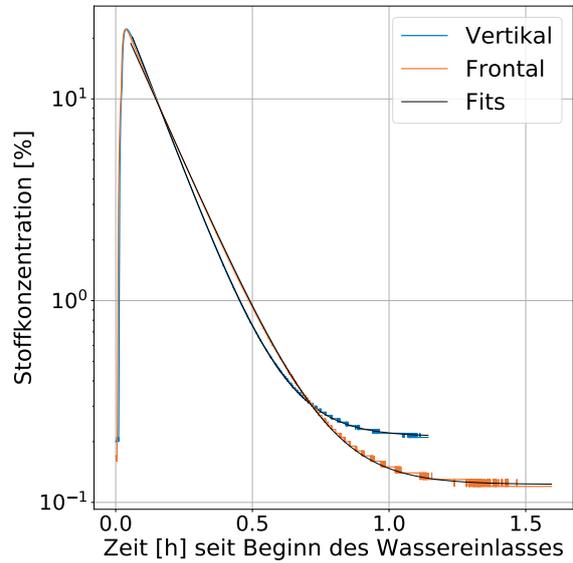
**Abbildung A.33.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit Spülraten von  $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $21 \cdot \text{min}^{-1}$  und  $51 \cdot \text{min}^{-1}$  (V1, V3 und V6)

### A.1.3. Einfluss der Turbulenzbedingungen

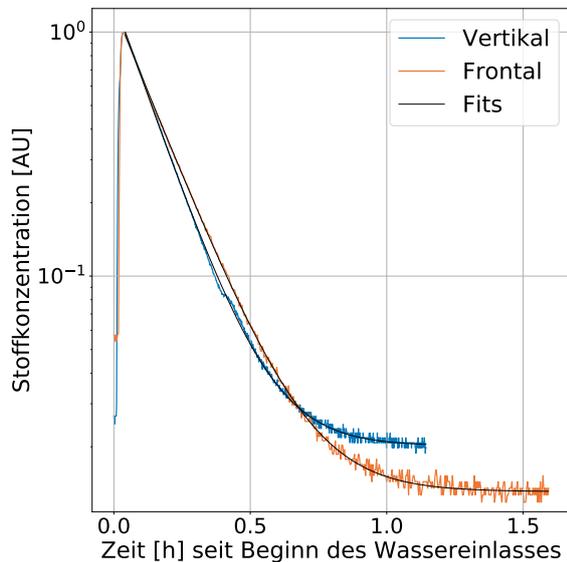
#### A.1.3.1. Änderung des Anströmungswinkels der Membran



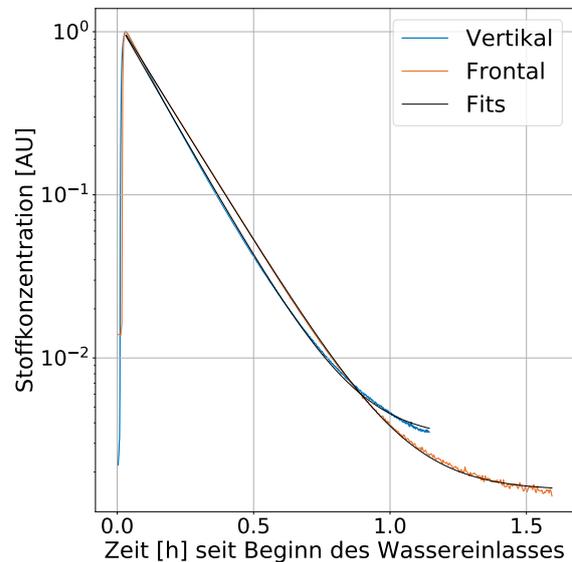
**Abbildung A.34.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer



**Abbildung A.35.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde

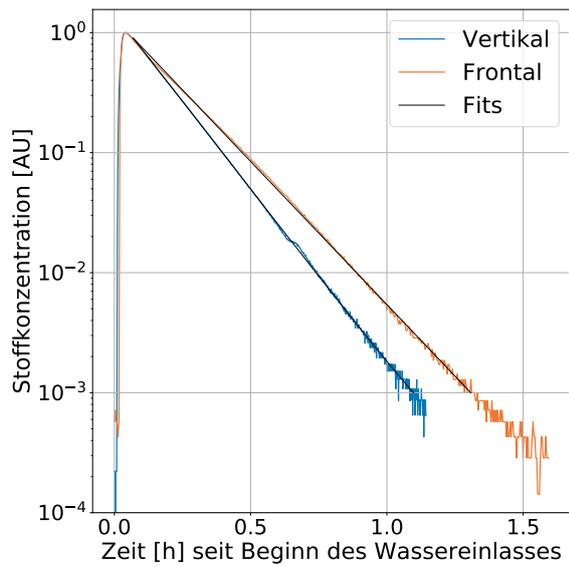


**Abbildung A.36.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

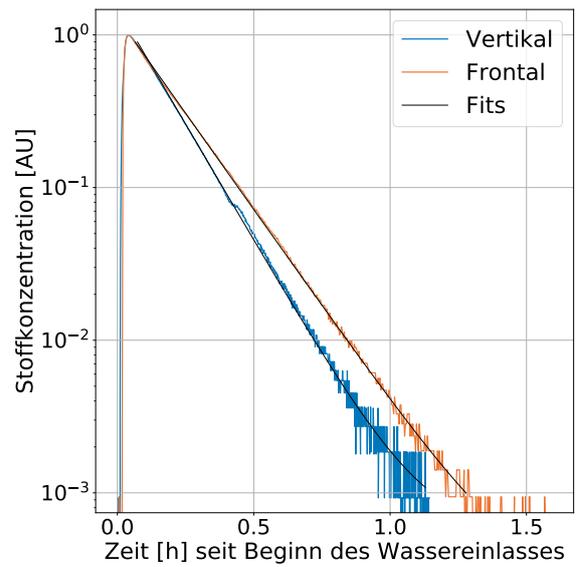


**Abbildung A.37.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

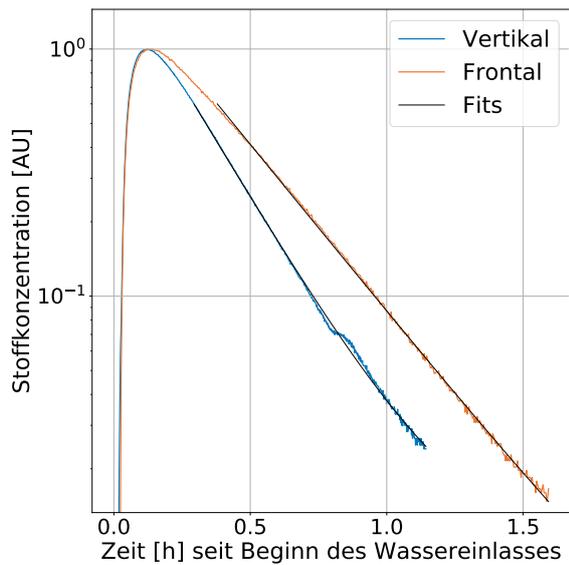
## A. Anhang



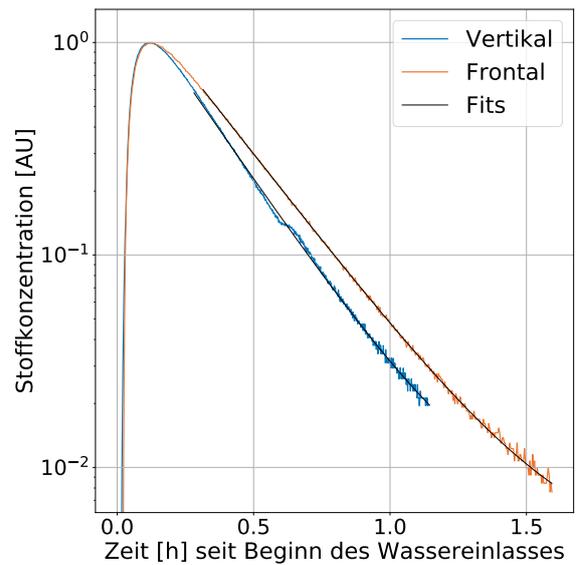
**Abbildung A.38.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)



