

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Kai Armin Degreif
aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2006

Untersuchungen zum Gasaustausch

Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Jähne
Prof. Dr. Ulrich Platt

Zusammenfassung: Ein neues Massenbilanzverfahren zur zeitlich aufgelösten Messung des Gastransfers an der Wasseroberfläche wird vorgestellt. Die neue Methodik bietet den entscheidenden Vorteil, dass unter Evasionsbedingungen in Laborexperimenten nur die zeitliche Änderung in der Luftkonzentration der Tracergase gemessen werden muss. Die Erfordernis einer Absolutmessung der Luftkonzentration entfällt ebenso wie die einer Bestimmung der Wasserkonzentration. Die hohe zeitliche Auflösung der Messmethode erlaubt eine rasche Abfolge von Messungen bei veränderten Versuchsbedingungen. Systematische Gasaustauschmessungen können nun binnen weniger Stunden durchgeführt werden.

Durch vergleichende Konzentrationsmessungen in der Luft- sowie in der Wasserphase von volatilen Aromaten mittels UV-Spektroskopie konnte die entwickelte Methode validiert werden. Im Rahmen der UV-Messungen wurde ferner ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, auch bei geringer Auflösung der verwendeten Spektrometer, die Luftkonzentration der Aromaten mittels Differentieller Optischer Absorptionsspektroskopie über einen weiten Konzentrationsbereich korrekt zu bestimmen.

Mit den entwickelten Messmethoden sind nun auch zuverlässige Messdaten für sehr kleine Wind- und Schubspannungsgeschwindigkeiten verfügbar. Hiermit konnte der Übergang des Schmidtzahl exponenten beim Wechsel von einer glatten zu einer rauen Wasseroberfläche nachvollzogen werden. Der Umschlag setzt bereits bei unerwartet geringen Windgeschwindigkeiten ein und vollzieht sich über einen weiten Bereich von Windgeschwindigkeiten.

Erstmals konnte im Labor der Effekt des chemisch beschleunigten Gasaustausches unter einer großen Variation an chemischen und physikalischen Bedingungen gezeigt werden.

Abstract: The study presents a novel technique for measuring time resolved gas transfer rates at the water surface. By applying this new mass balance technique neither absolute concentrations of the trace gases nor the measurement of their concentrations in the water phase is required. Gas fluxes are calculated exclusively by the temporal change of the air-sided concentrations in an evasion experiment. The high temporal resolution of this procedure allows fast measurements under different conditions. Systematic measurements of gas exchange rates are now feasible within hours.

By using UV-spectroscopy, simultaneous concentration measurements of volatile aromatics in the air and water phases verified the results obtained by the presented technique. Within the framework of the UV-measurements a method was developed to determine the air-sided concentrations of the aromatics precisely, even at low spectral resolution of the spectrometer. The differential optical absorption spectroscopy was successfully applied to a wide concentration range of these tracers.

Reliable gas transfer velocities are now also available for very low wind speeds and friction velocities. The transition of the Schmidt number exponent from a flat to a rough water surface was reproduced. The transition begins at unexpectedly low wind speeds and extends over a wide range of wind speeds.

For the first time the effect of chemically enhanced gas-exchange was demonstrated under a variety of chemical and physical conditions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Der Transport von CO ₂ in den Ozean	4
1.3	Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	5
I	Theorie	9
2	Mathematische Beschreibung des Gasaustausches	11
2.1	Diffusion	11
2.2	Diffusion und Turbulenz	17
2.3	Die turbulente Diffusionskonstante an der Grenzschicht	22
2.4	Kenngrößen für den Transport an der Grenzschicht	25
2.5	Modellansätze für den Gasaustausch	30
2.5.1	Filmmodell	30
2.5.2	Diffusionsmodell	31
2.5.3	Oberflächenerneuerungsmodell	33
2.5.4	Diskussion der Modelle	35
2.6	Übergang der Randbedingungen, das Facettenmodell	37
3	Chemische Beschleunigung des CO₂-Gasaustausches	41
3.1	Die Hydratation von CO ₂	41
3.2	Transport im Film- und τ -Modell	44
3.3	Einfluss des pH-Wertes	45

II	Methodik	49
4	Die “Controlled-Leakage”- Methode	51
4.1	Boxmodell für den Gasaustausch	51
4.2	Bestimmung der Transferrate	55
4.3	Bestimmung des Gastransfers aus der Luftkonzentration	57
5	UV-Spektroskopie	61
5.1	Grundidee des Experiments	61
5.2	Optische Absorptionsspektroskopie	62
5.3	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie	64
5.4	Vorteile des DOAS-Prinzips im Experiment	66
5.5	Auswahl der Tracerstoffe für die Absorptionsspektroskopie	67
5.6	UV-Spektroskopie	69
5.6.1	Funktionsweise der UV-Spektrometer	69
5.6.2	Charakterisierung des Diodenarray-Sensors	71
5.6.3	Konsequenzen des Auflösungsvermögens für die Datenauswertung . .	72
5.7	Auswertung der UV-Spektren	77
5.8	Kalibrierung der Referenzspektren	80
6	Weitere Messmethoden	83
6.1	Gasanalyse	83
6.2	Messung der Wellenneigungen	86
6.3	Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit	90
III	Experimente	93
7	Vorbereitende Experimente	95
7.1	Validierung der “Controlled-Leakage”-Methode	95
7.1.1	Rekonstruktion der Wasserkonzentration	95
7.1.2	Konsistenz der Modellparameter	97
7.2	Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit	98
8	Nachweis der chemischen Beschleunigung	101

8.1	Versuchskonzept	102
8.2	Experimentelle Ergebnisse	103
8.3	Diskussion der Ergebnisse	105
9	Übergang der Randbedingungen	109
9.1	Versuchskonzept	109
9.2	Analyse der Daten	110
9.3	Berechnung des Schmidtzahlexponenten	114
9.4	Analyse nach dem Facettenmodell	115
9.5	Vergleich der Daten mit früheren Messungen	119
9.6	Vergleich der Daten mit der Theorie	127
9.7	Diskussion der Ergebnisse	127
10	Das Experiment im Modell - Genauigkeit der Messmethode	131
10.1	Modellierung der Konzentrationsverläufe	131
10.2	Test der Auswertemethode an den Modelldaten	133
10.3	Zusammenfassung und Bewertung	144
11	Zusammenfassung und Ausblick	147
IV	Appendix	151
A	Löslichkeiten	152
A.1	Temperaturabhängige Daten zur Löslichkeit	152
A.2	Berechnung aus der Henry Konstanten	153
B	Schmidtzahlen	157
	Abbildungsverzeichnis	161
	Literaturverzeichnis	165

Kapitel 1

Einleitung

Austauschprozesse zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase sind in unserer Umwelt ein allgegenwärtiges Phänomen. Impuls, Wärme und stoffliche Beimengungen werden dabei nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten transportiert. Das Verständnis dieser Prozesse hat nicht nur Relevanz für verfahrenstechnische Anwendungen, sondern ist auch essentiell für ein tiefer gehendes Verständnis der Interaktion zwischen Ozean und Atmosphäre. Dennoch sind diese Prozesse bislang nur ansatzweise verstanden.

1.1 Motivation - Das Erdklima ein stabiler Zustand außerhalb des Gleichgewichts?

Die Erde nimmt in vieler Hinsicht eine besondere Stellung in unserem Planetensystem ein. Dabei sind im direkten Vergleich zu ihren Nachbarplaneten Venus und Mars in der Entstehungsgeschichte und auch ihrem geologischen Aufbau viele Parallelen zu ziehen. Schauen wir uns den aktuellen Zustand dieser Planeten an, so erkennen wir schon bei der äußerlichen Betrachtung sehr grundlegende Unterschiede.



Abbildung 1.1: Die Erde im Vergleich zu den erdähnlichen Planeten Venus (links) und Mars (rechts). Bildquellen: **a** NSSDC/NASA **b** NASA Earth Observatory **c** NASA/JPL/MSSS

In Abbildung 1.1 ist die Erde im Vergleich zu Venus und Mars gezeigt. Auf der Erde erkennen wir eine große Bandbreite an unterschiedlichen Farben: das charakteristische Blau der Ozeane, Braun- und Grüntöne der Landflächen sowie das Weiß der Wolken.

Der Mars erscheint hiergegen sehr viel eintöniger. Seine Oberfläche ist geprägt von einer rötlich rostbraunen Farbe, die nur durch wenige weiße Schleierwolken verdeckt wird.

Im Gegensatz hierzu ist die Venus von einer dichten weißen Wolkenschicht umgeben und verwehrt somit den direkten Blick auf die Planetenoberfläche. Im sichtbaren Licht erscheint diese Wolkenschicht völlig homogen. Erst in der UV-Aufnahme, wie sie hier gezeigt ist, lassen sich gewisse Strukturen erkennen.

Die Frage, warum diese Planeten solche Unterschiede in ihrem Aussehen aufweisen, wollen wir hier jedoch nicht in vollem Umfang erörtern, sondern ein paar wesentliche Punkte herausstellen.

Ein entscheidendes Kriterium für das Aussehen des heutigen Mars ist seine geringe Masse. Sie beträgt nur etwa 11 % der Erdmasse. Aufgrund seiner geringen Anziehungskraft hat er einen Großteil seiner Atmosphäre verloren. Da die Marskruste aufgrund des geringeren Volumens des Planeten sehr viel schneller erkaltete, wurde auch keine Atmosphäre aus vulkanischer Aktivität aufrecht erhalten.

Im Falle der Venus, ist dies anders. Sie hat in etwa den gleichen Durchmesser wie die Erde von ca. 12 000 Kilometern und besitzt auch fast die gleiche Masse und Dichte. Auch ihre vulkanischen und tektonischen Aktivitäten sind, wie man heute weiß, denen der Erde vergleichbar.

Venus hat jedoch im Vergleich zur Erde eine Atmosphäre, die sehr viel dichter ist und zu einem Oberflächendruck führt, der den der Erde um das 90-fache übersteigt. Die Venus ist ein extremes Beispiel für die Wirksamkeit des Treibhauseffektes. 95 % der Venusatmosphäre bestehen aus Kohlendioxid (CO_2). Die Oberflächentemperatur auf der Venus beträgt im Mittel 470 °C.

Man geht davon aus, dass sich Erde und Venus aufgrund ihrer geologischen Gemeinsamkeiten in ihrer frühen Entwicklungszeit sehr ähnlich waren. Weshalb sich diese Planeten jedoch heute so grundlegend in ihrem äußeren Erscheinungsbild unterscheiden, ist noch immer Gegenstand aktueller Forschung. Es kann jedoch gesagt werden, dass die Entwicklung von Leben auf der Erde hierauf einen entscheidenden Einfluss genommen hat und noch immer nimmt.

Das Klima auf der Venus und dem Mars verändert sich nach heutigem Wissenstand kaum noch. Auf beiden Planeten hat sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt.

Die Erde hingegen ist weit davon entfernt, im thermodynamischen Sinne im Gleichgewicht zu sein. Der Hauptgrund hierfür ist, dass die chemischen Prozesse, die in unserer Atmosphäre ablaufen und für das Erdklima verantwortlich sind, in ständiger Wechselwirkung mit der Biosphäre stehen.

Wenn wir unseren Planeten betrachten, dann sehen wir, dass etwa 70 % der Oberfläche mit Wasser bedeckt sind. Die Ozeane stellen somit die größte Kontaktfläche zur Atmo-

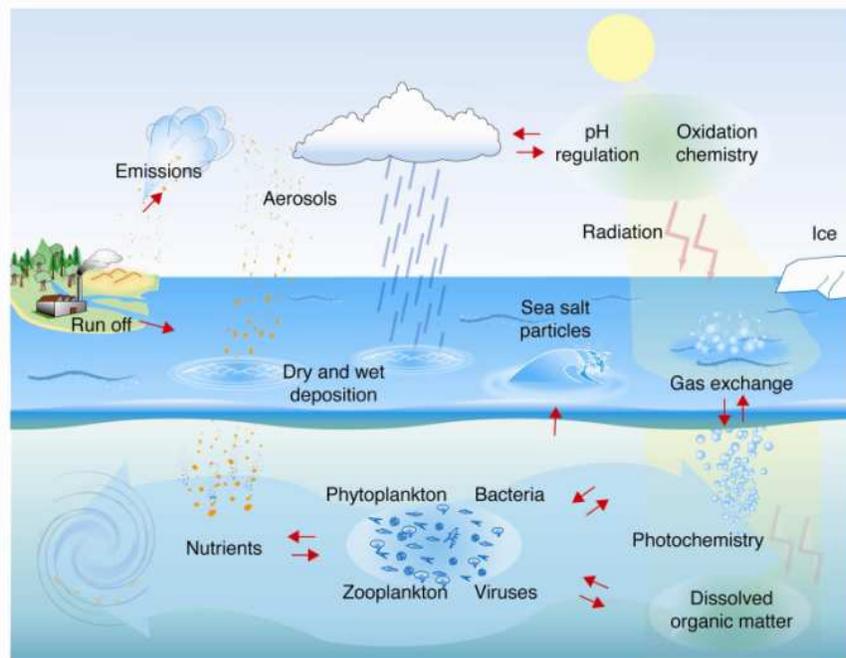


Abbildung 1.2: Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre. Die chemischen Prozesse in der Atmosphäre, die für das Klimageschehen verantwortlich sind, stehen in steter Rückkopplung mit den Ozeanen und den darin ablaufenden biologischen Aktivitäten. Das Verständnis der Austauschprozesse von Wärme, Energie und stofflichen Beimengungen an der Wasseroberfläche ist somit ein essentieller Faktor für ein Verständnis des Erdklimas. Bildquelle: SOLAS (<http://www.uea.ac.uk/env/solas/>)

sphäre dar. In der Entwicklung des Erdklimas spielen die Ozeane somit die entscheidende Rolle. Zum einen bilden sie ein großes Reservoir für die Aufnahme von Treibhausgasen, zum anderen wird das Klimageschehen auf der Erde, wie wir inzwischen wissen, wesentlich durch die marine Biochemie bestimmt. Ein eindrucksvolles Beispiel wird z. B. von der CLAW-Hypothese formuliert [CLAW87]. Diese postuliert, dass die marine Biologie, in diesem speziellen Fall das Phytoplankton in den Meeren, einen direkten Einfluss auf die Wolkenbildung und somit eine regulierende Wirkung auf das Klima haben könnte. Die Arten der Wechselwirkung zwischen der Biosphäre und dem Klima sind jedoch sehr zahlreich und auch hier sind erst die Ansätze für ein Verständnis geschaffen.

Die Austauschprozesse an der Wasseroberfläche stellen als vermittelnder Prozess die wichtigste Interaktion der Ozeane mit der Atmosphäre dar. Neben dem Wärme- und auch Energieaustausch kommt dem Gastransport über die Luft-Wassergrenze eine wichtige Rolle zu. Um ein tiefergehendes Verständnis des Erdklimas und seiner weiteren Entwicklung zu erlangen, ist ein umfassendes Verständnis der Austauschmechanismen an der Phasengrenze zwischen Luft und Wasser unerlässlich.

Gerade im letzten Jahrzehnt hat die Frage nach einer Stabilität des Erdklimas bzw. nach

Prognosen für einen Klimawandel ein besonderes gesellschaftliches und politisches Interesse gewonnen. Für eine zuverlässige Beantwortung dieser Frage wird jedoch noch ein hohes Maß an Grundlagenforschung auf diesem Gebiet zu leisten sein. Der Gasaustausch an der Wasseroberfläche wird hierbei ein Schlüssel zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre sein.

1.2 Der Transport von CO₂ in den Ozean

Neben dem Wasserdampf stellt Kohlendioxid das wichtigste Treibhausgas in unserer Atmosphäre dar. Mit dem Beginn des Industriezeitalters wurde durch den Menschen verstärkt CO₂ in die Atmosphäre freigesetzt. Von Messungen an Eisbohrkernen weiß man, dass die Konzentration an CO₂ in der Atmosphäre seit 1750 von 280 ppm auf 377 ppm in 2004 zugenommen hat [KW05]. Dies entspricht einem Zuwachs von ca. 35 %. Die heutige CO₂-Konzentration wurde während der letzten 420 000 Jahre und vermutlich auch während der letzten 20 Millionen Jahre nicht überschritten [IPC01]. Man geht davon aus, dass in etwa 3/4 der anthropogenen CO₂ Emissionen der letzten 20 Jahren auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe zurückzuführen ist. Jährliche Zuwachsraten liegen in der Größenordnung von 1.5 ppm (0.4 %).

Das durch fossile Brennstoffe und Brandrodung durch den Menschen freigesetzte CO₂ wird auf $7.0 \pm 1.1 \text{ GtC/a}$ ($1 \text{ GtC} = 1 \text{ Gigatonne Kohlenstoff} = 10^{15} \text{ g Kohlenstoff}$) geschätzt [SS93]. Durch troposphärische Messungen des pCO₂-Wertes kann man schließen, dass die Ozeane und die Landmassen zusammen etwa rund die Hälfte aller anthropogenen Emissionen aufnehmen [IPC01]. Wie sich diese Aufnahme jedoch auf die Biosphäre der Landmassen und die Ozeane aufteilt, ist bisher noch umstritten. Abschätzungen besagen, dass etwa $2.0 \pm 0.6 \text{ GtC/a}$ ([SS93]) durch die Ozeane aufgenommen werden, was etwa 30 % ausmacht.

In Abbildung 1.3 wurde von Takahashi et al. [TSS⁺02] der Versuch einer orts aufgelösten Darstellung des CO₂-Flusses an den Ozeanoberflächen gemacht. Man erkennt, dass im jährlichen Mittel die tropischen Bereiche als CO₂-Quelle fungieren, wohingegen die kälteren polaren Regionen eine CO₂-Senke sind. In die Berechnung solcher Flüsse müssen jedoch im Allgemeinen Annahmen über den Gasaustausch eingehen. Hier wurde die Parametrisierung von Wanninkhof [Wan92] gewählt, die eine quadratische Abhängigkeit des Gasaustausches von der Windgeschwindigkeit voraussagt. Mit dieser Annahme kommen die Autoren auf einen globalen jährlichen CO₂-Fluss von $2.2 \pm 0.5 \text{ GtC/a}$. Nehmen sie jedoch die kubische Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit nach Wanninkhof und McGillis [WM99], so erhöht sich der abgeschätzte jährliche Fluss in den Ozean um 70 %.

An diesem Beispiel wird klar, wie hoch der aktuelle Bedarf an genauen Studien zur Parametrisierung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche ist. Abschätzungen zur Klimaentwicklung oder Klimamodelle können nur so genau sein wie die Annahmen, die zu ihrer Berechnung verwendet werden.

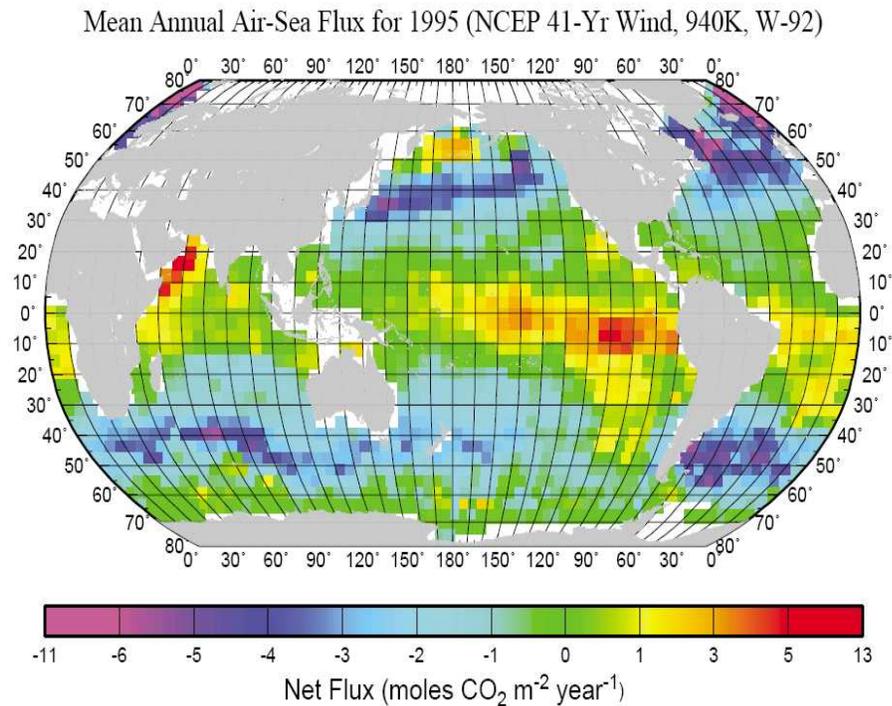


Abbildung 1.3: Mittlerer jährlicher CO₂ Fluss in den Ozean (Mol/(m²a)) für 1995. In die Berechnung gingen die folgenden Größen ein: a) eine gemessene Verteilung des Oberflächenwasser-pCO₂-Wertes für das Referenzjahr, b) die gemessene mittlere jährliche Windgeschwindigkeit, c) die quadratische Windgeschwindigkeitsabhängigkeit des Gasaustausches nach Wanninkhof [Wan92], d) die Konzentration des atmosphärischen CO₂, e) die Druckverteilung und die Oberflächenwassertemperatur. In rot bis gelben Bereichen stellt der Ozean eine Quelle für atmosphärisches CO₂ dar. In blauen bis violetten Bereichen ist der Ozean eine CO₂ Senke. Aus [TSS⁺ 02].

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer Schritt auf der Suche nach geeigneten Parametern und nach einer adäquaten mathematischen Beschreibung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche. Früheren Studien haben bereits ergeben, dass die Windgeschwindigkeit kein zuverlässiger Parameter für die Quantifizierung der Transferraten über die Grenzschicht sein kann. Wir werden uns hierin an einer Beschreibung des Gasaustausches orientieren, die die Transferrate des Gasaustausches in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit, der Schmidtzahl des jeweiligen Stoffes und der vorgegebenen Randbedingung parametrisiert:

$$k = \frac{u_*}{\beta} \cdot Sc^{-n}$$

Die Schmidtzahl Sc ist als das Verhältnis ν/D der kinematischen Zähigkeit ν und der Diffusionskonstante D des Tracerstoffes definiert. Die Schubspannungsgeschwindigkeit



Abbildung 1.4: Kleiner Wind-Wellen-Kanal der Universität Heidelberg. Der zirkuläre Kanal hat einen Durchmesser von 1.2 m und eine Rinnenbreite von 20 cm. Hieran wurden alle in dieser Arbeit dargestellten Experimente durchgeführt.

u_* ist ein Maß für den Impuls, der durch den Wind in den Wasserkörper eingebracht wird. Der dimensionslose Skalierungsparameter β sowie der Schmidtzahlexponent n sind abhängig von den vorgegebenen Randbedingungen. Mit dem Übergang von einer glatten zu einer wellenbewegten Wasseroberfläche sagen die gängigen Modelle einen Übergang des Schmidtzahlexponenten von $2/3$ auf $1/2$ voraus. Der dimensionslose Skalierungsfaktor β ist nur für den Fall einer glatten Wasseroberfläche theoretisch abgeleitet und kann durch 12.2 angenähert werden [Jäh80]. Einen geeigneten Parameter für die Beschreibung des Übergangs der Randbedingungen werden wir mit der mittleren quadratischen Wellenneigung σ_s^2 finden. Die theoretischen Grundlagen hierfür werden in Kapitel 2 geschaffen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Labormessungen an einem kleinen zirkulären Wind-Wellen-Kanal (siehe Abbildung 1.4), die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches zu untersuchen, insbesondere den Umschlag des Schmidtzahlexponenten beim Übergang zwischen den Randbedingungen zu verfolgen. Die Ergebnisse hierzu werden wir in Kapitel 9 diskutieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Messtechnik vorgestellt, die es erlaubt, Gasaustauschraten anhand der zeitlichen Änderung der Luftkonzentration zu ermitteln. Dies wird möglich durch die “Controlled-Leakage”-Methode, bei der einem geschlossenen Luft-Wasser-System unter Evasionsbedingung ein definierter Zustrom an frischer Luft hinzugefügt wird. Die theoretische Herleitung des zugehörigen Boxmodells ist in Kapitel 4 zu finden. Eine Betrachtung zur Fehleranfälligkeit und Genauigkeit der Methode werden wir in Kapitel 10 führen.

Eine Validierung dieser Methode wird unter Zuhilfenahme der UV-Spektroskopie möglich, die es erlaubt Konzentrationen von volatilen Aromaten gleichzeitig in der Luft- als auch in der Wasserphase zu messen. Im Rahmen der spektroskopischen Messungen werden wir auch eine Auswertemethode für die gewonnenen UV-Spektren kennenlernen, die eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung über einen weiten Konzentrationsbereich zulässt, sogar wenn diese Spektren unzureichend aufgelöst werden. Die Vorgehensweise und Grundlagen hierzu werden in Kapitel 5 erläutert.

Wir werden uns in dieser Arbeit speziell dem Gastransport von CO_2 an der Meeresoberfläche widmen und das Phänomen des chemisch beschleunigten Gasaustausches beleuchten. Eine Modellbetrachtung hierzu ist in Kapitel 3 zu finden. Den Nachweis des tatsächlichen Effektes werden wir in Kapitel 8 erbringen.

Teil I

Theorie

Kapitel 2

Mathematische Beschreibung des Gasaustausches

2.1 Diffusion

Die molekulare Diffusion beruht auf der Wärmebewegung der Moleküle (Brown'sche Bewegung). Sie bewirkt, dass sich Teilchen aus Bereichen hoher Konzentration in Bereiche niedriger Konzentration bewegen, bis ein Ausgleich der Konzentrationsdifferenz erreicht ist. Beschreiben kann man diesen Ausgleich durch ein Gradientengesetz der folgenden Form:

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

wobei \vec{j} die Flussdichte, D die Diffusionskonstante und c die Konzentration der betrachteten stofflichen Beimengung ist. Intuitiv verständlich wird dieses Gesetz, das als *1. Fick'sches Gesetz* bekannt ist, wenn man sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten eines eindimensionalen Random Walk Modells anschaut (Abb. 2.1). Dieses sehr einfache Modell beschreibt die statistisch unkorrelierte Bewegung eines Teilchens in einer Dimension. Das Teilchen kann sich in der Zeit Δt um die Strecke Δx entweder nach links oder rechts bewegen, wobei bei jedem "Stoß" beide Bewegungsrichtungen gleichberechtigt sind, unabhängig von dem zuvor zurückgelegten Weg. Die Wahrscheinlichkeit P , dass ein Teilchen nach n Zeitschritten Δt genau m Schrittweiten Δx vom Ursprung entfernt ist, ergibt sich durch:

$$P(n, m) = \frac{n!}{2^n [\frac{1}{2}(n-m)]! [\frac{1}{2}(n+m)]!} = \frac{1}{2^n} \binom{n}{1/2(n+m)} \quad (2.2)$$

Aus Abbildung 2.1 wird ersichtlich, dass der Fluss zu einem definierten Zeitpunkt $n\Delta t$ (hier: $5\Delta t$) durch eine gedachte Ebene (rot gestrichelte Linie) proportional zu der Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten links und rechts davon sein muss.

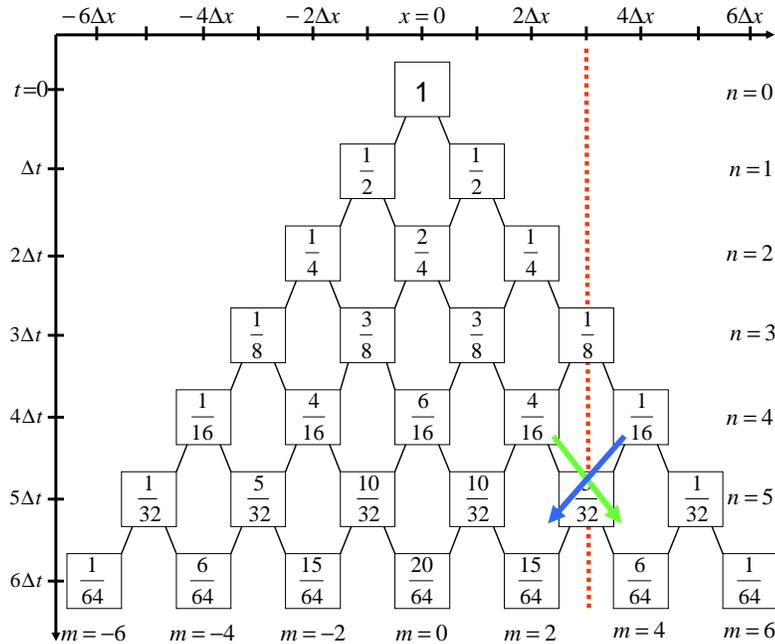


Abbildung 2.1: Eindimensionales “Random-Walk-Modell” zur Veranschaulichung des 1. Fick’schen Gesetzes. Ein Teilchen kann sich in der Zeit Δt um die Strecke Δx mit der gleichen Wahrscheinlichkeit entweder nach links oder nach rechts bewegen. Eingezeichnet sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten, die sich hieraus ergeben. Der Fluss durch eine gedachte Wand (rot gestrichelte Linie) zur Zeit $5\Delta t$ ist proportional zur Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten links und rechts davon: $j \propto -[\frac{1}{16} - \frac{4}{16}] = \frac{3}{16}$.

$$j_{A/B} = -const \cdot [Besetzungszahl B - Besetzungszahl A]$$

Im Falle infinitesimaler Schrittweiten und in dreidimensionaler Verallgemeinerung wird dieses Gesetz zu:

$$\Delta x_i \rightarrow 0 : \quad j_i = -const \cdot \frac{d}{dx_i} [Besetzungsdichte]$$

welches nunmehr formal Gleichung 2.1 entspricht. Dass dieses Gradienten-Fluss-Gesetz von grundlegender Bedeutung für physikalische Transportmechanismen ist, macht die Übersicht in Tabelle 2.1 deutlich. Hieraus lässt sich auch schließen, dass der hier zunächst gaskinetisch entwickelte Formalismus auch für die dort aufgezeigten Prozesse seine Gültigkeit behält.

Für sehr große Stoßzahlen n kann die Besetzungszahlverteilung in Gleichung 2.2 durch eine Gauß’sche Normalverteilung angenähert werden:

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

Gesetz	Gleichung	Variablen und Einheiten
Molekulare Diffusion (Fick)	$j_c = -D \frac{dc_i}{dx}$	j_c [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$] Massenflussdichte c_i [$kg\ m^{-3}$] Konzentration des i-ten Stoffes D [$m^2\ s^{-1}$] Molekulare Diffusionskonstante
Wärmeleitung (Fourier)	$\begin{aligned} j_h &= -\kappa \frac{dT}{dx} \\ &= -\frac{\kappa}{\rho c_V} \cdot \frac{d(\rho c_V T)}{dx} \end{aligned}$	j_h [$J\ m^{-2}\ s^{-1}$] Wärmeflussdichte $(\rho c_V T)$ [$J\ m^{-3}$] Wärmedichte $\kappa/(\rho c_V)$ [$m^2\ s^{-1}$] Temperaturleitzahl κ [$J\ m^{-1}\ K^{-1}\ s^{-1}$] Thermale Leitfähigkeit c_V [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$] Spezifische Wärme
Impulstransport	$\begin{aligned} \tau &= -\eta \frac{du_x}{dy} \\ &= \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{d(\rho u_x)}{dy} \end{aligned}$	τ [$kg\ m\ s^{-1}$] Schubspannung (ρu_x) [$(kg\ m\ s^{-1})\ m^{-3}$] Impulsdichte (η/ρ) [$m^2\ s^{-1}$] Kinematische Viskosität η [$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$] Dynamische Viskosität du_x/dy [s^{-1}] Änderung der x-Geschwindigkeitskomponente in y-Richtung
Elektrische Leitfähigkeit (Ohmsches Gesetz)	$j = -k \frac{dU}{dx}$	j [$C\ m^{-2}\ s^{-1}$] Elektrischer Strom pro Fläche U [V] Spannung k [$\Omega^{-1}\ m^{-1}$] Elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 2.1: Physikalische Prozesse, die dem Gradienten-Fluss-Gesetz unterliegen.

Wenn wir nun noch die Schrittweite m durch $x/\Delta x = x/l$ ersetzen, wobei wir l als “mittlere freie Weglänge” ansehen wollen, und die Stoßzahl n in $t/\Delta t = v_x t/l$ umformen, ergibt sich:

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{v_x \cdot t}{l}}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot v_x \cdot l \cdot t}\right) \quad (2.3)$$

mit der Standardabweichung σ_x :

$$\sigma_x = \sqrt{v_x \cdot l \cdot t} \quad (2.4)$$

Dies bedeutet, dass die diffusive Ausbreitung (Zerfall der Gaußkurve) proportional zur Wurzel der Zeit ist. Die Diffusion ist somit ein sehr langsamer Prozess, denn zum Zurücklegen der 10-fachen Distanz wird die 100-fache Zeit benötigt. Die “Stärke” der Diffusion wird gesteuert durch das Produkt aus der mittleren freien Weglänge und der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen.

Zur Herleitung der Diffusionsgleichung wollen wir noch die Bedingung stellen, dass keine Teilchenquellen oder -senken vorhanden sind. Dies bedeutet, dass jegliche Konzentrationsänderung in einem betrachteten Volumen alleine von dem durch die begrenzende Oberfläche durchtretenden Fluss verursacht wird. Zusammen mit dem Satz von Gauß wird dies zu:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\text{Vol}} c \cdot dV = - \oint_{\text{Oberfl}} \vec{j} \cdot d\vec{\sigma} = - \int_{\text{Vol}} \text{div} \vec{j} \cdot dV$$

Hieraus können wir direkt die *Kontinuitätsgleichung* ablesen:

$$\frac{dc}{dt} = -\text{div} \vec{j} \quad (2.5)$$

Setzen wir nun das 1. Ficksche Gesetz aus Gleichung 2.1 herein ein und nehmen eine ortsunabhängige Diffusionskonstante D an, so erhalten wir die als 2. *Ficksches Gesetz* bekannte Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = \text{div}(D \cdot \text{grad} c) = D \cdot \text{div} \text{grad} c = D \Delta c \quad (2.6)$$

Eine mögliche Lösung dieser Differentialgleichung wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$c(x, t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.7)$$

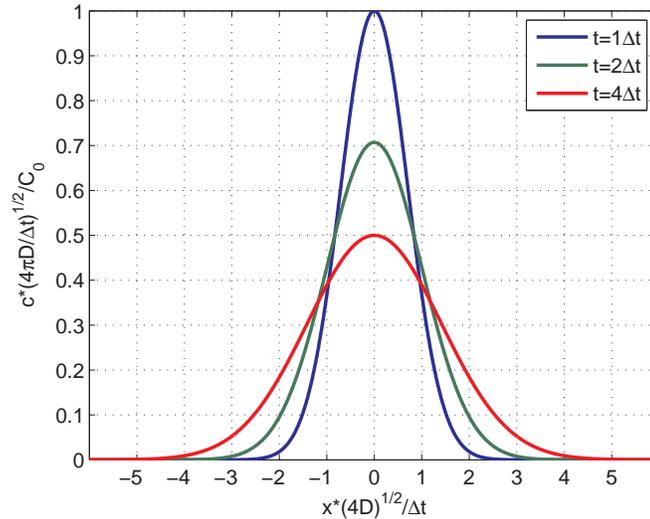


Abbildung 2.2: Zeitlicher Zerfall eines δ -Peaks durch Diffusion. Zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich die gesamte Konzentration am Ort $x = 0$. Die Halbwertsbreite der hieraus nach dem Intervall Δt entstandenen Gaußverteilung nimmt mit der Wurzel der Zeit zu.

wie sich durch Einsetzen leicht überprüfen lässt. Hierbei ist $C_o = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x, t) dx$ die Gesamtmenge der Stoffbeimengung. Gleichung 2.7 beschreibt den zeitlichen Zerfall einer Delta-Funktion, also die Randbedingung, bei der die gesamte Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $x = 0$ versammelt ist (Abbildung 2.2). Es handelt sich um eine Gaußkurve mit der Standardabweichung:

$$\sigma_x = \sqrt{2Dt} \quad (2.8)$$

Auch hier erkennen wir wieder, dass die Breite der Gaußkurve mit der Wurzel der Zeit zunimmt. Vergleichen wir diese Gleichung mit dem Ergebnis, das wir in Gleichung 2.4 gewonnen haben, so können wir unmittelbar die Bedingung für die Diffusionskonstante des Random-Walk-Modells ablesen:

$$D = \frac{1}{2} \cdot u \cdot l \quad (2.9)$$

In drei Dimensionen ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie, dass die Diffusionskonstante gerade dem Wert:

$$D = \frac{1}{3} \cdot u \cdot l \quad (2.10)$$

entspricht. Anhand dieser Gleichung ist es nun möglich, den Versuch einer theoretischen Berechnung der Diffusionskonstanten in Luft zu unternehmen. Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle lässt sich durch die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

recht einfach abschätzen. Durch die verschiedenen Molekülgeometrien wird es schwieriger, einen passenden Ausdruck für die mittlere freie Weglänge zu finden, sowie die verschieden geartete Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Molekülen zu berücksichtigen. Solche Theorien wie z.B. von Chapman und Enskog [CC70] werden schnell sehr unübersichtlich und liefern nur wenig zufriedenstellende Ergebnisse. Semi-empirisch gewonnene Ansätze wie der von Fuller et al. [FSG66]:

$$D_{ia} = \frac{10^{-3} T^{3/2} (1/M_{air} + 1/M_i)^{1/2}}{p \left[\bar{V}_{air}^{1/3} + \bar{V}_i^{1/3} \right]^2} \quad (2.11)$$

liefern zwar bessere Werte, doch erreichen auch diese nur eine Genauigkeit von ca. 10%. Die in dieser Gleichung verwendeten Größen sind:

- D_{ia} : Diffusionskonstante des i-ten Stoffes in Luft ($cm^2 s^{-1}$)
- T : Absolute Temperatur (K)
- M_{air} : Mittlere Molmasse der Luft ($28.97 g mol^{-1}$)
- M_i : Molare Masse des i-ten Tracerstoffes ($g mol^{-1}$)
- p : Druck (atm)
- \bar{V}_{air} : Mittleres Molvolumen der Luft ($\simeq 20.1 cm^3 mol^{-1}$)
- \bar{V}_i : Molvolumen des i-ten Tracerstoffes ($cm^3 mol^{-1}$)

Es ist noch anzumerken, dass Gleichung 2.11 dimensionsmäßig nicht korrekt ist und nur gültig ist, wenn alle Größen mit den angegebenen Einheiten verwendet werden.

Noch schwieriger gestaltet sich die theoretische Berechnung von Diffusionskonstanten in Wasser. Hier kann kein statistisches Stoßmodell nach dem Random-Walk-Prinzip mehr angewendet werden, da sich die diffundierenden Moleküle in ständiger Wechselwirkung mit den Wassermolekülen befinden. Hierdurch wird die Brown'sche Bewegung des Tracerstoffes weitgehend unterbunden. Makroskopisch schlägt sich diese Wechselwirkung in der Viskosität des Wassers nieder, weshalb sich schon alleine hieraus eine direkte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Viskosität erwarten lässt. Die *Stokes-Einstein-Beziehung* liefert hierfür:

$$D_{iw} = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad (2.12)$$

Die hier verwendeten Größen sind:

- D_{iw} : Diffusionskonstante des i-ten Stoffes in Wasser ($m^2 s^{-1}$)
- k : Boltzmann Konstante ($1.281 \cdot 10^{-23} kg m^2 s^{-2} K^{-1}$)
- η : Dynamische Zähigkeit ($kg m^{-1} s^{-1}$)
- r_i : "Effektiver" hydrodynamischer Radius (m)
- T : Temperatur (K)

Dieses Gesetz ist jedoch nur gültig für Moleküle, die groß gegenüber den Wassermolekülen sind und die in geringen Mischungskonzentrationen vorkommen, da nur hierfür

die Stokes'sche Reibung nach dem Gesetz $\Psi = f^* u_i^* = 6\pi\eta r_i u_i^*$ gilt. Zur Vertiefung werden die Bücher von Schwarzenbach [SGD03] und Cussler [Cus97] empfohlen. Die Genauigkeit der Berechnung der Diffusionskonstanten im Wasser liegt jedoch nur im Bereich von etwa 20%. Da die genaue Kenntnis der Diffusionskonstanten, wie wir im Folgenden sehen werden, entscheidend für eine Parametrisierung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche ist, besteht auf diesem Gebiet ein dringender Bedarf an präzisen Messdaten.

2.2 Diffusion und Turbulenz

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass sich Konzentrationsänderungen nur durch diffusiven Transport ergeben. Ziehen wir nun die Möglichkeit in Betracht, dass stoffliche Beimengungen auch durch Strömungen oder Konvektionen im Wasser transportiert werden können, also $c = c(x(t), t)$ eine Funktion der Zeit und des Ortes ist, so müssen wir das totale Differential der Konzentrationsänderung beachten:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c$$

und das 2. Fick'sche Gesetz (2.6) wird zur *allgemeinen Transportgleichung*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c = D \Delta c \quad (2.13)$$

Hierdurch wird der Stofftransport vollständig beschrieben. Zur Lösung dieser Differentialgleichung bedarf es jedoch der Kenntnis des Geschwindigkeitsfeldes \vec{u} . Diese erhält man aus der *Navier-Stokes-Gleichung*, die für eine inkompressible Flüssigkeit die folgende Form annimmt:

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \vec{f} - \nabla p + \nu \rho \Delta \vec{u} \quad (2.14)$$

In dieser Bewegungsgleichung steht auf der rechten Seite die Summe aller auf ein Flüssigkeitselement angreifenden Kräfte: die äußeren Kräfte \vec{f} , die Druckkraft $-\text{grad} p$ und die viskose Reibungskraft $\nu \rho \Delta \vec{u} = \text{div} \tau$. Die hierin verwendeten Größen sind:

- ν : kinematische Zähigkeit
- p : Druck
- ρ : Dichte
- τ : Schubspannung

Die Gleichungen 2.13 und 2.14 sind sich sehr ähnlich. In der Tat ist die Navier-Stokes-Gleichung als Transportgleichung für den Impuls aufzufassen. Im Gegenzug muss auch die Transportgleichung für stoffliche Beimengungen um entsprechende Terme erweitert

werden, wenn sich durch chemische Reaktionen Konzentrationsquellen oder -senken auf-tun (vgl. hierzu Kapitel 3). Zu beachten ist auch, dass es sich hier aufgrund der Vektor-eigenschaft der Geschwindigkeit um jeweils eine Differentialgleichungen pro kartesische Komponente handelt.

Eine wichtige Eigenschaft der Navier-Stokes-Gleichung ist ihre Nichtlinearität. Das tota-le Differential der Geschwindigkeit auf der linken Seite der Navier-Stokes-Gleichung lässt sich wieder in eine rein zeitliche Geschwindigkeitsänderung bei festgehaltenem Ort $\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$ und in eine so genannte räumliche Feldbeschleunigung aufteilen. Dieser Term ist die Be-schleunigung, die ein Flüssigkeitselement erfährt, wenn es in ein Gebiet mit veränderter Strömungsgeschwindigkeit gelangt. Aufgrund dieses Terms und aufgrund der Tatsache, dass in dieser Gleichung die Geschwindigkeit selbst die transportierte Größe ist, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit von der Geschwindigkeit:

$$(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \frac{1}{2} \cdot \text{grad } u^2 - (\vec{u} \times \text{rot } \vec{u})$$

Damit ist die Gleichung im Allgemeinen nicht mehr analytisch lösbar. Spezielle Lösungs-ansätze lassen sich nur unter den Grenzfällen sehr hoher oder niedriger Zähigkeit finden, da sich hier durch die Vernachlässigbarkeit der entsprechenden Terme mathematische Vereinfachungen ergeben. Eine Interpolation auf die Bereiche mittlerer Zähigkeit ist hieraus allerdings nicht möglich. Weitere Lösungsmöglichkeiten ergeben sich, wenn sich aufgrund der vorgegebenen Randbedingungen die Gleichung auf eine gewöhnliche Dif-ferentialgleichung zurückführen lässt.

In der Navier-Stokes-Gleichung werden Massenkraften den viskosen Kräften gegenüber gesetzt. Der Feldbeschleunigungsterm auf der linken Seite von Gleichung 2.14, der die Trägheit der Masse widerspiegelt, hat die Größenordnung $\rho u^2/l$, der Zähigkeitsterm auf der rechten Seite die Größenordnung $\nu \rho u/l^2$. Eine Größe, die das Verhältnis dieser beiden Kräfte widerspiegelt ist mit der *Reynoldszahl* Re gegeben, die sich hieraus wie folgt ergibt:

$$Re = \frac{\rho u^2/l}{\nu \rho u/l^2} = \frac{u \cdot l}{\nu} \quad (2.15)$$

Mit der Reynoldszahl haben wir nun eine Größe, mit der wir abschätzen können, auf wel-chen charakteristischen Größenskalen l die innere Reibung einer Flüssigkeit gegenüber der Massenträgheit an Bedeutung gewinnt und damit die kinetische Energie der Turbu-lenzelemente durch die Viskosität dissipiert wird. Für die Navier-Stokes-Gleichung hat die Reynoldszahl ebenfalls eine sehr wichtige Bedeutung, denn oberhalb einer kritischen Reynoldszahl, die zumeist in der Größenordnung von tausend bis einigen tausend liegt [Roe00], hat sich gezeigt, dass die Lösungen extrem auf minimal veränderte Anfangsbe-dingungen reagieren, sie sozusagen "instabil" werden. In diesem Falle lassen sich selbst für sehr genau bekannte Anfangsbedingungen keine oder nur sehr kurzfristige Vorausbe-rechnungen der Bewegung erstellen. Das System verhält sich quasi chaotisch, trotz des

deterministischen Charakters der Bewegungsgleichung. Die Reynoldszahl ist somit ein Maß dafür, ab wann sich ein System turbulent verhält.

Gleichermaßen wie durch Diffusion werden durch den turbulenten Transport Konzentrationsunterschiede ausgeglichen. Es liegt daher nahe, den Formalismus für den turbulenten Transport in ähnlicher Weise zu dem für die molekulare Diffusion zu entwickeln.

Turbulenz zeichnet sich im Gegensatz zu einer geordneten oder laminaren Strömung durch statistische Richtungs- oder Intensitätsschwankungen der Strömung aus. Wir wollen diesen Schwankungen Rechnung tragen, indem wir Geschwindigkeit und Konzentration in eine mittlere und eine fluktuierende Größe aufteilen:

$$\vec{u} = \bar{u} + \vec{u}' \quad (2.16)$$

$$c = \bar{c} + c' \quad (2.17)$$

Die Fluktuationen \vec{u}' und c' sind als die Abweichung vom zeitlichen Mittel definiert

$$c'(t) = c(t) - \frac{1}{T} \cdot \int_0^T c(t) dt$$

und von daher selbst mittelwertsfrei ($\overline{c'} = 0$). Es ist ersichtlich, dass die Fluktuation und die mittlere Komponente stark von der gewählten Mittelungszeit abhängen. Je nach Fragestellung können gröberskalige Turbulenzelemente als gerichtete Strömung oder auch als Fluktuation aufgefasst werden.

Um den turbulenten Fluss zu berechnen, gehen wir zunächst davon aus, dass die Flussdichte immer als Produkt der Konzentration c und der Flussgeschwindigkeit \vec{u} geschrieben werden kann:

$$\vec{j} = c \cdot \vec{u} \quad (2.18)$$

Zur Betrachtung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche sind wir nur an mittleren Flüssen interessiert. Eine Mittelung über die soeben eingeführte Aufspaltung der beiden Multiplikatoren ergibt somit für die mittlere Flussdichte:

$$j = \overline{(\bar{c} + c')(\bar{u} + u')} = \bar{c} \cdot \bar{u} + \overline{c' \cdot u'} \quad (2.19)$$

Hier wurde zur besseren Übersichtlichkeit auf die Vektorschreibweise verzichtet. Zwei der Produkte aus der Multiplikation der Klammern verschwinden aufgrund der Mittelwertfreiheit der Fluktuationen. Es zeigt sich, dass auch die Flussdichte in einen advektiven und einen turbulenten Term aufspaltet. Der turbulente Term, das zeitliche Mittel über das Produkt der Fluktuationen, verschwindet, wenn beide Multiplikatoren völlig unkorreliert sind. Wir sprechen hier von der *Covarianz* zwischen c' und u' . Je stärker c' und u' miteinander korreliert sind, umso mehr gewinnt der turbulente Transport an Bedeutung.

Mit der direkten Messung der Fluktuation hat man somit die Möglichkeit der unmittelbaren Bestimmung des mittleren turbulenten Transportes gewonnen. Diese Methoden sind in der Literatur als “eddy-correlation”-Methoden bekannt.

Ergänzen wir nun Gleichung 2.19 mit dem Transportterm der molekularen Diffusion aus Gleichung 2.1, so ergibt sich die allgemeine Transportgleichung zu:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\text{div}(\bar{c} \cdot \bar{\vec{u}}) - \text{div}(\overline{c' \cdot \vec{u}'}) + D \cdot \Delta \bar{c} \quad (2.20)$$

Wenn wir in ähnlicher Weise die Mittelung für die Navier-Stokes-Gleichung (2.14) durchführen und für die kartesischen Komponenten des Geschwindigkeitsvektors $\vec{u} = (u, v, w)$ annehmen, ergeben sich die einzelnen Gleichungen wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \rho \left(\bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} \right) + \rho \left(\frac{\partial \overline{u'^2}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} \right) &= f_x - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \nu \rho \Delta \bar{u} \\ \rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho \left(\bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \right) + \rho \left(\frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'^2}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial z} \right) &= f_y - \frac{\partial \bar{p}}{\partial y} + \nu \rho \Delta \bar{v} \\ \rho \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \rho \left(\bar{u} \frac{\partial \bar{w}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) + \rho \left(\frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w'^2}}{\partial z} \right) &= f_z - \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \nu \rho \Delta \bar{w} \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Diese Gleichungen vereinfachen sich erheblich, wenn wir den Fall einer stationären, ein-dimensionalen Strömung in x -Richtung an einer Grenzfläche betrachten. Wir legen die Grenze (Wasseroberfläche) in die x - y -Ebene, so dass z den Abstand von der Grenzfläche beschreibt. Gradienten können daher nur in z -Richtung auftreten. Für die Konzentration und Geschwindigkeit ergeben sich somit die folgenden Transportgleichungen:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} - \overline{c'w'} \right) = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = \rho \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} - \overline{u'w'} \right) = 0 \quad (2.23)$$

Gleichung 2.23 ist auch als *Reynolds-Gleichung* bekannt. Die Stationarität der Strömung resultiert in einer konstanten Impulsstromdichte in z -Richtung:

$$-j_m = \tau = \rho \left(\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} - \overline{u'w'} \right) \quad (2.24)$$

Man sieht hier, dass auch die Schubspannung in einen viskosen Term und einen turbulenten Term aufspaltet. Die turbulenzbedingte Schubspannung $\tau_{xz} = -\rho \cdot \overline{u'w'}$ wird als Zähigkeitskraft der turbulenten Scheinspannung oder als “Reynolds-stress” bezeichnet. Es hat sich als sehr praktikabel erwiesen, eine für den turbulenten Impulstransport charakteristische Größe u_* einzuführen, die über die Schubspannung folgendermaßen definiert ist:

$$u_* = \sqrt{\frac{|\tau|}{\rho}} \quad (2.25)$$

Diese Größe, von der Dimension eine Geschwindigkeit, wird *Schubspannungsgeschwindigkeit* genannt und ist in dem hier beschriebenen Spezialfall durch die Wurzel der Kovarianz aus der Fluktuation in x - und z -Richtung gegeben:

$$u_* = \sqrt{|u'w'|}$$

Sie ist somit ein Maß für den in den Wasserkörper transportierten Impuls und liegt in der Größenordnung der im Wasser auftretenden Geschwindigkeitsfluktuationen.

Gleichungen 2.22 und 2.23 legen die Idee nahe, hierin den Einfluss der Turbulenz durch eine *turbulente Diffusionskonstante* bzw. durch eine *turbulente Viskosität* zu beschreiben:

$$\overline{c'w'} = -K_c \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.26)$$

$$\overline{u'w'} = -K_m \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} \quad (2.27)$$

Somit lassen sich die Flüsse mit:

$$j_c = -(K_c(z) + D) \cdot \frac{\partial c(z)}{\partial z} \quad (2.28)$$

$$j_m = -(K_m(z) + \nu) \cdot \frac{\partial \bar{u}(z)}{\partial z} \quad (2.29)$$

beschreiben. Die Frage ist, wie sich eine solche Diffusionskonstante mathematisch parametrisieren lässt. Hierzu schauen wir uns zunächst wieder den Fall des stationären, eindimensionalen Impulstransportes über einer Grenzschicht an, wobei wir davon ausgehen, dass die molekulare Viskosität keinen Einfluss hat, wir also weit genug von der Grenze entfernt sind. Der Impulstransport kann in diesem Falle nur von der Schubspannung τ bzw. von der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* und dem Abstand von der Grenzschicht z abhängen. Eine Dimensionsbetrachtung ergibt, dass sich nur eine mögliche Kombination dieser beiden Größen wählen lässt, um den Einheiten des Geschwindigkeitsgradienten $du_x(z)/dz$ gerecht zu werden:

$$\frac{du_x}{dz} = \frac{1}{\kappa} \frac{u_*}{z} \quad (2.30)$$

Durch Integration ergibt sich ein logarithmisches vertikales Geschwindigkeitsprofil:

$$u_x(z) = \frac{u_x}{\kappa} \cdot \ln \frac{z}{const} \quad (2.31)$$

Dieses Geschwindigkeitsprofil konnte für den Bereich, in dem die “turbulente Viskosität” überwiegt, experimentell sehr gut bestätigt werden. Die Proportionalitätskonstante κ hat sich als universell erwiesen und ist als von-Kármán-Konstante bekannt. Sie hat den Wert $\kappa = 0.41$.

Mit den bisher erhaltenen Beziehungen $\tau = \rho \cdot u_*^2$ und $\tau = \rho \cdot K_m \cdot du_x/dz$ können wir K_m für den Bereich, in dem das logarithmische Geschwindigkeitsprofil gültig ist, direkt bestimmen:

$$K_m = \kappa \cdot u_* \cdot z \quad (2.32)$$

Somit haben wir nur mit Plausibilitätsannahmen bereits eine Aussage über das Verhalten der turbulenten Viskosität treffen können. Wie wir im Weiteren noch sehen werden hat der Einfluss der molekularen Diffusion in der Wasserphase mit dem Abstand von der Grenzfläche eine wesentlich geringere Reichweite als die Viskosität. Aus diesem Grund ergibt sich für die Konzentration außerhalb des viskosen Grenzbereiches das gleiche logarithmische Verhalten wie für die Geschwindigkeit und somit auch eine analoge Parametrisierung für die turbulente Diffusionskonstante:

$$K_c = \kappa' \cdot u_* \cdot z \quad (2.33)$$

Es zeigt sich dabei, dass die turbulente Viskosität und die turbulente Diffusionskonstante sich nach dem gleichen Formalismus beschreiben lassen. Deshalb werden wir im Folgenden nur noch von der turbulenten Diffusionskonstanten sprechen. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jedoch ohne Probleme auf den Impulstransport übertragen. Im folgenden Kapitel wollen wir uns mit der Frage beschäftigen, wie sich die turbulente Diffusionskonstante im Einflussbereich der Viskosität direkt an der Grenzschicht beschreiben lässt.

2.3 Bestimmung der turbulenten Diffusionskonstanten an der Grenzschicht

Wenn wir Gleichung 2.28 umschreiben, so sehen wir, dass die turbulente Diffusionskonstante mit dem Konzentrationsprofil an der Wasseroberfläche verknüpft ist:

$$K(z) = -\frac{j}{\partial \bar{c} / \partial z} + D = -\frac{j - D \cdot \partial \bar{c} / \partial z}{\partial \bar{c} / \partial z} \quad (2.34)$$

Dies bedeutet, dass wir aus der Kenntnis des Konzentrationsverlaufes an der Grenzschicht direkt auf die turbulente Diffusionskonstante schließen können. Hierin begründet

sich die Idee einer Taylorreihenentwicklung der Konzentration an der Grenzfläche nach der folgenden Form:

$$\bar{c}(z) = \bar{c}(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot \left. \frac{\partial^n \bar{c}(z)}{\partial z^n} \right|_{z=0} \cdot z^n$$

Der erste Term ist die Konzentration direkt an der Oberfläche $c_0 = \bar{c}(0)$. Da direkt an der Phasengrenze nur die molekulare Diffusion zum Tragen kommt, können wir die erste Ableitung aus dem 1. Fick'schen Gesetz (2.1) ablesen:

$$\left. \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{j}{D} \quad (2.35)$$

Für die Ableitungen höheren Grades können wir Gleichung 2.22 zu Rate ziehen:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial z} \overline{c'w'} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^n \bar{c}}{\partial z^n} = \frac{1}{D} \frac{\partial^{n-1}}{\partial z^{n-1}} \overline{c'w'}$$

Und somit ergeben sich für die Ableitungen bis zur 4. Ordnung:

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} \right|_{z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \frac{\partial c'}{\partial z}} + \overline{c' \frac{\partial w'}{\partial z}} \right) \Big|_{z=0} \quad (2.36)$$

$$\left. \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial z^3} \right|_{z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2}} + \underbrace{2 \frac{\partial w'}{\partial z} \frac{\partial c'}{\partial z}}_{\alpha_3} + \overline{c' \frac{\partial^2 w'}{\partial z^2}} \right) \Big|_{z=0} \quad (2.37)$$

$$\left. \frac{\partial^4 \bar{c}}{\partial z^4} \right|_{z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \frac{\partial^3 c'}{\partial z^3}} + 3 \frac{\partial w'}{\partial z} \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} + 3 \underbrace{\frac{\partial^2 w'}{\partial z^2} \frac{\partial c'}{\partial z}}_{\alpha_4} + \overline{c' \frac{\partial^3 w'}{\partial z^3}} \right) \Big|_{z=0} \quad (2.38)$$

Zur Analyse der einzelnen Komponenten müssen wir einen Blick auf die Randbedingungen werfen.

Feste Wand

Für den Fall einer festen Wand müssen für $z = 0$ alle Fluktuationen verschwinden:

$$u' = v' = w' = 0 \Big|_{z=0} \quad \text{sowie:} \quad c' = 0 \Big|_{z=0}$$

Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass auch die Ableitung dieser Größen in x - und y -Richtung verschwinden. Da die Kontinuitätsgleichung auch für die Fluktuationen gilt:

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = 0$$

folgt hieraus auch, dass die Ableitung der Fluktuation in z -Richtung ebenfalls Null sein muss:

$$\left. \frac{\partial w'}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

Für eine freie, jedoch glatte (filmbedeckte) Wasseroberfläche verändert sich die Grenzbedingung in der Hinsicht, dass zwar Fluktuationen in x - und y -Richtung erlaubt sind, ein Abtauchen der Wasserpakete wird aber weiterhin verhindert, d. h. die Fluktuationen in z -Richtung verschwinden weiterhin. Die Kontinuitätsgleichung lautet in diesem Falle:

$$\left. \frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{und somit:} \quad \left. \frac{\partial w'}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

Da die Fluktuationen in x - und y -Richtung nicht zum vertikalen Transport beitragen, sind die beiden Fälle quasi äquivalent. Durch diese Grenzbedingungen fallen nun einige Terme in den Ableitungen der Gleichungen 2.36 bis 2.38 weg, und von der vierten Ableitung bleibt nur der Term, der mit α_4 gekennzeichnet wurde. Damit ergibt sich die Taylorentwicklung der Konzentration an der Grenzfläche bis zur 4. Ordnung zu:

$$\bar{c}(z) = c_0 + \frac{j}{D} \cdot z + 0 \cdot z^2 + 0 \cdot z^3 + \frac{1}{4! D} \cdot \alpha_4 \cdot z^4$$

Damit die Taylorreihe konvergiert, müssen wir davon ausgehen, dass die höheren Entwicklungsterme klein gegenüber dem zweiten Summanden $j/D \cdot z$ sind. Somit können wir diese im Nenner von Gleichung 2.34 vernachlässigen und erhalten für die turbulente Diffusionskonstante demnach:

$$K(z) \simeq -\frac{j - j - \frac{1}{6} \alpha_4 z^3}{j/D} = \frac{D \alpha_4 z^3}{6j} = \text{const} \cdot z^3 \quad (2.39)$$

Dies bedeutet, dass die turbulente Diffusion an einer glatten, (filmbedeckten) Wasseroberfläche zunächst proportional zu z^3 anwächst, bis sie außerhalb der viskosen Grenzschicht in einen linearen Anstieg übergeht.

Freie Wasseroberfläche

Die gleichen Untersuchungen wollen wir nun für eine freie, wellenbewegte, also raue Wasseroberfläche durchführen. Die Grenzschichtbedingungen lockern sich hier weiter. Nur die Fluktuation in z -Richtung muss noch verschwinden:

$$w' = 0 \Big|_{z=0} \quad \text{sowie:} \quad c' = 0 \Big|_{z=0}$$

und die Kontinuitätsgleichung ergibt:

$$\left. \frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} \right|_{z=0} = - \left. \frac{\partial w'}{\partial z} \right|_{z=0} \neq 0$$

Dies bedeutet, dass Divergenzen, die durch zur Wasseroberfläche hin- bzw. weg transportierter Wasserpakete verursacht werden, explizit “erlaubt” sind. In diesem Falle bleibt von den höheren Ableitungen der Konzentration nur der Summand aus Gleichung 2.37 übrig, der mit α_3 gekennzeichnet ist.

Die Konzentration ergibt sich somit zu:

$$\bar{c}(z) = c_0 + \frac{j}{D} \cdot z + 0 \cdot z^2 + \frac{1}{3! D} \cdot \alpha_3 \cdot z^3 + 0 \cdot z^4$$

und die turbulente Diffusionskonstante nimmt die folgende Gestalt an:

$$K(z) \simeq - \frac{j - j - \frac{1}{2} \alpha_3 z^2}{j/D} = \frac{D \alpha_3 z^2}{2j} = \text{const} \cdot z^2 \quad (2.40)$$

Die Tiefenabhängigkeit der turbulenten Diffusionskonstanten hat sich nun aufgrund der veränderten Randbedingungen in eine quadratische Abhängigkeit umgewandelt. Dieser Umschlag hat weitreichende Konsequenzen für den Gasaustausch an der Wasseroberfläche, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden. Zur Vertiefung der eben geführten Diskussion sei der Artikel von Coantic [Coa86] empfohlen.

2.4 Kenngrößen für den Transport an der Grenzschicht

In den vorausgegangenen Abschnitten haben wir gesehen, welche Prozesse für den Impuls- oder Stofftransport verantwortlich sind. Nun wollen wir geeignete Größen einführen, mit denen sich der Transport quantifizieren lässt.

Ausgehend von Gleichung 2.28:

$$\frac{\partial c(z)}{\partial z} = - \frac{j_c}{K(z) + D}$$

erhalten wir durch Integration:

$$c(z_2) - c(z_1) = -j_c \cdot \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{K(z) + D} dz$$

Wie bereits in Tabelle 2.1 auf Seite 13 gesehen haben, lassen sich alle Transportmechanismen, die dem Gradientengesetz unterliegen, in äquivalenter Weise beschreiben. Wenn wir die eben gewonnene Gleichung durch die Stromdichte teilen, erhalten wir einen Ausdruck, der in Analogie zum elektrischen Widerstand steht:

$$R_{2,1} = \frac{c(z_2) - c(z_1)}{-j_c} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{K(z) + D} dz \quad (2.41)$$

Dieser Widerstand wird *Transferwiderstand* bezeichnet. Wie beim elektrischen Widerstand setzt sich der Gesamtwiderstand aus den Transferwiderständen zwischen mehreren Höhenniveaus zusammen:

$$R_{3,1} = \frac{c(z_3) - c(z_1)}{-j_c} = \frac{c(z_3) - c(z_2)}{-j_c} + \frac{c(z_2) - c(z_1)}{-j_c} = R_{3,2} + R_{2,1}$$

Der Kehrwert des Transferwiderstandes wird *Transfervgeschwindigkeit* genannt:

$$k_{2,1} = \frac{1}{R_{2,1}} = \frac{-j_c}{c(z_2) - c(z_1)} \quad (2.42)$$

Aufgrund ihrer Definition addieren sich Transfervgeschwindigkeiten reziprok:

$$\frac{1}{k_{3,1}} = \frac{1}{k_{3,2}} + \frac{1}{k_{2,1}}$$

Die resultierende Transfervgeschwindigkeit richtet sich damit nach der kleinsten Geschwindigkeit, die in den Summanden auftaucht. Wenn wir uns den Gasaustausch an der Wasseroberfläche anschauen, so fällt der größte Transferwiderstand und damit die kleinste Transfervgeschwindigkeit in die viskose Grenzschicht. Wie wir gleich noch sehen werden, fällt für die meisten Gase fast der gesamte Widerstand in die wasserseitige Grenzschicht. Damit kann man die Transfervgeschwindigkeit anschaulich als die Geschwindigkeit bezeichnen, mit der ein imaginärer Kolben die Konzentration durch die Grenzschicht in den Wasserkörper schiebt (oder aus ihm heraus zieht). Daher rührt die englische Bezeichnung "piston velocity". Wir werden im folgenden nicht zwischen dem Begriff Transfervgeschwindigkeit und Transferrate unterscheiden (zur Begriffsklärung siehe Kapitel 4.1).

Wenn man Transfervgeschwindigkeiten über die Grenze zwischen Luft und Wasser hinweg bestimmen möchte, so muss man die Löslichkeit der Stoffe im Wasser berücksichtigen, da durch diese das Konzentrationsgefälle beeinflusst wird. Direkt an der Phasengrenze befindet sich der Stoff im thermodynamischen Gleichgewicht, und es gilt:

$$c_w = \alpha c_a \quad (2.43)$$

Dies bedeutet, dass an der Phasengrenze die Konzentration nicht stetig verläuft sondern einen "Sprung" um den Faktor α macht. Um einen stetigen Verlauf zu erhalten, müssen wir den Stofftransport nun entweder rein luftseitig oder rein wasserseitig beschreiben. Um eine begriffliche Verwirrung zu vermeiden, gehen wir zunächst ohne Beschränkung der Allgemeinheit von einer Löslichkeit $\alpha > 1$ aus. Vom Wasser aus gesehen erscheinen

die Konzentrationen in der Luft um den Faktor α erhöht. Da der Gasfluss gesamt gesehen jedoch unverändert bleibt, hat sich nun der Widerstand in der Luft um diesen Faktor α erhöht und somit die Transfargeschwindigkeit um den gleichen Faktor reduziert:

$$\text{wasserseitig: } R = \alpha \cdot R_a + R_w \quad (2.44)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_a/\alpha} + \frac{1}{k_w} \quad (2.45)$$

Von der Luftseite aus gesehen sind die Gleichungen durch die Löslichkeit dividiert:

$$\text{luftseitig: } R' = R_a + \frac{R_w}{\alpha} \quad (2.46)$$

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{\alpha \cdot k_w} \quad (2.47)$$

Mit diesen Gleichungen wird nun auch die Bedeutung der Löslichkeit für den Stofftransport über die Grenzschicht klar. Die Größe der Löslichkeit entscheidet nun darüber, ob der Hauptwiderstand auf der Luft- oder Wasserseite liegt. Hohe Löslichkeiten im Bereich von $\alpha > 500$ bis 1500 führen dazu, dass der Transport vom luftseitigen Widerstand dominiert wird, während für kleinere Löslichkeiten und somit für die meisten Gase der Widerstand fast ausschließlich in der wasserseitigen Grenzschicht liegt.

Wenn wir uns die transportierten Größen in Tabelle 2.1 ansehen, können wir in äquivalenter Weise Löslichkeiten für Impuls und Wärme definieren:

$$\alpha_m = \frac{\rho_w \cdot u_w}{\rho_a \cdot u_a} = \frac{\rho_w}{\rho_a}, \quad \text{da } u_a = u_w \big|_{z=0} \quad (2.48)$$

$$\alpha_h = \frac{\rho_w \cdot c_{pa} \cdot T_a}{\rho_a \cdot c_{pw} \cdot T_w} = \frac{\rho_w \cdot c_{pa}}{\rho_a \cdot c_{pw}}, \quad \text{da } T_a = T_w \big|_{z=0} \quad (2.49)$$

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht für die dimensionslose Löslichkeit (Ostwald'sche Löslichkeit) für die in dieser Arbeit verwendeten Gase und Tracer im Vergleich zu Impuls und Wärme an.

Bisher haben wir sehr häufig den Begriff "Grenzschicht" verwendet. Um diesen Begriff quantitativ erfassbar zu machen, wollen wir uns den Konzentrationsverlauf an der Wassergrenze anschauen.

Direkt an der Phasengrenze kann für den Stofftransport nur die molekulare Diffusion verantwortlich sein. Aus dem 1. Fick'schen Gesetz ergibt sich hieraus ein linearer Konzentrationsanstieg:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{j_c}{D}$$

Tracer	Löslichkeit					Quelle
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
H ₂	0.0198	0.0194	0.0191	0.0189	0.0189	[You81a]
He	0.00931	0.00937	0.00946	0.00959	0.00976*	[Wei71]
CO ₂	1.08 [†]	0.943 [†]	0.833	0.744 [†]	0.670 [†]	[WBW77]
N ₂ O	0.781	0.676	0.592	0.524	0.467	[You81b]
CCl ₂ F ₂	0.103	0.0847	0.0713	0.0613	0.0552*	[WW85]
C ₆ H ₅ F	6.10 [†]	4.87 [†]	3.91	3.17 [†]	2.59 [†]	[HK73]
Impuls	830*	847	863*	877	889*	[Jäh85]
Wärme	3900					[Jäh85]

Tabelle 2.2: Ostwald'sche Löslichkeiten für verschiedene Gase in reinem Wasser im Vergleich zu Impuls und Wärme. Werte mit * sind aus den vorhandenen Daten interpoliert. Werte mit † wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten für 25°C berechnet.

Wenn wir diesen linearen Verlauf soweit extrapolieren bis die "Bulk-Konzentration", die Konzentration des gut durchmischten Wasserkörpers, erreicht ist, so gewinnen wir mit dem Schnittpunkt (vgl. hierzu Abb. 2.3) der beiden Linien ein Maß für die Dicke der Molekularen Grenzschicht z_* . Aus dem Steigungsdreieck ergibt sich:

$$z_* = \frac{c_{\text{Oberfl.}} - c_{\text{Bulk}}}{\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0}} = \frac{\Delta c}{\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0}} = D \cdot \frac{\Delta c}{j} = \frac{D}{k} \quad (2.50)$$

Hierzu wurde noch die Definition der Transfergeschwindigkeit in Gleichung 2.42 verwendet. In gleicher Weise lässt sich natürlich auch eine Dicke der viskosen Grenzschicht angeben. Ein schematischer Vergleich der beiden Grenzschichttypen ist in Abbildung 2.3 gegeben. Aufgrund der viel geringeren Diffusionskonstanten in Wasser (ca. 10^{-5} bis $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ im Wasser im Vergleich zu ca. $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ in der Luft) ist die molekulare oder Massengrenzschicht in Wasser sehr viel kleiner als in der Luft. Die viskose Grenzschicht ist im Wasser aufgrund der höheren Werte für die Zähigkeit ($\nu \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) um einiges größer als die molekulare Grenzschicht. In der Luft haben beide in etwa die gleiche Dimension.

Zusammen mit Grenzschichtdicke und Transfergeschwindigkeit kann man nun auch eine Zeit t_* angeben, die der Stoff benötigt, um die Grenzschicht zu durchqueren:

$$t_* = \frac{z_*}{k} = \frac{D}{k^2} \quad (2.51)$$

Es sei hier darauf hingewiesen, dass zur Charakterisierung des Gasaustausches nur jeweils eine dieser Größen t_* , z_* oder k bekannt sein muss. Zusammen mit der Kenntnis der Diffusionskonstanten lassen sich die beiden anderen hieraus ableiten. Dies bedeutet

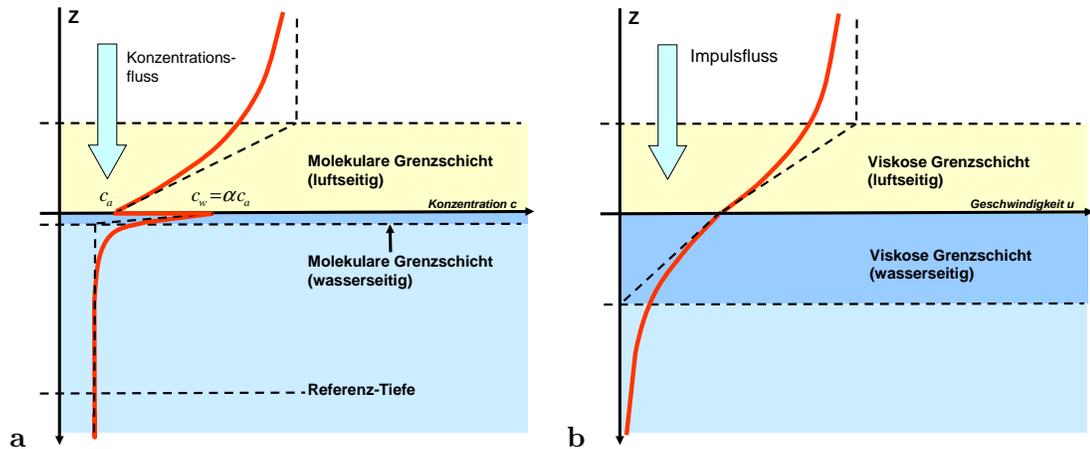


Abbildung 2.3: Grenzschichten an der Wasseroberfläche (schematisch). **a** Konzentrationsprofil bei Invasion. Die Konzentration macht aufgrund der Löslichkeit an der Wasseroberfläche einen Sprung. **b** Geschwindigkeitsprofil. Die Geschwindigkeit ist stetig an der Wasseroberfläche. Die transportierte Größe, der Impuls, ist dies aufgrund der unterschiedlichen Dichte von Luft und Wasser jedoch nicht. Mit $20 - 200 \mu\text{m}$ Dicke ist die Molekulare Grenzschicht im Wasser sehr viel kleiner als die viskose Grenzschicht ($600 - 2000 \mu\text{m}$).

dass man zur Messung derselben Information sehr unterschiedliche Ansätze verfolgen kann.

Ein Maß, das die Größe der molekularen Diffusion mit dem Impulstransport vergleicht, ist mit der so genannten Schmidtzahl Sc gegeben:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.52)$$

Da die Viskosität ν (die Diffusionskonstante für den Impuls) und die molekulare Diffusionskonstante D die gleichen Einheiten haben (cm^2/s), ist die Schmidtzahl selbst dimensionslos. Mit der Schmidtzahl ist somit eine Größe gegeben, die das relative Verhältnis der Grenzschichtdicken widerspiegelt. Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht über die Schmidtzahl von verschiedenen Gasen, Impuls, Wärme und einer Vielzahl von volatilen Substanzen im Vergleich zur ihrer Löslichkeit. In gleicher Weise können wir eine turbulente Schmidtzahl definieren, die die turbulenten Diffusionskonstanten miteinander vergleicht:

$$Sc_t = \frac{K_m}{K_c} \quad (2.53)$$

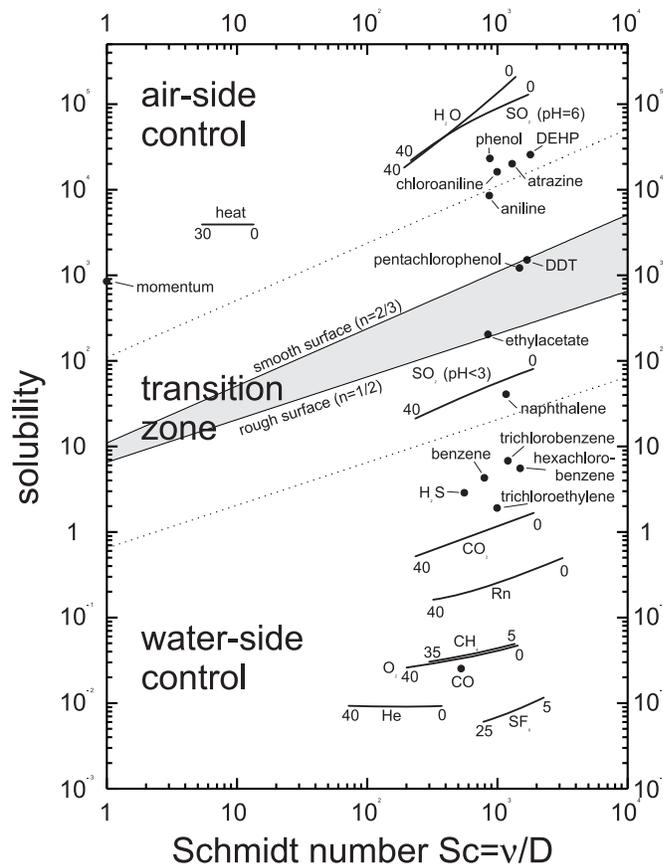


Abbildung 2.4: Schmidtzahlen im Vergleich zur Löslichkeit. Gezeigt sind die Werte von verschiedenen Gasen, Impuls, Wärme und volatilen Tracern in den jeweils markierten Temperaturbereichen. Punkte sind Messdaten, die bei einer Temperatur von 20 °C gewonnen wurden. Die Regionen für den luftseitig, wasserseitig und beidseitig kontrollierten Austauschprozess an der Phasengrenze sind markiert. Aus [JH98].

2.5 Modellansätze für den Gasaustausch

In diesem Kapitel wollen wir uns mit den gängigsten Modellansätzen für eine Parametrisierung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche beschäftigen.

2.5.1 Filmmodell

Ein sehr einfacher Ansatz, den Gasaustausch über die Grenzschicht zu beschreiben, ist die Annahme, dass der Transport an der Phasengrenze nur durch molekulare Diffusion realisiert wird. Die Grenzschicht liegt sozusagen wie ein Film [LW24] an der Wasseroberfläche, und die Turbulenzen können nicht in ihn hinein reichen, während der Rest des Wasserkörpers durch die Turbulenz hingegen wohl durchmischt ist. Wie wir bereits

mehrfach gesehen haben, ergibt sich hieraus mit dem 1. Fickschen Gesetz ein linearer Konzentrationsanstieg. Die Tranferrate können wir unter dieser Annahme direkt aus Gleichung 2.50 bestimmen:

$$k = \frac{D}{z_*} = \frac{u_*}{z_{+*}} \cdot Sc^{-1} \quad (2.54)$$

Hier haben wir, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den weiteren Modellen zu erreichen, die dimensionslose Größe $z_+ = u_* \cdot z/\nu$ eingeführt, die in diesem Falle die dimensionslose Grenzschichtdicke z_{+*} repräsentiert. Wie wir sehen, sagt dieses Modell eine direkte Proportionalität zur Diffusionskonstanten D voraus, beziehungsweise eine Abhängigkeit von der Schmidtzahl mit dem Exponenten $n = -1$. Experimentell hat sich gezeigt, dass die Transferraten, die das Filmmodell voraussagt, zu klein sind. Die Turbulenzelemente haben genügend Energie, um weit in den viskosen Bereich hineinzureichen. Von daher ist unmittelbar einsichtig, dass die Annahme sehr unrealistisch ist, die Turbulenzen hörten zu Grenzschicht hin abrupt auf. Die Transfergeschwindigkeit wird durch diese “zusätzliche” Turbulenz erhöht. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass der Schmidtzahlexponent abhängig von den Grenzschichtbedingungen zwischen $n = -2/3$ und $n = -1/2$ liegt. So lange wir jedoch das Verhalten der Turbulenz in der viskosen Grenzschicht nicht kennen, liefert uns das Filmmodell zumindest eine untere Grenze für den Gasaustausch an der Wasseroberfläche.

2.5.2 Diffusionsmodell

Beim Diffusionsmodell wird das Turbulenzverhalten in der viskosen Grenzschicht durch eine turbulente Diffusionskonstante beschrieben. Dieser Ansatz ergibt sich auf sehr natürliche und intuitive Weise bei der Behandlung von eindimensionalen, stationären Strömungen, und wir haben uns mit dem Formalismus bereits näher in Kapitel 2.3 auseinander gesetzt. Zusammenfassend wollen wir nochmal festhalten, dass die turbulente Diffusionskonstante außerhalb der viskosen Grenzschicht mit dem Abstand von der Grenze skaliert, wohingegen in der viskosen Grenzschicht für eine feste Wand ein kubischer und für eine freie Wasseroberfläche ein quadratischer Abfall zu erwarten ist. Dies bedeutet, dass die Wirbel mit kleiner werdendem Abstand zur Grenze auch immer kleiner werden, bis sie auf dem letzten Stück komplett durch die Viskosität gedämpft werden. Aufgrund dieser Anschauung wird das Diffusionsmodell auch “small-eddy”-Modell genannt.

Wenn wir in Gleichung 2.41 die Integrationsgrenzen von der Oberfläche $z = 0$ bis zur dimensionslosen Grenzschichtdicke z_+ setzen, können wir den dimensionslosen Transferwiderstand wie folgt definieren:

$$R_+ = R \cdot u_* = Sc \cdot \int_0^{z_{+*}} \frac{1}{1 + \frac{K(z_+)}{D}} dz_+ \quad (2.55)$$

Deacon [Dea77] hat eine numerische Integration dieser Gleichung für den Fall einer festen Wand, also einer glatten oder filmbedeckten Wasseroberfläche, durchgeführt. Für den Verlauf der turbulenten Diffusionskonstanten hat er die Interpolationsformel von Reichardt [Rei51] verwendet:

$$K_m(z_+) = \kappa \nu z_l \cdot \left(\frac{z_+}{z_l} - \tanh \left(\frac{z_+}{z_l} \right) \right) \quad (2.56)$$

Diese halbempirisch gewonnene Formel zeigt an der Grenzfläche ($z_+/z_l \ll 1$) mit der Näherung $\tanh x \simeq x - \frac{1}{3}x^3$ das geforderte kubische Verhalten:

$$K_m(z_+) = \frac{1}{3} \kappa \nu z_l \left(\frac{z_+}{z_l} \right)^3$$

und geht in großem Abstand von ihr ($z_+/z_l \gg 1$) in den linearen Verlauf über:

$$K_m(z_+) = \kappa \cdot \nu \cdot z_+ = \kappa \cdot u_* \cdot z$$

Die Größe z_l wurde von Deacon aus einem logarithmischen Geschwindigkeitsprofil nach Townsend [Tow76] zu $z_l = 11.7$ bestimmt. Reichardt nahm hierfür ursprünglich einen Wert von 11.0 an.