**Abbildung A.39.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

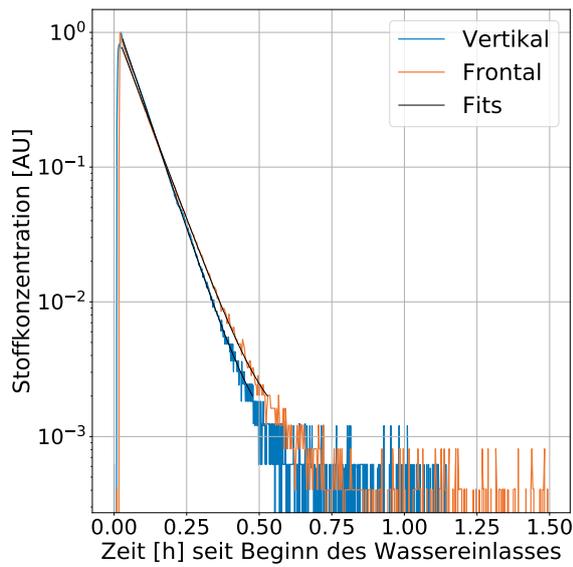


**Abbildung A.40.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 127 u/e

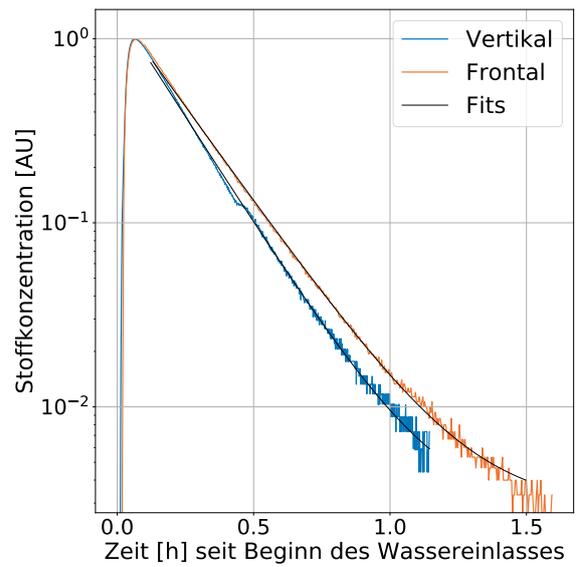


**Abbildung A.41.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 89 u/e

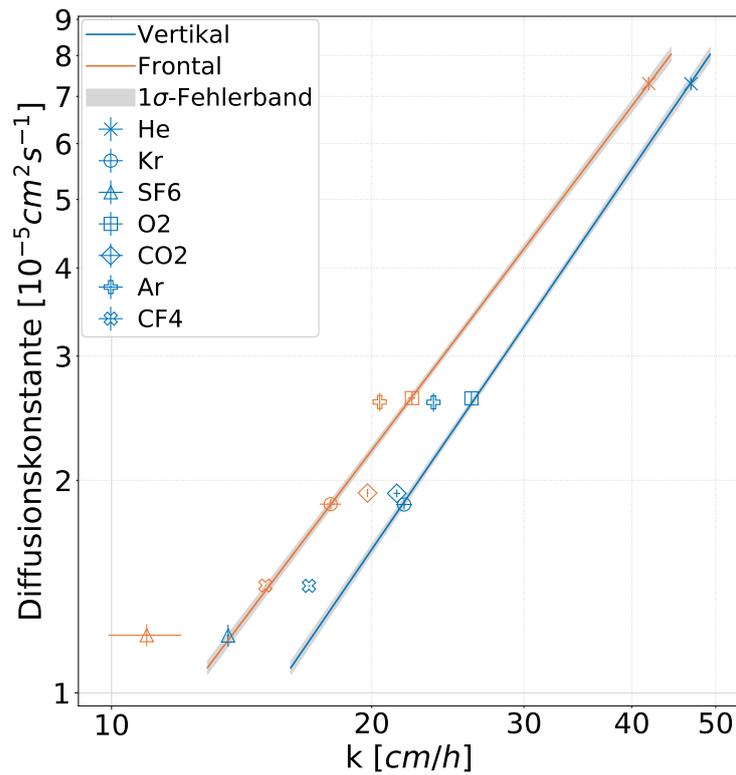
## A. Anhang



**Abbildung A.42.:** Normierte He-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

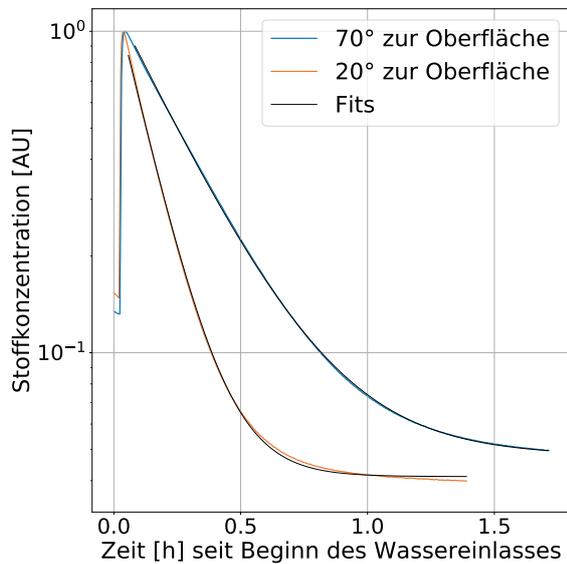


**Abbildung A.43.:** Normierte  $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

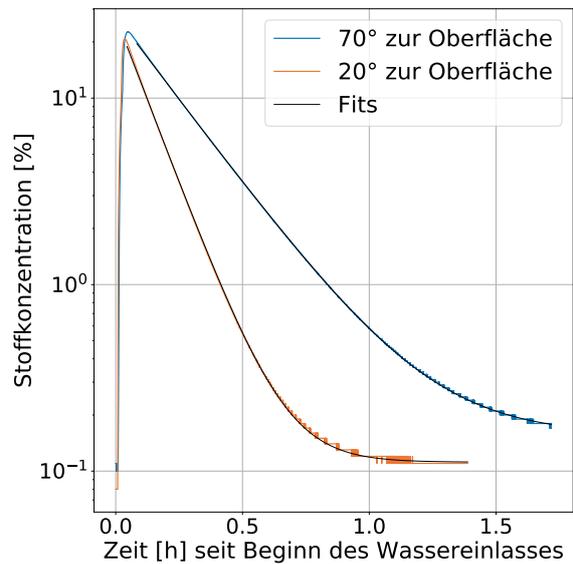


**Abbildung A.44.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6)

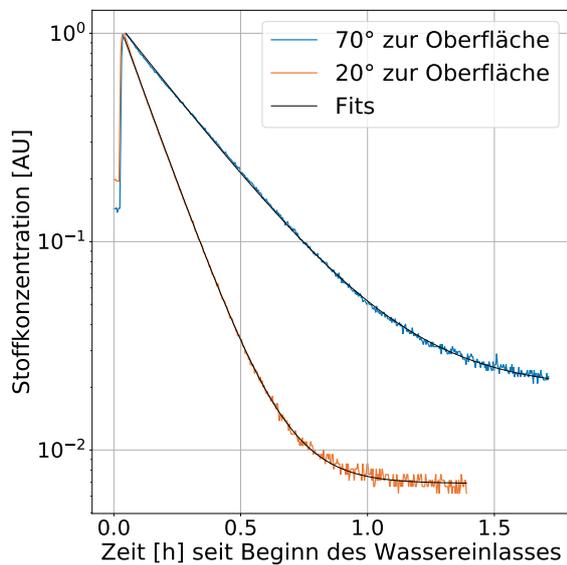
**A.1.3.2. Änderung des Winkels der Düse zur Wasseroberfläche**



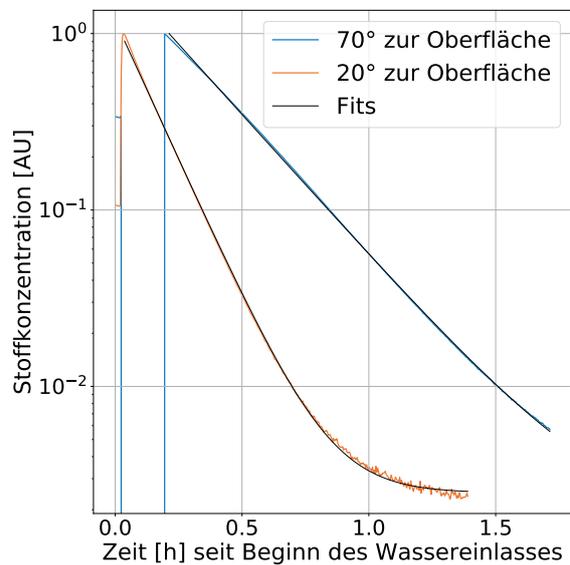
**Abbildung A.45.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von  $20^\circ$  und  $70^\circ$  (V8 und V7), gemessen mit dem Massenspektrometer



**Abbildung A.46.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von  $20^\circ$  und  $70^\circ$  (V8 und V7), gemessen mit der Sauerstoffsonde

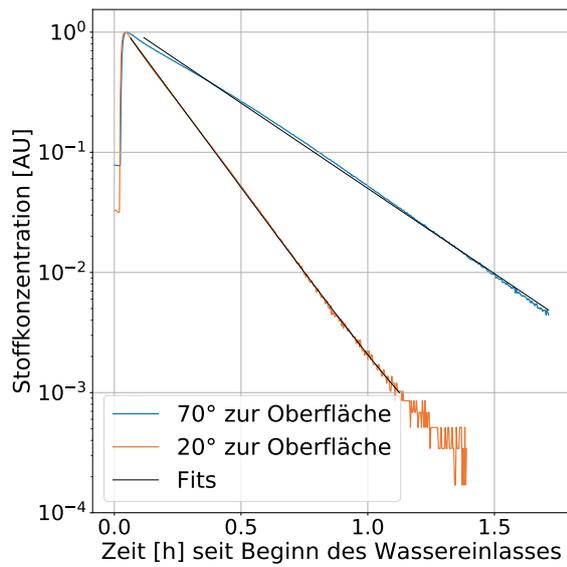


**Abbildung A.47.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von  $20^\circ$  und  $70^\circ$  (V8 und V7)

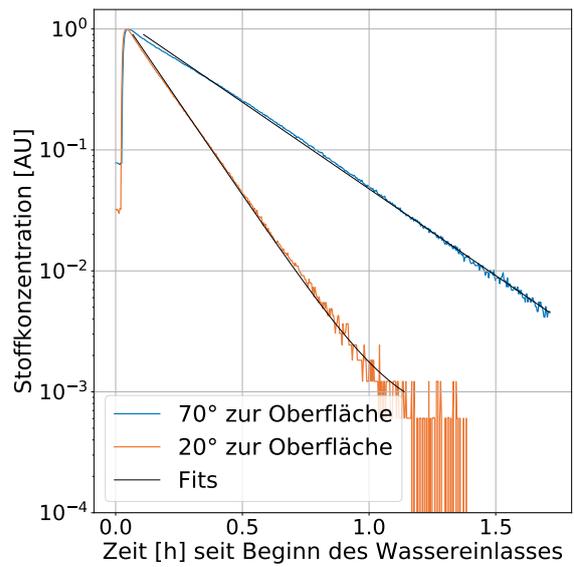


**Abbildung A.48.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von  $20^\circ$  und  $70^\circ$  (V8 und V7)

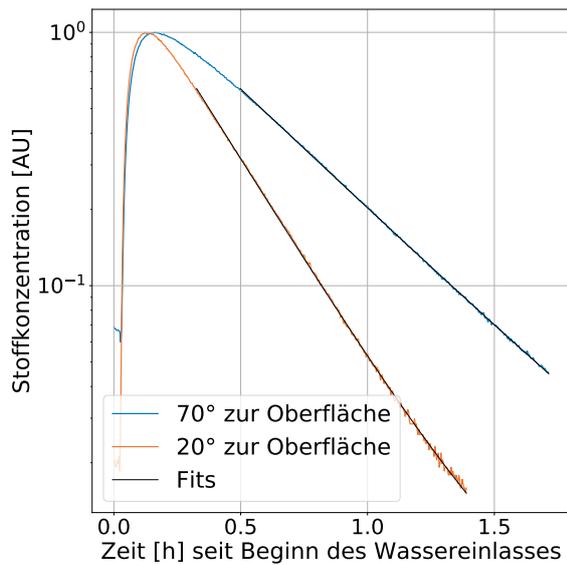
## A. Anhang



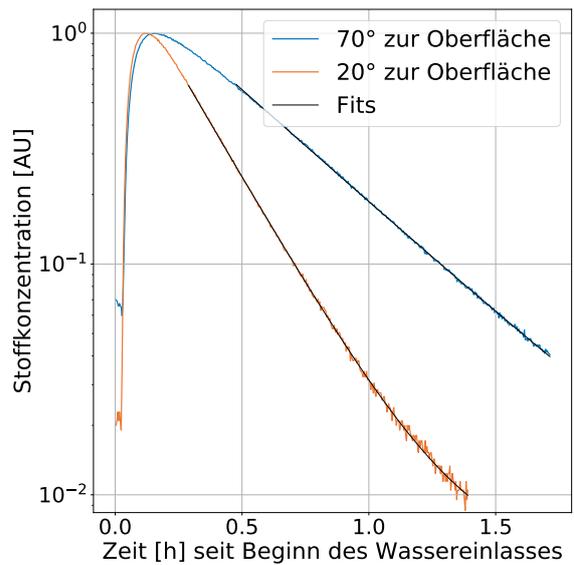
**Abbildung A.49.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7)



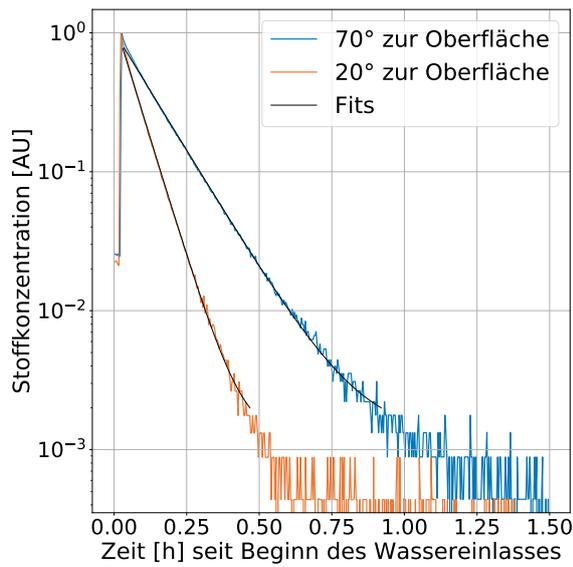
**Abbildung A.50.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7)