Die Integration von Deacon der Gleichung 2.55 bis zu einer dimensionslosen Höhe(Tiefe) von $z_+ = 50$, die etwas über die viskose Grenzschicht hinaus reicht, lieferte mit Gleichung 2.53 die folgenden Näherungsformeln für den dimensionslosen Transferwiderstand:

$$R_+ = 15.2 \cdot Sc_t^{0.39} \cdot Sc^{0.61} \quad 0.6 < Sc < 10 \quad (2.57)$$

$$R_+ = 12.1 \cdot Sc_t^{1/3} \cdot Sc^{2/3} + 2.7 \cdot \log_{10}(Sc) + 2.90 \quad Sc > 10 \quad (2.58)$$

Für den Gasaustausch mit großen Schmidtzahlen ($Sc > 60$), kann man die zusätzlichen Terme in Gleichung 2.58 vernachlässigen. Auch der Einfluss der turbulenten Schmidtzahl ist gering und führt selbst bei einem Wert von $Sc_t = 0.7$ zu einem 10% kleineren Transferwiderstand. Somit können wir als Näherung für die Transferrate nach Deacon schreiben [Jäh80]:

$$k \simeq \frac{u_*}{12.2} \cdot Sc^{-2/3} \quad Sc > 60 \quad (2.59)$$

Eine qualitative, aber anschauliche Herleitung dieser Schmidtzahlabhängigkeit ist bei Roedel [Roe00] zu finden. Coantic [Coa86] kommt unter Korrektur seiner Approximationen auf eine striktere Argumentation von Kader [YK74] zu einem äquivalenten Ergebnis:

$$k = \frac{u_*}{12.5} \cdot Sc^{-2/3} \quad (2.60)$$

Für die Randbedingungen einer freien Oberfläche kommt er unter Zuhilfenahme der gleichen Korrekturen auf:

$$k = 0.545 \cdot u_* \cdot \alpha'^{1/2} \cdot Sc^{-1/2} \quad (2.61)$$

wobei α' der Konstanten in der Entwicklung für die turbulente Diffusionskonstante nach Gleichung 2.40 entspricht bzw. $K_c(z_+) = \nu \cdot \alpha' z_+^2$.

Ohne im Weiteren auf die Bestimmung der jeweiligen Skalierungskonstanten eingehen zu wollen, können wir an diesen Gleichungen aufzeigen, dass eine Veränderung der Randbedingungen ein Umschlag der Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches an der Wasseroberfläche bewirkt. Für den Transport zu einer festen Wand, die einer glatten oder filmbedeckten Wasseroberfläche entspricht, hat der kubische Abfall der turbulenten Diffusionskonstanten einen Schmidtzahlexponenten von $n = -2/3$ zur Folge. Im Falle einer freien oder wellenbewegten Wasseroberfläche bewirken die erlaubten Divergenzen durch den vertikalen Transport eine Schmidtzahlabhängigkeit von $n = -1/2$. Dies alleine bewirkt eine Erhöhung der Transferrate um den Faktor 2.9 bei einer Schmidtzahl von 600. Die gesamte Erhöhung hängt natürlich von der Skalierungskonstanten ab, doch für diese gibt es noch immer keine geschlossene Theorie für eine freie Oberfläche. Verschiedene Lösungsansätze hierfür sind unter [Coa86] zu finden. Nach [Jäh85] können wir also als Verallgemeinerung schreiben:

$$K(z) = \alpha_m z^m \quad \Rightarrow \quad k \propto u_* Sc^{-(m-1)/m} \quad \text{mit: } m \geq 2 \quad (2.62)$$

Für $m \rightarrow \infty$ geht diese Formulierung in das Filmmmodell über.

2.5.3 Oberflächenerneuerungsmodell

Ein anderes Konzept, den Stofftransport durch Turbulenz an der Wasseroberfläche zu beschreiben, verfolgt das so genannte Oberflächenerneuerungsmodell. Hierbei wird davon ausgegangen, dass Wasserpakete oder Turbulenzelemente eine gewisse Zeit an der Wasseroberfläche verweilen, bis sie durch die größerskalige Turbulenz von der Wasseroberfläche abgelöst und in den Wasserkörper hinein transportiert werden. Während der Verweildauer an der Oberfläche wird der Stofftransport durch Diffusion in diese "Pakete" oder aus ihnen heraus realisiert. Dieses Modell beschreibt also einen statistischen Erneuerungsprozess der Oberfläche, der durch eine mittlere Verweildauer der Wasserpakete τ_0 bzw. durch eine mittlere Oberflächenerneuerungsrate $\lambda_0 = 1/\tau_0$ charakterisiert werden kann. Zur besseren Anschauung wollen wir zunächst von dem vereinfachten Fall eines Invasionsexperiments ausgehen, bei dem der gut durchmischte Wasserkörper noch keine Konzentration des Tracers aufweist. Im Weiteren sei die Erneuerungsrate tiefenunabhängig und reiche bis an die Oberfläche heran. Die von der Oberflächenerneuerung verursachte Konzentrationsänderung ist somit proportional zur Oberflächenkonzentration \bar{c} und zur Erneuerungsrate $1/\tau_0$ und ersetzt den Term $\frac{\partial}{\partial z}(\overline{c'w'})$ der turbulenten Diffusion in der Transportgleichung 2.22. Die neue Transportgleichung lautet also:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \frac{\bar{c}}{D \tau_0} = 0 \quad (2.63)$$

Mit den gewählten Randbedingungen liefert diese Gleichung ein exponentielles Konzentrationsprofil der Form:

$$\bar{c} = \bar{c}(0) \cdot \exp\left(\frac{-|z|}{\sqrt{D \tau_0}}\right) \quad (2.64)$$

Die Tiefe, bei der die Konzentration auf $\bar{c}(0)/e$ abgefallen ist und wir hier mit der Grenzschichtdicke identifizieren, beträgt somit $z_* = \sqrt{D \tau_0}$. Wenn wir wieder davon ausgehen, dass direkt an der Grenzschicht der Transport nach dem 1. Fick'schen Gesetz erfolgt, können wir aus Gleichung 2.50 unmittelbar die Transfargeschwindigkeit ablesen:

$$k = \frac{D}{z_*} = \sqrt{\frac{D}{\tau_0}} \quad (2.65)$$

Diese Gleichung wurde in ähnlicher Form bereits 1935 von Higbie [Hig35] für den Transport von Gasen in Flüssigkeiten bei kurzen Expositionszeiten aufgestellt und von Danckwerts [Dan51] für das Oberflächenerneuerungsmodell aufgegriffen. Jetzt ist noch die Frage nach der mittleren Verweildauer τ_0 der Wasserpakete an der Oberfläche offen. Diese wird anschaulich durch zwei konkurrierende Prozesse beeinflusst. Zum einen wird durch den Impulsfluss in die Grenzschicht ständig Energie eingebracht, die die Turbulenzen antreibt, Zum anderen werden diese Turbulenzen durch die molekulare Viskosität gedämpft, d. h. Energie wird dissipiert. In Kapitel 2.2 Gleichung 2.25 haben wir die Schubspannung als charakteristische Größe für den Impulsfluss eingeführt. Eine Dimensionsbetrachtung ($\nu : [m^2 s^{-1}]$, $u_* : [m s^{-1}]$) führt uns zu dem Ansatz [Jäh80]:

$$\tau_0 = \beta^2 \frac{\nu}{u_*^2}$$

Hierbei ist β eine dimensionslose Konstante, die experimentell zu bestimmen ist. Damit schreibt sich nun die Transfargeschwindigkeit in Gleichung 2.65 zu:

$$k = \frac{u_*}{\beta} \cdot Sc^{-1/2} \quad (2.66)$$

Wie wir sehen, ergibt sich auch hier, wie bei dem Diffusionsmodell für eine freie, wellenbewegte Wasseroberfläche, ein Schmidtzahlexponent von $n = -1/2$. Für den Fall einer statischen, filmbedeckten Wasseroberfläche kann dieses vereinfachte Modell aufgrund der Randbedingungen für eine feste Wand (vgl. hierzu Kap. 2.3) nicht gültig sein, da hier keine Divergenzen in z -Richtung an der Oberfläche erlaubt sind. Somit ist es sinnvoller, eine Tiefenabhängigkeit der Erneuerungsrate der folgenden Art anzunehmen:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot z^p \quad \text{mit: } p \geq 0 \quad (2.67)$$

Hiermit kann nun der Forderung Rechnung getragen werden, dass die Erneuerung direkt an der filmbedeckten Oberfläche verschwinden muss. Aus diesem Ansatz ergibt sich die Schmidtzahlabhängigkeit nun wie folgt [Jäh85]:

$$k \propto u_* S c^{-(p+1)/(p+2)} \quad (2.68)$$

Für $p = 0$ und $p = 1$ ergibt sich auch hier ein Schmidtzahlexponent von $n = -1/2$ bzw. $n = -2/3$. Für $p \rightarrow \infty$ ist Gleichung 2.68 äquivalent zum Filmmodell.

2.5.4 Diskussion der Modelle

Die hier vorgestellten Modelle beschreiben den Gasaustausch alle nach der allgemeinen Form:

$$k_w = u_{*w} \frac{1}{\beta(rb)} S c^{-n(rb)} \quad (2.69)$$

wobei angedeutet ist, dass sowohl der Schmidtzahlexponent n als auch der dimensionslose Skalierungsfaktor β von Parametern abhängen, die durch die Randbedingungen (rb) an der Wasseroberfläche vorgegeben sind. Wir haben noch den Index w angefügt, um daran zu erinnern, dass hier die wasserseitigen Größen gemeint sind.

Wir haben festgestellt, dass das Filmmodell die Transferraten durch einen unrealistischen Schmidtzahlexponenten unterschätzt und somit nur als untere Grenze für den Gasaustausch dienen kann.

Das Diffusionsmodell sowie auch die Oberflächenerneuerungsmodelle beschreiben die Abhängigkeit der Transferrate von der Schmidtzahl und der Schubspannungsgeschwindigkeit in gleicher Weise. Sie ergeben einen Schmidtzahlexponenten $n = 2/3$ für die Randbedingung einer festen Wand, sowie einen Schmidtzahlexponenten $n = 1/2$ für eine freie Wasseroberfläche. Die Deacon'sche Näherung für eine feste Wand (Gleichung 2.59) ist in sehr guter Übereinstimmung mit Windkanalexperimenten an einer filmbedeckten Wasseroberfläche [Jäh80]. Durch den Vergleich der errechneten Transferraten aus gemessenen Zeitskalen für CO_2 -Fluktuationen an der Wasseroberfläche mit experimentell ermittelten Transferraten konnten Asher und Pankow [AP91] eine Gültigkeit des vereinfachten τ -Modells (Gleichung 2.65) für saubere Wasseroberflächen und hohen Turbulenzintensitäten nachweisen. Die Gültigkeit der Parametrisierungen in den beiden Grenzfällen der festen Wand bzw. der freien Wasseroberfläche sind somit bereits experimentell gesichert.

Eine Unterscheidung der Modelle ist aufgrund der gleichen Abhängigkeiten von u_* und n nach Gleichung 2.69 und somit durch Messung der Transferraten jedoch nicht möglich. Diese ließe sich nur realisieren, wenn die Modelle unterschiedliche Aussagen für die Proportionalitätskonstante lieferten und diese Unterschiede auch experimentell zugänglich wären.

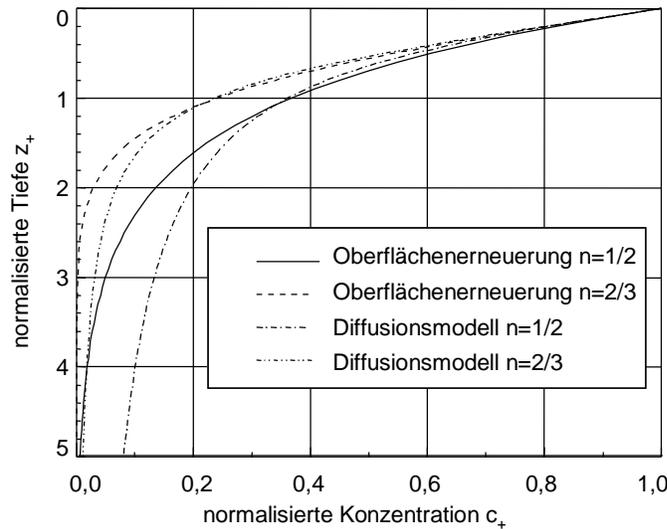


Abbildung 2.5: Vergleich der mittleren Konzentrationsprofile nach dem Diffusionsmodell und dem Oberflächenenerneuerungsmodell. Für beide wurde der Verlauf unter den Randbedingungen einer festen Wand ($n = 2/3$) und einer freien Wasseroberfläche ($n = 1/2$) berechnet. Das Oberflächenenerneuerungsmodell führt durch seine großskalige Turbulenz zu deutlich steileren Gradienten. Nach [Mün96].

Wie wir bei der Behandlung der turbulenten Diffusionskonstanten gesehen haben, ergeben sich hingegen unter den verschiedenen Randbedingungen charakteristische Konzentrationsverläufe bzw. Geschwindigkeitsprofile in der viskosen Grenzschicht. Diese sind für die verschiedenen Modelle unterschiedlich, da diese ja genau dort auf unterschiedlichem Transportverhalten beruhen. Münsterer [Mün96] hat die Konzentrationsprofile für die beiden Modelle und die jeweiligen Randbedingungen berechnet und im Vergleich zueinander aufgetragen (Abb. 2.5).

Eine Unterscheidung der Modelle ließe sich somit nur realisieren, wenn man direkt die Konzentrations- oder Geschwindigkeitsprofile an der Wasseroberfläche messen könnte. Dies gestaltet sich jedoch an einer wellenbewegten Wasseroberfläche überaus schwierig. Verschiedene Konzepte, unter anderem mit laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) werden auf diesem Gebiet verfolgt ([Mün96], [WD02], [Fal06]).

Gasaustauschmessungen bieten hingegen die Chance, die Schmidtzahlabhängigkeit der Gleichung 2.69 zu untersuchen. Auch der Einfluss der Schubspannung, Löslichkeit der Gase oder Oberflächenbeschaffenheit der Wasseroberfläche bedarf noch immer genaueren Studien. Eine offene Frage ist auch weiterhin, wie sich der Übergang von der Parametrisierung für eine feste Wand in die Parametrisierung für eine freie Oberfläche beschreiben lässt.

Die Messung des Schmidtzahlexponenten gestaltet sich im Experiment sehr einfach unter gleichzeitiger Verwendung zweier Tracer. Wenn wir Gleichung 2.69 für die beiden Stoffe 1 und 2 zunächst getrennt aufstellen erhalten wir aus der Differenz der beiden Gleichungen:

$$n = \frac{\ln(k_1/k_2)}{\ln(Sc_2/Sc_1)} \quad (2.70)$$

Der Fehler ergibt sich nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung zu:

$$\Delta n = \frac{1}{\ln(Sc_1/Sc_2)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2 + n^2 \left(\frac{\Delta Sc_1}{Sc_1}\right)^2 + n^2 \left(\frac{\Delta Sc_2}{Sc_2}\right)^2} \quad (2.71)$$

Hierbei erkennt man, dass sich der Schmidtzahl exponent umso genauer bestimmen lässt, je größer der Unterschied zwischen den Schmidtzahlen der beiden Tracer ist, d.h. je größer das Verhältnis Sc_1/Sc_2 im Nenner von Gleichung 2.71 wird.

2.6 Übergang der Randbedingungen, das Facettenmodell

Es ist anzunehmen, dass der "Umschlag" der Randbedingungen im Experiment nicht abrupt erfolgt. In der Tat sprechen erste genauere Messungen des Überganges des Schmidtzahl exponenten für einen weiten Übergangsbereich [Nie04]. Ein intuitiver Ansatz ist, die Wasseroberfläche in Bereiche aufzuteilen, in denen entweder die eine oder die andere Randbedingung zutreffend ist.

Die Teilflächen, die der Randbedingung der festen Wand zugeordnet werden können, wollen wir zur Gesamtfläche $A_s = \sum_i A_{si}$ zusammenfassen, die Bereiche der freien Wasseroberfläche entsprechend zu $A_w = \sum_i A_{wi} = 1 - A_s$. Die gemessene Transferrgeschwindigkeit setzt sich dann wie folgt aus den anteiligen Beiträgen der Bereiche zusammen:

$$k = A_s k_s + A_w k_w = (1 - A_w) \frac{u_*}{\beta_s} Sc^{-2/3} + A_w \frac{u_*}{\beta_w} Sc^{-1/2} \quad (2.72)$$

Dieses so genannte "*Facettenmodell*" wurde von Jähne und Bock [JB01] vorgeschlagen. Unterstützt werden kann diese Annahme von Zappa et al. [ZAJ⁺02], die in Laborexperimenten unter Zuhilfenahme von Infrarotaufnahmen den Anteil an der Gesamtoberfläche quantifizieren konnten, an der Oberflächenerneuerung stattfindet. Sie konnten zeigen, dass die Gastransferrate auf die oben genannte Weise mit dem Anteil der erneuerten Oberfläche skaliert. Zudem konnten sie in einem engen Bereich einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen diesem Bedeckungsgrad und der mittleren quadratischen Neigung der Wasseroberfläche herstellen. Die intermittierende Natur der Verteilung der Oberflächenerneuerung steht im Einklang mit den Annahmen des Facettenmodells.

Bereits von Jähne [Jäh85] wurde die mittlere quadratische Neigung der Wasseroberfläche als geeigneter Parameter zur Beschreibung der Randbedingungen an der Wasseroberfläche vorgeschlagen. Verständlich wird dieser Ansatz, wenn man bedenkt, dass die Oberflächenwellen nicht nur als statische Rauigkeitselemente angesehen werden können sondern wesentlich zur oberflächennahen Turbulenz beitragen. Bemerkenswert ist hier,

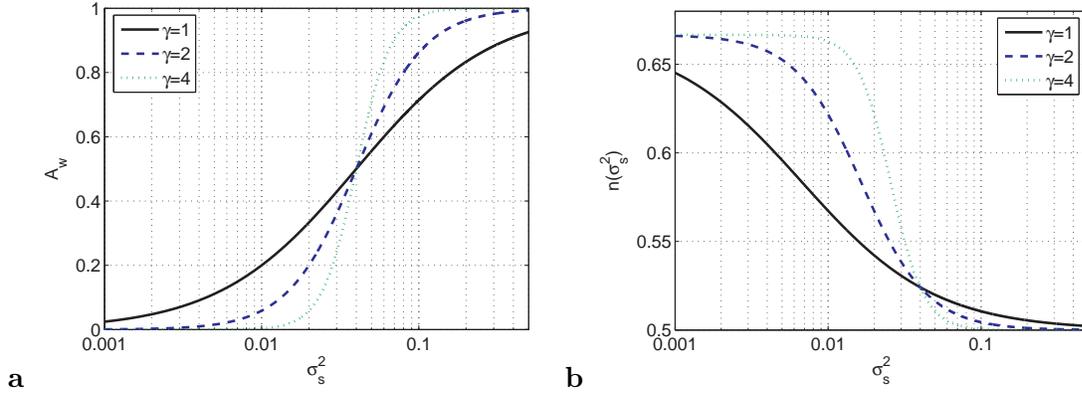


Abbildung 2.6: Facettenmodell für die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches. **a** Der Bedeckungsgrad A_w ist der Anteil an der Gesamtwasserfläche, für den die Randbedingung einer freien Wasseroberfläche gilt bzw. an der nach [ZAJ⁺02] Oberflächenenerneuerung stattfindet. **b** Verlauf des Schmidtzahlindex n in Abhängigkeit von der Wellenneigung σ_s^2 . Die Steilheit des Umschlages steht in Relation zur Steigung des Bedeckungsgrades. Für die Berechnung nach Gleichung 2.74 wurde $\delta=0.4$, $Sc=600$, $\beta_s=12.2$ und $\beta_w=6$ angenommen.

dass im Bereich geringer bis moderater Windgeschwindigkeiten der Hauptbeitrag zum Gasaustausch von den Kapillarwellen, also Wellen mit einer Wellenlänge im Bereich von Millimetern bis Zentimetern geliefert wird. Diese weisen sehr hohe Neigungswerte auf [Bal00] und erzeugen durch den Effekt des “Mikroskalen Wellenbrechens” Bereiche mit sehr hoher Turbulenzintensität an der Wasseroberfläche [SLR⁺02]. In Laborexperimenten wurde die Parametrisierung anhand der mittleren quadratischen Oberflächenneigung bereits erfolgreich eingesetzt (vgl. hierzu [Jäh80], [Jäh85] [JMB⁺87], [JH98]).

Um die Konvergenz zwischen 0 und 1 zu gewährleisten, machen wir für den Bedeckungsgrad A_w in Abhängigkeit von der mittleren quadratischen Neigung σ_s^2 , wie durch Jähne und Bock [JB01] vorgeschlagen, den folgenden Ansatz:

$$A_w(\sigma_s^2) = \frac{(\sigma_s^2)^\gamma}{\delta\gamma + (\sigma_s^2)^\gamma} \quad (2.73)$$

Wobei mit δ und γ zwei neue Parameter eingeführt wurden, mit denen sich der “Umschlagspunkt” und die Steilheit des Übergangs für den Bedeckungsgrad anpassen lassen.

Wenn wir die Transfargeschwindigkeit aus Gleichung 2.72 mit der allgemeinen Gleichung 2.69 gleichsetzen, erhalten wir nach partieller Differentiation nach der Schmidtzahl die folgende Bedingung für den neuen Schmidtzahlindex:

$$n = \frac{\frac{2}{3}(1 - A_w)\frac{1}{\beta_s}Sc^{-2/3} + \frac{1}{2}A_w\frac{1}{\beta_w}Sc^{-1/2}}{(1 - A_w)\frac{1}{\beta_s}Sc^{-2/3} + A_w\frac{1}{\beta_w}Sc^{-1/2}} \quad (2.74)$$

In Abbildung 2.6 ist die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der mittleren quadratischen Wellenneigung σ_s^2 für verschiedene Werte von γ gezeigt. In den zugehörigen

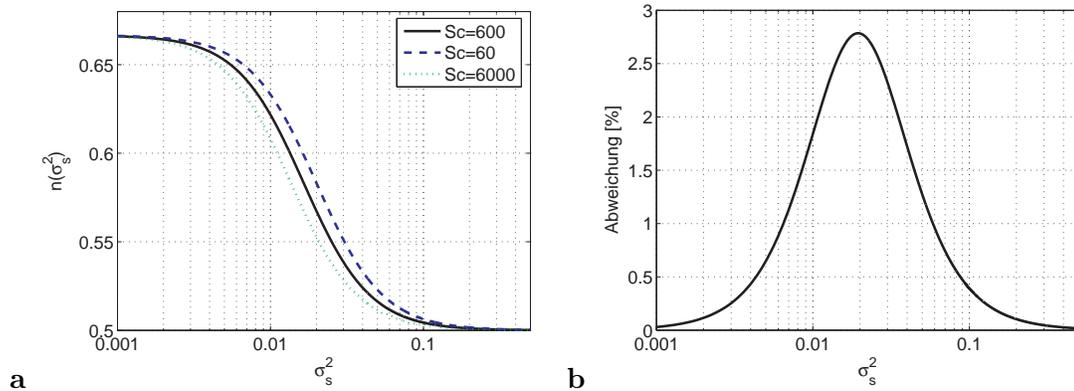


Abbildung 2.7: Abhängigkeit des Schmidtzahlindex von der Schmidtzahl im Facettenmodell. **a** Zu kleiner werdenden Schmidtzahlen setzt der Umschlag von $n=2/3$ auf $n=1/2$ etwas später ein. **b** Die Abhängigkeit ist jedoch vergleichsweise gering. Eine Änderung der Schmidtzahl um eine Größenordnung von $Sc=600$ auf $Sc=60$ bewirkt nur eine Abweichung der Kurve von maximal 3 %.

Verläufen des Schmidtzahlindex erkennen wir, dass der Umschlag von $n=2/3$ auf $n=1/2$ umso schneller erfolgt, je stärker der Bedeckungsgrad mit der Wellenneigung anwächst. An Gleichung 2.74 sehen wir im Weiteren, dass der Schmidtzahlindex nun nicht nur eine Funktion der mittleren quadratischen Oberflächenneigung ist, sondern auch explizit von der Schmidtzahl abhängt. Diese Abhängigkeit ist jedoch nur schwach. In Abbildung 2.7 ist verdeutlicht, dass selbst bei einer Schmidtzahländerung um eine Größenordnung die Abweichung der Kurven voneinander nur maximal 3 % betragen.

Kapitel 3

Chemische Beschleunigung des CO₂-Gasaustausches

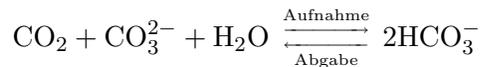
Wie wir in den vorhergehenden Kapiteln gesehen haben, wird der Gasaustausch an der Wasseroberfläche durch die Transportmechanismen in der viskosen Grenzschicht bestimmt. Wir wollen uns nun mit den Effekten beschäftigen, die auftreten, wenn die Konzentrationsgradienten an der Oberfläche außer durch diffusiven und turbulenten Transport auch durch chemische Reaktion des Tracers beeinflusst werden.

3.1 Die Hydratation von CO₂

Ein prominentes Beispiel für eine Reaktion nach Lösung im Wasser ist das Kohlendioxid. Im Wasser hydratisiert dieses Gas zu Kohlensäure, einer schwachen Säure, die im Wasser zu Hydrogenkarbonat- und Karbonationen dissoziiert.



Da im Meerwasser bereits Karbonationen vorhanden sind, wirkt das Meerwasser auf gelöstes CO₂ wie ein Puffer:



Dies bedeutet, dass gelöstes CO₂ zusätzlich durch chemische Reaktion aufgenommen oder freigesetzt werden kann. Der limitierende Prozess hierfür ist die langsame Hydratation von CO₂, auf die eine nahezu instantane Dissoziation der Kohlensäure folgt. Wir wollen zur Vereinfachung die Reaktionsgleichung ohne den Zwischenschritt über die Kohlensäure als effektive Gleichung mit den Reaktionsraten k_{+1} bzw. k_{-1} für die Hin- und Rückreaktion schreiben:



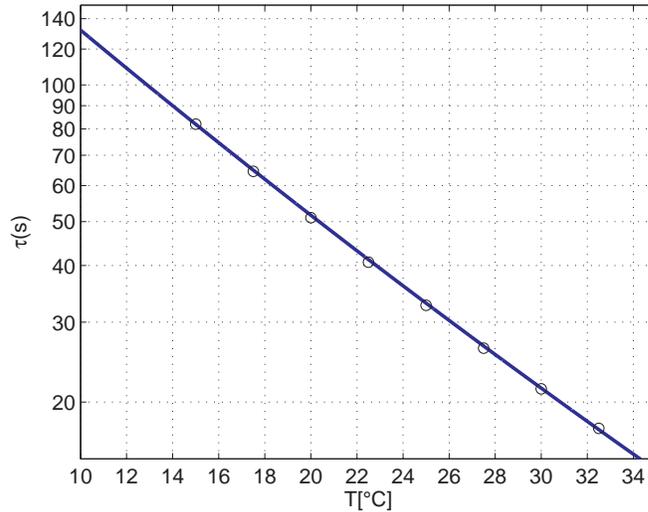


Abbildung 3.1: Einstellzeiten $\tau_H = 1/k_H$ für die Hydratation von CO₂ zu Kohlensäure nach [SB02] und Gleichung 3.3.

Temperatur [°C]	15.0	17.5	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5
$k_H (s^{-1})$	0.0122	0.0155	0.0196	0.0246	0.0306	0.0380	0.0468	0.0572
$\tau_H (s)$	82.0	64.5	51.0	40.7	32.7	26.3	21.4	17.5

Tabelle 3.1: Hydratisierungsraten k_H und Einstellzeiten $\tau_H = 1/k_H$ nach [SB02]. Vgl. hierzu auch Abb. 3.1.

mit der Gleichgewichtskonstanten für die Gesamtreaktion:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \quad (3.2)$$

Summenformeln in eckigen Klammern stehen im Folgenden für Konzentrationen der Stoffe, die wir im Weiteren mit ihrer Aktivität gleichsetzen werden. Dies ist eine Annahme, die wir für kleine Konzentrationen machen können. Die Reaktionsraten für die Hydratation wurden von Soli und Byrne [SB02] mit einer Genauigkeit < 1% gemessen (Tabelle 3.1 und Abbildung 3.1). Wir werden im Folgenden davon ausgehen, dass die Reaktionsraten in Gleichung 3.1 allein durch den langsamen Prozess der Hydratation ($\tau_H \simeq 51 \text{ s}$ bei 20°C) bestimmt werden und so k_{+1} mit k_H identifizieren. Soli und Byrne geben die Temperaturabhängigkeit für k_H wie folgt an:

$$k_H = k_{+1} = \exp(22.66 - 7799[K]/T) \quad (3.3)$$

wobei die Temperatur T in Kelvin einzusetzen ist. Mit Gleichung 3.2 können wir somit

die Reaktionsgeschwindigkeit als Differenz der Hin- und Rückreaktion schreiben:

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = \frac{k_{+1}}{K_1} [\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+] - k_{+1} [\text{CO}_2] \quad (3.4)$$

Bei höheren pH-Werten steigt die Anzahl der Konzentration an OH⁻ Ionen und eine direkte Reaktion der Art:



gewinnt an Bedeutung. Auch hierfür können wir eine Gleichgewichtskonstante definieren:

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]} = \frac{k_{+2}}{k_{-2}} = \frac{K_1}{K_w} \quad (3.6)$$

wobei $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ das Ionenprodukt des Wassers ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion 2. Ordnung berechnet sich somit zu:

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = k_{+2} \frac{K_w}{K_1} [\text{HCO}_3^-] - k_{+2} [\text{CO}_2][\text{OH}^-] \quad (3.7)$$

Kern [Ker60] gibt einen Wert von $k_{\text{OH}} = k_{+2} = 8500 \text{ s}^{-1}(\text{mol}/l)^{-1}$ für eine Wassertemperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ an. Die Gesamtreaktion aus Gleichung 3.4 und 3.7 ergibt somit eine Reaktionsgeschwindigkeit von:

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = \left(\frac{1}{K_1} [\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{CO}_2] \right) (k_{+1} + k_{+2} [\text{OH}^-]) \quad (3.8)$$

Beide Reaktionen haben also den gleichen Einfluss wenn $k_{+1} = k_{+2} [\text{OH}^-]$. Daraus errechnet sich eine OH⁻ Konzentration von etwa $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/l$, die einem pH-Wert von ca. 8.5 entspricht. Dies bedeutet, dass im Bereich von pH 8 – 10 beide Reaktionen von Bedeutung sind.

Wenn wir davon ausgehen, dass die Konzentration von HCO₃⁻ und OH⁻ Ionen bis an die Grenzfläche konstant bleibt, d. h. der Nachtransport schnell genug im Vergleich zum Verbrauch ist (vgl. hierzu [Jäh80], [Jäh04]), dann können wir unter der Annahme des Gleichgewichtes in Gleichung 3.2 die Gleichung 3.8 weiter vereinfachen:

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = (k_{+1} + k_{+2} [\text{OH}^-]) ([\text{CO}_2]_\infty - [\text{CO}_2]) \quad (3.9)$$

wobei hierbei $[\text{CO}_2]_\infty$ die Konzentration ist, die sich über die Gleichgewichtsbedingung im Wasserkörper einstellt.

3.2 Transport im Film- und τ -Modell

Wir haben nun eine Transportgleichung für den reaktiven Transport von CO₂ aufgestellt, mit der wir in äquivalenter Vorgehensweise an die Transportmodelle in Kapitel 2.5 anknüpfen können. Für das jeweilige Transportmodell kommt ein weiterer Term für den chemischen Stofftransport in der Gleichung 2.22 hinzu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - (k_{+1} + k_{+2} h) c = 0 \quad \text{Filmmodell} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - (k_{+1} + k_{+2} h + \frac{1}{\tau_0}) c = 0 \quad \tau\text{-Modell} \quad (3.11)$$

Hier haben wir zur Vereinfachung der Differentialgleichung $h = [\text{OH}^-]$ und zur Vermeidung inhomogener Terme $c = [\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_\infty$ gesetzt. Wir können hiermit wieder den Fall eines Invasionsexperimentes untersuchen, bei dem die Konzentration im Wasserkörper vernachlässigbar ist bzw. verschwindet. Dies erleichtert uns die folgende Diskussion erheblich und macht die Ergebnisse anschaulicher. Die Lösung der Differentialgleichung wird sich später hierdurch nur um einen konstanten Summanden unterscheiden. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass z die Koordinate in vertikaler Richtung, also den Abstand zur Grenzfläche, beschreibt.

Der allgemeine Lösungsansatz:

$$c(z) = a_1 \cdot e^{+z/\bar{z}} + a_2 \cdot e^{-z/\bar{z}}$$

führt zu exponentiellen Konzentrationsprofilen mit der Eindringtiefe:

$$\bar{z} = \sqrt{D/(k_{+1} + k_{+2} h)} \quad \text{Filmmodell} \quad (3.12)$$

$$\bar{z} = \sqrt{D/(k_{+1} + k_{+2} h + 1/\tau_0)} \quad \tau\text{-Modell} \quad (3.13)$$

Für das τ -Modell ergibt sich mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c(0) &= \alpha c_0 \\ c(\infty) &= 0 \end{aligned}$$

wobei c_0 die mit dem Oberflächenwasser im Gleichgewicht stehende Luftkonzentration an CO₂ ist, ein exponentieller Abfall der Konzentration der Art:

$$c(z) = \alpha c_0 e^{-z/\bar{z}} \quad (3.14)$$

Nach der Definition in Gleichung 2.50 können wir hieraus die Transferrate wie folgt bestimmen:

$$k = -\frac{D}{\alpha c_0} \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{D}{\bar{z}} = \sqrt{D(k_{+1} + k_{+2}h) + D/\tau_0} \quad (3.15)$$

Nach Gleichung 2.65 können wir hierin die Transfersgeschwindigkeit durch den turbulenten Transport $k_t = \sqrt{D/\tau_0}$ identifizieren. Es bietet sich nun an, auf die gleiche Weise eine reaktive Transfersgeschwindigkeit

$$k_r = \sqrt{D(k_{+1} + k_{+2}h)} \quad (3.16)$$

einzuführen. Somit ergibt sich die gesamte Transfersgeschwindigkeit als quadratische Addition der reaktiven und der turbulenten Transfersgeschwindigkeit:

$$k = \sqrt{k_r^2 + k_t^2} \quad (3.17)$$

Für das Filmmodell muss die Konzentration bereits an der Grenze des Filmes bei $z = l$ auf Null abgefallen sein. Hieraus ergeben sich die veränderten Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c(0) &= \alpha c_0 \\ c(l) &= 0 \end{aligned}$$

welche, wie man durch Einsetzen leicht verifizieren kann, durch das folgende Konzentrationsprofil erfüllt werden:

$$c(z) = \alpha c_0 \frac{e^{l/\bar{z}}}{e^{l/\bar{z}} - e^{-l/\bar{z}}} \cdot e^{-z/\bar{z}} - \alpha c_0 \frac{e^{-l/\bar{z}}}{e^{l/\bar{z}} - e^{-l/\bar{z}}} \cdot e^{z/\bar{z}} \quad (3.18)$$

In Abbildung 3.2 ist der Konzentrationsverlauf nach diesem Modell für verschiedene Verhältnisse von reaktiver zu turbulenter Transfersgeschwindigkeit dargestellt. Die Gesamttransfersgeschwindigkeit für das Filmmodell errechnet sich analog zu Gleichung 3.15 zu:

$$k = \frac{D}{\bar{z}} \cdot \coth\left(\frac{l}{\bar{z}}\right) = k_r \cdot \coth\left(\frac{k_r}{k_t}\right) \quad (3.19)$$

wobei hier die "turbulente" Transfersgeschwindigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit durch den Film entspricht $k_t = D/l$.

3.3 Einfluss des pH-Wertes

Wie bereits erwähnt sind die hier gemachten Annahmen nur gültig, wenn der Verbrauch an HCO_3^- - und OH^- -Ionen klein ist bzw. der Nachtransport durch die Turbulenz aus

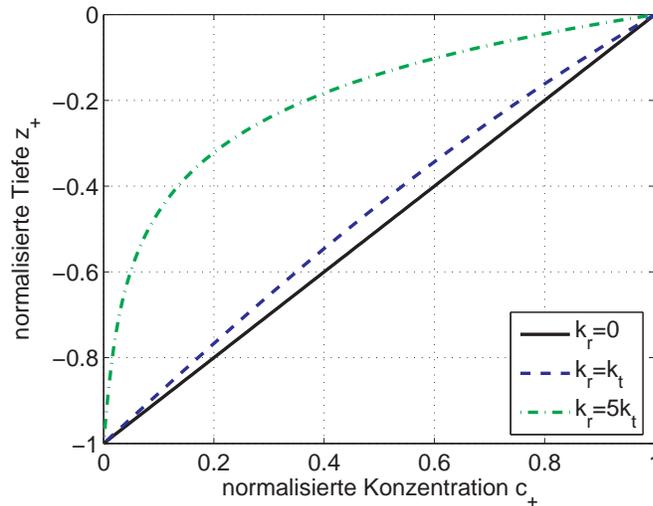


Abbildung 3.2: Konzentrationsverlauf bei chemischer Beschleunigung im Filmmodell. Durch die (zusätzliche) chemische Reaktion wird die Konzentration von CO₂ auf dem Weg in die Tiefe “abgebaut”. Es ergeben sich steilere Gradienten, und die Grenzschichtdicke wird herabgesetzt. Gezeigt sind die Fälle bei der kein “reaktiver Transport” ($k_r = 0$) stattfindet, reaktiver und diffusiver Transport gleich sind bzw. der reaktive den diffusiven um das 5-fache übertrifft. (Ein Offset in der Konzentration bedingt durch das mit dem Bikarbonat im Lösungsgleichgewicht stehende CO₂ wurde hier nicht berücksichtigt.)

der Tiefe ausreichend groß ist. Nach [Jäh04] können wir diese Gleichgewichtsbedingung wie folgt formulieren:

$$j = k_r[\text{CO}_2] = k_t\Delta[\text{HCO}_3^-]$$

wobei hier $\Delta[\text{HCO}_3^-]$ für den an der Oberfläche verursachten Konzentrationsabfall steht. Dieser Konzentrationsabfall sollte klein gegenüber der im Wasserkörper vorhandenen HCO_3^- -Konzentration sein:

$$\frac{\Delta[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{k_r}{k_t} \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3.20)$$

Dies bedeutet, dass der Einfluss des verbrauchten Bikarbonates zum gesamten “Vorrat” an Bikarbonat direkt proportional zum Gleichgewicht zwischen Bikarbonat und Kohlendioxid ist. An Gleichung 3.2 können wir ablesen, dass sich mit fallendem pH-Wert das Gleichgewicht vom HCO_3^- zum gelösten CO₂ verschiebt. Bei der Betrachtung des chemisch beschleunigten Gasaustausches müssen wir somit den pH-Wert der Lösung berücksichtigen. Wir wollen davon ausgehen, dass sich der Einfluss der reaktiven Transfersgeschwindigkeit um den gleichen Betrag verringert, wie sich das Gleichgewicht vom Bikarbonat zum Kohlendioxid verschiebt. Kern [Ker60] gibt den Wert der Gleichgewichtskonstanten als $K_1 = 4.45 \cdot 10^{-7}$ an. Somit können wir einen Skalierungsfaktor für

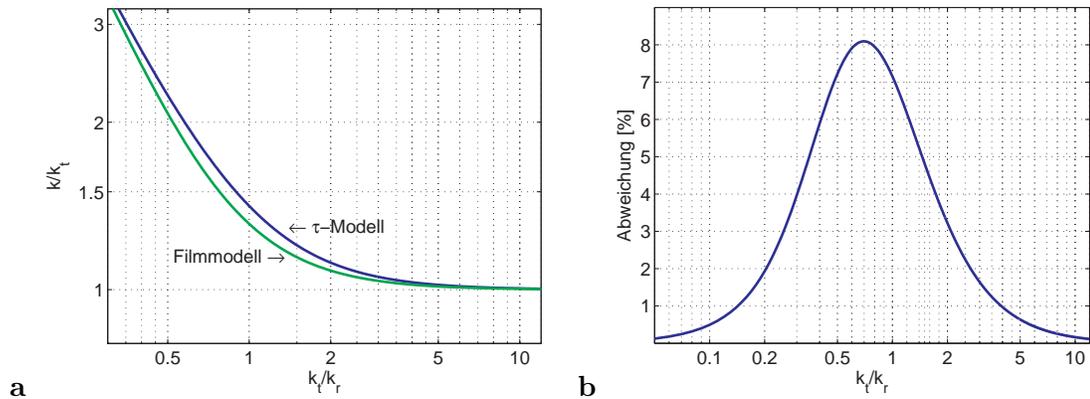


Abbildung 3.3: Chemisch beschleunigter Gasaustausch. **a** Erhöhung der Transfergeschwindigkeit für CO_2 als Funktion des Verhältnisses von turbulentem (bzw. diffusivem) zu reaktivem Transport. **b** Die für das Film und τ -Modell berechneten Transfergeschwindigkeiten unterscheiden sich nur geringfügig. Die Abweichung beträgt im Übergangsbereich nur maximal 8%.

die reaktive Transfergeschwindigkeit einführen:

$$f_{\text{pH}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]} = \frac{K_1}{K_1 + 10^{-\text{pH}}} \quad (3.21)$$

Abbildung 3.4 zeigt den Einfluss, den der pH-Wert dadurch auf den chemisch beschleunigten Gastransport hat. Bereits ab einem pH-Wert von 7 macht sich der Verbrauch an Bikarbonationen an der Oberfläche deutlich bemerkbar. Bei pH5 ist keine Beschleunigung mehr zu erwarten.