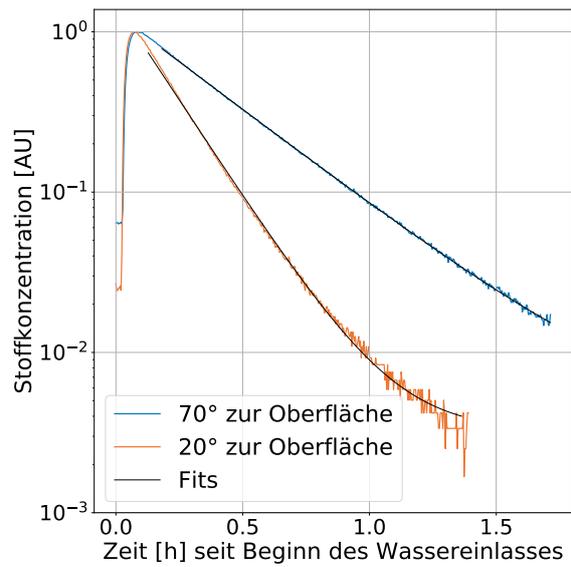
**Abbildung A.51.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e



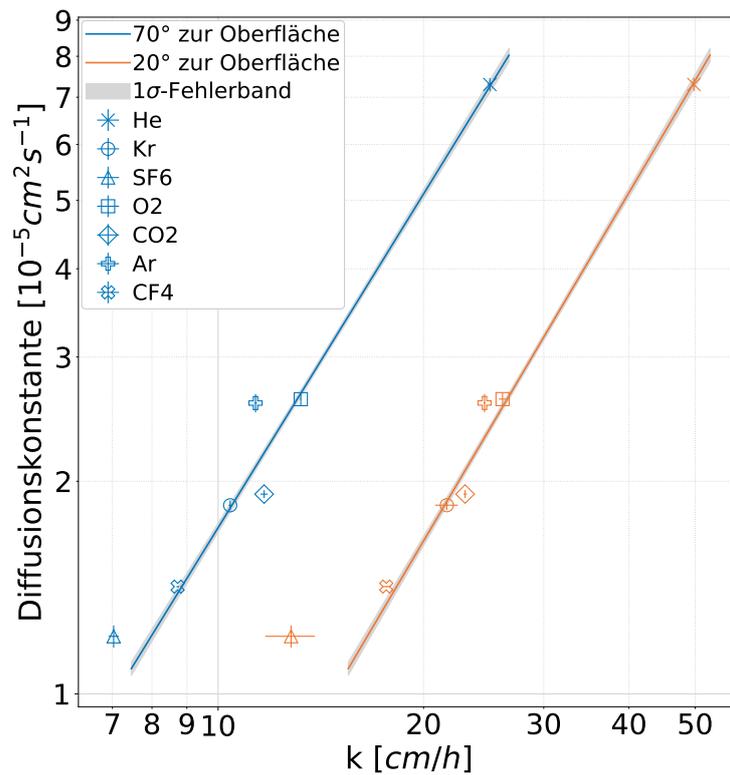
**Abbildung A.52.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e



**Abbildung A.53.:** Normierte He-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7)

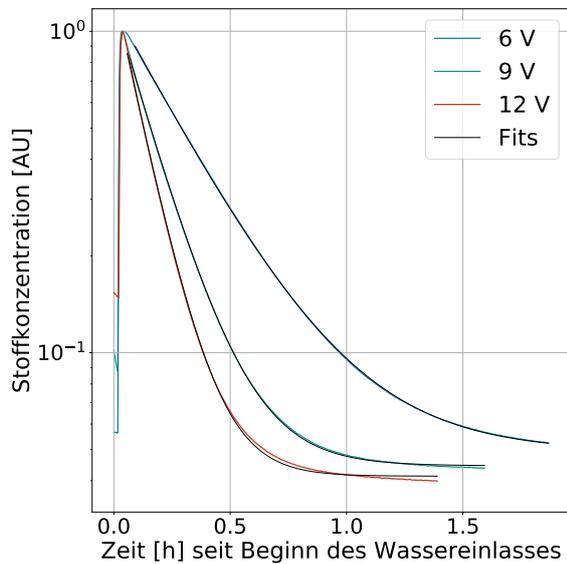


**Abbildung A.54.:** Normierte  $CF_4$ -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7)

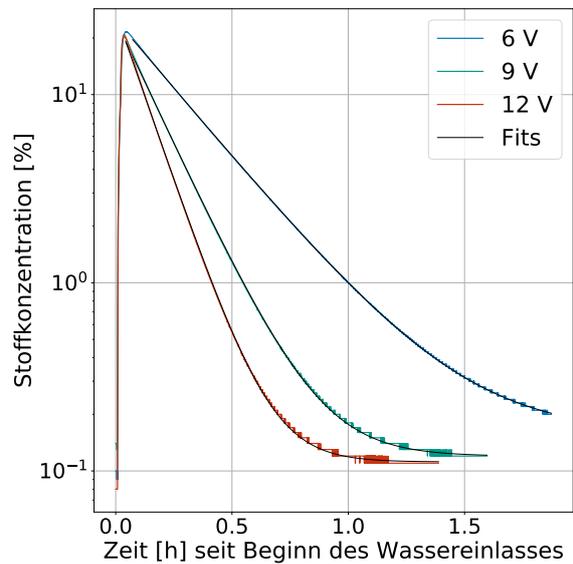


**Abbildung A.55.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7)

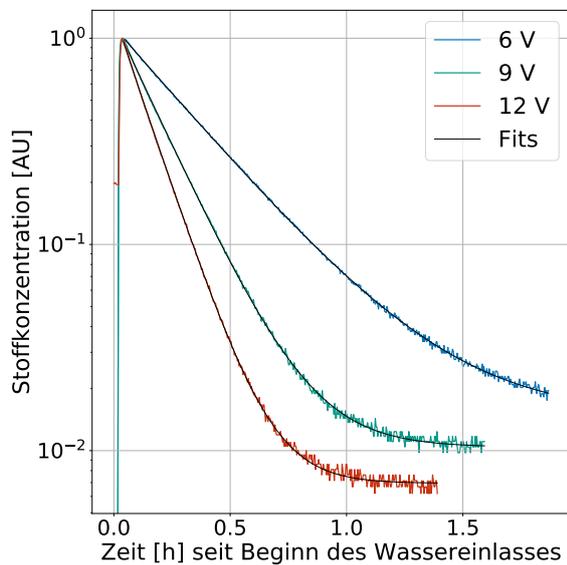
**A.1.3.3. Einfluss des Wasservolumenstroms der Umwälzung**



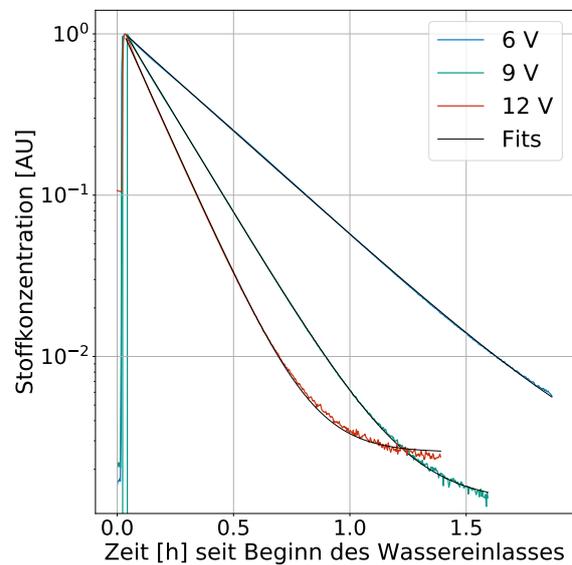
**Abbildung A.56.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen mit dem Massenspektrometer



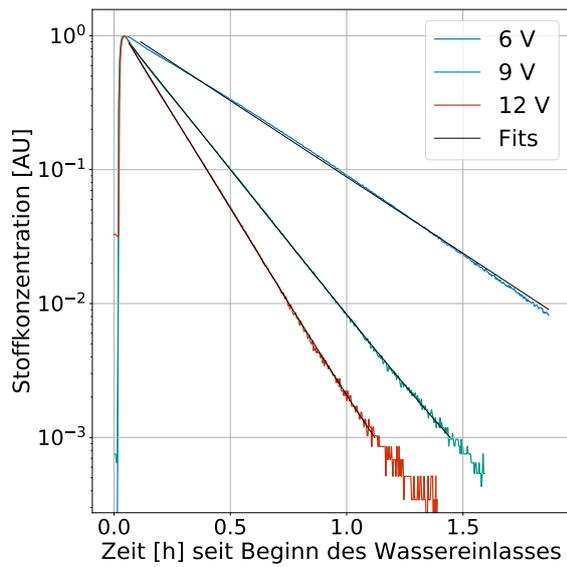
**Abbildung A.57.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen mit der Sauerstoffsonde



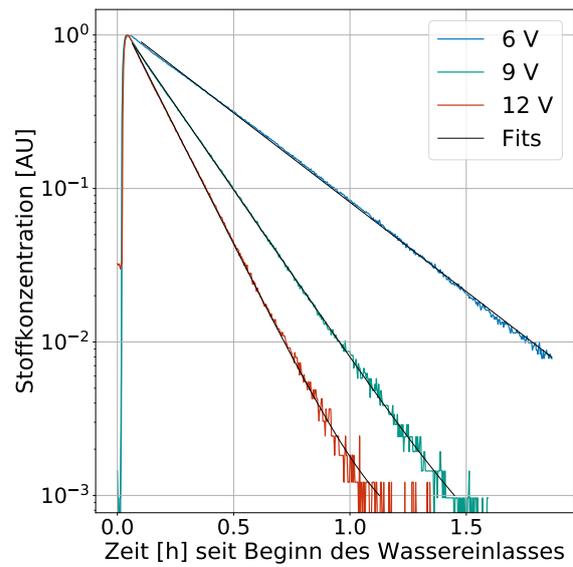
**Abbildung A.58.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)



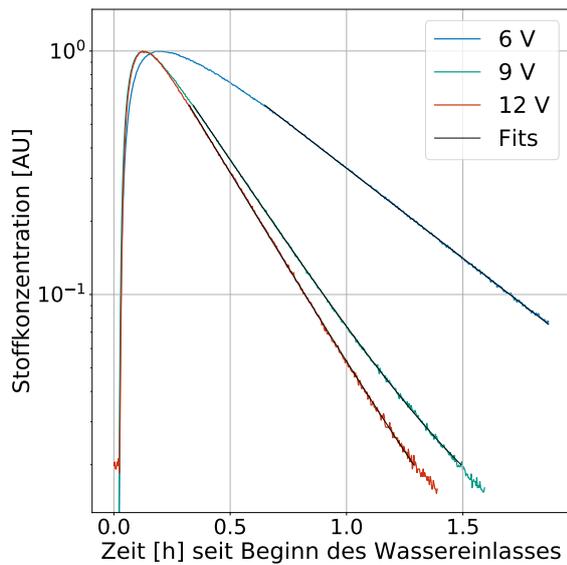
**Abbildung A.59.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)



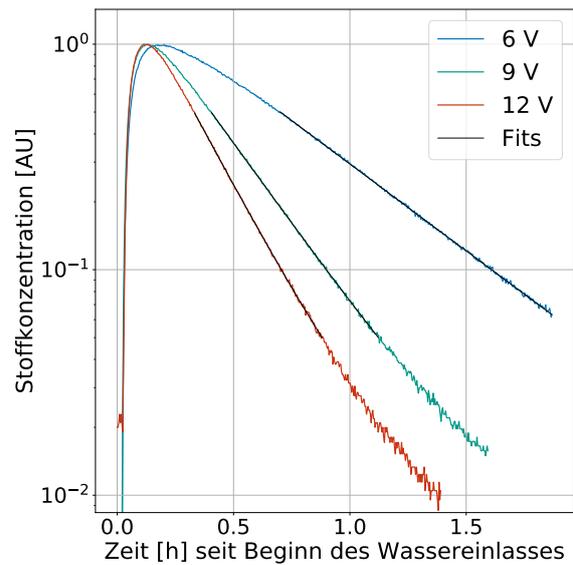
**Abbildung A.60.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)



**Abbildung A.61.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

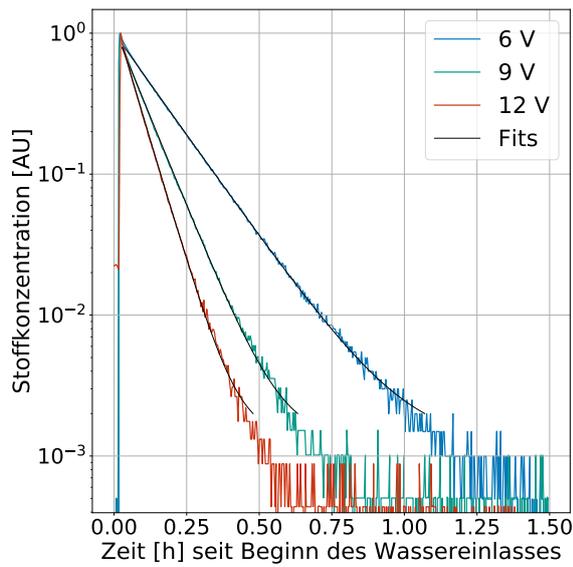


**Abbildung A.62.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

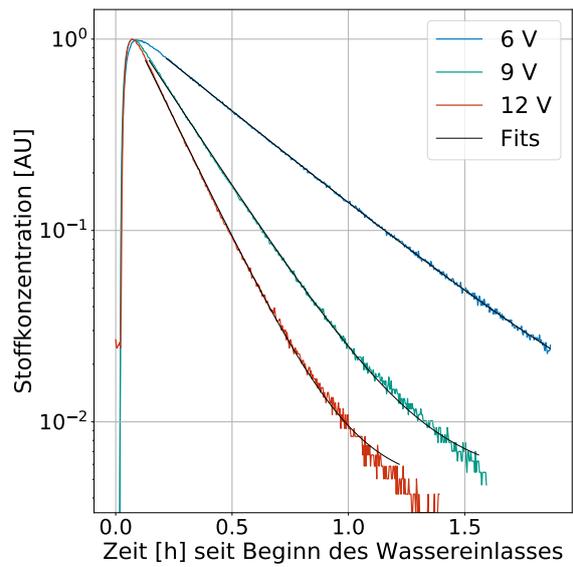


**Abbildung A.63.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

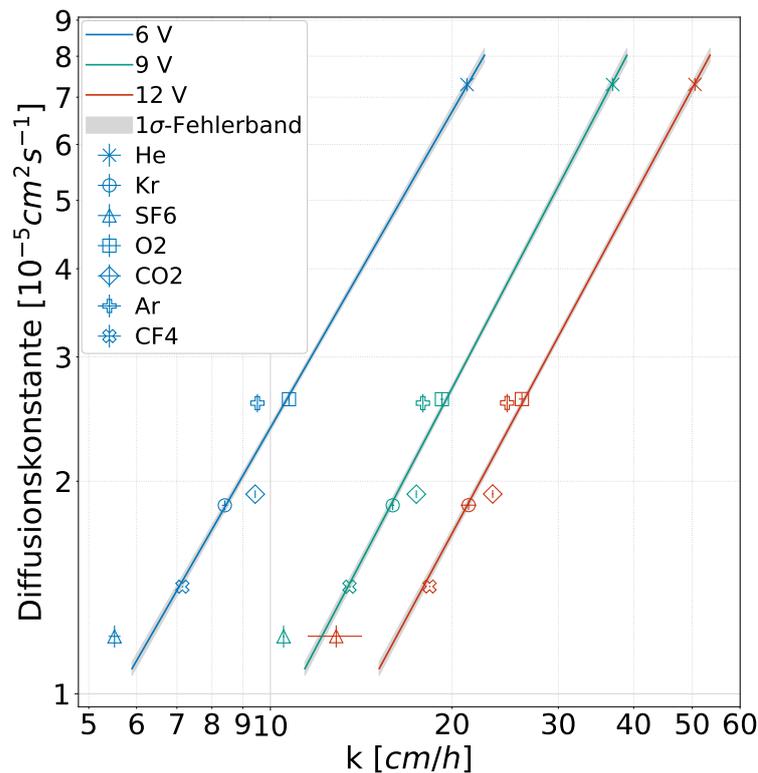
## A. Anhang



**Abbildung A.64.:** Normierte He-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

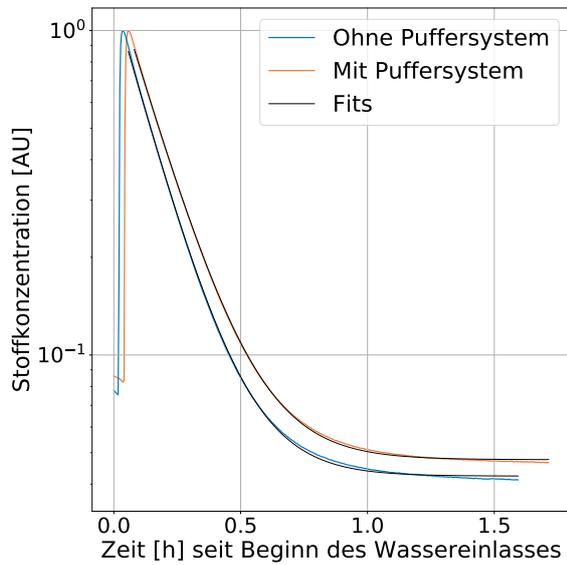


**Abbildung A.65.:** Normierte  $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

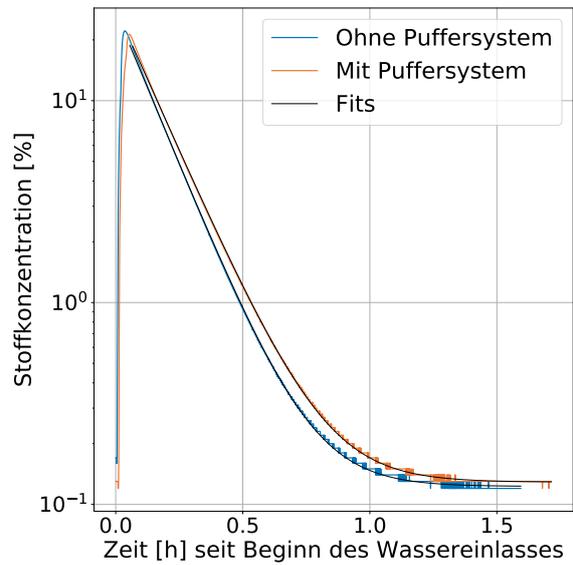


**Abbildung A.66.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8)

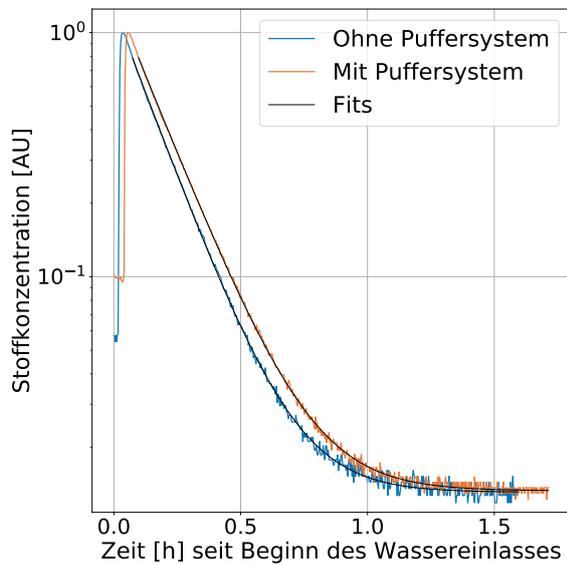
### A.1.4. Einstellen des pH-Werts durch eine Pufferlösung



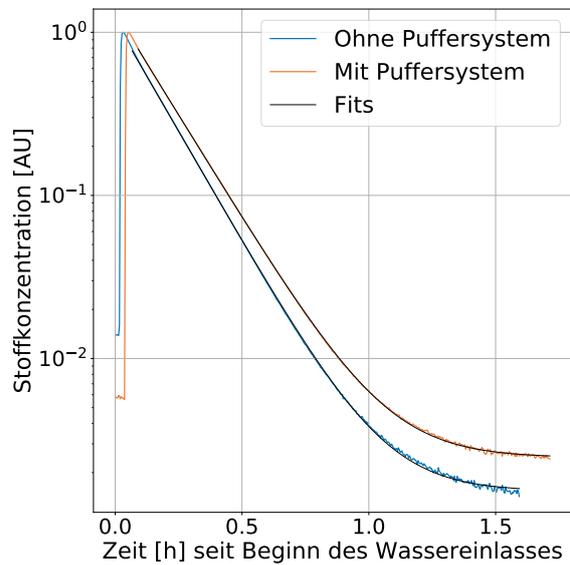
**Abbildung A.67.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer



**Abbildung A.68.:** Normierte  $O_2$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde

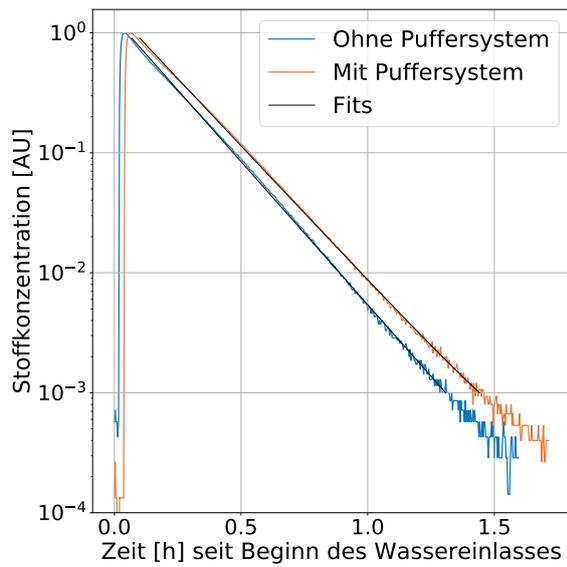


**Abbildung A.69.:** Normierte Ar-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)

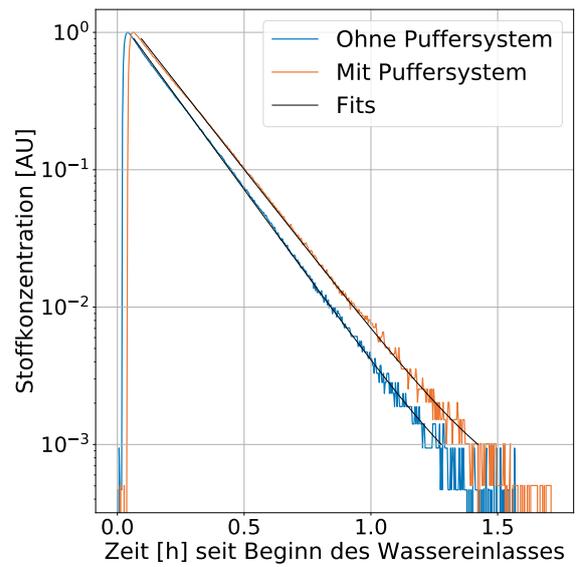


**Abbildung A.70.:** Normierte  $CO_2$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)

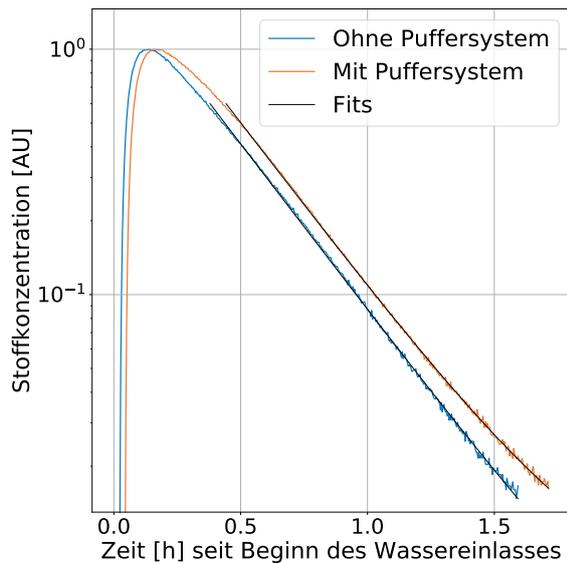
## A. Anhang



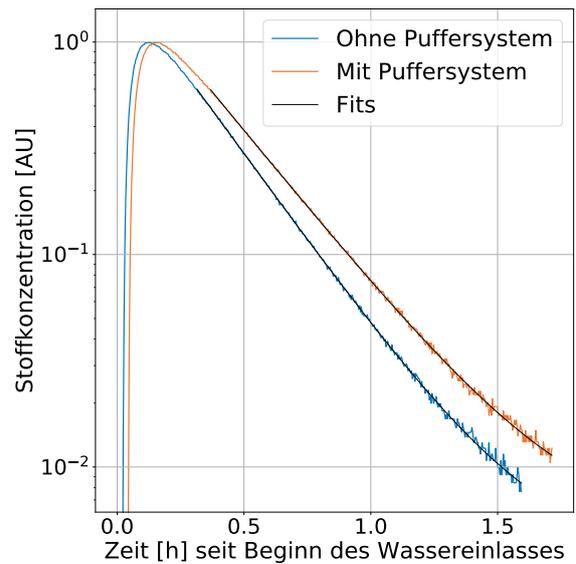
**Abbildung A.71.:** Normierte  $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)