Abschließend bleibt zu bemerken, dass unsere Diskussion auf stark vereinfachten Annahmen beruht. Wir gehen davon aus, dass der pH-Wert über die Grenzschicht hinweg konstant bleibt, und schließen uns hiermit der Argumentation von Hoover und Berkshire an [HB69], die dies mit der 8-fach höheren Beweglichkeit des H_3O^+ Ions gegenüber dem Bikarbonation begründen. Quinn und Otto [QO71] argumentieren jedoch, dass ein hierdurch "künstlich" konstant gehaltener pH-Wert einen Gradienten in der ionischen Ladung über die Grenzschicht erzeugen würde und somit der Ionenfluss mit in den Transportgleichungen berücksichtigt werden müsse. Sie berechnen ihre Transportgleichungen für den chemisch beschleunigten Gasaustausch unter der Bedingung der Elektroneutralität. Eine Lösung der Transportgleichungen ist dann jedoch nur noch mit numerischen Methoden möglich und würde im Bereich unserer kleinsten Transferraten $\sim 1 \text{ cm/h}$ bzw. einer Grenzschichtdicke von etwa $600 \mu\text{m}$ eine maximale Erniedrigung von etwa 10% bewirken.

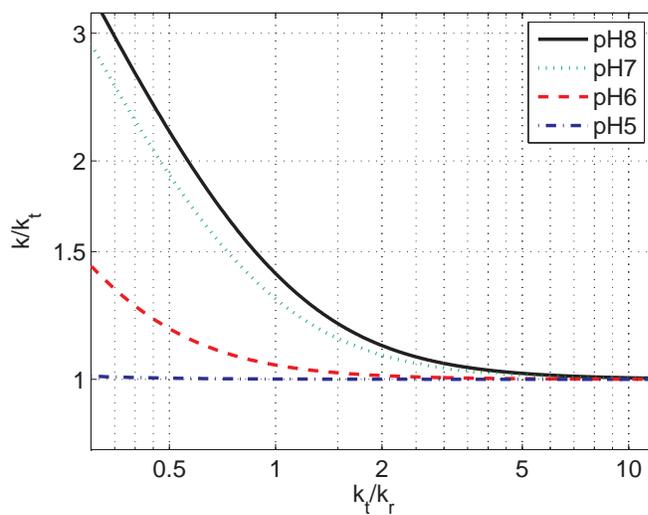


Abbildung 3.4: Einfluss des pH-Wertes auf die chemische Beschleunigung für das τ -Modell. Bei einem pH-Wert von 8 spielt der Verbrauch an Bikarbonat an der Oberfläche keine Rolle. Der Effekt der chemischen Beschleunigung ist voll ausgeprägt. Je mehr sich das Gleichgewicht vom Bikarbonat zum CO₂ verschiebt, umso geringer wird der Einfluss der reaktiven Transfargeschwindigkeit k_r . Bei einem pH-Wert von 5 ist keine chemische Beschleunigung mehr zu erwarten.

Teil II

Methodik

Kapitel 4

Die “Controlled-Leakage”- Methode

In der Praxis ist es zumeist sehr schwierig, alle Parameter eines Experimentes zu kontrollieren. Eine häufig wiederkehrende Herausforderung wird bei Gasaustauschmessungen durch eine zumeist sehr ungenau bekannte Leckrate der Messapparatur für die Tracer-gase gestellt. Anstelle aufwändiger Vermeidungsstrategien kann es, wie wir im Folgenden sehen werden, durchaus eleganter und praktikabler sein, explizit einen Leckstrom zum Experiment hinzuzufügen, der dafür jedoch genau bekannt ist. Wir werden hieraus zudem eine Methodik entwickeln, wie sich der Gasaustausch nur über die Messung der relativen Luftkonzentration ohne Kenntnis der Wasserkonzentration bestimmen lässt.

4.1 Boxmodell für den Gasaustausch

Für Gasaustauschmessungen im Wind-Wellen-Kanal können wir ein einfaches Boxmodell aufstellen. Wir gehen davon aus, dass die Luftkonzentration c_a , sowie die Wasserkonzentration c_w in genügendem Abstand von der Wasseroberfläche gut durchmischt und somit unabhängig vom Messort im Kanal sind. Die Konzentration im Wasserkörper kann sich nur durch den Gastransfer k durch die Wasseroberfläche ändern. Die Luftkonzentration wird hingegen durch einen zusätzlichen, konstanten Strom \dot{V} der Konzentration c_e beeinflusst, der für einen Abtransport der Beimengung in der Luft der Größe $-\dot{V}c_a$ sorgt. Mit diesen Annahmen können wir das folgende gekoppelte Gleichungssystem aufstellen:

$$V_a \dot{c}_a = k A (c_w - \alpha c_a) - \dot{V} (c_a - c_e) \quad (4.1)$$

$$V_w \dot{c}_w = -k A (c_w - \alpha c_a) \quad (4.2)$$

Hierbei sind wir mit der Wahl der Vorzeichen von einem Evaporationsexperiment ausgegangen, bei dem sich die Flüsse vom Wasserkörper in die Luft richten. Die Vorteile eines solchen Experimentes werden im Verlauf der weiteren Diskussion ersichtlich. Im Folgenden wollen wir davon ausgehen, dass die Bedingungen im Experiment zeitlich konstant

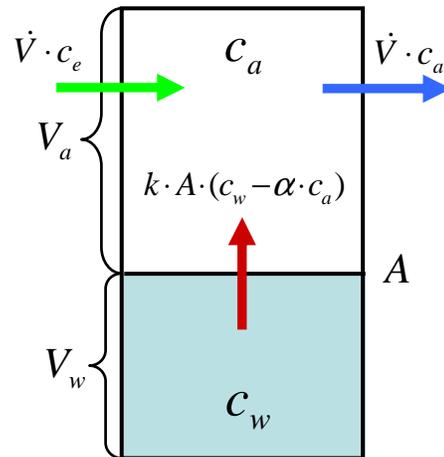


Abbildung 4.1: Zur Veranschaulichung des Boxmodells für den Gasaustausch mit kontrolliertem Leck. Die Konzentration im Wasserkörper kann sich nur durch den Gastransfer k über die Wasseroberfläche ändern. Im Luftraum wird die Konzentration zusätzlich durch die Spülrate $\dot{V}(c_e - c_a)$ beeinflusst.

bleiben, so dass nur die Konzentrationen eine zeitliche Abhängigkeit aufweisen und insbesondere die Spülrate konstant ist. Die verwendeten Größen sind in der Übersicht (vgl. Abbildung 4.1):

- V_a : Luftvolumen [m^3]
- c_a : Luftkonzentration
- c_e : Konzentration in der Spülluft
- V_w : Wasservolumen [m^3]
- c_w : Wasserkonzentration
- α : Dimensionslose Löslichkeit (Partitionskoeffizient)
- k : Transfargeschwindigkeit [$m s^{-1}$]
- A : Größe der Wasseroberfläche [m^2]
- \dot{c}_a, \dot{c}_w : zeitliche Änderung der Größen
- \dot{V} : Spülfluss

Hierbei haben wir bewusst auf eine Angabe der Einheiten für die Konzentration verzichtet, da in diesen Größen, wie wir später aufzeigen, keine absoluten Werte benötigt werden. Zur Vereinfachung der obigen Gleichungen 4.1 und 4.2 wollen wir die folgenden Größen einführen:

$$\kappa = \frac{V_w}{V_a} \quad \text{Verhältnis von Wasser- zu Luftvolumen} \quad (4.3)$$

$$\epsilon = \frac{k A}{\dot{V}} \quad \text{Verhältnis der Flüsse von Gasaustausch und Spülung} \quad (4.4)$$

Größe	Wert
mittlerer äußerer Radius der Wasserrinne	0.594(1) m
mittlerer innerer Radius der Wasserrinne	0.401(1) m
Höhe des Kanals	0.415(1) m
Gesamtvolumen	0.300(3) m ³
Wasser Oberfläche	0.625(4) m ²
Wasservolumen bei 11.2 cm Wasserhöhe	0.070(1) m ³
Luftvolumen bei 11.2 cm Wasserhöhe	0.230(3) m ³
$\kappa = V_w/V_a$ bei 11.2 cm Wasserhöhe	0.304
typ. Transfargeschwindigkeiten $k (< 5 \text{ m/s Wind})$	0.01 - 0.11 m/h
typ. Zeitkonstanten Gasaustausch bei 11.2 cm Wasserhöhe	1 - 11 h
typ. Fluss zum Spülen des Luftraumes	0.6 m ³ /h
Einstellzeit für Spülen λ_2 (CO ₂)	0.34 - 0.38 h = 20 - 23 min
$\epsilon = kA/\dot{V}$	< 0.11

Tabelle 4.1: Die wichtigsten Kenngrößen des kleinen ringförmigen Wind-Wellen-Kanals.

$$\lambda = \frac{kA}{V_w} \quad \text{Gasaustauschrate [s}^{-1}\text{]} \quad (4.5)$$

$$\lambda_f = \frac{\dot{V}}{V_a} \quad \text{Spülrate [s}^{-1}\text{]} \quad (4.6)$$

In Tabelle 4.1 sind die Werte dieser Parameter für den im Experiment verwendeten Wind-Wellen-Kanal zusammengefasst.

Im Folgenden, wie auch in der gesamten vorliegenden Arbeit werden wir die Begriffe Gasaustauschrate bzw. Transferrate und Transfargeschwindigkeit äquivalent behandeln. Diese sind durch Multiplikation mit der Wasserhöhe $k = \lambda \cdot V_w/A = \lambda \cdot h_w$ miteinander verknüpft. Da im allgemeinen Verhältnisse aus diesen Größen betrachtet werden spielt dieser Faktor keine Rolle.

Mit den eingeführten Vereinfachungen werden die Gleichungen 4.1 und 4.2 zu:

$$\frac{1}{\lambda} \begin{pmatrix} \dot{c}_a \\ \dot{c}_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\kappa(\alpha + 1/\epsilon) & \kappa \\ \alpha & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_w \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \kappa/\epsilon \cdot c_e \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Die Lösung des homogenen Differentialgleichungssystems ist von der Form.

$$\begin{pmatrix} c_a \\ c_w \end{pmatrix} = a_1 \vec{v}_1 e^{\lambda_1 \cdot t} + a_2 \vec{v}_2 e^{\lambda_2 \cdot t} \quad (4.8)$$

wobei \vec{v}_1, \vec{v}_2 die Eigenvektoren und λ_1, λ_2 die Eigenwerte der Matrix in Gleichung 4.7 sind. Die Eigenwerte berechnen sich aus dem charakteristischen Polynom $\det(M - \lambda E) = 0$ zu:

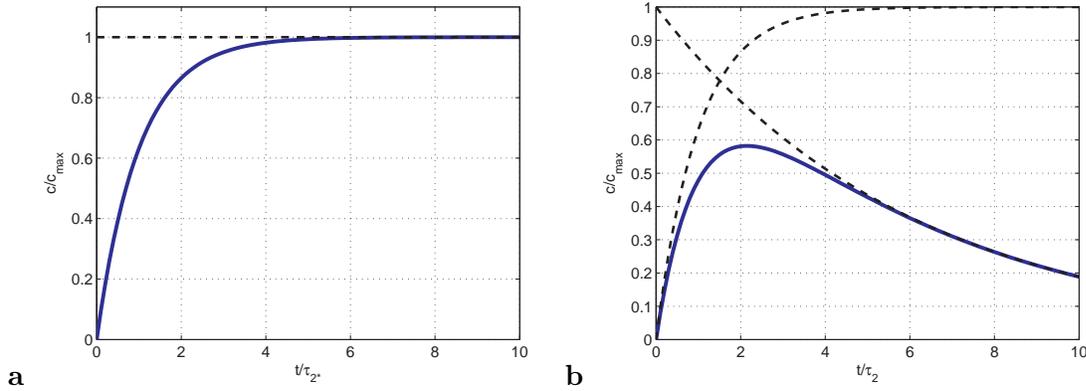


Abbildung 4.2: Konzentrationsverlauf in der Luft, wie er sich als Lösung von Gleichung 4.7 ergibt (schematisch). **a** Ist das Wasservolumen sehr groß, stellt sich in der Luft mit der Einstellzeit $\tau_{2*} = 1/\lambda_{2*}$ eine konstante Konzentration ein. **b** Wird die Wasserkonzentration durch den Gastransfer erschöpft, so fallen beide Konzentrationen nach der ersten Einstellzeit τ_2 mit der größeren Einstellzeit $\tau_1 = 1/\lambda_1$ ab. Das Verhältnis von Luft- und Wasserkonzentration ist für Zeiten $t \gg \tau_2$ in beiden Fällen konstant.

$$\lambda_{1,2} = \lambda \frac{-(\epsilon + \kappa + \alpha\kappa\epsilon) \pm \sqrt{(\epsilon + \kappa + \alpha\kappa\epsilon)^2 - 4\kappa\epsilon}}{2\epsilon} \quad (4.9)$$

Die dazu gehörigen Eigenvektoren nehmen die folgende Form an:

$$\vec{v}_{1,2} = \left(-\frac{-\epsilon + \kappa + \alpha\kappa\epsilon \mp \sqrt{(\epsilon + \kappa + \alpha\kappa\epsilon)^2 - 4\kappa\epsilon}}{2\alpha\epsilon}, 1 \right) \quad (4.10)$$

Beide Eigenwerte in Gleichung 4.9 sind reel und negativ. Sie bewirken unter den gegebenen Randbedingungen einen Konzentrationsverlauf wie er in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Im Falle eines sehr großen Wasservolumens und eines vernachlässigbaren Konzentrationsverlusts durch den Gastransfer bleibt die Wasserkonzentration konstant ($\lambda_{1*} = 0$), und es stellt sich auch in der Luft ein konstanter Wert mit der Einstellzeit $\tau_{2*} = 1/\lambda_{2*}$ ein, wobei $\lambda_{2*} = -\lambda\kappa(\alpha + 1/\epsilon)$. Erschöpft sich hingegen die Wasserkonzentration, so fällt die Luftkonzentration in gleicher Weise wie die Wasserkonzentration nach einer ersten Einstellzeit τ_2 mit der größeren Einstellzeit τ_1 ab.

In Abbildung 4.3 ist der Verlauf von λ_1 in Abhängigkeit des Verhältnisses von Gasaus- zu Spülfluss ϵ gezeigt. Für hohe Spülraten ($\epsilon \rightarrow 0$) wird die Luftkonzentration immer geringer und λ_1 nähert sich der Einstellrate für den Gasaustausch λ . Wasser- und Luftkonzentration (sofern noch messbar) fallen dann mit dieser Rate ab. Für geringere Spülraten ($\epsilon \rightarrow \infty$) verringert sich λ_1 durch den kleiner werdenden Konzentrationsgradienten zwischen Wasser und Luft, bis schließlich, wenn keine Spülung vorhanden ist, auch keine zeitliche Konzentrationsänderung mehr stattfindet, also λ_1 auf Null abfällt.

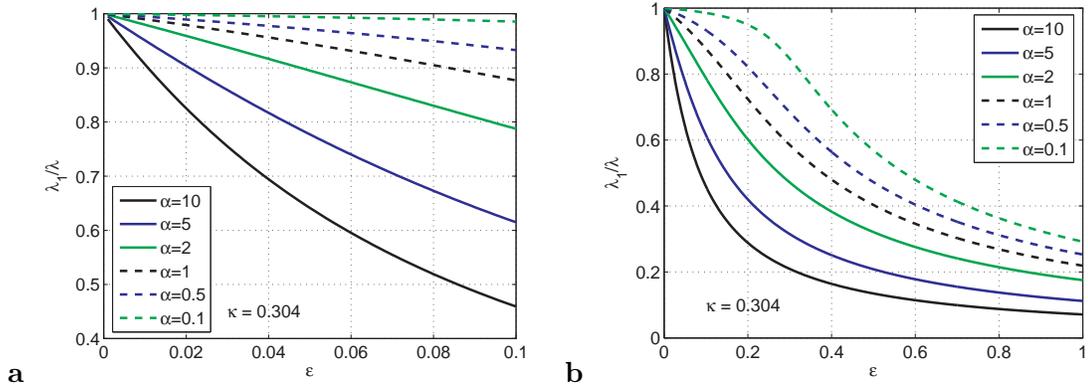


Abbildung 4.3: Verlauf der Einstellrate λ_1 in Abhängigkeit von $\epsilon = kA/\dot{V}$ für verschiedene Werte der Löslichkeit α . **a** Im Grenzfall sehr hoher Spülraten ($\epsilon \rightarrow 0$) baut sich keine Konzentration im Luftraum auf und λ_1 entspricht der Transferrate für den Gasaustausch λ . **b** Mit abnehmender Spülrate ($\epsilon \rightarrow \infty$) konvergiert λ_1 gegen Null. Luft- und Wasserkonzentration stehen in diesem Fall im Gleichgewicht, es findet kein Konzentrationsabfall mehr statt.

Die Eigenwerte sind über die Relation:

$$\lambda_1 \lambda_2 = \frac{\kappa}{\epsilon} \lambda^2$$

miteinander gekoppelt. Dies bedeutet, dass λ_2 sich nicht nur im gleichen Maße verstärkt, wie λ_1 reduziert wird, sondern durch den Faktor κ/ϵ für zunehmende Spülraten (also $\epsilon \rightarrow 0$) eine deutliche Überhöhung erfährt. Für sehr hohe Spülraten wird λ_2 nur noch durch diesen Faktor dominiert. Damit verkürzen sich die Einstellzeiten τ_2 sehr stark. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Spülrate sich immer schneller ein Gleichgewicht zwischen Luft- und Wasserkonzentration einstellt.

Für kleine Werte von ϵ können die Eigenwerte in Gleichung 4.9, wie durch [Jäh04] vorgeschlagen, durch folgende Näherungsformeln beschrieben werden:

$$\lambda_1 \approx -\frac{\lambda}{1 + \alpha\epsilon(1 + \epsilon/\kappa)}, \quad \lambda_2 \approx -\lambda_f[1 + \alpha\epsilon(1 + \epsilon/\kappa)] \quad \text{mit} \quad \lambda_f = \frac{\lambda\kappa}{\epsilon} \quad (4.11)$$

4.2 Bestimmung der Transferrate

Über die Einstellzeiten lässt sich die Gasaustauschrate bestimmen. Hierzu müssen wir beachten, dass ϵ selbst die Transferrgeschwindigkeit enthält. Wir schreiben daher λ als Funktion von ϵ :

$$\lambda = \frac{kA}{V_w} = \frac{\epsilon\lambda_f}{\kappa} \quad (4.12)$$

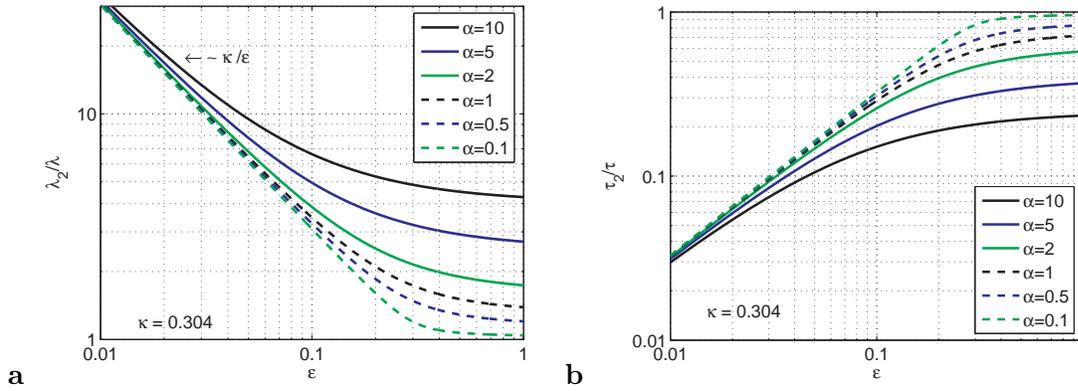


Abbildung 4.4: Verlauf der Einstellrate λ_2 und Einstellzeit τ_2 in Abhängigkeit von $\epsilon = kA/\dot{V}$. **a** λ_2 und λ_1 sind über die Relation $\lambda_2/\lambda_1 = \kappa/\epsilon \cdot 1/(\lambda_1/\lambda)$ miteinander gekoppelt. Dies bedeutet, dass mit steigenden Spülraten ($\epsilon \rightarrow 0$) eine deutliche Überhöhung der Einstellrate erfolgt. **b** Die Einstellzeit τ_2 reduziert sich dadurch enorm. Für kleine ϵ stellt sich quasi instantan ein konstantes Verhältnis der Luft- zu Wasserkonzentration ein.

Nun können wir Gleichung 4.9 nach ϵ auflösen und erhalten:

$$\lambda = \lambda_{1,2} \frac{\lambda_{1,2} - \lambda_f}{\lambda_{1,2}(1 + \alpha\kappa) - \lambda_f} \quad (4.13)$$

Wie wir in der vorausgegangenen Diskussion bereits festgestellt haben, stellt sich nach der ersten Einstellzeit τ_2 ein konstantes Verhältnis zwischen Luft- und Wasserkonzentration ein. Dieses Verhältnis ist, wie zu erwarten, abhängig von der Gasaustauschrate. Berechnen können wir dieses Verhältnis aus dem Eigenvektor zu λ_1 in Gleichung 4.10:

$$\frac{c_a}{c_w} = \frac{(\epsilon - \kappa - \alpha\kappa\epsilon) + \sqrt{(\epsilon + \kappa + \alpha\kappa\epsilon)^2 - 4\kappa\epsilon}}{2\alpha\epsilon} \approx \epsilon(1 + \epsilon(1 - \alpha\kappa)/\kappa) \quad (4.14)$$

In Abbildung 4.5.a ist der Konzentrationsverlauf nach dieser Abhängigkeit gezeigt. Auffällig ist hier, dass für hohe Spülraten (also kleine ϵ) der Verlauf nahezu linear mit ϵ verläuft. Dies bedeutet, dass in diesem Bereich das Konzentrationsverhältnis direkt proportional zur Transferrgeschwindigkeit k und der inversen Spülrate $1/\dot{V}$ ist. Um die Tranferrate zu bestimmen, lösen wir die Gleichung nach ϵ auf und erhalten:

$$\lambda = \frac{c_a}{c_w} \cdot \frac{\lambda_f}{\kappa} \cdot \frac{1}{(1 + c_a/(\kappa c_w))(1 - \alpha c_a/c_w)} \quad (4.15)$$

In dieser Gleichung erkennen wir, dass für große Spülraten, d.h. kleine Luftkonzentrationen, die Transferrgeschwindigkeit $k = \lambda \cdot V_w/A$ direkt proportional zum Konzentrationsverhältnis, der Spülrate und dem Volumenverhältnis von Luft- zu Wasservolumen ist. Der Korrekturterm gewinnt erst mit steigendem Konzentrationsverhältnis an Bedeutung. Hierin bewirken Löslichkeit α und Volumenverhältnis κ eine gegensätzliche Korrektur:

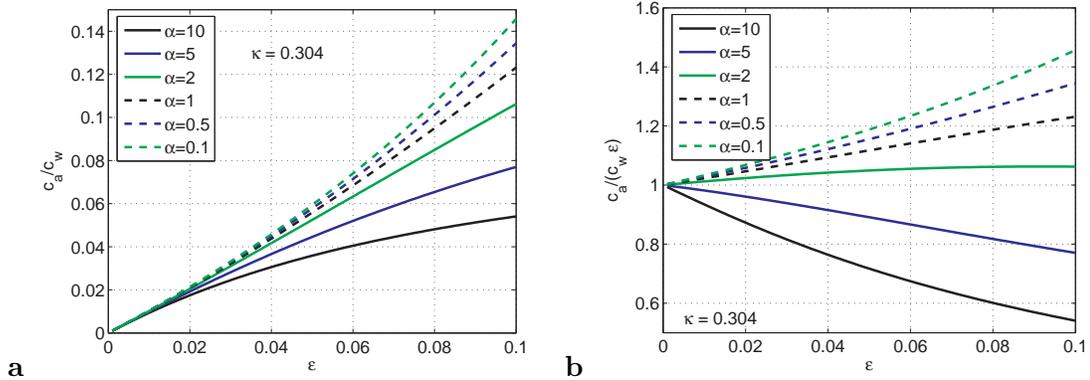


Abbildung 4.5: Verhältnis der Luft zu Wasserkonzentration in Abhängigkeit von $\epsilon = kA/\dot{V}$. **a** Für hohe Spülraten ($\epsilon \rightarrow 0$) stellt sich keine Konzentration in der Luft ein. Für sehr kleine Spülraten ($\epsilon \rightarrow \infty$) konvergiert das Verhältnis gegen $1/\alpha$. **b** Auf den Anstieg von ϵ korrigierter Plot. Hier sieht man, dass der Korrekturterm in Gleichung 4.15 an Bedeutung gewinnt je größer das Konzentrationsverhältnis bzw. je kleiner die Spülrate wird. Löslichkeit α und das Volumenverhältnis κ bewirken eine Korrektur in entgegengesetzte Richtung.

der Term mit der Löslichkeit verursacht eine Erhöhung der Transferrate, der Term mit dem Volumenverhältnis eine Abschwächung.

4.3 Bestimmung des Gastransfers aus dem Verlauf der Luftkonzentration

Wie wir in der vorausgegangen Diskussion gesehen haben, können wir die Gastransferrate zum einen über die beiden Einstellzeiten bzw. -raten bestimmen und zum anderen aus dem Verhältnis der Luft- zu Wasserkonzentration. Wenn wir uns Gleichung 4.7 anschauen, so erhalten wir eine dritte Möglichkeit der Berechnung der Transferrate, wenn wir durch zeitlich hochaufgelöste Messungen die zeitliche Ableitung der Konzentration direkt aus der Messung mitbestimmen können. Damit entfällt das Lösen der Differentialgleichung, und wir erhalten durch Auflösen der Gleichung für die Luft- und Wasserkonzentration zwei weitere Möglichkeiten zur Ermittlung der Transferrate:

$$\lambda = \frac{\dot{c}_w}{c_w - \alpha c_a} \quad \text{wasserseitige Änderung} \quad (4.16)$$

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\dot{c}_a + \lambda_f(c_a - c_e)}{c_w - \alpha c_a} \quad \text{luftseitige Änderung} \quad (4.17)$$

Bei gleichzeitiger Messung der Wasserkonzentration haben wir hiermit übrigens auch die Möglichkeit einer instantanen Bestimmung der Gasaustauschrate im laufenden Experiment. Im Weiteren wollen wir uns jedoch mit dem Fall beschäftigen, dass uns aufgrund

der experimentellen Gegebenheiten keine direkten Informationen über die Wasserkonzentration zugänglich sind.

Ein Ergebnis der vorausgegangenen Diskussion war, dass nach einer ersten Einstellzeit die Luftkonzentration im konstanten Verhältnis zur Wasserkonzentration steht. Bei bekannter Transferrate λ können wir hieraus direkt die Wasserkonzentration berechnen. Dies funktioniert jedoch nicht im Falle zeitlich variabler Transferraten oder für die Zeiten, die im Bereich der ersten Einstellzeit λ_2 liegen. Hierfür können wir jedoch die Massenbilanz zu Rate ziehen, die im geschlossenen System erfüllt sein muss und sich aus der Addition der Gleichungen 4.1 und 4.2 ergibt:

$$V_w \cdot \dot{c}_w + V_a \cdot \dot{c}_a = -\dot{V}(c_a - c_e) \quad (4.18)$$

Eine “Massenänderung” wird quasi nur durch den Spülfluss verursacht. Die Integration dieser Gleichung zwischen den Zeiten $t = 0$ und t ergibt unter Verwendung der eingeführten Abkürzungen:

$$\kappa [c_w(t) - c_w(0)] = [c_a(0) - c_a(t)] - \lambda_f \int_0^t [c_a(t) - c_e(t)] dt \quad (4.19)$$

Dies bedeutet, dass wir bei bekannter Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ die Wasserkonzentration zu jedem späteren Zeitpunkt aus dem (bekannten) Verlauf der Luftkonzentration berechnen können. Ist die Wasserkonzentration zu Beginn des Experimentes nicht bekannt, so genügt es die Wasserkonzentration zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt zu kennen, um über Gleichung 4.19 die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ zu berechnen. Wie wir nun wissen, lässt sich bei bekannter Einstellzeit λ_1 oder λ_2 die Gastransferrate λ und für $t \gg \tau_2$ das Konzentrationsverhältnis und somit die Wasserkonzentration berechnen. In der Praxis zeigt sich, dass es wesentlich einfacher ist, die kleinere Einstellrate λ_1 aus dem Verlauf der Luftkonzentration zu messen. Bei der Planung eines Experimentes ist daher darauf zu achten, dass über einen genügend langen Zeitraum der exponentielle Abfall im Luftraum gemessen wird, damit wir hierdurch die fehlende Information über die Wasserkonzentration rekonstruieren können. Es bietet sich daher an, diese Messung an das Ende eines Experimentes zu legen und mindestens über die Zeitdauer einer Einstellzeit zu messen.

Das Konzentrationsverhältnis lässt sich dann bei ermitteltem λ aus der folgenden Rekursion nach Gleichung 4.15 bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{Startwert: } c_a/c_w &= 0 \\ \text{Iteration: } c_a/c_w &= \lambda \kappa (1 + c_a/(\kappa c_w))(1 - \alpha c_a/c_w)/\lambda_f \end{aligned} \quad (4.20)$$

Hiermit lässt sich nun die Wasserkonzentration am Ende des Experimentes berechnen. Abbildung 4.6 zeigt nochmal die Arbeitsschritte zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration in der Zusammenfassung.

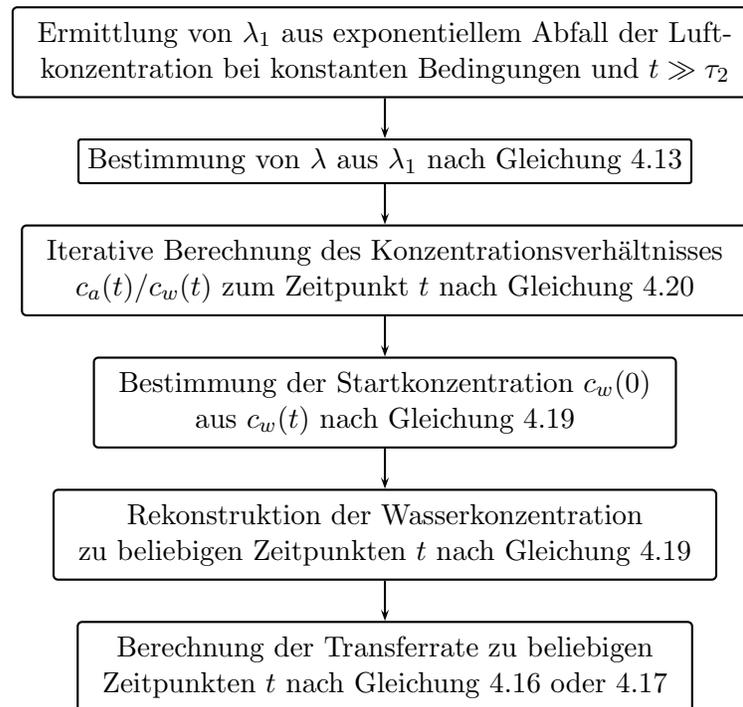


Abbildung 4.6: Prozessdiagramm zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration aus der gemessenen Luftkonzentration und zur Berechnung der Transferrate.

Mit der errechneten Wasserkonzentration können wir nun aus Gleichung 4.16 oder 4.17 die zeitlich aufgelöste Transfergeschwindigkeit ermitteln. Hierbei sei angemerkt, dass ein entscheidender Vorteil dieser Methode sich in der Tatsache begründet, dass wir keine absoluten Konzentrationen benötigen. Skalierungsfaktoren der Luftkonzentration werden durch die mitskalierende “scheinbare” Wasserkonzentration ausgeglichen. Hingegen hat ein Fehler der Löslichkeitskonstanten sehr wohl einen Einfluss auf die resultierende Transfergeschwindigkeit.

Kapitel 5

UV-Spektroskopie

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war die Untersuchung der Applizierbarkeit der UV-Spektroskopie auf Gasaustauschmessungen. Die Zielsetzung hierfür ist die berührungslose, nichtinvasive Konzentrationsmessung der verwendeten Stoffe in der Luft- sowie der Wasserphase. Im Folgenden wollen wir daher einen kurzen Überblick über die Grundlagen der optischen Spektroskopie geben.

5.1 Grundidee des Experiments

Die Grundidee des Experimentes ist die Konzentrationsmessung von Tracergasen oder volatilen Tracerstoffen mit Hilfe von optischer Absorptionsspektroskopie. Da Wasser für sichtbares und nahes ultraviolettes Licht sehr gut durchlässig ist, bietet sich an, diese Messmethode für das Wasser- sowie für den Luftraum zu verwenden.

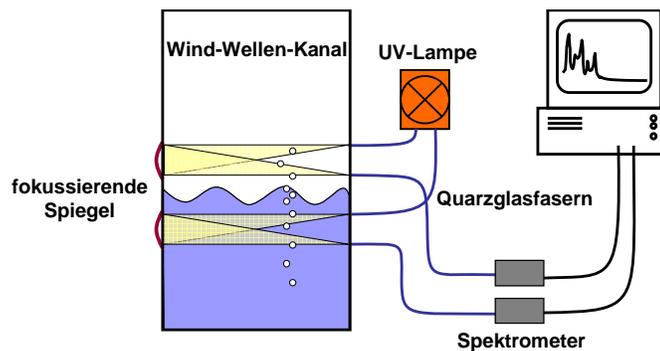


Abbildung 5.1: Grundidee des Versuchsaufbaus. Da Wasser für UV-Licht durchlässig ist, bietet sich die Tracergasmessung mittels UV-Spektroskopie in der Luft- und Wasserphase an.

Ein durch die Luft- und Wasserphase geleiteter Lichtstrahl wird spektroskopisch zerlegt und die Stärke des Absorptionssignals der Tracerstoffe untersucht (Kapitel 5.2). Dieses Vorgehen birgt in unserem Experiment die folgenden Vorteile:

- Eine einzelne Messung ist sehr schnell. Im Wesentlichen begrenzt nur die Belichtungsdauer des CCD Sensors die Spektrenaufnahme. Bei der Lichtintensität unseres Aufbaus und der im Weiteren noch beschriebenen Spektrometer liegt die Aufnahmedauer für ein einzelnes Spektrum im Bereich von 100 ms . Dies bedeutet, dass auch kurzzeitige Veränderungen aufgelöst werden können. Fehler durch Integration über ein variables Signal können somit vermieden werden.
- Es können mit der selben Messmethode mehrere Tracerstoffe gleichzeitig untersucht werden. Dies wird ermöglicht durch die Tatsache, dass die untersuchten Gase und volatilen Stoffe ein charakteristisches Absorptionssignal ähnlich eines Fingerabdruckes, den so genannten “Absorptionswirkungsquerschnitt” aufweisen (Kapitel 5.5). Sofern nicht zuviele Überschneidungen in den Absorptionsbanden existieren, lässt sich das Signal der unterschiedlichen Stoffe sehr gut trennen und somit der Konzentrationsverlauf jedes einzelnen Stoffes rekonstruieren (Kapitel 5.3). Es ist zum einen sehr günstig eine Auswahl an Stoffen mit einer großen Bandbreite an verschiedenen hydrodynamischen Eigenschaften zu verwenden, da bei einer relativen Betrachtung der Stoffe zueinander der Messfehler entscheidend minimiert werden kann (vgl. hierzu Gleichung 2.71). Zum anderen können auch unvorhergesehene Stoffe und Verunreinigungen klar an ihrem Signal und zeitlichen Konzentrationsverlauf identifiziert werden.
- Die gleiche Messmethode wird für den Wasser- und für den Luftraum verwendet. Diese minimiert das Potential für relative systematische Fehler.
- Durch die nichtinvasive Messmethode wird die Chemie der Tracerstoffe nicht beeinflusst. Insbesondere muss keine aufwändige Extraktion der Stoffe aus dem Wasserkörper stattfinden. Man riskiert somit keine ungewollten Konzentrationsverluste oder Verunreinigungen und umgeht eine Konzentrationseichung der extrahierten Stoffe.

5.2 Optische Absorptionsspektroskopie

Das Prinzip der Konzentrationsmessung mit Hilfe optischer Absorptionsspektroskopie lässt sich anhand des Lambert-Beer’schen Absorptionsgesetzes verstehen. Es beschreibt den Verlauf der Intensität von Licht bei Durchquerung eines absorbierenden Mediums.

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot e^{-(L \cdot \sum c_i \cdot \sigma_i(\lambda))} \quad (5.1)$$

Die hierbei verwendeten Größen sind in Abbildung 5.2 veranschaulicht:

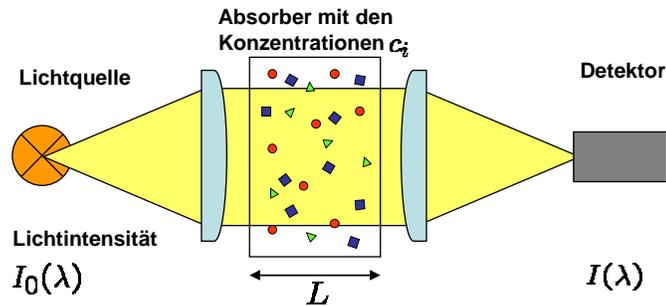


Abbildung 5.2: Grundlegender Aufbau der Absorptionsspektroskopie. Ein Lichtstrahl mit der Intensitätsverteilung $I_0(\lambda)$ durchquert ein Probekörperchen der Länge L , das absorbierende Stoffe der Konzentrationen c_i enthält. Das verbleibende Licht mit der Intensität $I(\lambda)$ wird mit einem geeigneten Detektor analysiert.

$I(\lambda, L)$	Lichtintensität nach Passieren des Probekörperchens
$I_0(\lambda)$	Lichtintensität der Lichtquelle
L	Länge des Lichtweges
λ	Wellenlänge
c_i	Konzentration des Tracerstoffes i
$\sigma_i(\lambda)$	Absorptionswirkungsquerschnitt des Tracerstoffes i

Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient $\sigma_i(\lambda)$ ist charakteristisch für den jeweiligen Absorberstoff und wird Absorptionswirkungsquerschnitt genannt. Kennt man diese Größe, so kann man aus dem Verhältnis $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ und bekannter Absorptionlänge die Konzentration der im Probekörperchen enthaltenen Stoffe berechnen. Im Falle eines einzelnen Absorberstoffes oder diskreten, nichtüberlappenden Wirkungsquerschnitten ergibt sich:

$$c_i = \frac{\ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)}{\sigma_i(\lambda) \cdot L} \Bigg|_{\sigma_i(\lambda)} \quad (5.2)$$

In diesem Falle wird die Größe

$$D_i = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \Bigg|_{\sigma_i(\lambda)} = L \cdot c_i \cdot \sigma_i \quad (5.3)$$

Extinktion oder “optische Dichte” einer festen Schichtdicke des Absorberstoffes genannt. Die Absorptionstrecke L lässt sich im Allgemeinen mit ausreichender Genauigkeit im experimentellen Aufbau direkt messen. Die Intensität I_0 , welche wir im Weiteren als “Lampenspektrum” bezeichnen wollen, wird im Experiment in Abwesenheit der Absorber gewonnen.

Überlagern sich die Wirkungsquerschnitte der Absorberstoffe in ihrem Wellenlängenbe-

reich, so ist das resultierende Spektrum als Linearkombination der verschiedenen optischen Dichten zu rekonstruieren:

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = L \cdot \sum c_i \cdot \sigma_i = \sum D_i \quad (5.4)$$

Dies lässt sich zum Beispiel durch einen Fit der verschiedenen Wirkungsquerschnitte an das Messspektrum mit der jeweiligen Konzentration als Fitparameter realisieren.