**Abbildung A.72.:** Normierte  $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)

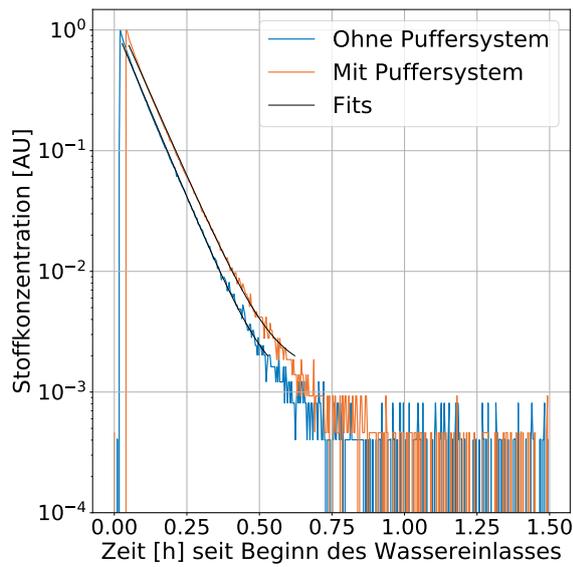


**Abbildung A.73.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e

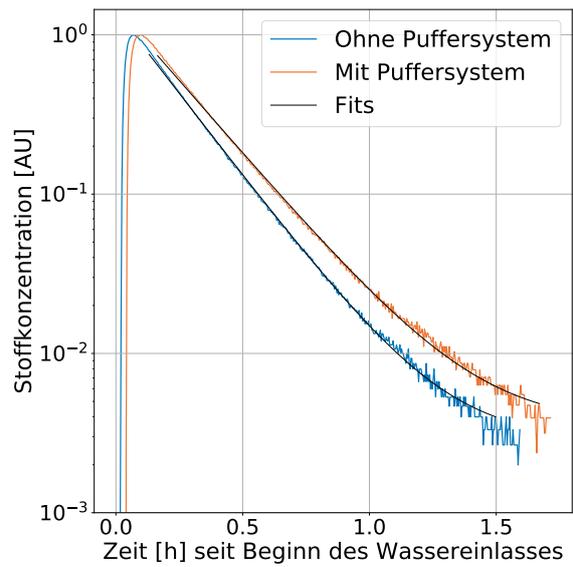


**Abbildung A.74.:** Normierte  $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e

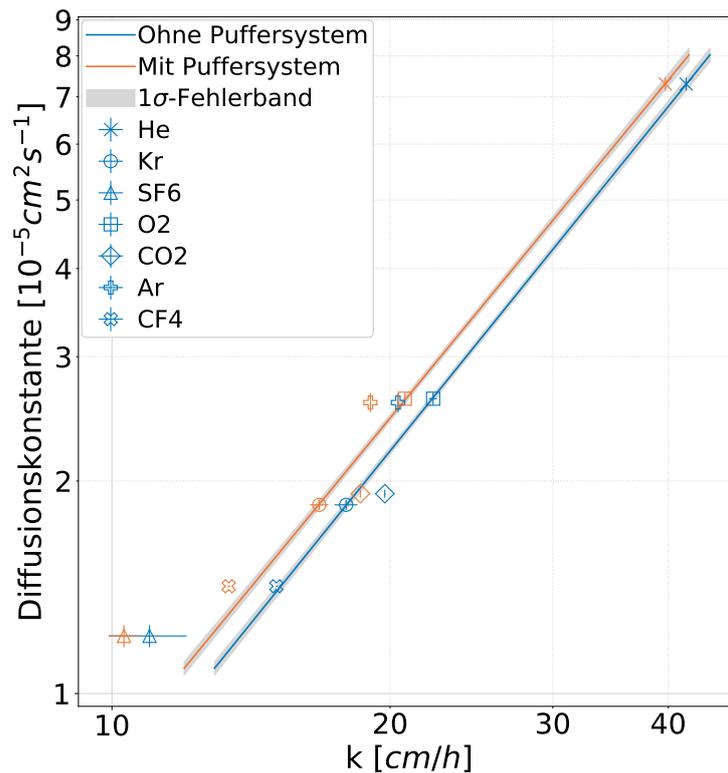
## A. Anhang



**Abbildung A.75.:** Normierte He-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)



**Abbildung A.76.:** Normierte  $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)



**Abbildung A.77.:** Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)

## A.2. Technische Daten

### A.2.1. Diffusionskammer

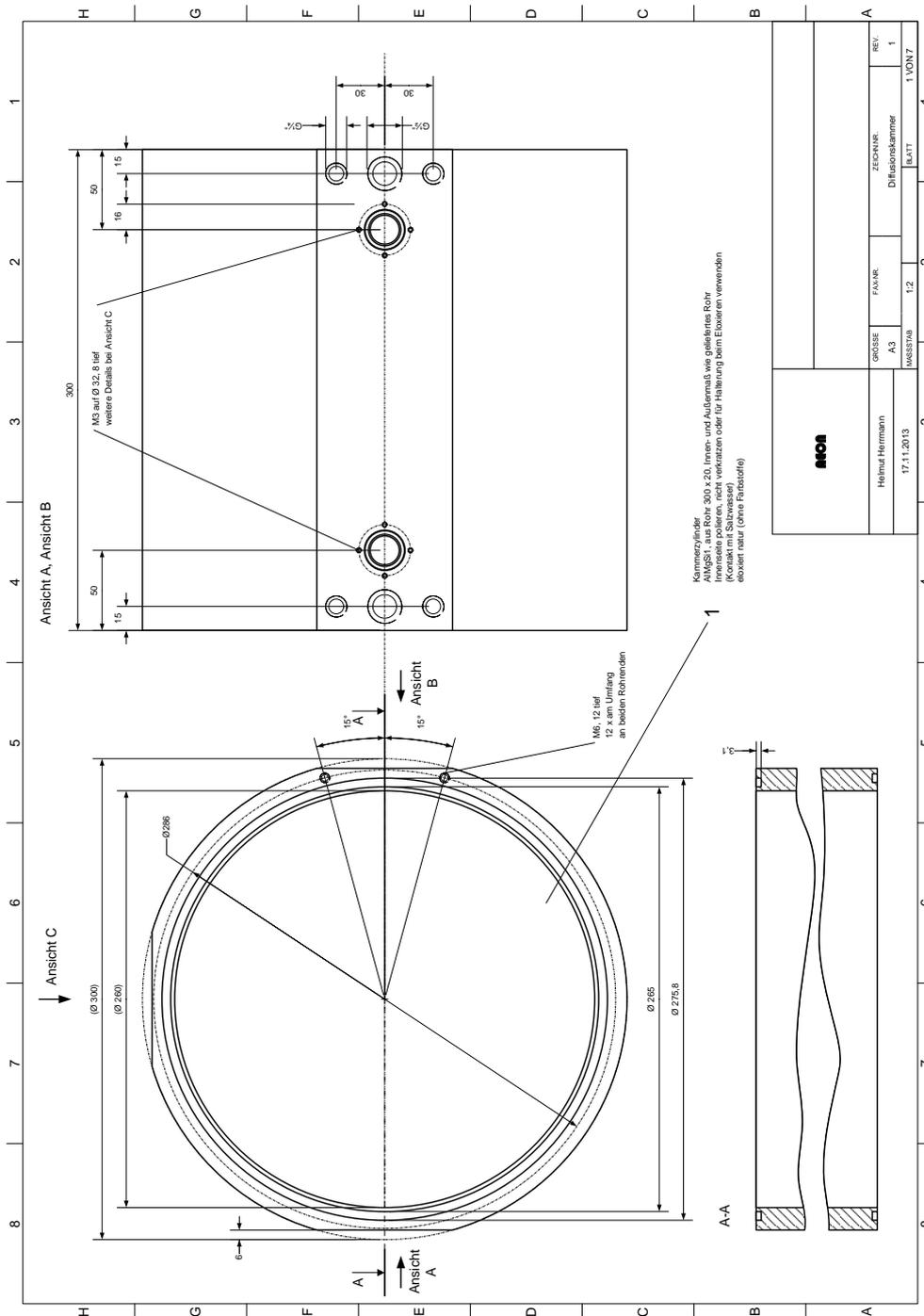


Abbildung A.78.: Technische Zeichnung der Diffusionskammer 1

# A. Anhang

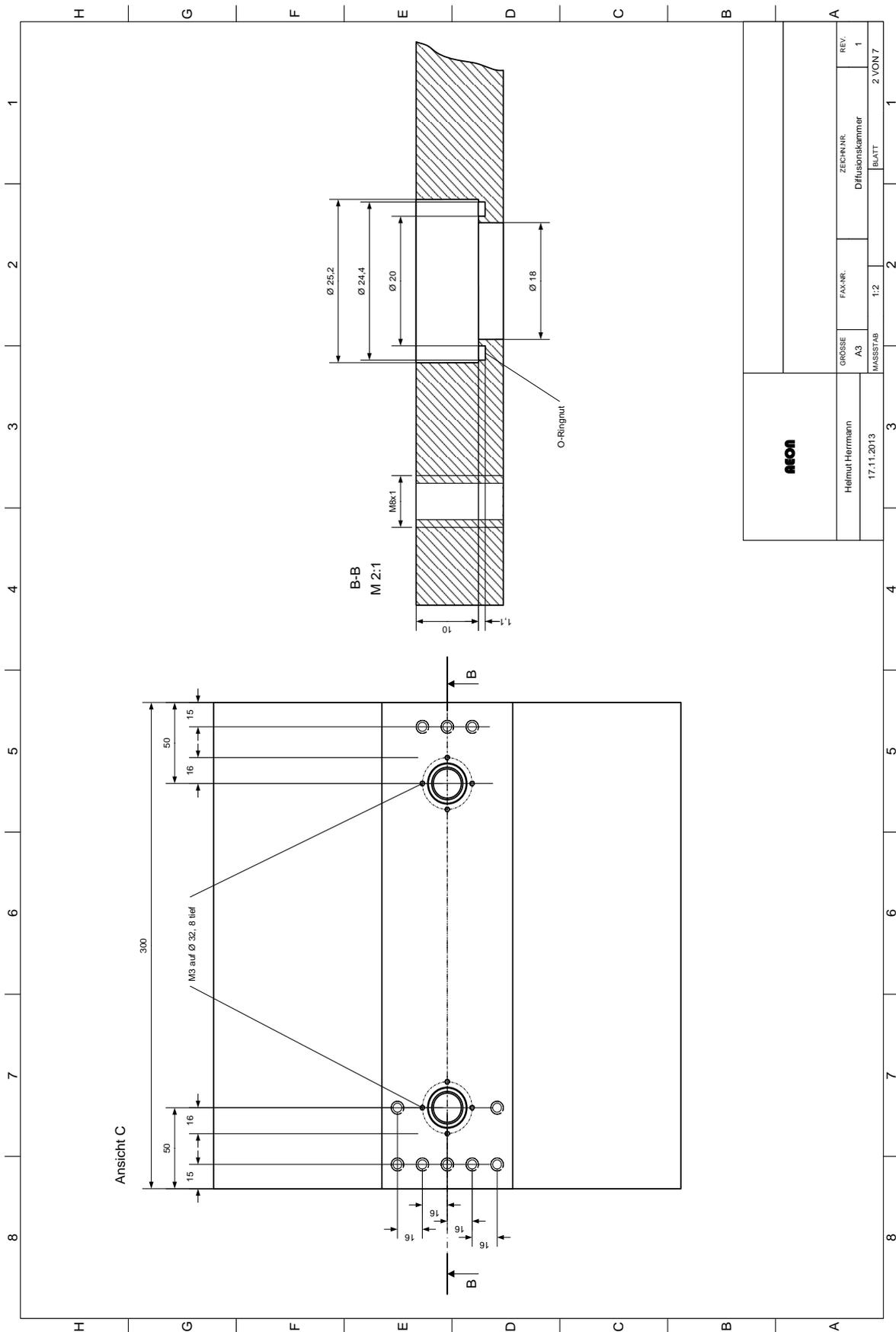
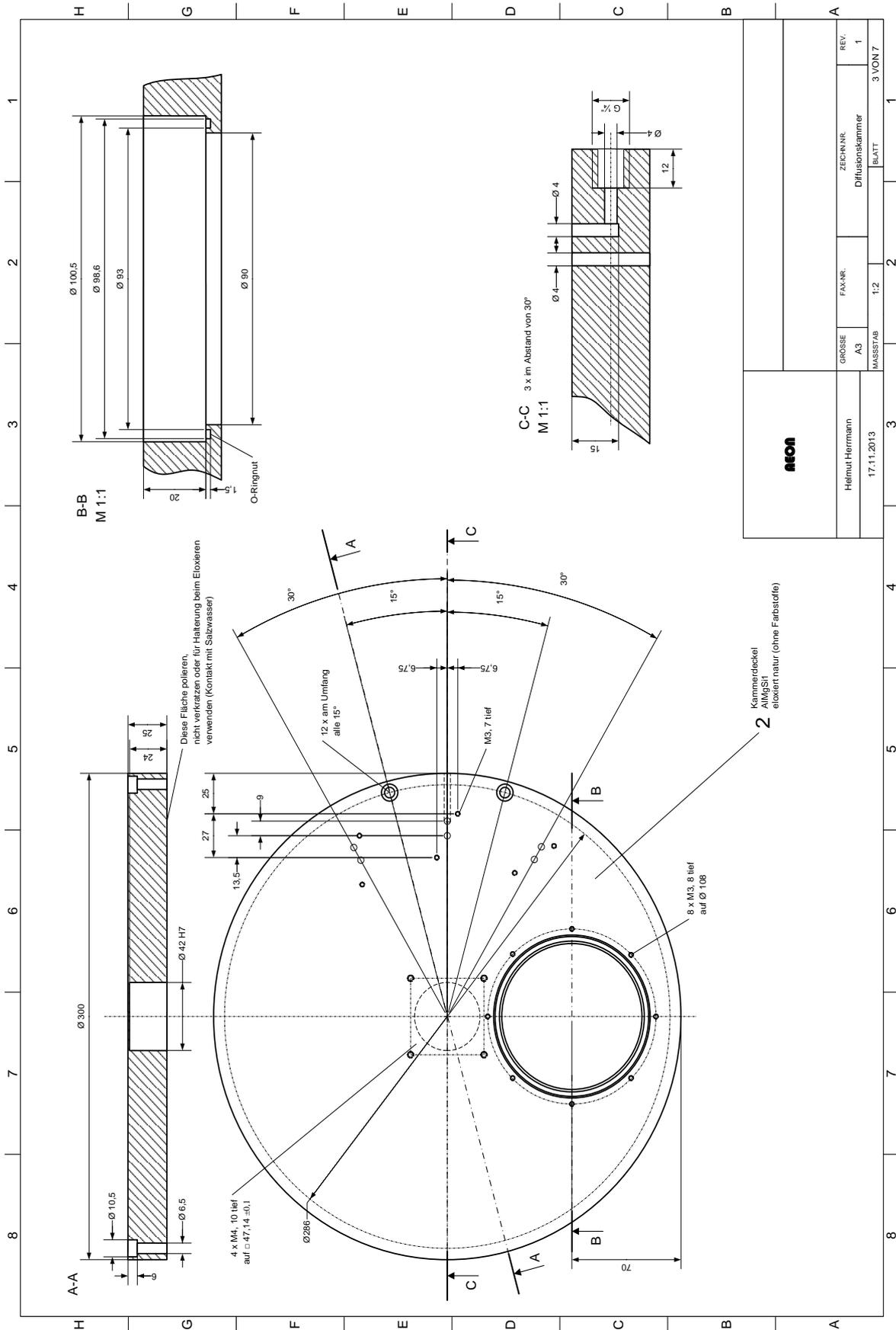


Abbildung A.79.: Technische Zeichnung der Diffusionskammer 2

# A. Anhang



|                                              |  |        |                  |         |
|----------------------------------------------|--|--------|------------------|---------|
| <b>afon</b><br>Helmut Herrmann<br>17.11.2013 |  | GRÖSSE | ZEICHNR          | REV.    |
|                                              |  | A3     | Diffusionskammer | 1       |
| MASSSTAB                                     |  | FAHR.  | BLATT            | 3 VON 7 |
|                                              |  | 1:2    |                  |         |

Abbildung A.80.: Technische Zeichnung der Diffusionskammer 3

# A. Anhang

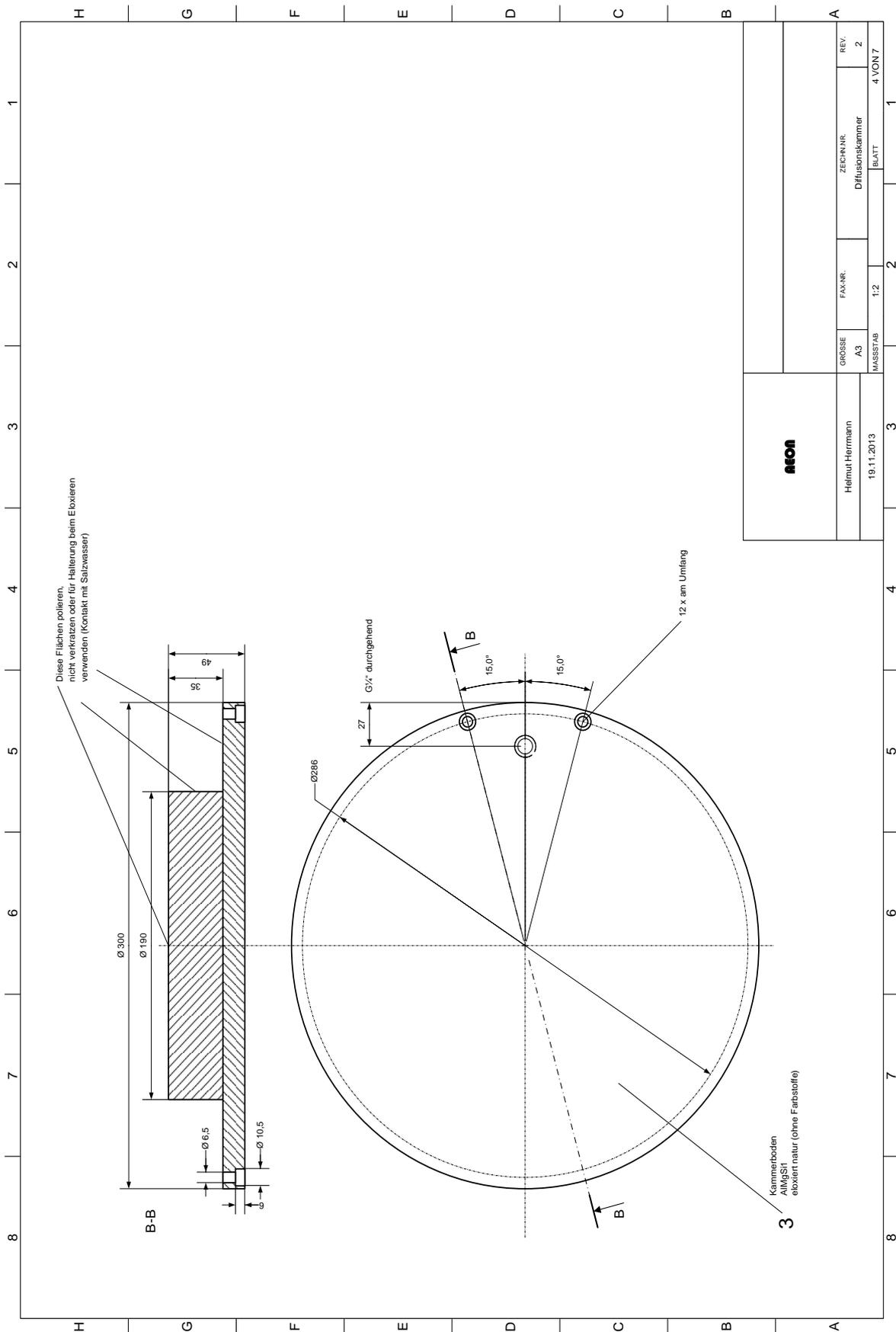


Abbildung A.81.: Technische Zeichnung der Diffusionskammer 4

# A. Anhang

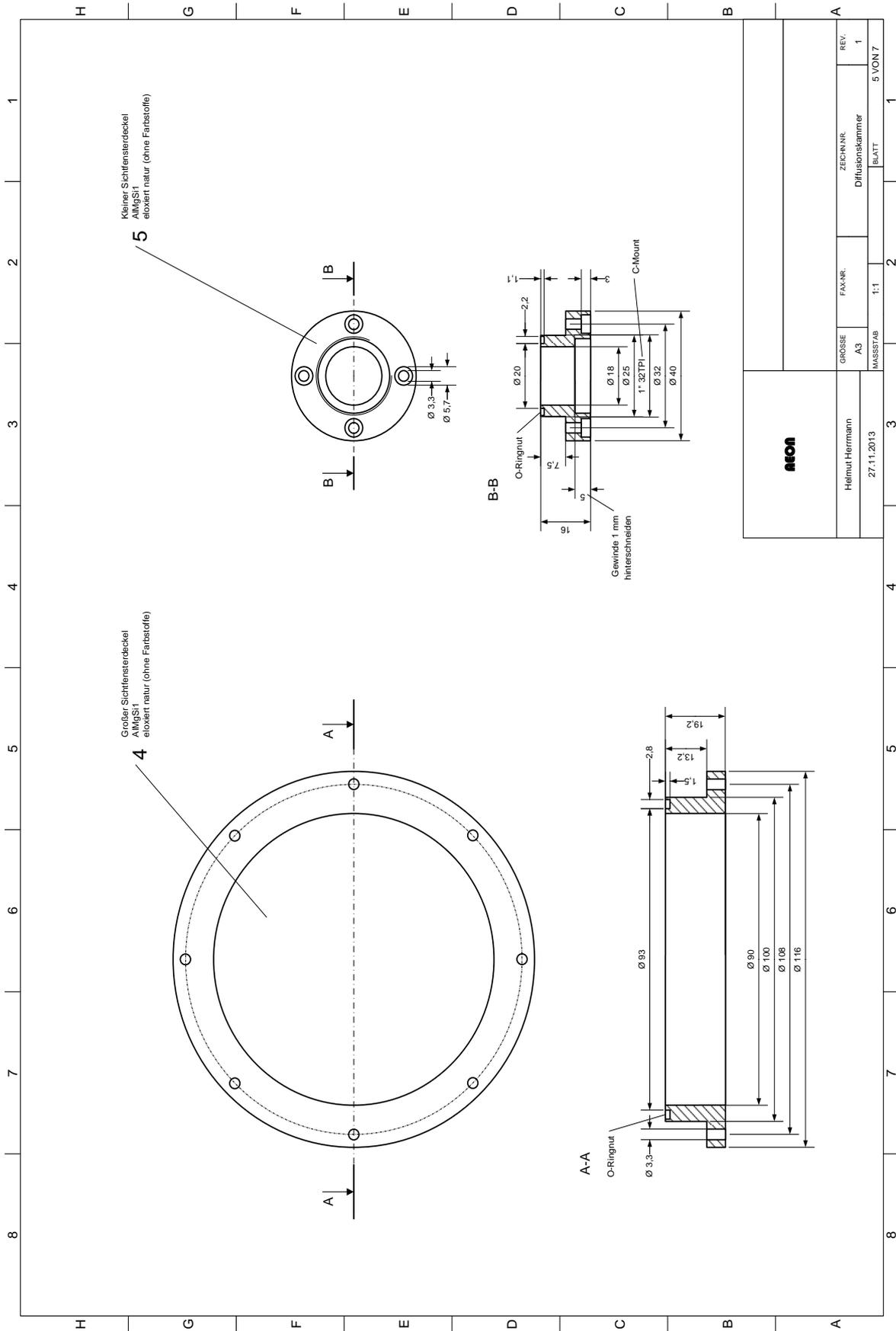


Abbildung A.82.: Technische Zeichnung der Diffusionskammer 5

# Abbildungsverzeichnis

|       |                                                                                                                                                                                            |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.  | Darstellung des Random-Walk-Modells aus Degreif (2006) . . . . .                                                                                                                           | 5  |
| 2.2.  | Schichten im Filmmodell . . . . .                                                                                                                                                          | 10 |
| 2.3.  | Schichten im Diffusionsmodell . . . . .                                                                                                                                                    | 11 |
| 3.1.  | Schematische Darstellung des Boxmodells der Diffusionskammer . . . . .                                                                                                                     | 22 |
| 4.1.  | Schematischer Aufbau des Begasungssystems . . . . .                                                                                                                                        | 27 |
| 4.2.  | Schematischer Aufbau der Diffusionskammer . . . . .                                                                                                                                        | 29 |
| 5.1.  | Ar-Konzentrationsverläufe und Fits der Messungen M1, M2 und M3 . . . . .                                                                                                                   | 36 |
| 5.2.  | Vergleich der Fits bei unterschiedlichen Fitintervallen . . . . .                                                                                                                          | 37 |
| 5.3.  | Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne<br>Spritzen (V4 und V6) . . . . .                                                                                 | 40 |
| 5.4.  | Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Messungen mit großem und<br>kleinem Wasservolumen (V5 und V6) . . . . .                                                                         | 41 |
| 5.5.  | Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit großem und<br>kleinem Wasservolumen (V5 und V6) . . . . .                                                                      | 41 |
| 5.6.  | Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot$<br>$\text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . . | 43 |
| 5.7.  | Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$<br>und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                 | 43 |
| 5.8.  | Konzentrationsmaxima von Messung V3 mit vertikaler Anströmung . . . . .                                                                                                                    | 44 |
| 5.9.  | SF <sub>6</sub> -Konzentrationsmaxima der Messungen mit vertikaler und frontaler An-<br>strömung (V3 und V6) . . . . .                                                                     | 45 |
| 5.10. | Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit vertikaler und<br>frontaler Anströmung (V3 und V6) . . . . .                                                                   | 45 |
| 5.11. | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei den Messungen mit unterschiedli-<br>chen Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche (V7 und V8) . . . . .                                 | 46 |
| 5.12. | Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit unterschiedli-<br>chen Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche (V7 und V8) . . . . .                                           | 46 |

## Abbildungsverzeichnis

|       |                                                                                                                                                        |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.13. | Normierte $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .         | 49 |
| 5.14. | Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .            | 49 |
| 5.15. | Normierte $\text{CO}_2$ -Konzentration und Fit bei den Messungen mit und ohne Pufferlösung (V11 und V6) . . . . .                                      | 50 |
| 5.16. | Kalibration der Transfargeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Pufferlösung (V11 und V6) . . . . .                                               | 50 |
| 5.17. | Konzentrationsverläufe der Messung V2 mit dem Problem einer Zeitverzögerung ab einer bestimmten Konzentration . . . . .                                | 51 |
| 5.18. | Konzentrationsverläufe der Messung V6 nach der Lösung des Problems der Zeitverzögerung . . . . .                                                       | 51 |
| 5.19. | $\text{O}_2$ -Konzentrationen der Sauerstoffsonde mit und ohne verzögerte Datenverarbeitung (V2 und V3) . . . . .                                      | 52 |
| 5.20. | Probleme mit unterschiedlichen Konzentrationsmessungen von Sauerstoffsonde und Massenspektrometer von Messung M1 . . . . .                             | 52 |
| 6.1.  | Normierte $\text{O}_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                   | 56 |
| 6.2.  | Normierte $\text{O}_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                      | 56 |
| 6.3.  | Normierte Ar-Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                                   | 56 |
| 6.4.  | Normierte $\text{CO}_2$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                       | 56 |
| 6.5.  | Normierte $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                    | 57 |
| 6.6.  | Normierte $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                    | 57 |
| 6.7.  | Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . . | 57 |
| 6.8.  | Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .  | 57 |
| 6.9.  | Normierte He-Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                                   | 58 |
| 6.10. | Normierte $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                       | 58 |

## Abbildungsverzeichnis

|       |                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.11. | Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der drei Hauptmessungen (M1, M2 und M3) . . . . .                                                                                                                   | 58 |
| 6.12. | Kalibration mit über die drei Hauptmessungen gemittelten Transfergeschwindigkeiten . . . . .                                                                                                                      | 60 |
| 6.13. | Gemessene Diffusionskonstanten gegen Literaturdiffusionskonstanten . . . . .                                                                                                                                      | 61 |
| 6.14. | Relative Abweichung der gemessenen Diffusionskonstanten von den Literaturdiffusionskonstanten . . . . .                                                                                                           | 61 |
| 6.15. | Normierte Konzentrationsverläufe bis 20 min nach Wassereinlass (M1) . . . . .                                                                                                                                     | 63 |
| 6.16. | Normierte Konzentrationsverläufe bis 90 min nach Wassereinlass (M1) . . . . .                                                                                                                                     | 63 |
| A.1.  | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit der Messung ohne Spritzer (V6), gemessen mit dem Massenspektrometer. Bei Messung V4 wurde die O <sub>2</sub> -Konzentration nicht mit dem MIMS gemessen . . . . . | 69 |
| A.2.  | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                                                                                     | 69 |
| A.3.  | Normierte Ar-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                                    | 69 |
| A.4.  | Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                      | 69 |
| A.5.  | Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                      | 70 |
| A.6.  | Normierte <sup>83</sup> Kr-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                      | 70 |
| A.7.  | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . .                                                                | 70 |
| A.8.  | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .                                                                 | 70 |
| A.9.  | Normierte He-Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                                    | 71 |
| A.10. | Normierte CF <sub>4</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                                      | 71 |
| A.11. | Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Spritzer (V4 und V6) . . . . .                                                                                                           | 71 |
| A.12. | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                                                                   | 72 |
| A.13. | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                                                                      | 72 |
| A.14. | Normierte Ar-Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                                     | 72 |
| A.15. | Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                       | 72 |
| A.16. | Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                       | 73 |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A.17. Normierte $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                                              | 73 |
| A.18. Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . .                                                                           | 73 |
| A.19. Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .                                                                            | 73 |
| A.20. Normierte He-Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                                                             | 74 |
| A.21. Normierte $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit von kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                                                 | 74 |
| A.22. Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit kleinem und großem Wasservolumen (V6 und V5) . . . . .                                                                                                                    | 74 |
| A.23. Normierte $\text{O}_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                   | 75 |
| A.24. Normierte $\text{O}_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                      | 75 |
| A.25. Normierte Ar-Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                                   | 75 |
| A.26. Normierte $\text{CO}_2$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                       | 75 |
| A.27. Normierte $^{84}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                    | 76 |
| A.28. Normierte $^{83}\text{Kr}$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                    | 76 |
| A.29. Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . . | 76 |
| A.30. Normierte $\text{SF}_6$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .  | 76 |
| A.31. Normierte He-Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                                   | 77 |
| A.32. Normierte $\text{CF}_4$ -Konzentration und Fit bei den Spülraten $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                                       | 77 |
| A.33. Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit Spülraten von $0.41 \cdot \text{min}^{-1}$ , $21 \cdot \text{min}^{-1}$ und $51 \cdot \text{min}^{-1}$ (V1, V3 und V6) . . . . .                                          | 77 |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A.34. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                  | 78 |
| A.35. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                     | 78 |
| A.36. Normierte Ar-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                                    | 78 |
| A.37. Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                      | 78 |
| A.38. Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                      | 79 |
| A.39. Normierte <sup>83</sup> Kr-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                      | 79 |
| A.40. Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 127 u/e . . . . . | 79 |
| A.41. Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 89 u/e . . . . .  | 79 |
| A.42. Normierte He-Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                                    | 80 |
| A.43. Normierte CF <sub>4</sub> -Konzentration und Fit mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                      | 80 |
| A.44. Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten mit vertikaler und frontaler Anströmung der Membran (V3 und V6) . . . . .                                                         | 80 |
| A.45. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen mit dem Massenspektrometer                    | 81 |
| A.46. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen mit der Sauerstoffsonde . .                   | 81 |
| A.47. Normierte Ar-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                                            | 81 |
| A.48. Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                              | 81 |
| A.49. Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                              | 82 |
| A.50. Normierte <sup>83</sup> Kr-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                              | 82 |