5.3 Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie

Die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie (kurz DOAS) wurde entwickelt für die spektroskopische Untersuchung der Atmosphäre. Diese Methode hat sich zur Messung atmosphärischer Spurenstoffe und zur Beobachtung chemischer Reaktionen in der Atmosphäre in den letzten Jahren etabliert (vgl. hierzu [PPP79]). Bei atmosphärischen Messungen ist es nahezu unmöglich, alle zur Absorption führenden Effekte quantitativ zu berücksichtigen. Beim Durchgang des Lichtstrahles durch die Atmosphäre wird die Lichtintensität nicht nur durch die untersuchten Tracergase reduziert. Sie wird auch durch andere Gase oder durch Streuung an den Luftmolekülen oder an Aerosol-Partikeln abgeschwächt. Auch die Transmissivität der Messapparatur unterliegt durch Abnutzung, Temperatur- und Luftdruckschwankungen starker Variabilität.

Um eine zuverlässige Konzentrationsschätzung der in der Atmosphäre untersuchten Tracerstoffe zu erhalten, müssten all diese Effekte sehr genau bekannt sein. Im Labor ließen sich diese Effekte einfach durch eine Vergleichsmessung ohne die jeweiligen untersuchten Gase quantifizieren. Da sich dies in atmosphärischen Messungen oder bei vielen experimentellen Aufbauten gar nicht oder nur schwer realisieren lässt, bietet sich das Vorgehen der differentiellen Absorptionsspektroskopie an. Sie nutzt die Tatsache aus, dass diese unerwünschten Einflüsse und Veränderungen sich zumeist auf sehr breitbandigen Skalen abspielen, wohingegen die untersuchten Tracer häufig sehr scharfbandige Anteile aufweisen.

Zur Analyse dieser Gase wird das gemessene Absorptionsspektrum in seine schmal- und breitbandigen Anteile zerlegt (Abb. 5.3). Der breitbandige Anteil wird als neues Lampenspektrum I'_0 verwendet. Das Lambert-Beer Gesetz wird nunmehr nur auf den schmalbandigen Anteil angewandt.

Um diese Vorgehensweise mathematisch zu verstehen, wollen wir zunächst einmal den Wirkungsquerschnitt in seinen schmalbandigen (σ') und breitbandigen Teil (σ_b) zerlegen:

$$\sigma(\lambda) = \sigma'(\lambda) + \sigma_b(\lambda) \quad (5.5)$$

Das Absorptionsgesetz lässt sich verallgemeinert folgendermaßen schreiben:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L \cdot \sum c_i \cdot \sigma'_i(\lambda)} \cdot e^{-L \cdot \sum c_i \cdot \sigma_b(\lambda) + \varepsilon_k(\lambda)} \cdot A(\lambda) \quad (5.6)$$

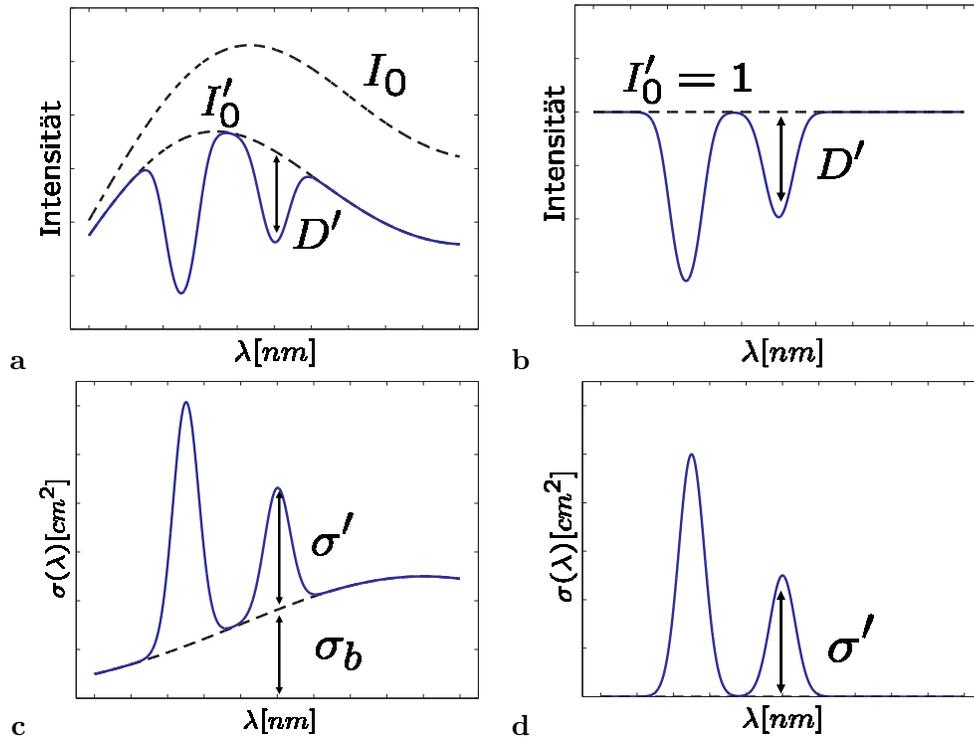


Abbildung 5.3: Prinzip der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie DOAS. **a** Das Spektrum wird in einen breitbandigen und einen schmalbandigen Anteil zerlegt. Das Lambert-Beer-Gesetz wird nur auf den schmalbandigen Anteil (**b**) angewandt. Die optische Dichte D' berechnet sich nun relativ zum breitbandigen Anteil I'_0 . Die Wirkungsquerschnitte (**c**) der untersuchten Stoffe werden hierdurch auf ihren schmalbandigen Anteil σ' reduziert (**d**). Dieses Vorgehen birgt den Vorteil, dass breitbandige (räumliche und zeitliche) Änderungen der Intensität, bedingt durch die Messapparatur oder äußere Einflüsse, keine Auswirkung auf die Auswertung der Daten haben.

Wir haben noch einen weiteren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon_k(\lambda)$ für die zusätzlichen breitbandigen Absorptionseffekte sowie einen Dämpfungsfaktor $A(\lambda)$ zur Beschreibung der Verluste durch die Messapparatur hinzugefügt. Die breitbandigen Einflüsse sowie die Dämpfung lassen sich mit der Ausgangsintensität I_0 zu einem neuen "Lampenspektrum" I'_0 zusammenfassen.

$$I'_0(\lambda) = I_0 \cdot e^{-L \cdot \sum c_i \cdot \sigma_b(\lambda) + \varepsilon_k(\lambda)} \cdot A(\lambda) \quad (5.7)$$

Somit können wir das Absorptionsgesetz für die schmalbandige Absorption nun relativ zu diesem neuen Lampenspektrum formulieren:

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot e^{-L \cdot \sum c_i \cdot \sigma'_i(\lambda)} \quad (5.8)$$

Analog lässt sich auch eine differentielle optische Dichte definieren:

$$D' = \ln \left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \cdot \sum c_i \cdot \sigma'_i \quad (5.9)$$

Umsetzen lässt sich das Prinzip der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie in der Praxis sehr einfach, in dem an das anzufittende Spektrum neben den (differentiellen) Wirkungsquerschnitten auch ein Polynom höheren Grades angefügt wird, welches die breitbandigen Anteile des Spektrums berücksichtigt. In unserer Auswertung wurde neben den (nichtdifferentiellen) Wirkungsquerschnitten ein Polynom 3. Grades angefügt. Zur Vertiefung des Themas sei das Buch von Platt [PS06] empfohlen.

5.4 Vorteile des DOAS-Prinzips im Experiment

Die Anwendung der differentiellen Spektroskopie bietet auch bei unserem Laborexperiment entscheidende Vorteile. Ähnlich den Einflüssen in der freien Atmosphäre haben wir auch hier breitbandige zeitliche Veränderungen der Lichtintensität, die ein Anwenden der klassischen Absorptionsspektroskopie erschweren. Diese beruhen im Wesentlichen auf den folgenden Faktoren:

- Als UV-Lichtquelle wird eine Deuterium-Bogenlampe verwendet, deren Licht über eine Glasfaser in das Experiment geleitet wird. Diese Beleuchtungsmethode weist eine zeitlich veränderliche Lichtintensität auf. Vermutlich liegt dies in einer leichten Positionsveränderung des Lichtbogens begründet. Mit dieser Positionsveränderung ändert sich auch die Lichtmenge, die über die fokussierende Optik in die Glasfaser gegeben wird.
- Es kann beobachtet werden, dass bei längerer Lichteinwirkung von UV-Licht die Transmissivität der Glasfaser im kurzwelligen Bereich des Spektrums abnimmt. Dieser Effekt ist reversibel: nach einer gewissen Zeit ohne UV-Einwirkung ist die Transmissivität wieder hergestellt. Es ist zu vermuten, dass durch das UV-Licht die intrinsische Defektstruktur des Quarzglases verändert wird. In amorphen Materialien kommt es aufgrund der aufgehobenen Gitterstruktur zu ungesättigten freien Bindungen, so auch im Silizium. Deshalb werden bei der Herstellung solcher Materialien zumeist explizit größere Mengen an Wasserstoff eingebaut, der aufgrund seiner Einwertigkeit zu einer Absättigung der freien Bindungen führt, ohne selbst neue ungesättigte Bindungen hervorzurufen [Hun97]. Unter Einwirkung von Temperatur oder Licht können diese "Precursoren" wieder in Defekte umgewandelt werden [Kue03], was zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften des Materials führen kann.
- Die Transmissivität des Versuchsaufbaus schwankt während den Messungen. Dies kann durch eine Änderung der Reflektivität der Spiegel hervorgerufen werden, indem sich z. B. Wasserdampf darauf niederschlägt. Ebenso bewirken die Wellenbewegung sowie Erschütterungen, die durch die rotierenden Windpaddel her-

vorgerufen werden, leichte Schwankungen in der Strahlführungsgeometrie. Da der Lichtstrahl wieder auf eine Glasfaser mit dem Durchmesser $100\ \mu\text{m}$ fokussiert wird, ist die eingefangene Lichtintensität empfindlich auf geringste Strahlauslenkungen.

Da mit Hilfe der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie quasi immer nur die "Tiefe" der Absorptionslinien relativ zum breitbandigen Anteil des Spektrums und unter entsprechender Skalierung gemessen wird, ist die Konzentrationsbestimmung unempfindlich gegenüber den oben genannten Schwankungen.

5.5 Auswahl der Tracerstoffe für die Absorptionsspektroskopie

Eine erste Herausforderung an das Experiment ist es zunächst einmal, geeignete Tracerstoffe für die Absorptionsspektroskopie zu finden. Der spektrale Bereich, der mit handelsüblichen Laborequipment für die Absorptionsspektroskopie leicht zugänglich ist, erstreckt sich vom UV-Bereich (ca. $200\ \text{nm}$) bis ins mittlere Infrarot (ca. $20\ 000\ \text{nm}$). Wie

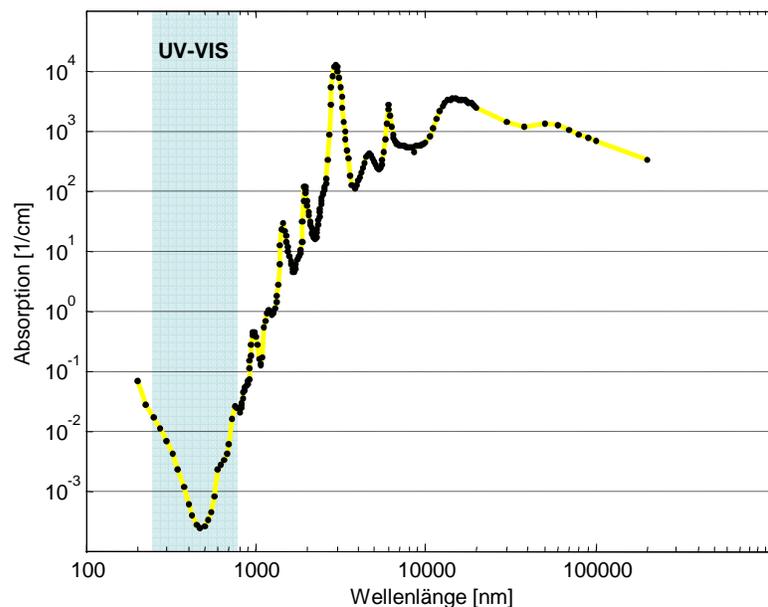


Abbildung 5.4: Absorption von Wasser im Bereich von $200\ \text{nm}$ bis $0.1\ \text{mm}$. Die höchste Transmission ist im ultravioletten und visuellen Bereich. Nach [HQ73].

man in Abbildung 5.4 erkennen kann, zeigt Wasser die geringste Absorption und somit die höchste Transmission im ultravioletten und visuellen Bereich des Lichtes. Im Infraroten erweist sich Wasser hingegen als sehr guter Absorber, da die Molekülschwingungen im Wassermolekül einen starke Kopplung an das elektrische Dipolmoment haben. Eine spektroskopische Analyse von im Wasser gelösten Tracergasen in diesem Wellenlängenbe-

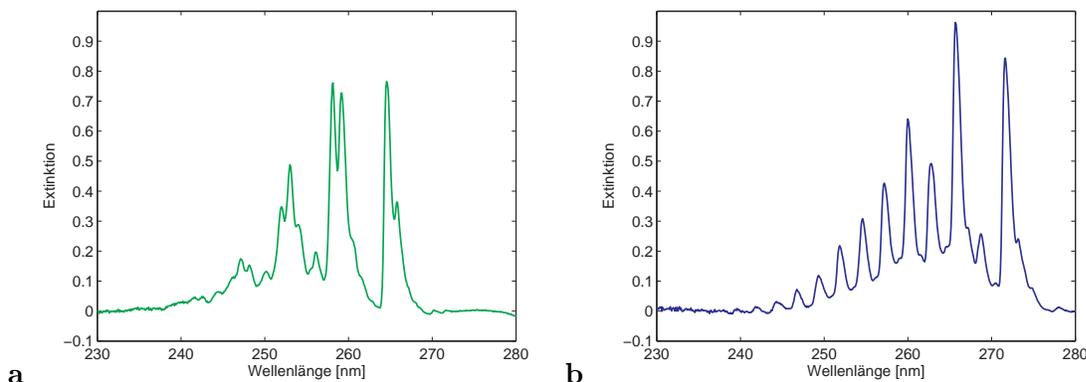


Abbildung 5.5: Extinktionsspektren der verwendeten Aromate. **a** Fluorbenzol, C_6H_5F , **b** 1,4-Difluorbenzol, $C_6H_4F_2$. Die Bandenstruktur der Spektren wird durch die Spektrometerauflösung von ca. 0,5 nm nicht vollständig aufgelöst.

reich scheidet somit aus. Die häufig untersuchten Treibhausgase wie Kohlendioxid, CO_2 und Distickstoffmonoxid, N_2O zeigen ihre Absorptionseigenschaften in den gleichen Bereichen wie das Wassermolekül. Eine spektroskopische Untersuchung der Konzentration dieser Gase im Wasser erfordert daher zunächst eine sorgfältige Extraktion der Gase aus der Wasserphase.

Für die direkte Absorptionsspektroskopie eignen sich unter anderem volatile aromatische Moleküle. Sie zeigen charakteristische Absorptionsstrukturen im Bereich von 200 bis 300 nm. Es handelt sich hier um elektronische Übergänge, die durch Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls zu Banden verbreitert werden¹.

Abbildung 5.5 zeigt das Extinktionsspektrum der zwei im Experiment verwendeten Aromate: Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol. Diese wurden aufgrund ihrer hohen Absorptionskoeffizienten und geeigneter Wasserlöslichkeit ausgewählt. Die Bandenstruktur der Absorptionlinien ist durch die Spektrometerauflösung von ca. 0,5 nm nur andeutungsweise zu erkennen.

¹Die ungewöhnlich geringe Energie der niedrigsten elektronischen Übergänge begründet sich in dem Bindungstyp dieser Moleküle, wie wir uns kurz anhand des Benzolmoleküls veranschaulichen wollen. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols ordnen sich in einem planaren Ring an, bei dem die Atome in einem Winkel von 120° miteinander verbunden sind. Dies entspricht einer sp^2 -Hybridisierung der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome [Dem96]. Zwischen den Kohlenstoff-Kohlenstoff- sowie die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen werden lokalisierte sogenannte σ -Bindungen gebildet, für die jedes der Atome jeweils ein Elektron einsetzt. Pro Kohlenstoffatom bleibt somit ein Valenzelektron übrig, das eine zusätzliche Bindung eingehen kann. Da es aus Symmetriegründen zwei ununterscheidbare Möglichkeiten gibt mit jeweils zwei Elektronen die drei zusätzlichen Doppelbindungen zu formieren, bildet sich ein konjugiertes π -Bindungssystem aus, bei dem die Wellenfunktion dieser Elektronen nicht mehr auf die einzelnen Kohlenstoffatome begrenzt ist, sondern sich über den ganzen Ring ausdehnt. Diese delokalisierten Elektronen bewegen sich quasi in einem Potentialtopf, der dem Umfang des Benzolringes entspricht. Durch die Größe dieses Potentialtopfes sind die Anregungsenergien dieser Elektronenzustände vergleichsweise niedrig und zeigen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, da beim Übergang die Bindung als solche und somit die Möglichkeit zur Schwingung erhalten bleibt [HW94].

5.6 UV-Spektroskopie

Für die Analyse der UV-Spektren in der Luft- bzw. Wasserphase wurden zwei Spektrometer des Types “USB2000” der Firma OceanOptics² verwendet. Es handelt sich hierbei um fertig konfektioniert erhältliche Gitterspektrographen, deren Daten über die USB-Schnittstelle an den Computer weitergegeben werden. Die Ansteuerung der Spektrometer sowie die Datenaufnahme wurde anhand eines angepassten Treibers mit dem Programm *heurisko*³ realisiert.

5.6.1 Grundlagen der Spektrometrie: Funktionsweise der UV-Spektrometer

Um die Funktionsweise der verwendeten Spektrometer zu verstehen, schauen wir uns zunächst die grundlegenden Bestandteile eines einfachen Spektralapparates an (Abb. 5.6). Die durch den Eintrittsspalt einfallenden Lichtstrahlen werden durch eine Optik parallelisiert und auf das dispersive Element in Form eines Beugungsgitters oder Prismas gelenkt. Die je nach Wellenlänge in verschiedene Winkelrichtungen gebrochenen oder gebeugten Strahlen werden durch eine zweite Optik auf die Messfläche oder Sensor fokussiert. Wichtig hierbei ist, wie wir im Folgenden noch diskutieren werden, dass im Falle monochromatischen Lichts auf der Sensorfläche ein Abbild des Spaltes erzeugt wird. Mathematisch lässt sich das resultierende Spektrum $I'(\lambda)$ als Faltung zwischen der “Spaltfunktion” $S(\lambda)$ und dem Ausgangspektrum $I(\lambda)$ beschreiben.

$$I'(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\lambda') I(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (5.10)$$

Dies bedeutet, dass die Spaltbreite einen wesentlichen limitierenden Faktor für die spektrale Auflösung darstellt. Je nach den experimentellen Anforderungen ist für das Spektrometer ein Optimum zwischen Stärke der Beugung/Dispersion und Spaltbreite zu wählen. Je stärker die Winkeldispersion/-beugung, ist umso geringer ist die Lichtmenge, die den Detektor erreicht. Dies kann durch eine Verbreiterung des Eintrittsspalt kompensiert werden, was hingegen die spektrale Auflösung wieder herabsetzt.

In den verwendeten Spektrometern kam ein holographisches Liniengitter mit 2400 Strichen sowie ein Spalt der Breite $25 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die spektrale Bandbreite wurde auf 200 bis 350 nm eingestellt. Die hieraus resultierende Auflösung beträgt ca. 0.5 nm . Die Spaltfunktion wurde mit einer quasi monochromatischen Emissionslinie einer Quecksilberdampfampe ermittelt und ist in Abb. 5.7 dargestellt. Das Aussehen dieser Spaltfunktion ist leicht unsymmetrisch und abhängig von der Wellenlänge. Sie kann jedoch in erster Näherung gut durch eine Gaußkurve dargestellt werden.

²www.oceanoptics.com

³www.heurisko.de

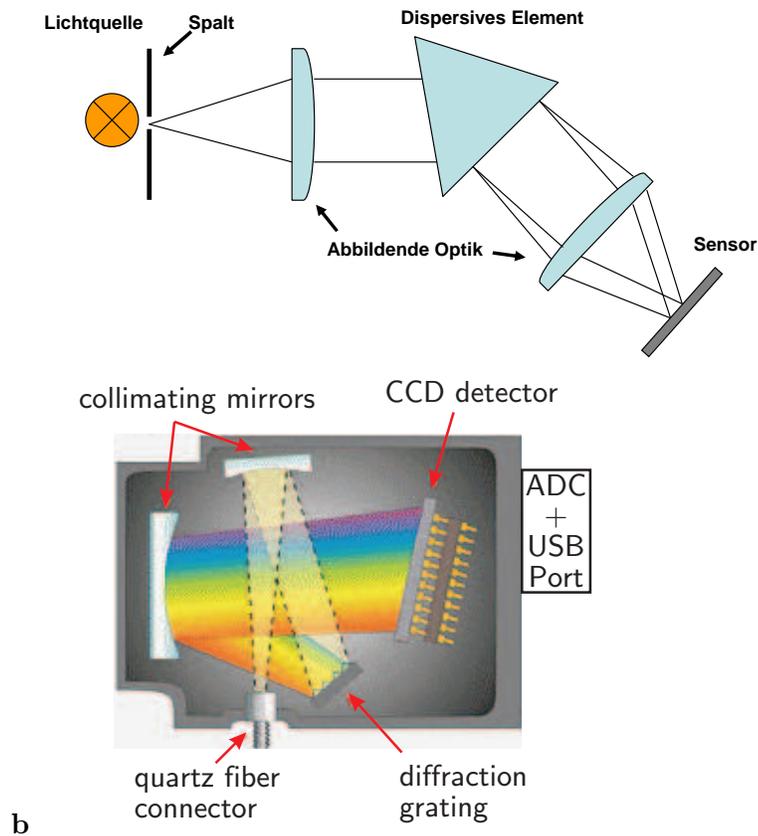


Abbildung 5.6: *a* Schematischer Aufbau eines Spektralapparats. *b* Umsetzung des Prinzips im USB2000 Spektrometer der Firma OceanOptics.

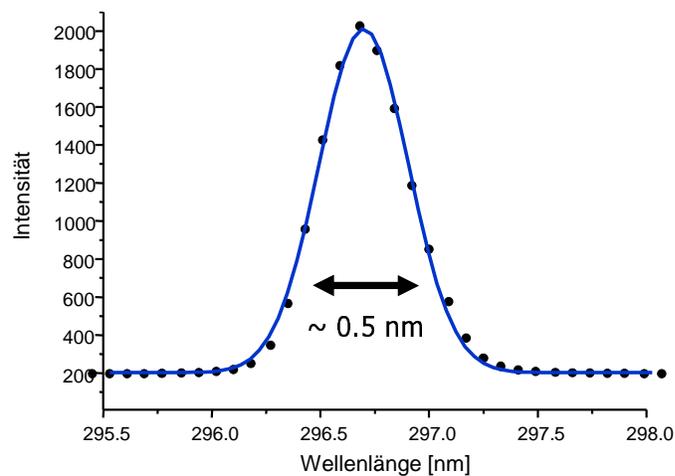


Abbildung 5.7: "Spaltfunktion" eines USB2000 Spektrometers: Eine monochromatische Quecksilber-Emissionslinie wird durch die endliche Spaltbreite über einen gewissen Wellenlängenbereich verschmiert und begrenzt damit das spektrale Auflösungsvermögen.

5.6.2 Charakterisierung des Diodenarray-Sensors

Die Schnittstelle für die digitale Datenaufnahme im Spektrometer bildet der Diodenarray Sensor. In den Spektrometern vom Typ USB2000 der Firma OceanOptics wird ein CCD-Zeilenarray der Firma Sony vom Typ ILX-511⁴ verwendet. Dieser wird in sehr großen Stückzahlen produziert und bietet somit günstige Herstellungspreise.

CCD ist die Abkürzung für “Charge Coupled Device”. Diese Art von lichtempfindlichen Halbleiterdetektoren haben in den letzten Jahren durch die zunehmende Verwendung in der digitalen Fotografie verstärkt an Bedeutung gewonnen und bieten inzwischen ein ausgezeichnetes Signal zu Rausch Verhältnis. Im UV-Bereich $< 400\text{ nm}$ weist der Sony ILX-511 Chip allerdings nur eine sehr geringe Quantenausbeute auf. Deshalb werden für Spektrometer, die für diesen Wellenlängenbereich ausgelegt sind, der Chip mit einer phosphoreszierenden Schicht versehen, die die Wellenlänge in einen Spektralbereich verschiebt in dem der Halbleiterdetektor empfindlicher ist. Wir wollen uns im Weiteren nicht näher mit der Bau- und Funktionsweise eines solchen Detektors beschäftigen, sondern nur die Eigenschaften aufzeigen, die für die Spektrenerauswertung für uns von Bedeutung sind.

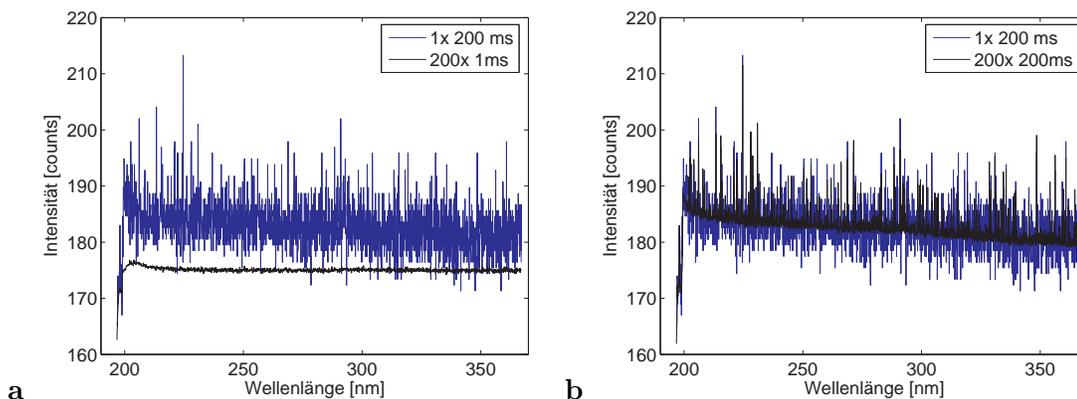


Abbildung 5.8: Eigenschaften des CCD-Zeilenarrays. **a** Zur Verdeutlichung von Offset und Dunkelstrom. In der Mittelung über eine Belichtungszeit von 1 ms ($200 \times 1\text{ ms}$) sieht man im Wesentlichen den elektronischen Offset. Bei einer Integrationszeit von 200 ms kommt der Dunkelstrom, hauptsächlich verursacht durch thermisch freigesetzte Elektronen im Chip, hinzu. **b** Eine Mittelung unterdrückt das elektronische Rauschen und enthüllt die unterschiedliche Pixelsensitivität die sich hier in einem stark unterschiedlichen mittleren Dunkelstrom pro Pixel darstellt.

In Abbildung 5.8.a sind Aufnahmen gezeigt, die mit dem Sensor ohne Lichteinfall aufgenommen wurden. Selbst bei sehr kurzen Belichtungszeiten ergeben sich Intensitäten von ca. 175 counts. Diese Zählraten sind bedingt durch den Offset, der durch die Elektronik bei jedem Auslesevorgang addiert wird. Dieser verhindert, dass negative Zählraten auftreten können, und bringt somit den Vorteil, dass man ein zusätzliches Bit für das

⁴Sony ILX-511 CCD line array, www.oceanoptics.com/technical/ilx511.pdf

Vorzeichen sparen kann. Dieser Offset ist stark Temperaturabhängig [Bob05] und nimmt mit steigender Temperatur ab. In der gleichen Abbildung ist das Dunkelbild des Chips für eine Integrationszeit von 200 ms gezeigt. Man erkennt, dass ohne Mittelung das Signal stark verrauscht ist. In diesem Rauschen begründet sich die Notwendigkeit des Offsets.

Zusätzlich ist der Mittelwert gegenüber dem Offset weiter erhöht (Abbildung 5.8.b). Diese Erhöhung ist der sogenannte Dunkelstrom des Detektors und ist im Wesentlichen durch thermisch freigesetzte Ladungen im Chip verursacht. Der Dunkelstrom, bzw. das thermische Rauschen sind gleichfalls temperaturabhängig und nehmen mit steigender Temperatur zu.

Dunkelstrom und Offset addieren sich bei jeder Datenaufnahme auf die aufgenommenen Spektren dazu. Durch die starke Veränderlichkeit aufgrund der Temperaturabhängigkeit ist es daher notwendig, bei zeitlich ausgedehnten Messungen in regelmäßigen Abständen das Dunkelspektrum des Chips mit aufzunehmen und von den Messdaten zu subtrahieren. Dies lässt sich in unserem Experiment über einen vom Messcomputer gesteuerten Shutter an der UV-Lichtquelle sehr einfach realisieren. Die Messroutine wurde so programmiert, dass von 12 Aufnahmen pro Minute 2 Dunkelspektren genommen wurden. Die Belichtungszeit für die Spektren betrug zwischen 100 und 200 ms . Pro Aufnahme wurde über 10 Spektren gemittelt, um eine Reduktion des Rauschen zu erreichen.

Die unterschiedliche Pixelsensitivität wird dadurch ausgeglichen, dass wir bei der Auswertung der Daten durch das Lampenspektrum teilen, das selbst keine schmalbandigen Anteile mitbringt.

5.6.3 Konsequenzen des Auflösungsvermögens für die Datenauswertung

Die als Tracer für die UV-Spektroskopie verwendeten Aromate zeigen, wie wir in Abbildung 5.5 gesehen haben, sehr scharfe Absorptionslinien. Diese werden durch die verwendeten UV-Spektrometer jedoch nicht vollständig aufgelöst. Uns stehen auch zu den verwendeten Tracerstoffen keine hochaufgelösten Referenzen, bzw. Wirkungsquerschnitte zur Verfügung, sondern wir können nur auf selbst gewonnene Spektren zurückgreifen. Wie wir im Folgenden sehen werden, ergeben sich hierdurch erhebliche Konsequenzen für die Konzentrationsbestimmung aus den gemessenen Spektren.

In Kapitel 5.6.1 haben wir bereits erwähnt, dass sich die limitierte Auflösung des Spektrometers mathematisch durch eine Faltung des aufgenommenen Spektrums mit der Spaltfunktion des verwendeten Spektrometers beschreiben lässt. Abbildung 5.9.b zeigt die Anwendung einer solchen Faltungsoperation auf einen idealisierten Wirkungsquerschnitt, der sich aus drei Gaußkurven einer Halbwertsbreite von 0.3 nm zusammensetzt (Abb. 5.9.a). Für die Höhe der Peaks wurde ein linearer Anstieg gewählt. Da Absorptionskoeffizient bzw. Wirkungsquerschnitt, Konzentration und Absorptionslänge im gleichen Maße in das Lambert-Beer'sche Gesetz eingehen, kann die Peakfolge auch als jeweils der selbe Wirkungsquerschnitt bei verschiedenen Konzentrationen bzw. Weglängen interpretiert werden (vgl. Gleichung 5.1).

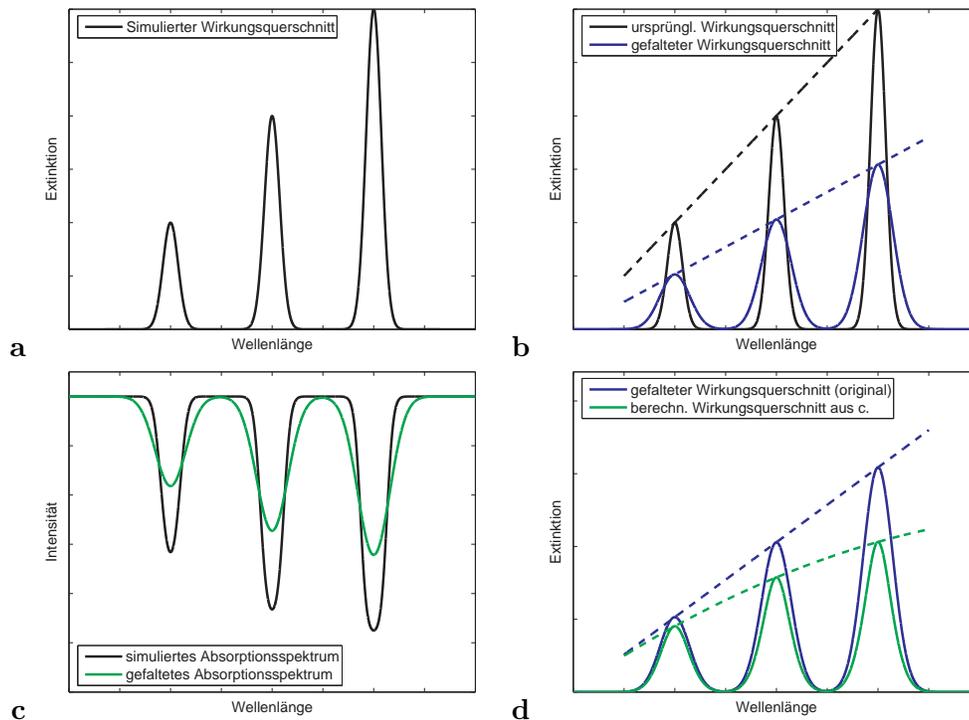


Abbildung 5.9: Nichtlinearität der Skalierung bei geringer Spektrometerauflösung. Ist die Auflösung des Spektrometers geringer als die Linienbreite der Wirkungsquerschnitte der verwendeten Stoffe, so skalieren die gemessenen Spektren nicht mehr linear mit der Konzentration. **a** Simulierter Wirkungsquerschnitt mit Linien einer Halbwertsbreite von 0.3 nm. **b** Die Faltung mit der Spaltfunktion der Halbwertsbreite 0.5 nm ist eine lineare Operation. **c** Faltung eines mit dem Wirkungsquerschnitt aus a simulierten Absorptionsspektrums mit der Spaltfunktion. **d** Logarithmus und Faltung kommutieren nicht miteinander. Es ergibt sich eine nichtlineare Operation. Der aus dem Absorptionsspektrum zurückberechnete Wirkungsquerschnitt ist nicht mehr deckungsgleich mit dem gefalteten Original. Die Skalierung verliert ihre Linearität.

Die Faltung an sich ist eine lineare Operation und somit bleibt der lineare Anstieg der Peakhöhe auch nach der Faltung erhalten. In Abbildung 5.9.b ist das Originalsignal nach einer Faltung mit einer Gaußkurve (‘‘Spaltfunktion’’) der Breite 0.5 nm gezeigt. Die resultierende Funktion bestätigt das erwartete Verhalten.

Da wir jedoch im Experiment die Absorption der Stoffe im Lichtstrahl messen, ist die Faltung nicht auf den ursprünglichen Wirkungsquerschnitt anzuwenden sondern auf seine ‘‘Auswirkung’’, nämlich auf das durch die Absorption veränderte Intensitätsspektrum. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz ist die Faltungsoperation also auf dem negativ exponentiellen Signal durchzuführen.

Abbildung 5.9.c zeigt ein solches idealisiertes Absorptionsspektrum. Wenn wir aus diesem gefalteten Absorptionsspektrum den ursprünglichen Wirkungsquerschnitt wieder berechnen wollen, so schlägt dieses Unterfangen fehl. Da die Faltungsoperation und der Logarithmus nicht miteinander kommutieren, also die Reihenfolge dieser beiden Opera-

tionen nicht vertauschbar ist, haben wir hierbei eine nichtlineare Operation erhalten. Der aus dem Absorptionsspektrum errechnete Wirkungsquerschnitt ist nicht deckungsgleich mit dem gefalteten Original.

Auch skaliert die Peakhöhe nun nicht mehr mit der Konzentration oder der Weglänge. Dies bedeutet, dass mit einer geeichten Referenz, die bei zu geringer Auflösung gewonnen wurde, nun nicht mehr die Konzentration der Tracerstoffe aus ihren Absorptionsspektren gewonnen werden kann, wenn diese Konzentration zu stark von der Referenzkonzentration abweicht.

Aus Abbildung 5.9.d ist ersichtlich, dass die Peakhöhe deutlich geringer ausfällt als bei einer linearen Skalierung. Dies bedeutet, dass man bei dem Versuch, mit einer bei einer geringen Konzentrationen gewonnenen Referenz eine höhere Konzentration zu bestimmen, den tatsächlichen Wert unterschätzen wird. Umgekehrt führt das Fitten einer bei höheren Konzentrationen gewonnenen Referenz an Spektren geringerer Konzentration zu deutlich überhöhten Ergebnissen. Dieses Verhalten konnte, wie in Abbildung 5.10 gezeigt, experimentell bestätigt werden.

In dem dargestellten Experiment wurde der Absorptionsweg bei gleichzeitig konstant gehaltener Tracerkonzentration linear variiert. Dies kann ebenso als lineare Änderung der Konzentration bei konstant gehaltener Absorptionlänge interpretiert werden. Aus dem Spektrum der Absorptionlänge "20" wurde die Referenz bzw. der Wirkungsquerschnitt ermittelt, mit dem die Absorptionslängen oder Konzentrationen der anderen Spektren ermittelt werden sollten. Wie man in Abbildung 5.10 sehr gut erkennen kann, wird die Abweichung von den tatsächlichen Werten immer größer, je weiter man sich von der Referenzlänge oder -konzentration entfernt.

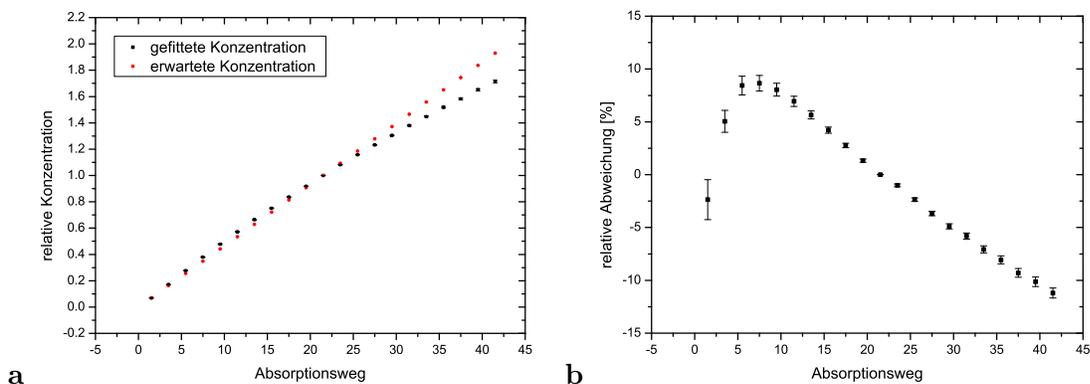


Abbildung 5.10: Die nichtlineare Skalierung zu gering aufgelöster Spektren führt zu deutlichen Abweichungen beim Berechnen der Konzentration aus den Absorptionsspektren. In diesem Experiment wurde die Absorptionlänge des Lichtstrahles bei konstanter Tracerkonzentration linear variiert. In den gemessenen Spektren ist dies einer linearen Konzentrationsänderung bei konstant gehaltenem Absorptionsweg äquivalent. Das Spektrum der Absorptionlänge 20 wurde als Referenz verwendet um die scheinbar veränderten Konzentrationen aus den anderen Spektren zu ermitteln. **a** zeigt die aus dem Fit berechnete Konzentration relativ zur Referenz. **b** zeigt die prozentuale Abweichung des Ergebnisses.

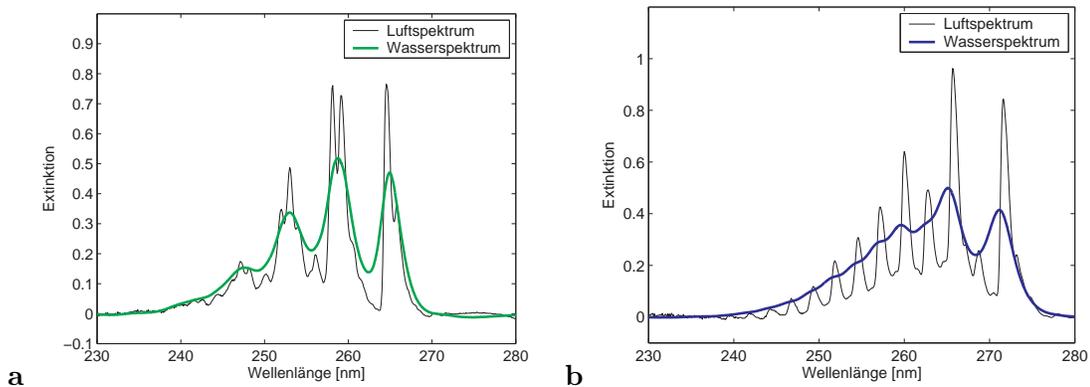


Abbildung 5.11: Die Wirkungsquerschnitte der im Wasser gelösten Aromate zeigen deutlich verbreiterte Absorptionslinien. Die Spektrometerauflösung ist nun deutlich besser als die Halbwertsbreite der Absorptionslinien. **a** Fluorbenzol, C_6H_5F **b** 1,4-Difluorbenzol, $C_6H_4F_2$. Die Spektren sind willkürlich zueinander skaliert.

Zum Vergleich wurde das gleiche Experiment im Wasser durchgeführt. Die im Wasser gelösten Tracerstoffe zeigen deutlich verbreiterte Absorptionslinien (Abbildung 5.11). Diese Verbreiterung ist auf die Interaktion der Stoffmoleküle mit den Wassermolekülen zurückzuführen.