## Abbildungsverzeichnis

|       |                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A.51. | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . .              | 82 |
| A.52. | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .               | 82 |
| A.53. | Normierte He-Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                                                                  | 83 |
| A.54. | Normierte CF <sub>4</sub> -Konzentration und Fit bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) (V8 und V7) . . . . .                                                        | 83 |
| A.55. | Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen bei Neigungen der Düse zur Wasseroberfläche von 20° und 70° (V8 und V7) . . . . .                                                         | 83 |
| A.56. | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                   | 84 |
| A.57. | Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                      | 84 |
| A.58. | Normierte Ar-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                                     | 84 |
| A.59. | Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                       | 84 |
| A.60. | Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                       | 85 |
| A.61. | Normierte <sup>83</sup> Kr-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                       | 85 |
| A.62. | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . . | 85 |
| A.63. | Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .  | 85 |
| A.64. | Normierte He-Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                                     | 86 |
| A.65. | Normierte CF <sub>4</sub> -Konzentration und Fit bei an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . .                                                       | 86 |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A.66. Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit an der Wasserpumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V (V9, V10 und V8) . . . . . | 86 |
| A.67. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen mit dem Massenspektrometer . . . . .                      | 87 |
| A.68. Normierte O <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen mit der Sauerstoffsonde . . . . .                         | 87 |
| A.69. Normierte Ar-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)                                                                                  | 87 |
| A.70. Normierte CO <sub>2</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6) . . . . .                                                          | 87 |
| A.71. Normierte <sup>84</sup> Kr-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6) . . . . .                                                          | 88 |
| A.72. Normierte <sup>83</sup> Kr-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6) . . . . .                                                          | 88 |
| A.73. Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 127 u/e . . . . .    | 88 |
| A.74. Normierte SF <sub>6</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6), gemessen auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 89 u/e . . . . .     | 88 |
| A.75. Normierte He-Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6)                                                                                  | 89 |
| A.76. Normierte CF <sub>4</sub> -Konzentration und Fit mit und ohne Puffersystem (V11 und V6) . . . . .                                                          | 89 |
| A.77. Kalibration der Gasaustauschgeschwindigkeiten der Messungen mit und ohne Puffersystem (V11 und V6) . . . . .                                               | 89 |
| A.78. Technische Zeichnung der Diffusionskammer 1 . . . . .                                                                                                      | 90 |
| A.79. Technische Zeichnung der Diffusionskammer 2 . . . . .                                                                                                      | 91 |
| A.80. Technische Zeichnung der Diffusionskammer 3 . . . . .                                                                                                      | 92 |
| A.81. Technische Zeichnung der Diffusionskammer 4 . . . . .                                                                                                      | 93 |
| A.82. Technische Zeichnung der Diffusionskammer 5 . . . . .                                                                                                      | 94 |

# Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Mengenverhältnisse der Gase . . . . .                                                                                                   | 30 |
| 4.2. Übersicht über die durchgeführten Messungen und deren Einstellungen . . . . .                                                           | 32 |
| 4.3. Übersicht über die gemessenen Gase . . . . .                                                                                            | 33 |
| 5.1. Berechnete Vorfaktoren der Exponentialterme aus Gleichung 5.1 und Gasaustauschraten . . . . .                                           | 35 |
| 5.2. Vergleich der bestimmten Gasaustauschraten durch Fits über unterschiedliche Fitintervalle . . . . .                                     | 37 |
| 5.3. Literaturdiffusionskonstanten der Kalibrationsgase bei $T=25\text{ °C}$ und Fitparameter . . . . .                                      | 39 |
| 5.4. Abgeschätzte Wasservolumenflüsse bei an der Pumpe anliegenden Spannungen von 6 V, 9 V und 12 V . . . . .                                | 48 |
| 6.1. Transfargeschwindigkeiten der Hauptmessungen und Mittelwert . . . . .                                                                   | 55 |
| 6.2. Schmidtzahlexponenten der drei Hauptmessungen und der aus der Kalibration auf die gemittelten Transfargeschwindigkeiten . . . . .       | 59 |
| 6.3. Durch die Kalibration bestimmte Diffusionskonstanten . . . . .                                                                          | 61 |
| 6.4. Bestimmte Diffusionskonstanten, Literaturdiffusionskonstanten und berechnete Diffusionskonstanten nach Wilke und Chang (1955) . . . . . | 62 |

# Literaturverzeichnis

- Aniceto, J. P., Zêzere, B., & Silva, C. M. (2021). Predictive models for the binary diffusion coefficient at infinite dilution in polar and nonpolar fluids. *Materials*, *14*(3), 542.
- Barrer, R. M. (1941). *Diffusion in and through Solids*. Cambridge University Press. <http://www.archive.org/details/diffusioninthrou00barr>
- Boerboom, A. J. H., & Kleyn, G. (1969). Diffusion coefficients of noble gases in water. *The Journal of Chemical Physics*, *50*, 1086–1088. <https://doi.org/10.1063/1.1671161>
- Cussler, E. L. (2009). *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems* (3. Aufl.). Cambridge University Press.
- Dankwerts, P. V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, *43*, 1460–1467. <https://doi.org/10.1021/ie50498a055>
- Deacon, E. L. (1977). Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, *29*, 363–374. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v29i4.11368>
- Degreif, K. (2006). *Untersuchungen zum Gasaustausch - Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens* (Dissertation). Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg. <https://doi.org/10.11588/heidok.00006120>
- Einstein, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, *309*, 513–523. <https://doi.org/10.1002/andp.200590005>
- Eyring, H. (1936). Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, *4*(4), 283–291. <https://doi.org/10.1063/1.1749836>
- Gerth, W. A. (1983). Effects of dissolved electrolytes on the solubility and partial molar volume of helium in water from 50 to 400 atmospheres at 25 C. *Journal of solution chemistry*, *12*(9), 655–669.
- Gertz, K. H., & Loeschicke, H. H. (1954). Bestimmung der Diffusions-Koeffizienten von H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und He in Wasser und Blutserum bei konstant gehaltener Konvektion. *Zeitschrift für Naturforschung*, *9b*, 1–5.
- Gross, J. H. (2013). *Massenspektrometrie — Ein Lehrbuch*. Springer Spektrum. <https://doi.org/10.1007/978-3-8274-2981-0>

- Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 365–389.
- Houghton, G., Ritchie, P. D., & Thomson, J. A. (1962). The rate of solution of small stationary bubbles and the diffusion coefficients of gases in liquids. *Chemical Engineering Science*, 17(4), 221–227. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)85001-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)85001-5)
- Jähne, B. (1980). *Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten* (Dissertation). Institut für Umweltphysik. <https://doi.org/10.11588/heidok.00016796>
- Jähne, B., Heinz, G., & Dietrich, W. (1987). Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 92(C10), 10, 767–10, 776. <https://doi.org/10.1029/JC092iC10p10767>
- Jähne, B. (2012). Atmosphere-water exchange. In J. S. Gulliver (Hrsg.), *Transport and Fate of Chemicals in the Environment — selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (S. 175–193). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5731-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5731-2_8)
- Kern, D. M. (1960). The Hydration of Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Education*, 37, 14–23. <https://doi.org/10.1021/ed037p14>
- King, D. B., & Saltzman, E. S. (1995). Measurement of the diffusion coefficient of sulfur hexafluoride in water. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100, 7083–7088. <https://doi.org/10.1029/94JC03313>
- Krall, K. E. (2013). *Laboratory Investigations of Air-Sea Gas Transfer under a Wide Range of Water Surface Conditions* (Dissertation). Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg. <https://doi.org/10.11588/heidok.00014392>
- Maharajh, D. M., & Walkley, J. (1973). The temperature dependence of the diffusion coefficients of Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, and CHCl<sub>2</sub>F in water. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(6), 944–952.
- 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. <https://doi.org/10.11588/heidok.00005032>
- Robb, W. L. (1968). Thin silicone membranes - their permeation properties and some applications. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 146(1), 119–137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>

- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & D.M., I. (2003). *Environmental Organic Chemistry* (2. Aufl.). Wiley-Interscience.
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning. <https://books.google.de/books?id=8bIWAAAAQBAJ>
- Smith, R. E., Friess, E. T., & Morales, M. F. (1955). Experimental determinations of the diffusion coefficients of gases through water: nitrogen and argon. *The Journal of Physical Chemistry*, *59*, 382–383. <https://doi.org/10.1021/j150526a028>
- Speicher, R. (2015). *Massenspektrometrische Messungen der Diffusionskonstanten gelöster Gase mittels Gasaustausch zwischen Luft und Wasser* (Bachelorarbeit). Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Germany.
- Thomas, W. J., & Adams, M. J. (1965). Measurement of the diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrous oxide in water and aqueous solutions of glycerol. *Transactions of the Faraday Society*, *61*, 668–673. <https://doi.org/10.1039/TF9656100668>
- Tyroller, L. (2014). Fractionation of Ne and Ar isotopes by molecular diffusion in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *136*, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.040>
- Tyroller, L., Brennwald, M. S., Busemann, H., Maden, C., Baur, H., & Kipfer, R. (2018). Negligible fractionation of Kr and Xe isotopes by molecular diffusion in water. *Earth and Planetary Science Letters*, *492*, 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.03.047>
- Unver, A. A., & Himmelblau, D. M. (1964). Diffusion coefficients of CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> in water from 6° to 65° C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *9*, 428–431. <https://doi.org/10.1021/jc60022a043>
- Verhallen, P. T. H. M., Oomen, L. J. P., v. d. Elsen, A. J. J. M., & Kruger, J. (1984). The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-steady state. *Chem. Eng. Sci.*, *39*, 1535–1541. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80082-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)80082-2)
- Weast, R. C., et al. (1988). *Handbook of chemistry and physics*. Springer.
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE journal*, *1*, 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>
- Wise, D., & Houghton, G. (1966). The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chem. Eng. Sci.*, *21*, 999–1010. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85096-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85096-0)
- Yaws, C. L. (1995). *Handbook of Transport Property Data*. Gulf Publishing Company.
- Zhang, H., & Cloud, A. (2006). The permeability characteristics of silicone rubber. *Global Advances in Materials and Process Engineering*, 72–75.

# Danksagung

Abschließend möchte ich allen danken, die mich bei dieser Bachelorarbeit unterstützt haben und ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zunächst ein ganz herzliches Dankeschön an meinen Betreuer, Herrn Prof. Dr. Bernd Jähne, der mir diese Bachelorarbeit ermöglicht hat. Ihm gebührt der Dank für die Idee dieses Experiments. Vielen Dank auch für die gute Betreuung, die Unterstützung bei den Versuchen und die Hilfe bei allen aufgetretenen physikalischen Fragen und Problemen.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Werner Aeschbach für die Zweitkorrektur dieser Arbeit bedanken.

Mein außerordentlicher Dank gilt Frau Dr. Kerstin Krall, die mir sowohl bei der Durchführung und Planung der Versuche als auch beim Schreiben der Arbeit eine große Hilfe war und mir immer bei meinen ganzen Fragen und Problemen zur Seite stand. Die unzähligen fachlichen Gespräche und ihr unermüdlicher Wille mir zu helfen wird mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Ein großes Dankeschön auch an Herrn Dennis Hofmann für die Hilfe bei den Experimenten.

Ferner danke ich auch ganz herzlich meinen Freunden für die emotionale Unterstützung, die Hilfe bei allen physikalischen Fragen und die Durchsicht dieser Arbeit.

Schließlich auch ein ganz herzliches Dankeschön an meine Familie, ohne deren grenzenlose Unterstützung, Liebe und Vertrauen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

# Erklärung

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

Heidelberg, den 10. April 2023

Arne Leuzinger