Dies bedeutet, dass die Auflösung der Spektrometer nun deutlich besser als die Halbwertsbreite der Absorptionslinien ist. Die ermittelten Fitkoeffizienten sollten in diesem Falle nun linear mit der Konzentration bzw. der Absorptionlänge skalieren. Auch dieses Verhalten konnte experimentell bestätigt werden (Abbildung 5.12).

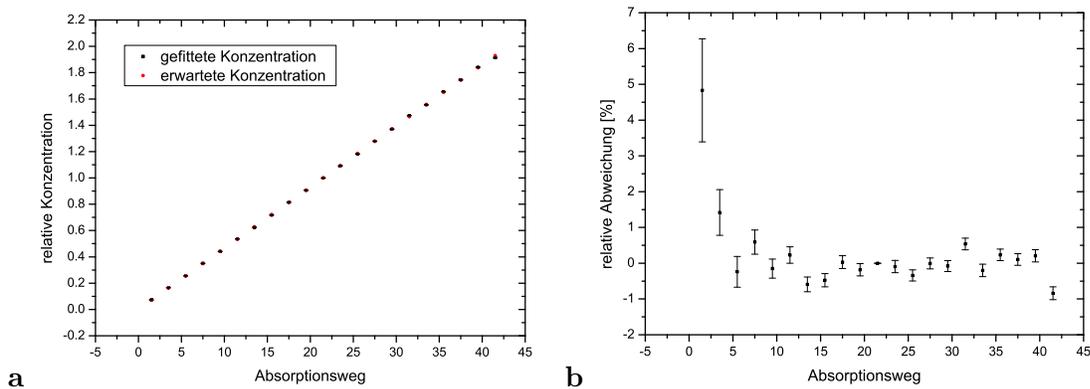


Abbildung 5.12: Spektroskopie der im Wasser gelösten Aromate. Ist die Spektrometerrauflösung deutlich besser als die Halbwertsbreite der Absorptionslinien, so ist eine lineare Skalierung der Absorptionsstärke mit der Konzentration bzw. der Absorptionslänge zu erwarten. In diesem Experiment wurde wie in Abbildung 5.10 anstelle der Konzentration die Absorptionslänge des Lichtstrahles linear variiert. Das Spektrum der Absorptionslänge 20 wurde als Referenz verwendet um die scheinbar veränderten “Konzentrationen” aus den anderen Spektren zu ermitteln. **a** zeigt die aus dem Fit berechnete Konzentration relativ zur Referenz. **b** zeigt die prozentuale Abweichung des Ergebnisses.

5.7 Auswertung der UV-Spektren, die Methode der adaptiven Referenzen

Wie wir im vorausgegangenen Kapitel erkannt haben, ist eine genaue Konzentrationsbestimmung bei den Spektren, die nicht vollständig vom Spektrometer aufgelöst werden, nur dann möglich, wenn das angefittete Spektrum bei der gleichen optischen Dichte aufgenommen wurde. Es gibt zu diesem Problem verschiedene Lösungsansätze, insbesondere da dies auch ein Effekt ist, der bei starken Sättigungseffekten auftritt. Eine Methode, die versucht dieses Problem durch Simulation der Änderungen im Spektrum zu linearisieren ist z. B. in [FPW05] zu finden.

Wir wollen hier jedoch einen anderen Weg einschlagen und die Idee verfolgen die gesamte Konzentrationsbandbreite in kleiner Bereiche zu unterteilen und uns für jeden Konzentrationsbereich ein geeignetes Referenzspektrum zu erzeugen. Experimentell hat sich herausgestellt, dass es sehr schwierig ist mit den verwendeten Aromaten präzise definierte Luftkonzentrationen zu erstellen. Die Aromaten zeigen aufgrund ihres vergleichsweise geringen Dampfdruckes eine starke Tendenz sich auf Oberflächen anzulagern. Wie wir jedoch bereits in den vorausgegangenen Kapiteln gelernt haben ist es äquivalent entweder die Konzentration zu erhöhen, oder den Absorptionsweg zu verlängern. Den Absorptionsweg können wir experimentell sehr einfach und automatisiert mit einem Linearverschiebetisch mit ausreichender Präzision einstellen. Der Versuchsaufbau hierzu ist in Abbildung 5.13 skizziert.

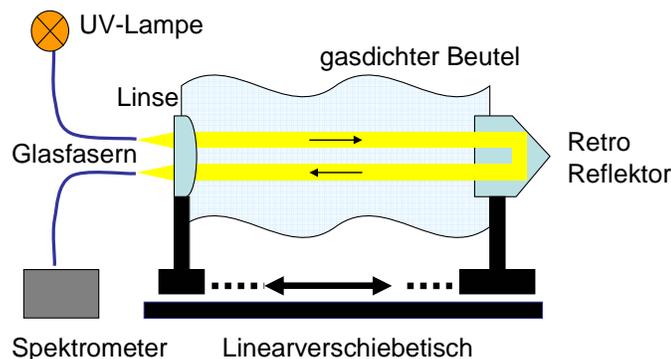


Abbildung 5.13: Versuchsaufbau zur Erstellung der adaptiven Referenzen. Der Absorptionsweg kann durch einen Linearverschiebetisch präzise verstellt werden. Eine sehr gute relative Kalibrierung der aufgenommenen Spektren bei verschiedener optischer Dichte wird somit möglich.

Durch die Verwendung eines gasdichten Beutels wird zum einen eine Änderung der Konzentration der Tracerstoffe verhindert und zum anderen kann eine Messung der Spektren auch bei Konzentrationen an volatilen Substanzen sicher erfolgen, die bereits ein explosives Gemisch darstellen. Die Genauigkeit des Linearverschiebetisches betrug $\pm 10 \mu\text{m}$ mit einer Gesamtverschiebelänge von 200 mm . Es wurden insgesamt 100 Spektren auf der gesamten Länge mit einer Verschiebeschrittweite von 2 mm gemessen. Die Genauigkeit pro Schritt und damit der relativen Kalibrierung benachbarter Spektren zu-

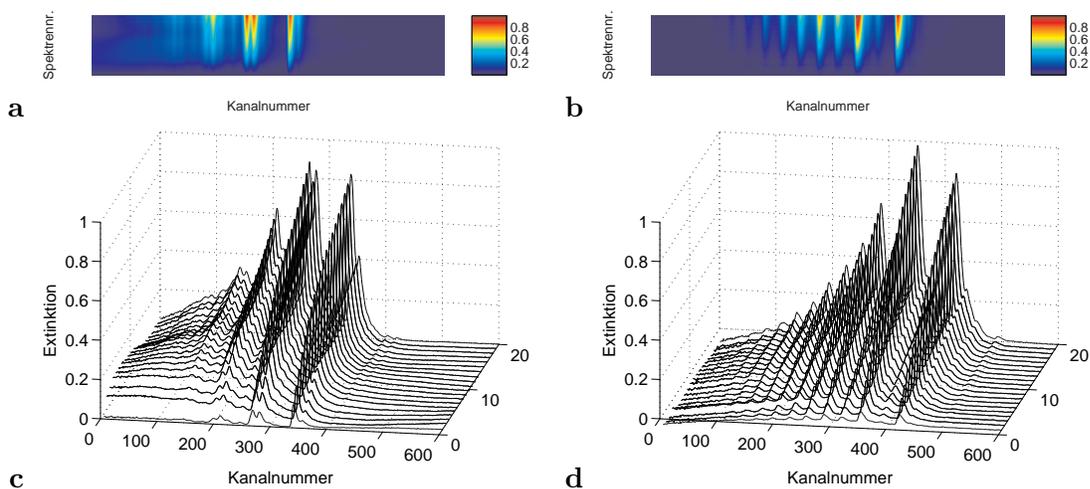


Abbildung 5.14: Methode der adaptiven Referenzen. Für die verwendeten Aromate wird je ein Satz von 100 Referenzspektren verwendet, die jeweils bei verschiedener optischer Dichte aufgenommen wurden. **a** Referenzspektren von Flurobenzol. Die Spektren sind zeilenweise gegen die Kanalnummer aufgetragen. Die optische Dichte des Tracerstoffes nimmt von oben nach unten ab. Die Extinktionsstärke der Spektren ist farblich kodiert. **b** Referenzspektren von 1,4-Difluorbenzol. **c** und **d** je 20 Spektren aus dem Set in der dreidimensionalen Auftragung.

einander beträgt also 0.5%. Die auf diese Weise gewonnenen Spektren für Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol sind in Abbildung 5.14 gezeigt. In der farbigen Auftragung sind die Spektren zeilenweise dargestellt. Die optische Dichte nimmt in diesen Abbildungen von oben nach unten ab.

Diese nun relativ zueinander sehr präzise kalibrierten Referenzspektren können nun wiederum auf ein Spektrum, das im Lösungleichgewicht mit dem Wasserkörper gewonnen wurde kalibriert werden. Hierzu fittet man das Referenzspektrum aus dem Lösungleichgewicht an das Spektrum aus dem Set an, das ihm mit der optischen Dichte am nächsten kommt und dividiert dann das gesamte Set mit dem resultierenden Fitfaktor. Auf das Thema der absoluten Eichung der Referenzspektren werden wir im nachfolgenden Abschnitt näher eingehen.

Zur Auswertung der Wasserspektren benötigt man nur das im Lösungleichgewicht gewonnene Referenzspektrum. Da hier keine Nichtlinearitäten auftreten, können wir dieses Spektrum an den gesamten Konzentrationsverlauf anfitzen.

Die Verarbeitung der in der Luft aufgenommenen Spektren läuft im Wesentlichen in drei Schritten ab. Zuerst kommt die Vorverarbeitung der Spektren, bei der jeweils ein aktuelles Untergrundspektrum subtrahiert wird und danach durch ein ebenso vom Untergrund befreites Lampenspektrum geteilt wird.

Im zweiten Schritt wird der Fit der Referenzspektren mit dem Programm *heurisko*[®] durchgeführt. Es handelt sich um einen “least squares”-Fit, der die Referenzspektren der Tracerstoffe sowie ein Polynom 3. Grades an den negativen Logarithmus der Spek-

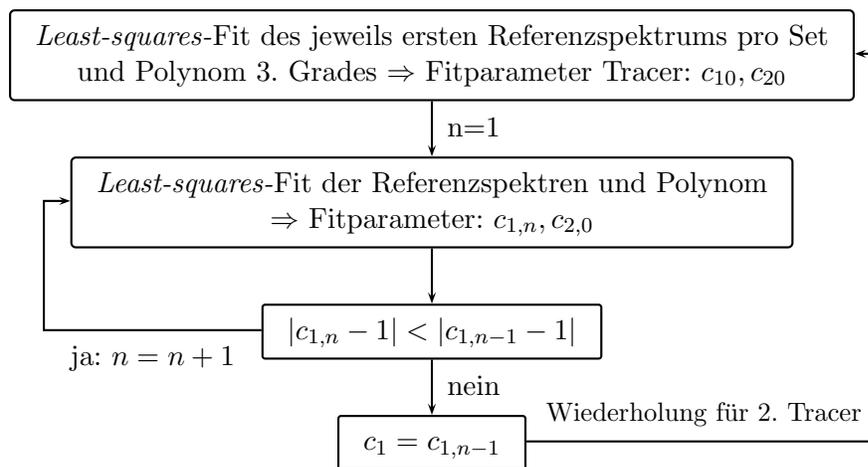


Abbildung 5.15: Prozessdiagramm zur Bestimmung der relativen Tracerkonzentration mit 2 Tracern nach der Methode der adaptiven Referenzen (vereinfacht). Es wird ein “least-squares”-Fit an den negativen Logarithmus der durch das Lampenspektrum geteilten Messspektren (optische Dichte, Gleichung 5.3) durchgeführt. Mit der dargestellten Routine werden die Sets an Referenzspektren durchgegangen, um die Kombination der Spektren zu finden deren Fitkoeffizienten möglichst nahe bei 1 liegen, also die gleiche optische Dichte wie das Messspektrum aufweisen.

tren anfitet. Das Polynom gleicht die breitbandigen Anteile der Referenzen sowie der Spektren aus und bewirkt somit, dass für die Fitkoeffizienten der Referenzspektren nur die schmalbandigen Anteile berücksichtigt werden (DOAS-Prinzip vgl. Kapitel 5.3). Der prinzipielle Ablauf der Spektrenverarbeitungsroutine ist im Diagramm in Abbildung 5.15 gezeigt. Im Wesentlichen besteht die Routine daraus, die Sets mit den Referenzspektren nacheinander durchzugehen und zu entscheiden bei welcher Kombination die Fitkoeffizienten für die verschiedenen Tracerstoffe möglichst nahe an 1 herankommen. Dies ist das Entscheidungskriterium, ob die Spektren bei gleicher optischer Dichte aufgenommen wurden.

Ist die optimale Kombination an Referenzspektren gefunden, so können wir anhand des Residuums entscheiden, ob für die Referenzspektren noch ein “shift” berücksichtigt werden muss. Dieser “shift” ist eine Wellenlängenverschiebung der spektralen Absorptionslinien relativ zu den ursprünglich aufgenommenen Referenzspektren und begründet sich in veränderten Messbedingungen (Temperatur des Spektrometers, Luftdruck etc.). Nach einer solchen Anpassung können die neu gewonnenen Fitkoeffizienten dann anhand der Spektrennummer mit den richtigen Skalierungsfaktoren versehen werden. Hieraus erhalten wir die Konzentrationen relativ zur Konzentration im Lösungsgleichgewicht.

In Bild 5.16 wird deutlich, wie sich der gewonnene Konzentrationsverlauf aus den Filtergebnissen der verschiedenen Referenzspektren zusammensetzt. In Bild 5.16.a wurde ein durch den experimentellen Aufbau gegebener Offset in der Längenskalierung des Absorptionsweges nicht berücksichtigt. Hier erkennt man die Sprünge, die entstehen, wenn die erhaltenen Fitkoeffizienten der verschiedenen Referenzen nicht korrekt skaliert werden.

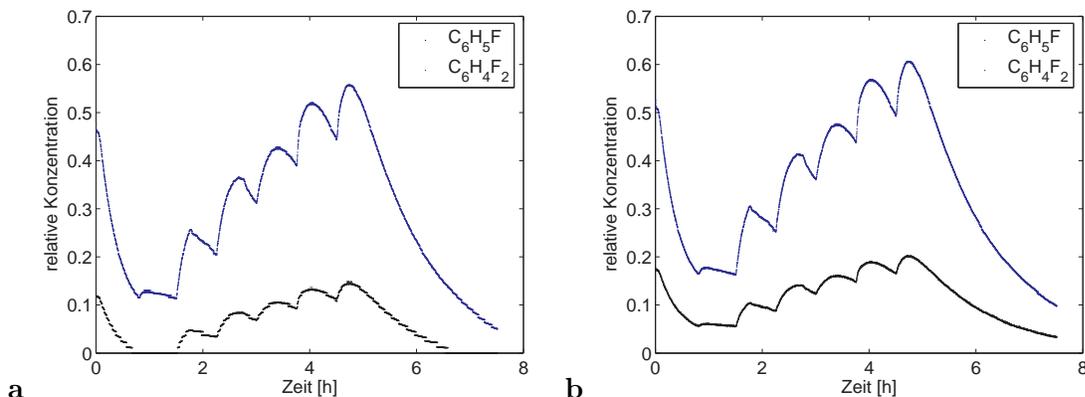


Abbildung 5.16: Luftkonzentrationen, die nach der Methode der adaptiven Referenzen bestimmt wurden. **a** In dieser Darstellung wurden die Skalierungsfaktoren für die Konzentration nicht korrekt gewählt. An den Lücken im Konzentrationsverlauf erkennt man den Wechsel in der Wahl des Referenzspektrums für den jeweiligen Bereich. **b** Bei richtiger Wahl der Skalierungsfaktoren ergibt sich ein glatter Konzentrationsverlauf.

Mit korrigierten Skalierungsfaktoren ergibt sich jedoch ein glatter Konzentrationsverlauf (Abbildung 5.16.b).

Die Reststruktur oder Residuum ist der Teil des Messpektrums, der nach Abzug aller angefitteten Funktionen übrig bleibt. Im optimalen Falle sollte hier nur das Rauschen des CCD-Sensors zu sehen sein. Je stärker die Strukturen sind, die hier noch zu sehen sind, umso schlechter hat das Anfitten der Referenzen an das Messspektrum funktioniert. Abbildung 5.17 zeigt im Vergleich die Residuen, die verbleiben, wenn man die Messpektren mit einer festen Referenz oder mit der Methode der adaptiven Referenzen anfittet. Man erkennt hier, dass die Methode der adaptiven Referenzen deutlich bessere Resultate liefert. Ganz lässt sich die Reststruktur jedoch nicht unterdrücken. Dies hat zum einen mit der Steilheit der Absorptionslinien der verwendeten Stoffe zu tun und zum anderen mit der Tatsache, dass die aufgenommenen Messpektren Veränderlichkeiten bei unterschiedlichen Messbedingungen aufweisen. Ein “shift” der Spektren wurde wie bereits erwähnt per Hand eingestellt. Die hierfür notwendige Interpolation kann die Spektren jedoch nicht exakt rekonstruieren. Auch wurde eine mögliche Stauchung der Spektren (“squeeze”) nicht berücksichtigt.

5.8 Kalibrierung der Referenzspektren

In diesem Abschnitt wollen wir uns dem Problem der Kalibrierung der gewonnenen Referenzspektren widmen. In experimentellen Studien hat es sich als ungemein schwierig erwiesen, ein Volumen mit einer definierten Tracerkonzentration zu erstellen. Speziell die im Experiment verwendeten Aromaten mit vergleichsweise geringem Dampfdruck haben wie bereits erwähnt die Tendenz, sich auf relativ kurzen Zeitskalen auf Oberflächen an-

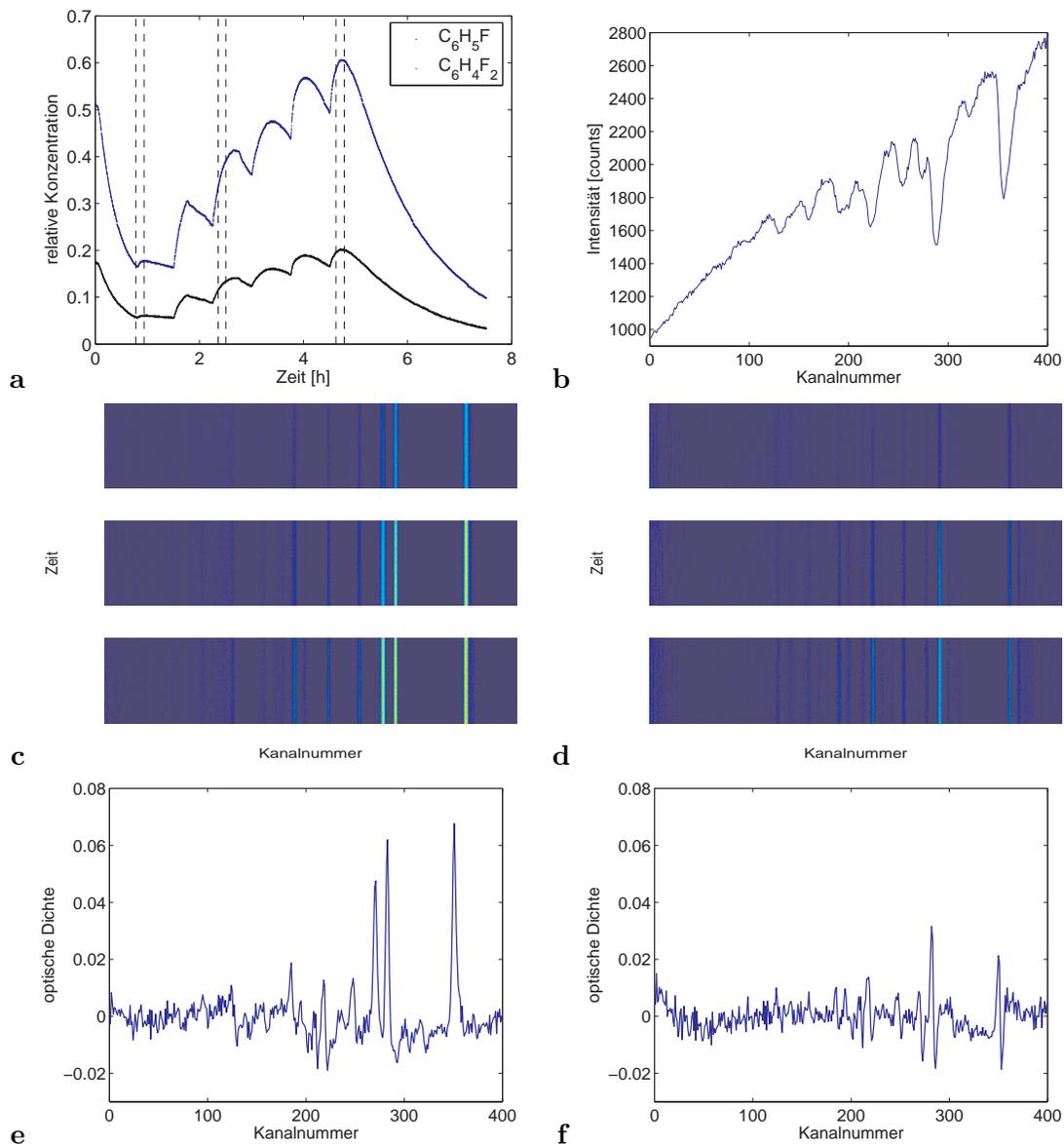


Abbildung 5.17: Vergleich der Residuen nach Abzug der angefitzten Funktionen. Die Größe der Reststruktur ist ein Qualitätsmerkmal für die Zuverlässigkeit des Fits. **a** Konzentrationsverläufe wie sie anhand der Spektren gewonnen wurden. **b** Auszug aus dem Messspektrum. **c** Ausschnitte der Residuen für verschiedene Zeiten und Konzentrationsbereiche wie in Bild **a** markiert. Die y-Achse ist die Zeit bzw. die Nummer des Messspektrums, die x-Achse die Kanalnummer. Die Stärke der Reststruktur ist farblich kodiert. Hier wurde für den Fit der Konzentrationen eine feste Referenz, nämlich die mit der größten optischen Dichte aus den Sets gewählt. **d** Hier wurde der Fit nach der Methode der adaptiven Referenzen durchgeführt. Nach Abzug aller gefitteten Funktionen bleibt eine deutlich geringere Reststruktur zurück. **e** Residuum eines gefitteten Spektrums mit fester Referenz. **f** Residuum des selben Spektrums mit der Methode der adaptiven Referenzen. Hier zeigt sich der Unterschied sehr deutlich. Aufgrund der hohen optischen Dichten und der steilen Flanken der Absorptionslinien lässt sich die Reststruktur jedoch nicht vollständig unterdrücken. Die für den Shift der gefitteten Referenzspektren notwendige Interpolation kann hier keine exakte Rekonstruktion der Spektren leisten.

zulagern. Die Konzentration im Messvolumen wird dadurch wesentlich verfälscht. Eine absolute Kalibrierung unserer Referenzspektren wird dadurch unmöglich gemacht. Wie wir im Folgenden aufzeigen wollen, sind wir zur Bestimmung der Flussraten im Experiment nicht auf eine absolute Kalibrierung der Spektren angewiesen, sondern nur auf eine relative Kalibrierung der Referenzen in der Luft und im Wasserkörper zueinander. Um dies zu verdeutlichen, schreiben wir Gleichung 4.16 folgendermaßen um:

$$\lambda = \frac{\dot{c}_w}{c_w - \alpha c_a} = \frac{\frac{\dot{c}_w}{c_w}}{1 - \alpha \frac{c_a}{c_w}} \quad (5.11)$$

Gehen wir davon aus, dass wir ein Paar an Referenzspektren für die Luft sowie für den Wasserkörper besitzen, die bei beliebiger, jedoch im Lösungsgleichgewicht stehenden Konzentrationen aufgenommen wurden, so dass gilt: $c'_w = \alpha' c'_a$. Nun können wir Gleichung 5.11 wie folgt erweitern:

$$\lambda = \frac{\frac{\dot{c}_w}{c_w}}{1 - \alpha \frac{c_a}{c_w} \frac{c'_w}{c'_a} \frac{c'_a}{c'_w}} = \frac{\frac{\dot{c}_w}{c_w}}{1 - \frac{\alpha}{\alpha'} \frac{c_a/c'_a}{c_w/c'_w}} \quad (5.12)$$

Im dem Falle, dass die Referenzspektren und die Messspektren bei der gleichen Temperatur aufgenommen wurden, gilt $\alpha' = \alpha$ und kürzt sich somit aus der Gleichung heraus. In Gleichung 5.12 können wir nun direkt erkennen, dass wir zur Bestimmung der Transferrate nur die relative Änderung der Wasserkonzentration, sowie die Konzentrationen relativ zu den Konzentrationen im Lösungsgleichgewicht benötigen. Wenn wir zum Fitten der Messspektren also ein Paar an Referenzspektren verwenden, die im Lösungsgleichgewicht aufgenommen wurden, ist genau diese Bedingung erfüllt. Für Gleichung 4.17 ergibt sich nach der gleichen Argumentation:

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{\dot{c}_a/c_a + \lambda_f}{\frac{c_w/c'_w}{c_a/c'_a} \alpha' - \alpha} \quad (5.13)$$

Auch in dieser Gleichung benötigen wir keine absoluten Konzentrationen. Jedoch kürzt sich hier die Löslichkeit nicht heraus. Wie wir später noch sehen werden, ergibt sich aus dem Vergleich der Transferraten die mit Gleichung 5.12 und Gleichung 5.13 berechnet wurden, ein Test für die Größe der Löslichkeitskonstanten α .

Kapitel 6

Weitere Messmethoden

In diesem Kapitel wollen wir einen kleinen Überblick über die weiteren Messmethoden geben, die an dem kleinen Windkanal zum Einsatz gekommen sind.

6.1 Gasanalyse

Wie wie wir an Gleichung 2.70 in Kapitel 2.5.4 gesehen haben, ist es möglich, aus dem Vergleich der Transferraten zweier Tracerstoffe den Schmidtzahlexponenten zu bestimmen. Diese Bestimmung wird umso präziser, je größer der Unterschied in den Schmidtzahlen der untersuchten Stoffe ist (Gleichung 2.71). Die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften schlägt sich jedoch auch in verschiedenen Nachweismethoden für diese Gase nieder.

Die Konzentrationsmessungen der Gase N_2O und CCl_2F_2 wurden mit dem opto-pneumatischen Gasanalysegerät Uras14¹ durchgeführt, welches Absolutmessungen im Bereich bis 200 ppm ermöglichte.

Für die Gase Wasserstoff und Helium wurde die Messung der Luftkonzentration über einen Gaschromatographen realisiert. Da für die Konzentrationsbestimmung mit diesem Gerät eine aufwändigere Analyse der Daten nötig war, wollen wir hier kurz die verwendete Vorgehensweise darstellen.

Die Gaschromatographie ist eine Analysetechnik, bei der die Komponenten eines Stoffgemisches durch verschiedene Verweilzeiten in einer mobilen und stationären Phase separiert werden. Die Separation beginnt, sobald eine bestimmte Menge des Stoffgemisches in die Trennsäule eingebracht wird. Die mobile Phase, hier ein Trägergas, transportiert das Stoffgemisch entlang der Trennsäule. Aufgrund der verschiedenen Löslichkeiten bzw. Adsorptionseigenschaften der Komponenten des Stoffgemisches verweilen die Stoffe verschieden lang in bzw. an den Säulenwänden. Dies bedeutet, dass die einzelnen Komponenten das Ende der Säule zu verschiedenen, für den jeweiligen Stoff charakteris-

¹<http://www.abb.com/analytical>

tischen Zeiten (“Retentionszeit”) erreichen. Am Ende der Säule befindet sich ein Sensor, der die thermale Leitfähigkeit des austretenden Gases misst. Sobald eine Komponente den Säulenausgang erreicht, ändert sich die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum reinen Trägergas und ein Messsignal wird sichtbar. Im zeitlichen Verlauf ergeben sich gaußförmige Peaks zu den Retentionszeiten, die charakteristisch für die jeweiligen Komponenten sind und deren Integral proportional zu der Konzentration der Komponente ist.

An diesem Messprinzip wird klar, dass keine kontinuierliche Messung der untersuchten Tracergase möglich ist. Die Samplingrate für eine Messung wird im Wesentlichen durch die Retentionszeiten der untersuchten Gase limitiert. Bei dem verwendeten Gerät liegen diese Zeiten für Helium und Wasserstoff in der Größenordnung von 40 s. Zusammen mit der Injektionszeit für das Probengemisch erreichen wir in unserem Falle eine maximale Samplingrate von einer Messung pro Minute. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Probengemisch auch andere Komponenten beinhaltet, die eine wesentlich längere Retentionszeit besitzen und auch ein breiteres Messsignal verursachen. Dieses Signal überlagert sich dann mit dem Messsignal der nächsten Proben. Dem Messsignal überlagert sich somit ein ständig variierender Untergrund. In Abbildung 6.1 ist ein typischer Verlauf der Chromatogramme im Experiment gezeigt.

Die Auswertung der Chromatogramme besteht daher zunächst daraus, das Untergrundsignal mit einem Polynom anzufitten. Hierfür verwenden wir je nach Signalqualität ein Polynom 1. oder 2. Grades. An das Wasserstoff bzw. Heliumsignal wird jeweils eine Gaußkurve angefitet und anschließend das Integral dieser Funktion bestimmt. Da wir nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode keine absoluten Konzentrationen benötigen, können wir hieraus direkt die gesuchten Transfargeschwindigkeiten berechnen.

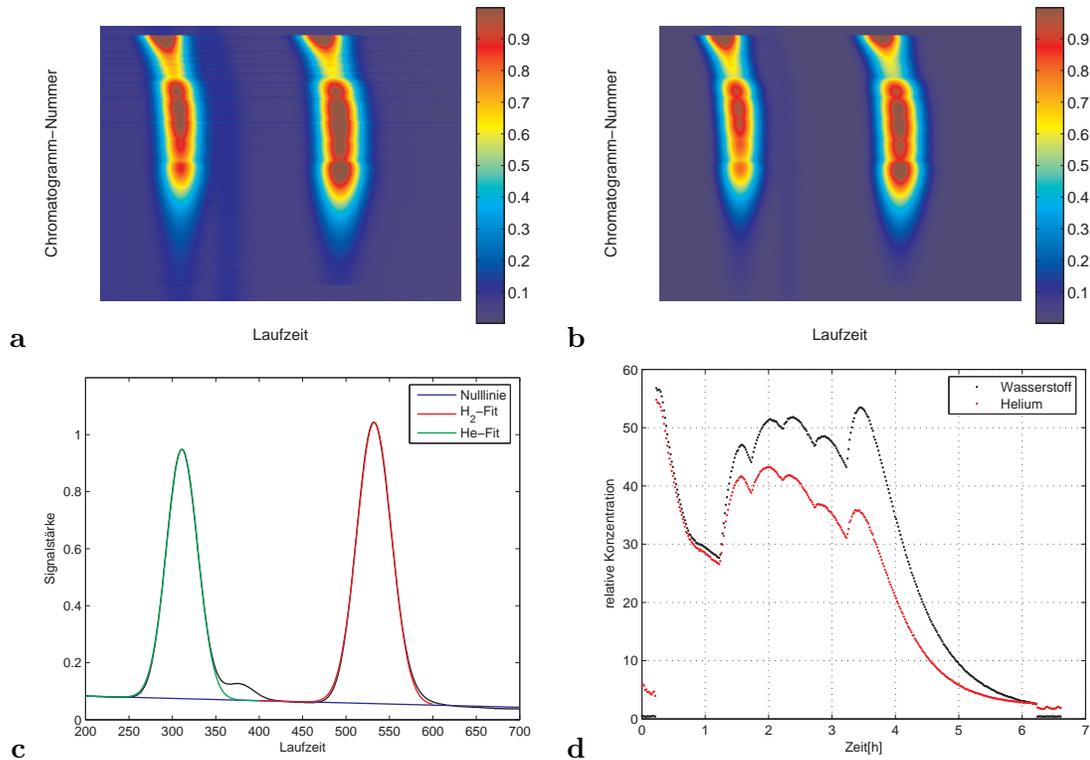


Abbildung 6.1: Auswertung der Daten des Gaschromatographen. **a** Übersicht der aufgenommenen Chromatogramme. Die x -Achse beschreibt die Laufzeit nach Injektion der Probe (Ausschnitt). Entlang der y -Achse ist die Nummer des aufgenommenen Chromatogramms bzw. der Zeitpunkt der Messung aufgetragen. Die Signalstärke ist farblich kodiert. Deutlich erkennt man den zeitlich variablen Untergrund. Auch eine leichte Änderung der Retentionszeiten ist erkennbar (leichte Biegung im zeitlichen Verlauf). **b** Chromatogramme nach Untergrundkorrektur. **c** Typisches Chromatogramm einer Messung. An das Signal der untersuchten Tracegase wird jeweils eine Gaußkurve angefitet. **d** Zeitlicher Verlauf der relativen Konzentrationen, wie er aus den Flächen unter den Gaußkurven ermittelt wurde. Am Anfang und am Ende des Experimentes wurde die Spülluft gemessen. Bedingt durch die Retentionszeiten der untersuchten Gase erhalten wir maximal nur eine Konzentrationsmessung pro Minute.

6.2 Messung der Wellenneigungen

Wie wir in Kapitel 2.6 gesehen haben, ist eine mögliche geeignete Größe zur Parametrisierung des Gasaustausches durch die mittlere quadratische Neigung der Wasseroberfläche gegeben. Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine verbesserte Form einer so genannten “imaging slope gauge” zur Messung der Wellenneigungen mittels Bildverarbeitung am kleinen Windkanal aufgebaut.

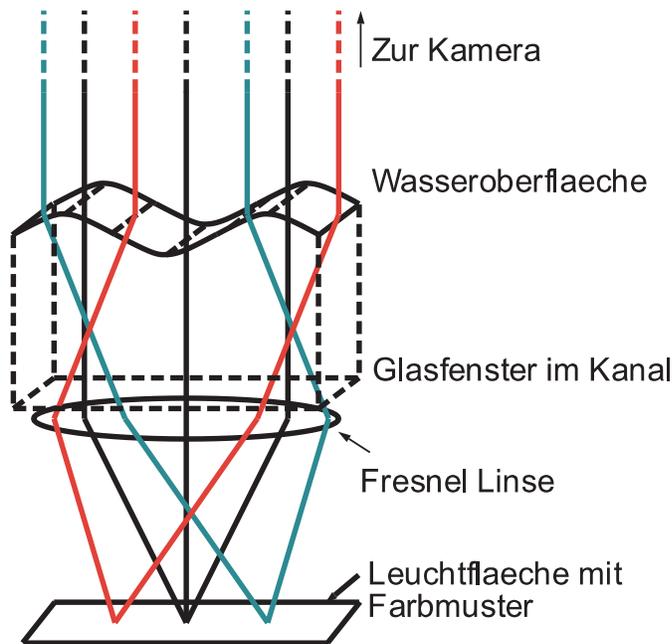


Abbildung 6.2: Prinzip der refraktiven Wellenmessung. Durch die Linse am Kanalboden werden Strahlen, die unter den gleichen Winkeln gebrochen werden auf den gleichen Punkt auf der Leuchtfläche fokussiert. Durch eine Farbkodierung der Leuchtfläche lässt sich eine eindeutige Brechungswinkel-Farb-Zuordnung herstellen. Stellt man sicher, dass nur parallele Strahlen die bildaufnehmende Kamera erreichen (telezentrischer Aufbau), kann der Brechungswinkel und damit auch die Neigung der Wasseroberfläche anhand der in der Kamera aufgenommenen Farbe, unabhängig vom Ort auf der Wasseroberfläche oder der Wasserhöhe, bestimmt werden. Aus [Bal00].

Das Prinzip der refraktiven Wellenmessung ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Eine Linse am Kanalboden bewirkt, dass parallele Strahlen bzw. Strahlen gleicher Neigung auf den selben Punkt auf der Beleuchtungsfläche fokussiert werden. Durch eine eindeutige farbliche Kodierung (bzw. einer Grauwertkodierung für die eindimensionale Messung) dieser Beleuchtungsfläche erreicht man somit eine eindeutige Strahlneigungs-Farbwert-Beziehung. Über das Brechungsgesetz:

$$\sin \alpha = n \sin \beta = n \sin(\alpha - \gamma) \quad (6.1)$$

wobei n der Brechungsindex von Wasser ist, sind der Ein- und Ausfallswinkel an der Wasseroberfläche miteinander verknüpft (vgl. hierzu Abbildung 6.3). Durch geeignete trigonometrische Umformung erhalten wir aus diesem Ausdruck die Wellenneigung s :

$$s = \tan \alpha = \frac{n \tan \gamma}{n - \sqrt{1 + \tan^2 \gamma}} \quad (6.2)$$

Hiermit haben wir die nötige Beziehung, die die Wellenneigung s in Abhängigkeit des Abstands des Startpunktes der Lichtstrahlen vom Einfallslot $\Delta x = f \cdot \tan \gamma$ beschreibt.

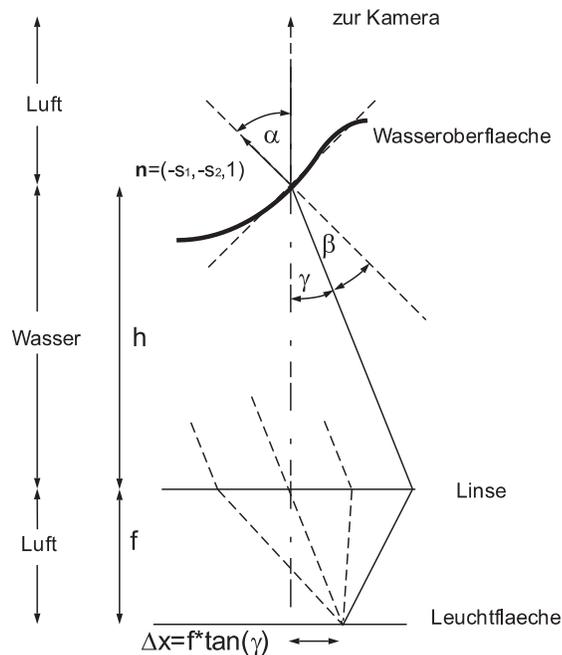


Abbildung 6.3: Geometrie zur refraktiven Bestimmung der Wellenneigung. Die Strahlrichtung zur Kamera ist vorgegeben. Nach dem Brechungsgesetz werden daher in der Kamera nur Lichtstrahlen registriert, die unter dem Winkel $\gamma = \alpha - \beta = \alpha - \arcsin(\sin \alpha / n_{H_2O})$ an dem Messpunkt die Wasseroberfläche erreichen. Aufgrund der Linse stammen alle Strahlen dieser Neigung von dem selben Punkt auf der Leuchtbläche, dessen Ort $\Delta x = f \cdot \tan \gamma$ über Gleichung 6.2 mit der Wellenneigung $s = \tan \alpha$ in Beziehung steht. Aus [Bal00].

Dieses Messprinzip wird schon seit einigen Jahren erfolgreich im Labor eingesetzt (siehe hierzu z.B. [Lau98],[Bal00]). Es hat sich jedoch herausgestellt, dass unter den eingesetzten Bedingungen die Kamera nicht genügend weit von der Wasseroberfläche entfernt ist und die Annahme, dass nur parallele Strahlen die Kamera erreichen, in diesem Falle nicht gültig ist. Hieraus ergibt sich eine Orts- sowie Höhenabhängigkeit der Neigungs-Farbwert-Kalibrierung. Dieser Mispstand wurde nun behoben indem eine telezentrische Optik für den kleinen Kanal gewählt wurde. Der Grundgedanke der telezentrischen Optik ist, eine Blende in den Brennpunkt der abbildenden Optik zu platzieren, so dass nur parallele Strahlen (die ja im Brennpunkt fokussiert werden) durchgelassen werden (vgl.

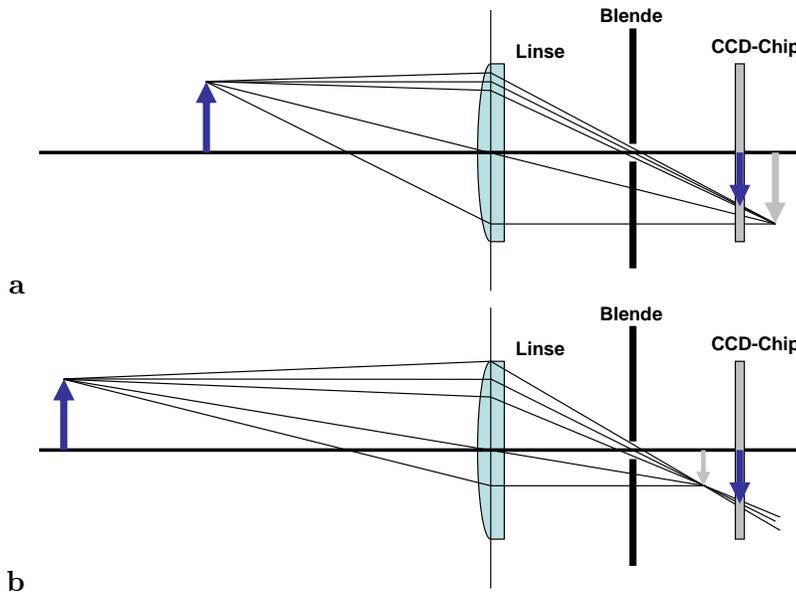


Abbildung 6.4: Prinzip der telezentrischen Abbildung. Eine Blende im Brennpunkt der Linse bewirkt, dass nur nahezu parallele Strahlen den CCD-Chip erreichen. Alle Objekte im gleichen Abstand von der optischen Achse werden in der gleichen Größe auf dem Chip abgebildet. Hierdurch wird die perspektivische Verzerrung stark reduziert. Für die Wellenmessung nach der refraktiven Methode bedeutet dies, dass auf Grund der Sicherstellung der Parallelität der einfallenden Lichtstrahlen, Farbwertänderungen nur durch die Wellenneigung, unabhängig von der Wasserhöhe oder dem Messort, verursacht werden.

Abbildung 6.4). So können wir für die Wellenmessung sicherstellen, dass nur parallele Strahlen die Kamera erreichen und eine Farbwertänderung nur durch die Neigung der Wasseroberfläche verursacht wird.

In dem verwendeten Aufbau kam eine Kamera zum Einsatz, die nur Grauwertbilder lieferte. Es wurde somit nur die Neigungskomponente der Wellen in Windrichtung gemessen. Die Farbkodierung der Beleuchtungsfläche wurde so gewählt, dass sich eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Neigung der Wasseroberfläche und der gemessenen Intensität ergibt. Die Aufnahme einer plankonvexen Linse auf der Wasseroberfläche bestätigt dieses Verhalten (Abbildung 6.5).

An den so gewonnenen Neigungsbildern wurde eine statistische Analyse der auftretenden Neigungswerte vorgenommen, die wir im Folgenden veranschaulichen wollen. Es sei die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{s}, \vec{\delta})$ an einem Messpunkt einen Neigungsvektor $\vec{s} = (s_x, s_y)$ zu messen, der innerhalb des durch δ vorgegebenen Intervalls liegt, gegeben durch:

$$P(\vec{s}, \vec{\delta}) = \int_{s'_x - \delta_x}^{s'_x + \delta_x} \int_{s'_y - \delta_y}^{s'_y + \delta_y} p(\vec{s}) d\vec{s} \quad (6.3)$$

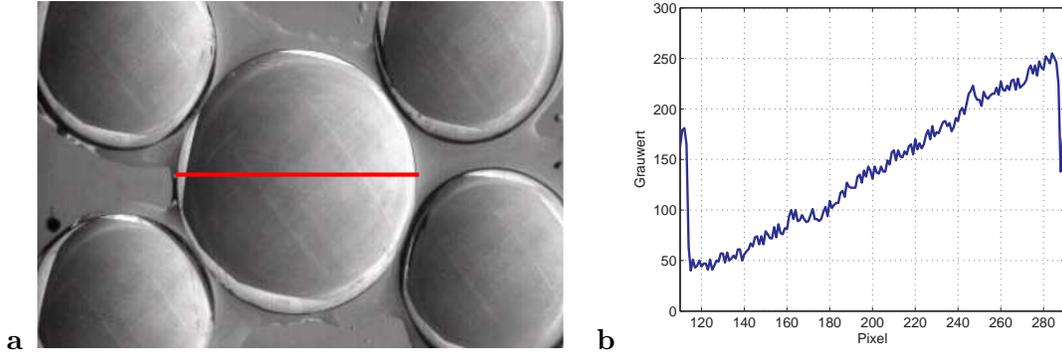


Abbildung 6.5: Neigungskalibrierung der Wellenmessung. **a** Aufnahme von plankonvexen Linsen auf der Wasseroberfläche. **b** Grauwerte entlang der in **a** eingezeichneten Linie. Die Grauwertkodierung der Beleuchtungsfläche ist so gewählt, dass sich eine nahezu lineare Neigungs- zu Grauwert-Beziehung ergibt.

Hierbei seien die Achsen so gewählt, dass die x -Achse gerade in Windrichtung und die y -Achse orthogonal dazu verläuft. Für ein homogenes und stationäres Wellenfeld im Kanal ist die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{s})$ unabhängig von der Zeit und vom Messort.

Wenn man das Wellenfeld als Superposition vieler unabhängiger Wellen mit statistischer Amplituden und Phasenverteilung auffasst, so sollten die auftretenden Neigungswerte nach dem zentralen Grenzwertsatz der Statistik normalverteilt sein [Ric95]. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{s})$ sollte also die Form einer 2-dimensionalen Gaußverteilung annehmen:

$$p(\vec{s}) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \exp\left[-\frac{s_x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{s_y^2}{2\sigma_y^2}\right] \quad (6.4)$$

Für die Summe der beiden Varianzen dieser Verteilung gilt:

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 = \langle s_x^2 \rangle + \langle s_y^2 \rangle = \langle s^2 \rangle \quad (6.5)$$

$\langle s^2 \rangle$ wird als *mittlere quadratische Neigung* des Wellenfeldes bezeichnet.

In unserem Falle erhalten wir also die Größe σ_x^2 aus dem Fit einer Gaußkurve an die Neigungsverteilungen, die aus den Grauwertbildern ermittelt wurden. Die Kalibrierung und Auswerterroutinen zu dieser Größe sind mit freundlicher Unterstützung von Martin Schmidt (siehe auch [Sch07]) entstanden.

Da wir in diesem vorläufigen Aufbau über keine Meßinformation über die Neigungskomponenten orthogonal zur Windrichtung verfügen, müssen wir hierbei zu theoretischen Annahmen greifen.

Wu [Wu90] hat das Verhältnis der beiden Komponenten $R_{\sigma^2} = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_x^2}$ anhand der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* parametrisiert:

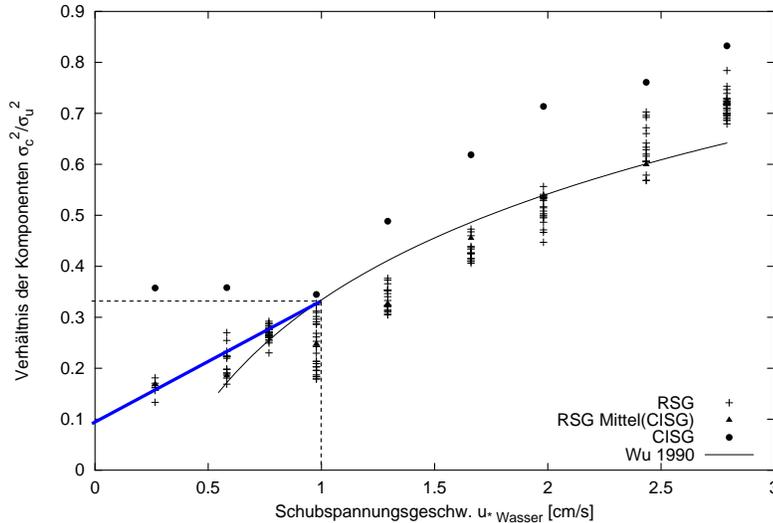


Abbildung 6.6: Korrektur der mittleren quadratischen Wellenneigung s^2 auf die Komponente orthogonal zur Windrichtung. Eingezeichnet ist der theoretische Verlauf des Verhältnisses der “cross-wind”- zur “up-wind”-Komponente $\sigma_c/\sigma_u = \sigma_y/\sigma_x$ nach Gleichung 6.6. Da diese Formel für sehr kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten nicht mehr gültig ist, wurde hierfür ein linearer Verlauf wie farblich markiert angenommen. Die Messwerte wurden an Wind-Wellen-Kanälen in Urbana und Heidelberg gewonnen. Nach [Lau98].

$$R_{\sigma^2} = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_x^2} = 0.30 \ln u_{*Luft} [cm/s] - 0.67 \quad \text{für} \quad \begin{array}{l} u_{*Luft} > 15 \text{ cm/s} \\ u_{*Wasser} > 0.53 \text{ cm/s} \end{array} \quad (6.6)$$

Der Verlauf dieser Kurve ist in Abbildung 6.6 gezeigt. In dieser Abbildung sind auch die in Wind-Wellen-Kanälen in Urbana und Heidelberg gemessenen Verhältnisse gezeigt. Man erkennt, dass sich für kleine Windgeschwindigkeiten bzw. kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten eine Korrektur von ca. 20 % ergibt.

Da die Kurve von Wu für sehr kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten ihre Gültigkeit verliert wurde durch grobe Orientierung an den eingezeichneten Messdaten ein linearer Verlauf, wie farblich in der Abbildung markiert, angenommen.

6.3 Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit

In Kapitel 2.2 haben wir bereits den Begriff der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* eingeführt, und in Kapitel 2.5 ist die Bedeutung dieser Größe für den Gasaustausch einsichtig geworden. Wir wollen uns in diesem Abschnitt der Bestimmung dieser Größe in dem verwendeten Wind-Wellen-Kanal widmen. Durch den zirkularen Aufbau wird das Wasser im Kanal in Bewegung versetzt. Die Messung der Bewegung des Wasserkörpers kann dazu ausgenutzt werden, die Schubspannung zu messen, wie wir uns im Folgenden veranschaulichen.

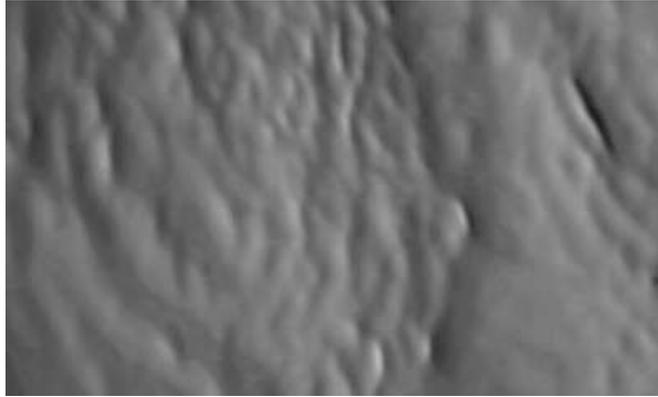


Abbildung 6.7: Aufnahme der wellenbewegten Wasseroberfläche nach der verwendeten refraktiven Messtechnik. Der Bildausschnitt beträgt etwa 7 x 11 cm

Wenn wir davon ausgehen, dass der Wasserkörper wohl durchmischt ist und sich in erster Näherung mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt, so können wir die Impulsbilanz für diese Bewegung wie folgt aufstellen [Jäh02b]:

$$V_w \rho_w \frac{\partial u}{\partial t} = A \rho_w u_{*w}^2 - B \rho_w u_{*b}^2 \quad (6.7)$$

Eine zeitliche Änderung des Impulses des Wasserkörpers $V_w \rho_w u$ wird hiernach nur durch die Schubspannung des Windes an der Wasseroberfläche und durch den Reibungsverlust (Schubspannung an den Wänden) verursacht. Die verwendeten Größen sind:

- V_w : Volumen des Wasserkörpers
- ρ_w : Dichte des Wassers
- u : Geschwindigkeit des Wasserkörpers
- A : Wasseroberfläche
- B : Wandfläche der Wasserrinne (Seitenwände und Boden)
- u_{*w} : Schubspannungsgeschwindigkeit an der Wasseroberfläche (windinduziert)
- u_{*b} : Schubspannungsgeschwindigkeit an den Wänden

Für den Impulstransport an die Wände können wir auch hier eine Transfergeschwindigkeit mit $k_m = u_{*b}/\beta_b$ definieren. Analog zur Gleichung 2.25 lässt sich die Schubspannung somit an den Wänden mit $\rho_w u_{*b}^2 = \tau = j_m = k_m \rho_w u$ beschreiben. Hieran können wir die Beziehung für die Schubspannungsgeschwindigkeit an den Wänden und der Wassergeschwindigkeit ablesen:

$$u_{*b} = \frac{u}{\beta_b}$$

Somit wird Gleichung 6.7 zu einer Differentialgleichung erster Ordnung in u :

$$V_w \rho_w \dot{u} + \frac{B \rho_w}{\beta_b^2} u^2 = A \rho_w u_{*w}^2 \quad (6.8)$$

Stationäre Lösung

Im stationären Fall, d.h. nachdem sich eine konstante Wassergeschwindigkeit eingestellt hat ($\partial u / \partial t = 0$), deckt sich der Impulsverlust an den Wänden gerade mit dem Impulseintrag vom Wind in das Wasser, und wir erhalten die Beziehung zwischen der Wassergeschwindigkeit u und der Schubspannungsgeschwindigkeit u_{*w} :

$$u_{*w} = \frac{1}{\beta_b \sqrt{A/B}} u \quad (6.9)$$

Dies bedeutet, wir können die Schubspannungsgeschwindigkeit direkt aus der sich einstellenden Wassergeschwindigkeit berechnen. In dieser Beziehung stehen nur noch Größen, die durch die Geometrie des Kanals vorgegeben sind, sowie der dimensionslose Impulstransferwiderstand β_b . Wie wir im Folgenden sehen werden, lässt sich dieser Widerstand aus der Abklingkonstanten nach Ausschalten des Windes bestimmen.

Lösung nach Abschalten des Windes

Wird der Wind zum Zeitpunkt $t = 0$ abgeschaltet, so fällt der Impulseintrag über den Wind in das Wasser weg und Gleichung 6.8 wird zur homogenen Differentialgleichung:

$$\dot{u} + \frac{B}{V_w \beta_b^2} u^2 = 0 \quad (6.10)$$

Mit der Anfangsbedingung $u(t = 0) = u_0$ lautet die Lösung dieser Gleichung:

$$u(t) = \frac{u_0}{1 + \frac{B}{V_w \beta_b^2} u_0 t} \quad (6.11)$$

Wir erhalten somit keinen exponentiellen Verlauf sondern eine Abklingkurve, die proportional zu t^{-1} deutlich langsamer abfällt. Dies bedeutet, dass wir eine lineare Beziehung zwischen $1/u(t)$ und t erwarten können:

$$\frac{1}{u(t)} = \frac{1}{u_0} + \frac{B}{V_w \beta_b^2} t \quad (6.12)$$

An dieser Gleichung sehen wir, dass die Steigung der Geraden in dieser Auftragung durch $B/(V_w \beta_b^2)$ gegeben, und somit unabhängig vom Anfangswert ist. Alle Abklingkurven sollten in dieser Auftragung die gleiche Steigung haben. Aus dieser Steigung erhalten wir den dimensionslosen Transferwiderstand β_b .

Teil III

Experimente

Kapitel 7

Vorbereitende Experimente

7.1 Validierung der “Controlled-Leakage”-Methode

In Kapitel 4 wurde die “controlled-leakage”-Methode vorgestellt. Dort haben wir gesehen, dass es mit dieser Messmethode möglich ist, nur anhand der gemessenen Luftkonzentration die Wasserkonzentration zu rekonstruieren und daraus die Gastranferrate zu bestimmen. Die folgenden Untersuchungen wurden im Rahmen der Messungen zur chemischen Beschleunigung in Kapitel 8 durchgeführt und dienen der Überprüfung der verwendeten Messmethodik.

7.1.1 Rekonstruktion der Wasserkonzentration

Mit der UV-Spektroskopie (Kapitel 5) steht uns nun eine Messmethode zur Verfügung, mit der wir die Konzentrationen in der Luft sowie auch direkt im Wasserkörper bestimmen können. Wir sind somit in der Lage, die aufgrund der Luftkonzentration berechnete Wasserkonzentration mit der tatsächlichen im Experiment vorhandenen Konzentration zu vergleichen.

Im kleinen Windkanal wurde ein Evasionsexperiment durchgeführt, bei dem die Windgeschwindigkeit schrittweise erhöht wurde. Als Tracerstoff diente Fluorbenzol (C_6H_5F) das zunächst im Wasser gelöst wurde und dessen Luft- und Wasserkonzentration nach den in Kapitel 5.7 beschriebenen Methoden bestimmt werden konnte. Die Spülrate der Luft wurde mit einem Flussregler¹ auf 10 l/min konstant gehalten. Diese Spülrate konnte sehr gut im zeitlichen Verlauf der Konzentration an Methan reproduziert werden, das im Verlauf der Messung punktuell zugegeben wurde. Da Methan eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, wird es nur durch die Spülung des Luftraumes abtransportiert.

Die schrittweise Erhöhung der Windgeschwindigkeit hat eine Erhöhung der Transferate zur Folge. Der Gastransport schlägt sich in einer zeitweisen Erhöhung der Luft-

¹elektronischer Massenflussregler, Typ: GFC, Analyt Messtechnik GmbH & Co KG

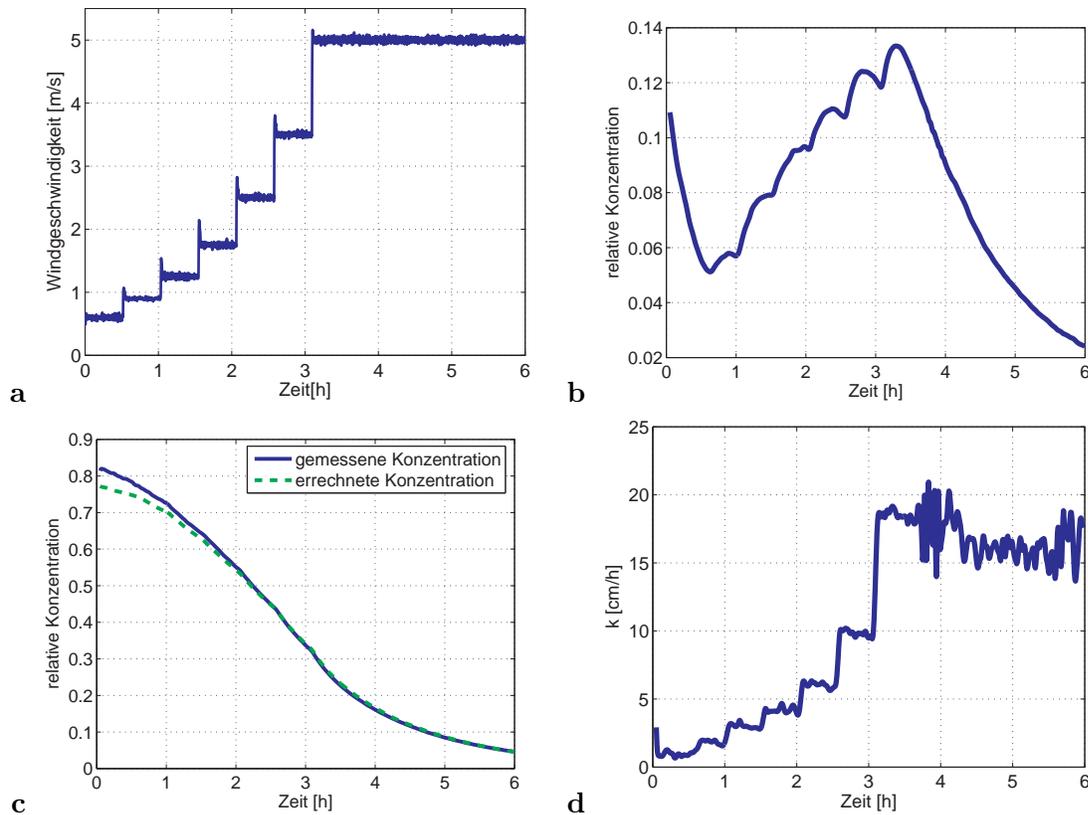


Abbildung 7.1: Experimenteller Nachweis der Funktionalität der Methode zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration. Evasionsexperiment mit Fluorbenzol C_6H_5F . **a** Die Windgeschwindigkeit wurde in Abständen von etwa 30 min schrittweise erhöht und nach 3 h für weitere 3 h konstant gehalten. **b** Gemessene Luftkonzentration. Durch die Erhöhung der Windgeschwindigkeit wird die Transferrate erhöht, was sich in einem kurzzeitigen Anstieg der Luftkonzentration niederschlägt. Das Experiment wurde bei einer nicht vernachlässigbaren Luftkonzentration begonnen. Hieraus ergibt sich der Konzentrationsabfall zu Beginn des Experimentes. Aus dem exponentiellen Abfall am Ende des Experimentes wurde λ_1 bestimmt. **c** Rekonstruierte Wasserkonzentration nach der im Kapitel 4.3 beschriebenen Methode. Im Vergleich hierzu ist die direkte Messung der Wasserkonzentration mit Hilfe von UV-Spektroskopie gezeigt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. **d** Hieraus berechnete Transferrate nach Gleichung 4.17.

konzentration nieder. In Abbildung 7.1.a und .b ist die Windgeschwindigkeit sowie der dazugehörige Konzentrationsverlauf in der Luft gezeigt. Man kann sehr gut den Verlauf nachvollziehen, wie er durch Gleichung 4.8 vorausgesagt wird. Nach drei Stunden wurde die Windgeschwindigkeit für weitere 3 Stunden konstant gehalten, um nach der ersten Einstellzeit λ_2 die langsamere Einstellzeit λ_1 messen zu können.

Die Wasserkonzentration wurde aus der Luftkonzentration auf die in Kapitel 4.3 beschriebene Weise berechnet. In Abbildung 7.1.b ist die so errechnete Konzentration der tatsächlich gemessenen Konzentration gegenübergestellt. Es ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messwerten. Kleinere Abweichungen sind nur in der berechneten Startkonzentration zu verzeichnen, doch diese sind in der Größenordnung $< 2\%$.

Abbildung 7.1.d zeigt den zeitlichen Verlauf der aus diesen Daten berechneten Transfergeschwindigkeit. Aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung der Transferrate ergeben sich relativ starke Schwankungen. Diese kann durch eine stärkere Glättung der Konzentrationsverläufe in der Luft und im Wasser reduziert werden. Dadurch verringert sich jedoch auch die zeitliche Auflösung.

7.1.2 Konsistenz der Modellparameter

In Kapitel 4 haben wir gelernt, dass wir, sofern wir Information über die Wasserkonzentration besitzen, die Transferrate λ bzw. die Transfergeschwindigkeit $k = \lambda \cdot V_w / A = \lambda \cdot h_w$ nach drei grundsätzlich verschiedenen Methoden berechnen können. Zum einen aus der zeitlichen Änderung der Wasserkonzentration nach Gleichung 4.16 bzw. 5.12, zum anderen aus der zeitlichen Änderung der Luftkonzentration nach Gleichung 4.17 bzw. 5.13, sowie aus dem Konzentrationsverhältnis zwischen Luft- und Wasserkonzentration in Gleichung 4.15. In Abbildung 7.2 ist der Verlauf der Transfergeschwindigkeit, der nach diesen drei Methoden berechnet wurde, für das schon in Abbildung 7.1 dargestellte Experiment gezeigt.

Bild 7.2.a zeigt den Verlauf der Transfergeschwindigkeit unter Annahme einer zu geringen Löslichkeitskonstante α . Es zeigen sich deutliche Diskrepanzen zwischen den Kurvenverläufen. Bild 7.2.b zeigt den Verlauf bei korrekter Berechnung der Löslichkeit α zum Zeitpunkt des Experimentes und der Löslichkeit α' zum Zeitpunkt der Aufnahme der Referenzspektren. Die Kurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Der Verlauf der Transfergeschwindigkeit, die aus dem Luft-zu-Wasserkonzentrationsverhältnis berechnet wurde, zeigt erwartungsgemäß erst nach einer gewissen Einstellzeit ausreichende Konvergenz gegen die aktuelle Transfergeschwindigkeit, da erst nach dieser Zeit sich ein konstantes Verhältnis einstellt. In Abbildung 4.2 lässt sich ablesen, dass ein konstantes Verhältnis erst nach etwa 5 Einstellzeiten τ_2 zu erwarten ist. In Abbildung 4.4.b können wir die Erniedrigung der Einstellzeit für eine Löslichkeit $\alpha = 5$ und $\epsilon = 0.1$ auf den Faktor 0.2 ablesen. Gehen wir hier von einer Zeitkonstanten $\tau = 1/\lambda$ von etwa 1 Stunde für Transferraten um die 10 cm/h aus, so ergibt sich hieraus, dass nach $5 \cdot 0.2 \text{ h}$ also 1 h sich ein konstantes Verhältnis einstellt. Diese Zeit lässt sich in Abbildung 7.2.b

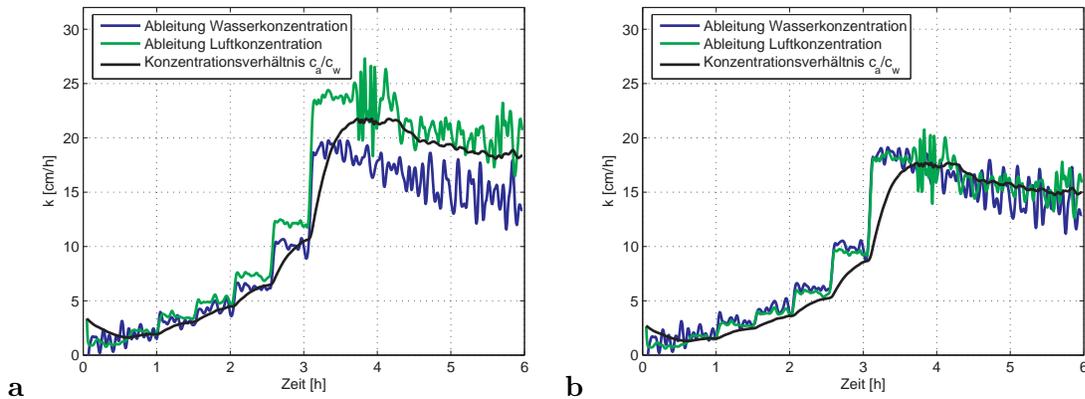


Abbildung 7.2: Vergleich der Methoden zur Berechnung der Transferrate für Fluorbenzol C_6H_5F . Die Transferrate wurde über die zeitliche Änderung der Wasserkonzentration nach Gleichung 5.12, über die zeitliche Änderung der Luftkonzentration nach Gleichung 5.13 sowie aus dem Konzentrationsverhältnis von Wasser- zu Luftkonzentration nach Gleichung 4.15 berechnet. **a** Hier wurde der falsche Wert 4 für die Löslichkeit α angenommen. Es ergibt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen den errechneten Transferraten. **b** Hier wurde die korrekte Löslichkeit $\alpha \approx 5$ für die aktuelle Wassertemperatur sowie α' für die Temperatur berechnet, bei der die Referenzen aufgenommen wurden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Kurve, die aus dem Konzentrationsverhältnis berechnet wurde, erreicht die erwarteten Werte erst nach ca. 1 h, was erwartungsgemäß ca. 5 Einstellzeiten τ_2 entspricht (Erläuterung siehe Text).

sehr gut verifizieren.

Die verschiedenen Methoden zur Berechnung der Transferraten unterscheiden sich grundlegend voneinander. Die Löslichkeit α , das Volumenverhältnis κ und die Spülrate λ_f gehen hierbei in unterschiedlichem Maße ein. Bei der Berechnung der Transferrate über die zeitliche Änderung der Wasserkonzentration spielen diese Größen zum Beispiel gar keine Rolle, wenn α und α' sich nicht unterscheiden. Durch die Deckungsgleichheit der Kurven in Abbildung 7.2.b sowie auch in Abbildung 7.1.c ist die Konsistenz dieser Größen untereinander sowie die Funktionalität der Methodik gezeigt.

7.2 Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit

Zur Messung der Wassergeschwindigkeit wurden mit einem Infrarotlaser Wärmemuster auf die Wasseroberfläche aufgebracht. In den mit einer Infrarotkamera gewonnenen Bildsequenzen wurde der optische Fluss (zur Begriffsklärung siehe [Jäh02a]) berechnet und daraus die mittlere Geschwindigkeit in dem ausgewählten Bereich der Wasseroberfläche. Die Bildsequenzanalyse und die Berechnung des optischen Flusses fand mit der freundlichen Unterstützung von Christoph Garbe statt (siehe auch [Gar01]).

Mit dieser Methode lässt sich im stationären Fall jedoch nur die Geschwindigkeit der oberen Wasserschicht messen, die deutlich größer als die Geschwindigkeit des gut durchmischten Wasserkörpers ist. Nach Ausschalten des Windes hingegen sollte sich die Ober-

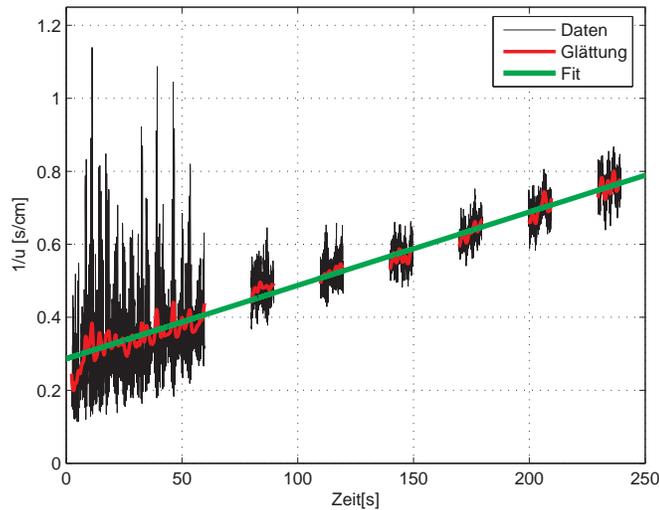


Abbildung 7.3: Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der inversen Oberflächengeschwindigkeit, die aus den Infrarotbild-Sequenzen nach Abschalten des Windes gewonnen wurde. Nach 60 s wurde nur noch in Abständen von 30 s für jeweils 10 s gemessen. Die inverse Oberflächengeschwindigkeit geht nach kurzer Einstellzeit in den linearen Verlauf über, wie er durch Gleichung 6.12 gegeben ist. Aus diesem Verlauf kann der dimensionslose Impulstransferwiderstand β_b berechnet, sowie die Geschwindigkeit des Wasserkörpers zum Zeitpunkt $t = 0$ extrapoliert werden.

flächengeschwindigkeit sehr schnell auf die Geschwindigkeit des Wasserkörpers einstellen und dann mit dem erwarteten Abfall proportional zu t^{-1} abklingen. In Bild 7.3 ist der so gewonnene zeitliche Verlauf der inversen Oberflächengeschwindigkeit gezeigt. Die Daten zeigen eine starke Variabilität durch die Wellenbewegung der Wasseroberfläche. An den geglätteten Daten sieht man jedoch deutlich, dass die inverse Geschwindigkeit nach einer kurzen Einstellzeit in den nach Gleichung 6.12 vorausgesagten linearen Verlauf übergeht.

Die Abklingkurven, die bei verschiedenen Wasser- bzw. Windgeschwindigkeiten aufgenommen wurden sind leider nicht alle konsistent und weisen leicht variierende Steigungen auf. Eine genauere Fehleranalyse in der Verarbeitung der Bildsequenzen konnte bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung der Arbeit nicht durchgeführt werden. Aus den zuverlässigsten Fits wurde daher ein Impulstransferwiderstand zu 9.1 ± 1 angenommen. Die Geschwindigkeit des Wasserkörpers zum Zeitpunkt $t = 0$, zu dem der Wind ausgeschaltet wurde, lässt sich jedoch sehr zuverlässig aus den angefitteten Geraden ermitteln.

In Abbildung 7.4 ist der somit gewonnene Verlauf der Schubspannungsgeschwindigkeit gegen die Windgeschwindigkeit aufgetragen. Es ergibt sich anhand der Datenpunkte kein linearer Zusammenhang. Um dennoch eine Abschätzung der Schubspannungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurde an die Daten ein Polynom 2. Grades angefittet (grüne Linie).

Die daraus gewonnene Formel zur Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit aus

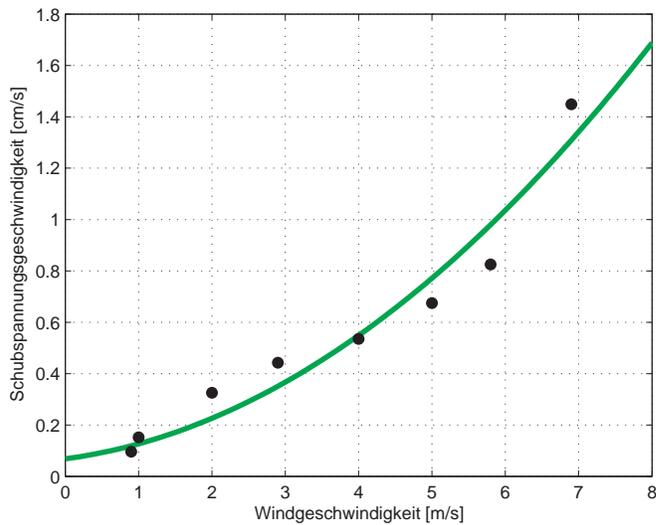


Abbildung 7.4: Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit aus der Windgeschwindigkeit. Für die spätere Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit wurde an die gemessenen Daten ein Polynom 2. Grades angefitet.

der Windgeschwindigkeit lautet:

$$u_{*w} = 2.06 \cdot 10^{-2} \cdot u_a^2 + 3.78 \cdot 10^{-2} \cdot u_a + 6.82 \cdot 10^{-2} \quad (7.1)$$

wobei: u_{*w} : wasserseitige Schubspannungsgeschwindigkeit [cm/s]
 u_a : Windgeschwindigkeit [m/s]

Es ist somit zu erwarten, dass die aus der Windgeschwindigkeit berechneten Schubspannungsgeschwindigkeiten besonders für die höheren Werte stark fehlerbehaftet sind. Bei den in Kapitel 9 gezogenen Vergleichen gilt es somit zu berücksichtigen, dass die angegebenen Werte nur als Richtwerte dienen können. Eine zuverlässige Einschätzung des Fehlers in dieser Größe war uns zur Fertigstellung der vorliegenden Arbeit leider nicht möglich doch alleine aus der Variation des dimensionslosen Transferwiderstandes für den Impuls ergibt sich ein Fehler von über 10 %.

Kapitel 8

Nachweis der chemischen Beschleunigung

Erste experimentelle Hinweise zur chemischen Beschleunigung des Gasaustausches von CO_2 sind mit Laborexperimenten von Liss [Lis72] und in kombinierten Feld- und Laborexperimenten von Wanninkhof und Knox [WK96] sowie mit Laborexperimenten von Kuss [KS04] gegeben. Ein umfassender experimenteller Nachweis dieses Effekts stand bisher jedoch aus.

Die Grundidee des Experimentes ist, den Unterschied des Gastransfers von N_2O und CO_2 zu untersuchen. Diese Moleküle haben das gleiche Molgewicht von 44.01 g/mol und weisen die gleiche lineare Molekülstruktur sowie auch -größe auf. Wir nehmen daher an, dass beide Gase in etwa die gleiche Diffusionskonstante und somit Schmidtzahl besitzen. Der wesentliche Unterschied zwischen den Molekülen ist, dass CO_2 bei Lösung in Wasser zu Kohlensäure hydratisiert (vgl. hierzu Kapitel 3), während N_2O keine chemische Reaktion erfährt und somit ausschließlich physikalisch im Wasser gelöst wird. Ohne den Effekt der chemischen Beschleunigung sollten beide Gase somit das gleiche Verhalten hinsichtlich des Gastransfers zeigen. Im gleichen Maße hingegen sollte ein Unterschied in den Transferraten mit dem Effekt der chemischen Beschleunigung erklärbar sein.

Es wurde eine Messreihe durchgeführt, die das Ziel der Untersuchung der chemischen Beschleunigung des Gasaustausches von CO_2 unter verschiedenen chemischen sowie auch physikalischen Bedingungen hatte. Die Messungen fanden in Kooperation mit dem Institut für Ostseeforschung in Warnemünde, (IOW)¹ mit freundlicher Unterstützung von Joachim Kuss (siehe auch [KS04]) am kleinen Windkanal in Heidelberg statt.

¹Institut für Ostseeforschung, Seestrasse 15, D-18119 Warnemünde

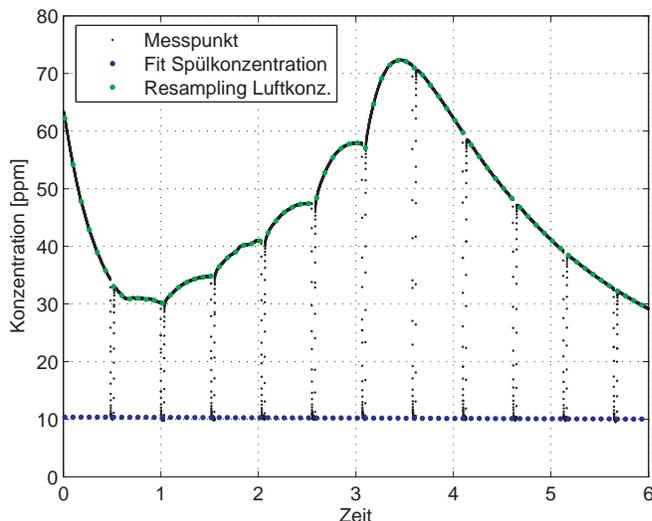


Abbildung 8.1: Messung des CO_2 -Konzentrationsverlaufs. Die CO_2 Konzentration der Spülluft ist nicht vernachlässigbar und muss daher in regelmäßigen Abständen mit gemessen werden. Der Wechsel zwischen der Probennahme aus der Kanalluft bzw. der Spülluft ist deutlich im Konzentrationsverlauf zu erkennen und kann getrennt werden. Alle im Experiment gemessenen Größen wurden auf einheitliche Messintervalle zurückgerechnet. Zur Anschauung dieses “Resamplings” sind hier die ermittelten Werte für die Luftkonzentration c_a und die Spülkonzentration c_e mit einem Abtastintervall von 5 min eingezeichnet.

8.1 Versuchskonzept

Als Tracergase wurden CO_2 und N_2O zum Nachweis der chemischen Beschleunigung sowie die Aromaten Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol zur Überprüfung der Konsistenz des Experiments eingesetzt. Die Tracer wurden zunächst im Wasserkörper gelöst. Zudem wurde für eine ausreichende Konzentration an Bikarbonat im Wasser durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) gesorgt. Durch Zufügen einer Säure (Salzsäure, Citronensäure) oder Lauge (Natronlauge) konnte der pH-Wert variiert werden.

Der Luftraum wurde mit einer Spülrate von 10 l/min gespült. Mit Hilfe eines Gsgenerators² wurde die CO_2 Konzentration sowie der Wassergehalt der Spülluft reduziert. Da der Generator das CO_2 nicht vollständig aus der Spülluft entfernte, musste in regelmäßigen Abständen die Konzentration in der Spülluft c_e mitgemessen werden. Ein typischer Verlauf der gemessenen CO_2 Konzentration ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Die Luftkonzentrationen für N_2O sowie CO_2 wurden über das opto-pneumatische Gasanalysegerät Uras14³ gewonnen.

Die Wasserkonzentrationen für N_2O wurden aus der Luftkonzentration berechnet. Die Messung der Wasserkonzentration für CO_2 erfolgte über einen geschlossenen Luftkreis-

²Typ: CO_2 -free, Products of Technology ltd. (ptl), Baptiston House, Killearn, Scotland

³<http://www.abb.com/analytical>

lauf, der mit der Wasserkonzentration über ein Probevolumen equilibriert wurde. Die sich in der Luft einstellende Gleichgewichtskonzentration wurde mit einem Infrarot-CO₂-Analysegerät⁴ bestimmt. Über die Löslichkeitskonstante des CO₂ konnte hieraus auf die Konzentration an physikalisch gelöstem CO₂ geschlossen werden.

8.2 Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 8.1 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Experimente. Da die im Experiment horizontal eingebaute pH-Sonde nicht zuverlässig funktionierte wurde der pH-Wert nachträglich im Labor anhand von entnommenen Wasserproben ermittelt. An einigen Messtagen zeigen die tatsächlich erreichten pH-Werte deutliche Diskrepanzen zu der angestrebten Größe.

Messtag	Messdatum	angestrebter pH-Wert	gemessener pH-Wert	Besonderheit
1	25.07.04	5.5	6.0	
2	26.07.04	6.3	6.3	
3	27.07.04	9.2	8.9	
4	28.07.04	6.8	6.7	
5	29.07.04	7.3	7.3	
6	30.07.04	6.4	6.5	
7	31.07.04	6.5	6.6	Filmversuch
8	01.08.04	8.0	8.0	Meerwasserversuch
9	02.08.04	7.4	7.8	Eiswasserversuch
10	03.08.04	7.6	7.6	Filmversuch

Tabelle 8.1: Übersicht über die Experimente zur chemischen Beschleunigung.

Zusätzlich zur Variation des pH-Wertes wurden noch Experimente unter veränderten physikalischen Bedingungen unternommen. So wurde an zwei Messtagen ein Film aus Stearinsäure (Octadecansäure) auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Dieser Film verhinderte das entstehen von Wellen bei allen gemessenen Windgeschwindigkeiten.

Der Eiswasserversuch wurde bei einer Wassertemperatur von 0 °C begonnen. Die Temperatur stieg jedoch während des Messprogramms auf über 10 °C an.

Beim Meerwasserversuch wurde der Salzgehalt des Wassers durch Zugabe der Substanzen, die in Tabelle 8.2 aufgelistet sind, dem von Meerwasser nachempfunden.

In Abbildung 8.2 ist der Verlauf der Transfargeschwindigkeit für N₂O und CO₂ gezeigt. Die gezeigten Daten sind aus dem Experiment am 01.08.04 entnommen, das Meerwasserbedingungen simulieren sollte. Die Transfargeschwindigkeit von CO₂ zeigt bei kleinen

⁴www.licor.com

Menge	Substanz
24.0 g	NaCl
5.1 g	MgCl
4.0 g	Na ₂ SO ₄
1.1 g	CaCl
0.67 g	KCl
0.1 g	KBr
0.03 g	H ₃ BO ₃
0.024 g	SrCl ₂
0.2 g	NaHCO ₃

Tabelle 8.2: Substanzen, die verwendet wurden um den Salzgehalt im Experiment ähnlich dem des Meerwassers einzustellen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 Liter reines Wasser. Nach [GKE99].

Windgeschwindigkeiten deutlich höhere Werte als die äquivalenten Werte für N₂O, wohingegen die Transfargeschwindigkeiten bei höheren Windgeschwindigkeiten die gleichen Werte erreichen. Hieran zeigt sich der Einfluss der chemischen Beschleunigung sehr deutlich.

Mit Abbildung 8.3 auf Seite 106 und Abbildung 8.4 auf Seite 107 ist eine Übersicht über alle Messtage gezeigt. In diesen Abbildungen ist die Überhöhung der Transfargeschwindigkeit, also das Verhältnis der Transfargeschwindigkeiten von CO₂ zu N₂O dem Verhältnis der turbulenten Transfargeschwindigkeit ($k[\text{N}_2\text{O}]$) zur erwarteten reaktiven Transfargeschwindigkeit nach Gleichung 3.16 gegenübergestellt. Die Fehlerbalken geben die Streuung der zeitlich gemittelten Daten an. Der Einschätzung der Genauigkeit der Daten werden wir uns in Kapitel 10 zuwenden.

Man erkennt, dass die gemessenen Werte den nach Kapitel 3 vorausgesagten theoretischen Kurvenverlauf gut bestätigen können. Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Verläufe nach dem Film- und nach dem τ -Modell, die nach Gleichung 3.21 auf den gemessenen pH-Wert korrigiert wurden. Die unkorrigierten Verläufe, wie wir sie bereits aus Abbildung 3.3 kennen, sind als gepunktete Linien angedeutet.

In einigen Experimenten ergibt sich ein deutlicher Offset des Beschleunigungsfaktors. Woraus sich dieser Offset ergibt, und weshalb er nur an bestimmten Messtagen auftritt, konnte bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht sicher geklärt werden, da hierfür eine Vielzahl von Fehlerquellen denkbar sind. Vermutlich beruht er jedoch auf einer Überhöhung der Transferraten des CO₂ gegenüber denen des N₂O. Die Ursache hierfür könnte in einem fehlerhaften Verhältnis der Luft zu Wasserkonzentration des CO₂ zu finden sein, da diese mit verschiedenen Messgeräten und Messtechniken gewonnen wurden.

Ungeachtet des Offsets ist der Einfluss des pH-Wertes auf die chemische Beschleunigung

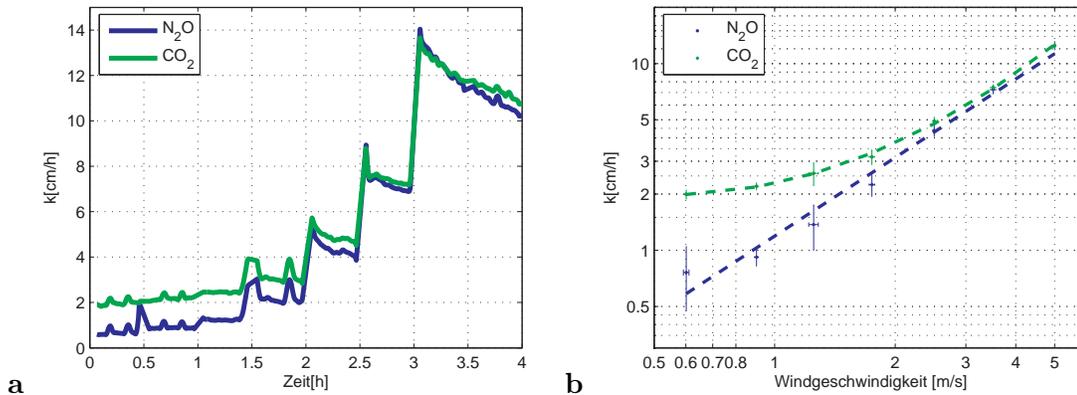


Abbildung 8.2: Chemische Beschleunigung in der Transferrate. Gezeigt sind die Transferraten für CO_2 und N_2O . Die Werte für CO_2 sind im Verhältnis zu N_2O für kleine Windgeschwindigkeiten, also für kleine Transferraten deutlich überhöht. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung der zeitlich gemittelten Werten.

eindeutig in den gemessenen Daten nachvollziehbar.

Für die Datenpunkte steigt die Windgeschwindigkeit von links nach rechts auf die in Abbildung 7.1.a gezeigten Werte an. Die chemische Beschleunigung spielt wie erwartet in den meisten Experimenten nur für die niedrigen Windgeschwindigkeiten eine Rolle. Ausnahmen sind hier ganz klar die Filmversuche in Abbildung 8.4.a und 8.4.d. Durch das Fehlen der Wellen sind hier die Transferraten der Gase stark reduziert. Die chemische Beschleunigung führt hier selbst bei den höchsten Windgeschwindigkeiten von 5 m/s zu einer merklichen Überhöhung der Transferraten.

Eine Veränderung des Verhaltens der chemischen Beschleunigung unter Meerwasserbedingungen oder ein Temperatureffekt kann in den vorhandenen Messungen nicht erkannt werden.

8.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte zum ersten Mal der Effekt des chemisch beschleunigten Gasaustausches unter einer breiten Variation an chemischen und physikalischen Bedingungen gemessen werden.

Die in Kapitel 3 aufgestellten Modelle können den Verlauf der gemessenen Daten trotz ihrer Einfachheit sehr gut wiedergeben. Für eine Unterscheidung der Modelle anhand der Messdaten ist die Abweichung zwischen den jeweils vorausgesagten Verläufen jedoch zu gering.

Wie erwartet spielt der Effekt der chemischen Beschleunigung für eine saubere Wasseroberfläche nur für geringe Windgeschwindigkeiten eine Rolle. Mit stärker werdendem Wind wird der Gastransfer sehr schnell durch den turbulenten Transport dominiert. Ist

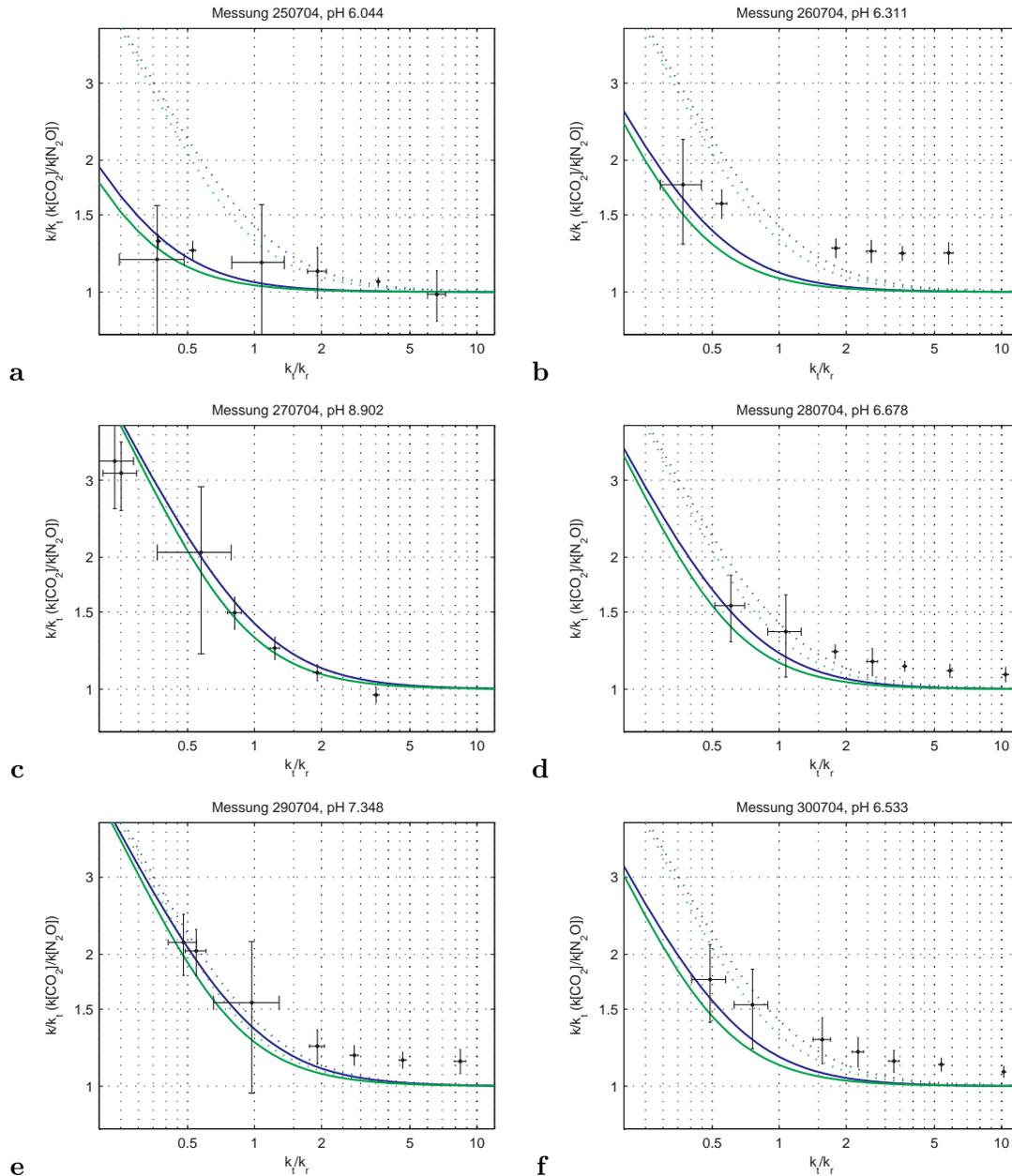


Abbildung 8.3: Nachweis der chemischen Beschleunigung. Messtage 1–6. Die Überhöhung der Transfergeschwindigkeit ist gegen das Verhältnis von turbulenter zu reaktiver Transfergeschwindigkeit k_t/k_r aufgetragen. Die Windgeschwindigkeit, bei der die Datenpunkte gewonnen wurden, erhöht sich in dieser Art der Darstellung jeweils von links nach rechts. Die durchgezogenen Linien zeigen die auf den pH-Wert korrigierten theoretischen Verläufe nach dem Film- (grün) und dem τ -Modell (blau) (Gleichungen 3.17 und 3.19).

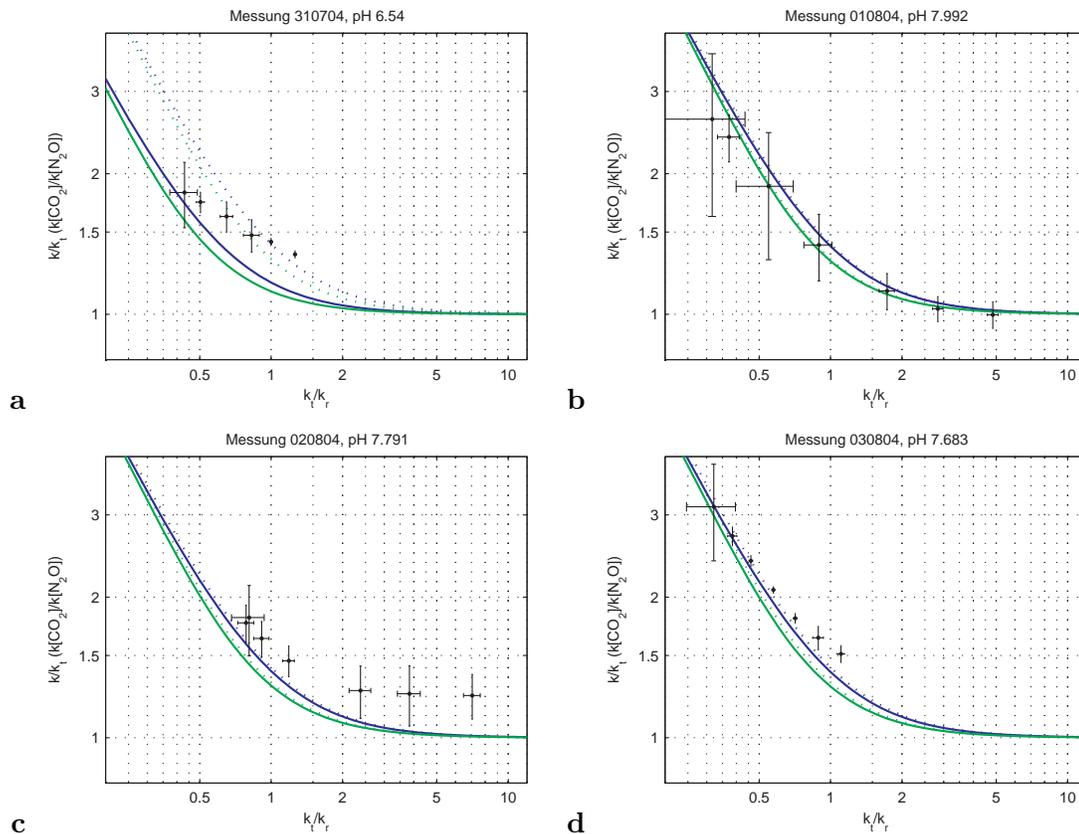


Abbildung 8.4: Nachweis der chemischen Beschleunigung wie in Abbildung 8.3. Messtage 7-10. Für die Filmversuche in **a** und **d** ist der Effekt der chemischen Beschleunigung selbst für die höchsten Windgeschwindigkeiten von Bedeutung.

die Wellenbildung aber durch einen Oberflächenfilm unterdrückt, leistet der chemische Transport selbst bei hohen Windgeschwindigkeiten noch einen entscheidenden Beitrag.

Inwiefern der chemisch beschleunigte Gasaustausch für den Ozean eine Rolle spielt, ist jedoch noch umstritten. Boutin et al. [BEC99] schätzen den Beitrag zum globalen CO_2 Fluss aus der Atmosphäre in den Ozean auf unter 0.1 GtC pro Jahr. In äquatorialen Breiten, in denen sehr häufig gemäßigte Windgeschwindigkeiten vorkommen sehen sie jedoch die Möglichkeit einer Erhöhung des Gesamtjahresflusses um bis zu 20 %.

Hoover und Berkshire entschließen sich in [HB69] zu einem intuitiven Urteil und postulieren, dass die freie Ozeanoberfläche viel zu turbulent sei, als dass man die in den Kanalexperimenten gezeigten Beschleunigungsfaktoren auch in der Natur erwarten könne. Sie sehen diese Möglichkeit nur in geschützten, ruhigen Gewässern gegeben.

Zu diesen Gegebenheiten können wir nun den Fall der filmbedeckten Wasseroberfläche hinzufügen. Oberflächenfilme kommen in der Natur sehr häufig vor und haben verschiedenste Quellen. Zumeist begründen sie sich auf der marinen Biochemie, jedoch sind auch

geologische Faktoren sowie anthropogene Einflüsse nicht vernachlässigbar (siehe hierzu [GES95]). Die Eigenschaft, dass selbst geringste Verunreinigungen einen entscheidenden Einfluss auf die Wellenbildung und somit auf die oberflächennahe Turbulenz nehmen, unterstreicht zumindest das Potential, dass der Effekt des chemisch beschleunigten Gasaustausches möglicherweise eine nicht zu vernachlässigende Auswirkung auf den CO₂-Transport aus der Atmosphäre in den Ozean hat.

Kapitel 9

Übergang der Randbedingungen

In Kapitel 2.5.4 haben wir uns verdeutlicht, dass es anhand von Gasaustauschmessungen nicht möglich ist, zwischen den verschiedenen Grenzschichtmodellen zu unterscheiden. Dies begründet sich in der Tatsache, dass beide für die Extremfälle der Randbedingungen die gleichen Parametrisierungen voraussagen. Im Falle einer glatten Wasseroberfläche entspricht die Randbedingung der einer festen Wand und es ergibt sich eine Schmidtzahlabhängigkeit der Transfargeschwindigkeit von $k \propto Sc^{-2/3}$. Im Falle der rauen, wellenbewegten Wasseroberfläche ergibt sich hingegen eine Abhängigkeit von $k \propto Sc^{-1/2}$.

Mit Gasaustauschmessungen ist es jedoch möglich, zwischen den verschiedenen Schmidtzahlabhängigkeiten zu unterscheiden. Anhand Gleichung 2.70 haben wir gesehen, dass der Schmidtzahlexponent sehr leicht durch die Bestimmung des Verhältnisses der Transferraten zweier Tracegase zugänglich ist. Ziel des im Folgenden beschriebenen Experiments war daher, mit der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Methodik gezielt den Übergang der Randbedingungen zu verfolgen.

9.1 Versuchskonzept

Die Idee des Experimentes war, mit vielen Tracegasen gleichzeitig zu messen um ein möglichst breites Spektrum an Schmidtzahlen zur Verfügung haben. Mit der im Labor vorhandenen Messtechnik konnten die Konzentration der Gase Helium und Wasserstoff über den Gaschromatographen und die Konzentration der Gase Distickstoffmonoxid (N_2O) und Dichlordifluormethan (CCl_2F_2 oder "F12") mit dem Uras14-Gasanalysator bestimmt werden. Zusätzlich sollten die Konzentrationen der beiden Aromaten Fluorbenzol (C_6H_5F) und 1,4-Difluorbenzol ($C_6H_4F_2$) gemessen werden von denen uns zwar keine Daten über die Schmidtzahlen vorlagen, wir jedoch zu Vergleichszwecken die Wasserkonzentration direkt messen konnten.

In diesem Experiment lag der Schwerpunkt auf den Transferraten bei sehr kleinen Windgeschwindigkeiten. Dies bot den Vorteil, die Dauer der Gesamtmessung auf 7 oder 8

Stunden verlängern zu können und trotzdem am Ende des Experimentes noch messbare Konzentrationen vorfinden zu können. Limitierend hierfür waren im Wesentlichen die Gase Helium und Wasserstoff, da diese aufgrund ihrer niedrigen Schmidtzahlen hohe Transfargeschwindigkeiten haben und zudem noch wegen ihrer geringen Löslichkeiten (vgl. Tabelle 2.2) nur in begrenztem Maße vor dem Experiment in den Wasserkörper eingebracht werden konnten. Hierzu wurde das Wasser vor dem Experiment in einem geschlossenen Tank über mehrere Stunden mittels eines Gasdiffusors¹ mit den Gasen H₂, He und F12 angereichert. Die Aromaten sowie das N₂O wurden in eigenen Behältnissen gelöst und in kontrollierten Mengen diesem Wasser zugefügt.

Auch bei diesem Experiment wurde die Windgeschwindigkeit schrittweise erhöht und der höchste Wert wurde für 3 Stunden konstant gehalten, damit der exponentielle Abfall am Ende zuverlässig bestimmt werden konnte. Um eine ausreichende Anzahl an verschiedenen Windgeschwindigkeiten messen zu können, wurde die Zeit zwischen den verschiedenen Stufen auf 30 Minuten reduziert.

Abbildung 9.1 gibt einen Überblick über die Windgeschwindigkeitsstufen sowie die dazugehörigen Konzentrationsverläufe.

9.2 Analyse der Daten

Zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration wurde zunächst einmal die Einstellrate λ_1 für die verschiedenen Gase bestimmt. Hierbei kam es, wie wir im Kapitel 10 noch eingehender veranschaulichen werden, weniger auf die genaue Bestimmung der Transferrate λ als auf das Erkennen eines Offsets in den Messdaten an. In Abbildung 9.2.a–.c ist der exponentielle Abfall der Luftkonzentrationen gezeigt. Man erkennt deutlich, dass der Verlauf der Uras14-Messdaten sowie der GC-Daten einen Offset am Ende des Experiments aufweisen.

Im Falle des Uras14-Gasanalysegerätes hat sich herausgestellt, dass dieses tatsächlich einen zeitlich variablen Offset aufweist. Der Messkanal des N₂O ist zudem querempfindlich auf das CCl₂F₂. Diese Querempfindlichkeit ist in der Größenordnung von 1 % und wurde an den Daten korrigiert. Im Falle der GC-Daten ist der Grund für den (geringen) Offset in der Methode der Auswertung der Chromatogramme (vgl. Kapitel 6.1) zu suchen. Zu erwähnen ist, dass der Offset, der sich beim Helium durch die nicht-verschwindende Konzentration in der Spülluft ergibt, in diesen Daten bereits korrigiert ist.

Dass dies reale Fehler in der Messung sind und nicht durch eine sich ändernde Transferrate begründet ist, lässt sich am Verlauf der UV-Daten in Abbildung 9.2.c erkennen. Dieser entspricht einem exponentiellen Abfall ohne Abweichung. Eine Änderung der Transferrate aufgrund veränderter Bedingungen ließe auch hier eine deutliche Deviation im exponentiellen Verhalten erwarten.

¹Poröse Keramik, erhältlich im Aquarienhandel.

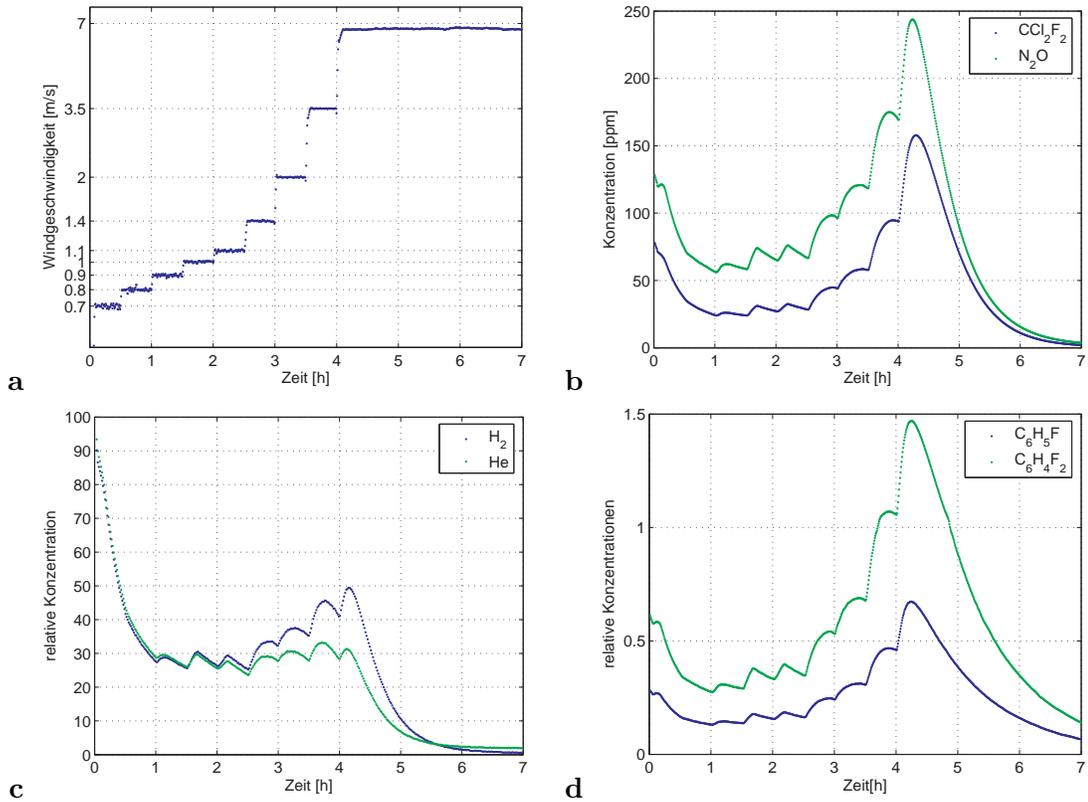


Abbildung 9.1: Konzentrationsverläufe zur Messung der Schmidtzahlabhängigkeit. **a** Die Windgeschwindigkeit wurde in Abständen von 30 Minuten erhöht. **b** Konzentrationsdaten für N_2O und F12 wurden mit dem Uras14-Gasanalysegerät gewonnen. **c** Relative Konzentrationen von H_2 und He wurden aus den GC-Daten berechnet. **d** Relative Konzentrationen der Aromate wurden aus den UV-Spektren gewonnen.

Für den Fit des Konzentrationsverlaufes der Uras14- und GC-Daten wurde somit ein zusätzlicher freier Parameter in Form eines konstanten Offsets eingeführt. Dieser so ermittelte Offset wurde von den Konzentrationsverläufen abgezogen. Die hieraus rekonstruierten Wasserkonzentrationen sind in den Abbildungen 9.2.d–f gezeigt. Im Falle der UV-Messungen stehen die rekonstruierten Werte in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

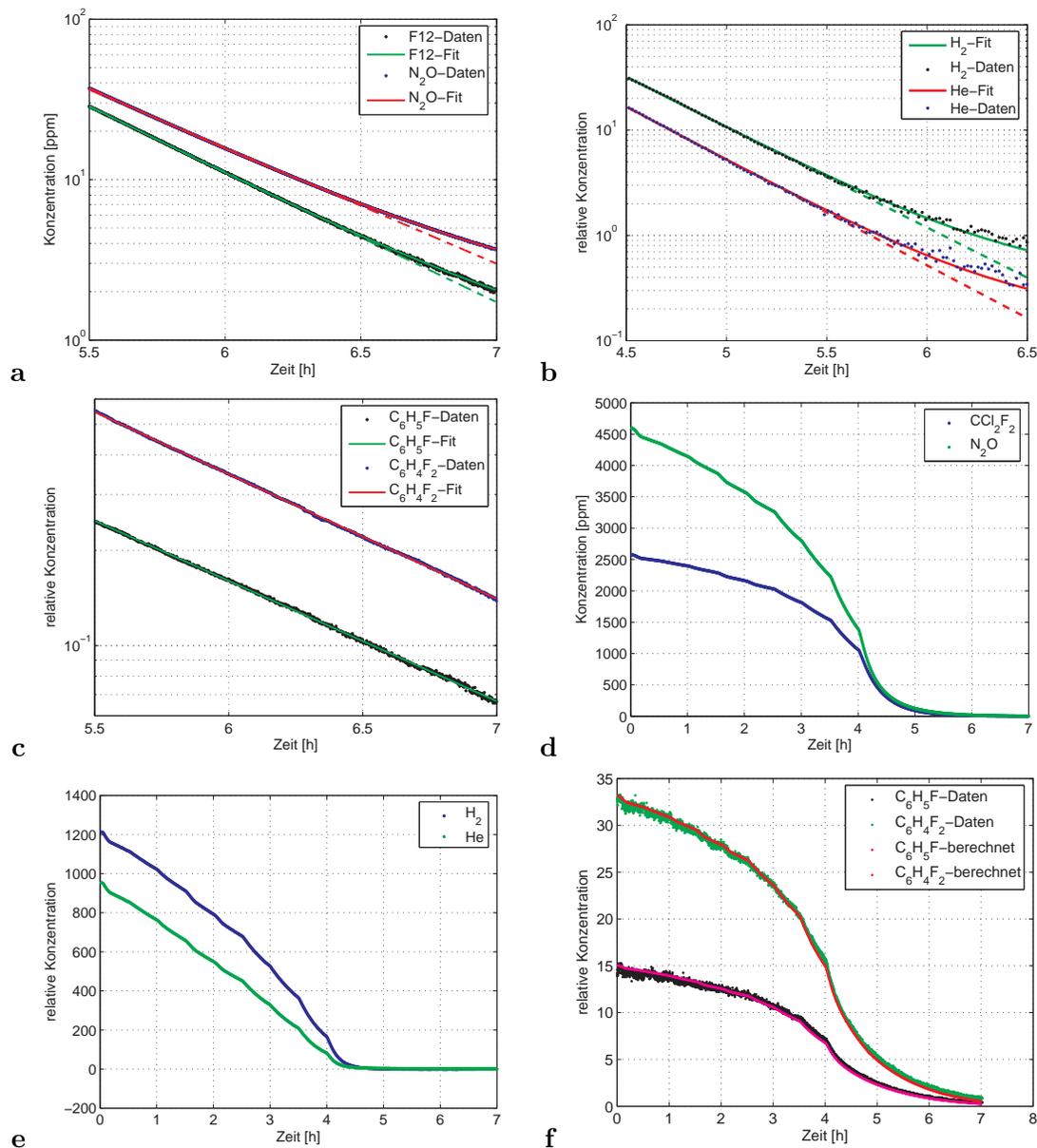


Abbildung 9.2: Offsetkorrektur und Rekonstruktion der Wasserkonzentration. **a** und **b** : Der exponentielle Abfall in den Konzentrationsmessungen des Uras14-Gasanalysegerätes sowie des Chromatographen weisen einen deutlichen Offset auf (Abweichung von der gestrichelten Linie). Für den Fit (durchgezogene Linie) wurde somit ein weiterer freier Parameter in Form eines konstanten Offsets eingeführt. **c** Die aus den UV-Spektren gewonnenen Konzentrationsdaten zeigen keine Abweichung vom erwarteten Verlauf. Hieran erkennt man, dass der Offset in **a** und **b** messtechnisch bedingt ist. **d-f** Rekonstruierte Wasserkonzentrationen. Durch die hohen Transferraten ist die Wasserkonzentration von H₂ und He sehr schnell erschöpft. Der Verlauf der berechneten Wasserkonzentration der Aromaten steht in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

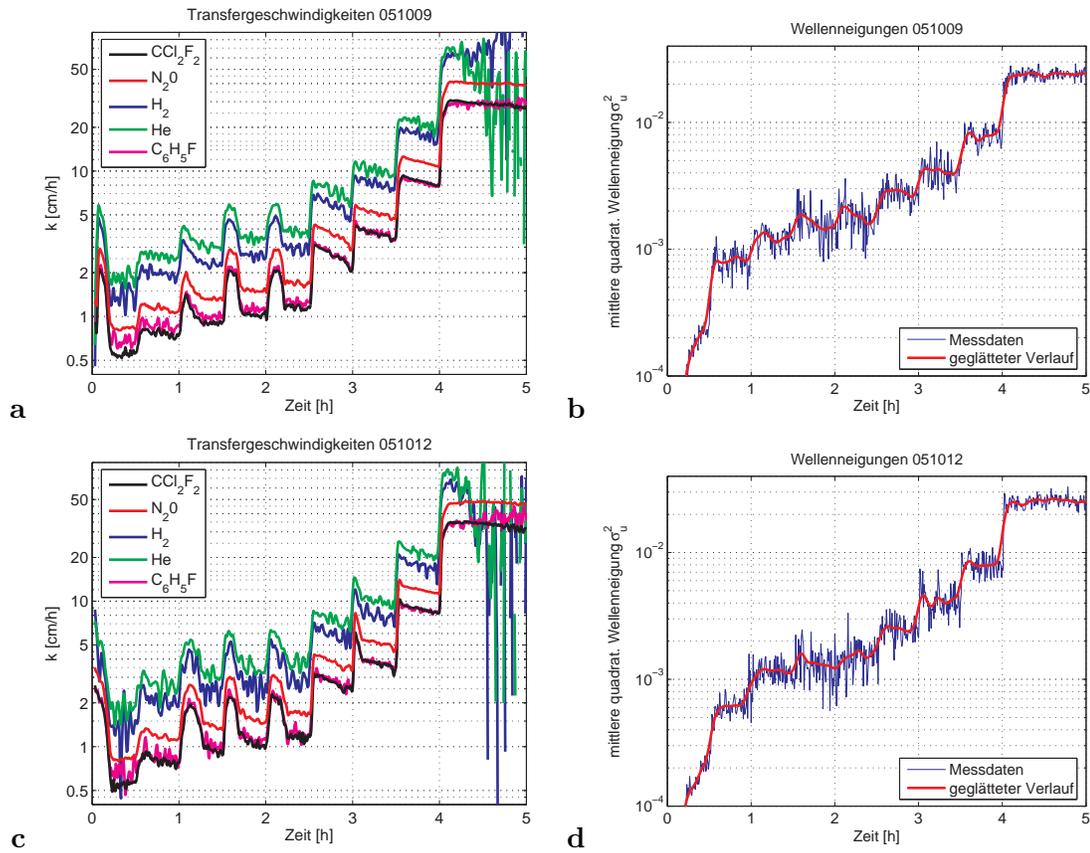


Abbildung 9.3: Zeitlicher Verlauf der Transfergeschwindigkeiten für die im Experiment verwendeten Tracer im Vergleich zur gemessenen mittleren quadratischen Wellenneigung in Richtung des Windes. Dargestellt sind die Ergebnisse von 2 Messtagen mit nahezu identischem Messablauf. Die Windgeschwindigkeit beim zweiten Experiment betrug auf der letzten Stufe 7 m/s anstelle der 6.7 m/s im ersten Versuchsdurchlauf. Dies manifestiert sich in leicht erhöhten Transfergeschwindigkeiten am Ende des Experiments. **a** und **b** Messtag: 09.10.05. **c** und **d** Messtag: 12.10.05.

Aus den erhaltenen Luft- und Wasserkonzentrationen wurden die zeitlich aufgelösten Transfergeschwindigkeiten für die jeweiligen Tracer im Experiment berechnet. Diese sind in Abbildung 9.3 für zwei Messtage mit nahezu identischen Messablauf dargestellt. Die Windgeschwindigkeit der letzten Stufe bei dem zweiten Experiment war ca. 1 % höher, womit sich die leicht höheren Transfergeschwindigkeiten in diesem Teil des Experiments erklären lassen.

Die starken Schwankungen bei Helium und Wasserstoff begründen sich in der schlechten zeitlichen Auflösung der GC-Daten. Hier haben wir nur einen Messpunkt pro Minute zur Verfügung. Die starke Drift am Ende des Experiments in den Transfergeschwindigkeiten dieser Gase ist eine Unzulänglichkeit der Auswertemethode. Erklären lässt sich eine solche Drift durch eine fehlerhafte Bestimmung der Wasserkonzentration am Ende des Experiments, die z.B. durch eine unzureichende Offsetkorrektur in der Luftkonzentration

verursacht wird. Auf die Transfargeschwindigkeiten der anderen Stufen hat ein solcher Fehler jedoch nur geringe Auswirkung. Eine ausführliche Diskussion zu möglichen Fehlerquellen und deren Auswirkung auf die berechneten Größen werden wir in Kapitel 10 führen.

Um einen Vergleich ziehen zu können, sind die gemessenen mittleren quadratischen Wellenneigungen zu den beiden Messtagen gezeigt. Es lassen sich viele Analogien in den zeitlichen Verläufen finden. Auffällig ist jedoch, dass die Transferrate für die kleinen Windgeschwindigkeiten an den Stufen starke Überhöhungen zeigt. Dies ist wohl ein Effekt des sprunghaften Anstieges des Windes, der wohl mit der sich etwas verzögert einstellenden Wassergeschwindigkeit wieder abklingt. Die überhöhten Werten an den Sprungstellen werden für eine weitere Datenauswertung nicht berücksichtigt.

9.3 Berechnung des Schmidtzahlexponenten

Aus den zeitlichen Verläufen der Transfargeschwindigkeit wurde der Schmidtzahlexponent für die Tracer jeweils im Verhältnis zu CCl_2F_2 berechnet. In Abbildung 9.4 ist der Schmidtzahlexponent pro Datenpunktpaar in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Es ergibt sich ein stark streuendes Signal. Eine Streuung dieser Größenordnung wird bereits von sehr geringem Rauschen in den Konzentrationssignalen verursacht, wie wir in Kapitel 10 sehen werden. Da der Schmidtzahlunterschied von CCl_2F_2 zu H_2 und He größer ist wird das stärkere Rauschen in den Transferraten aus den Daten des Gaschromatographen in der Schmidtzahlberechnung etwas gedämpft. Man sieht deutlich, dass die Streuung für das Tracerpaar $\text{N}_2\text{O}-\text{CCl}_2\text{F}_2$ für niedrigere Schmidtzahlexponenten geringer wird. Für die beiden anderen Tracerpaare ist dies nicht der Fall. Das Rauschen in der Konzentrationsmessung des Uras14-Gerätes scheint wohl konstanter Natur zu sein wohingegen der Fehler der GC-Daten als mitskalierende Größe anzusehen ist (vgl. hierzu die Abbildungen 10.6 und 10.7).

In Abbildung 9.4 lässt sich bereits sehr klar der Übergang des Schmidtzahlexponenten von $2/3$ auf $1/2$ mit zunehmender Windgeschwindigkeit erkennen. Auch in dieser Grafik sprechen die starken Driften in den letzten Werten für noch unkorrigierte Fehler.

In Abbildung 9.5 sind die gemittelten Werte dieser Schmidtzahlexponenten für die einzelnen Windgeschwindigkeiten gegen die mittlere quadratische Wellenneigung σ_s^2 aufgetragen. Man sieht, dass der Umschlag des Schmidtzahlexponenten über einen sehr weiten Bereich erfolgt. Der jeweils erste und letzte Wert zeigt für die unterschiedlichen Tracerpaare variierende Abweichungen. In Kapitel 10 werden wir dieses Phänomen als charakteristisch für die Auswertemethode identifizieren. Wir wollen jedoch hier im Vorgriff auf die dort geführte Fehlerdiskussion schon anmerken, dass sich die jeweiligen Fehler nur sehr gering auf den Bereich des Übergangs des Schmidtzahlexponenten auswirken. Dies lässt sich in der vorliegenden Grafik bereits bestätigen. Die Schmidtzahlexponenten, die mit den Gasen He und H_2 gewonnen wurden, zeigen zwar einen deutlichen Offset in diesem Bereich, folgen aber prinzipiell dem gleichen Verlauf.

Der Offset, der sich in dieser Abbildung zeigt, kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann der Fehler in den verwendeten Schmidtzahlen für Helium und Wasserstoff liegen. Zum anderen kann dies auch ein Effekt sein, der durch unsere Auswertemethode produziert wird. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass jeweils der erste und der letzte Wert dieser Daten die größte Abweichung zeigt. Dies wird in der Diskussion in Kapitel 10 deutlich werden. Wie bereits angedeutet wirken sich die Fehler jedoch geringer im Bereich des Umschlages aus. In diesem Bereich macht sich sicher gleichzeitig ein Fehler in den Schmidtzahlen bemerkbar. Für diese Theorie sprechen die Daten von Nielsen [Nie04], die wir im Folgenden noch diskutieren werden. Besonders für hohe Windgeschwindigkeiten zeigen diese Daten einen Offset der Schmidtzahlexponenten in der gleichen Größenordnung. Dass der Fehler jedoch alleine von den Schmidtzahlen hervorgerufen wird, ist sehr unwahrscheinlich. Eine kurze Rechnung zeigt, dass für einen Offset von 0.05 im Bereich des Schmidtzahlexponenten von 0.5 das Verhältnis der Schmidtzahlen für Helium ($Sc = 150$ bei 20 °C) und CCl_2F_2 ($Sc = 1069$ bei 20 °C) um 29% abweichen müsste.

9.4 Analyse des Übergangs im Schmidtzahlexponent nach dem Facettenmodell

In Kapitel 2.6 haben wir das so genannte “Facettenmodell” kennen gelernt. Dieses Modell teilt die Wasseroberfläche in Bereiche auf, in denen jeweils eine der beiden Randbedingung gültig ist. Der Übergang des Schmidtzahlexponenten erklärt sich in dieser Anschauung durch das Anwachsen des Flächenanteils der Wasseroberfläche, an dem Oberflächenenerneuerung stattfindet. Dieser Flächenanteil oder “Bedeckungsgrad” ist in einem ersten Ansatz durch ein einfaches Polynom in Gleichung 2.73 gegeben. Wir wollen nun versuchen durch einen Fit an unsere Daten die Parameter für dieses Modell zu bestimmen.

In Abbildung 9.6.a sind die Schmidtzahlexponenten in Abhängigkeit der Wellenneigung zusammengefasst, wie sie an 3 Messtagen aus dem Verhältnis der Transfergeschwindigkeiten von N_2O zu CCl_2F_2 gewonnen wurden. An diesen Verlauf wurde ein “least-squares-Fit” der Gleichung 2.74 unternommen. Das Resultat ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man erkennt, dass der Verlauf der Daten durch das Facettenmodell sehr gut wiedergegeben wird. Die Parameter, die sich aus dem Fit ergeben, sind $\delta = 6.38 \cdot 10^{-3}$ für den Umschlagpunkt und $\gamma = 2.09$ für die Steilheit des Übergangs.

Es zeigt sich, dass der Übergang des Schmidtzahlexponenten in den vorhandenen Messungen sehr früh einsetzt und über einen außerordentlich weiten Bereich erfolgt. Der Fitwert, der die Steilheit des Überganges beschreibt, liegt sehr Nahe bei 2. Mit diesem Ergebnis ist sicherlich ein guter Anlass gefunden, dieses Phänomen einer eingehenderen theoretischen Untersuchung zu unterziehen.

Die Annahme $\beta_s = 12.2$ entstammt aus der Vereinfachung der Deacon’schen Parametrisierung nach Jähne [Jäh80] und für $\beta_w = 4.5$ aus selbst berechneten Werten. Eine

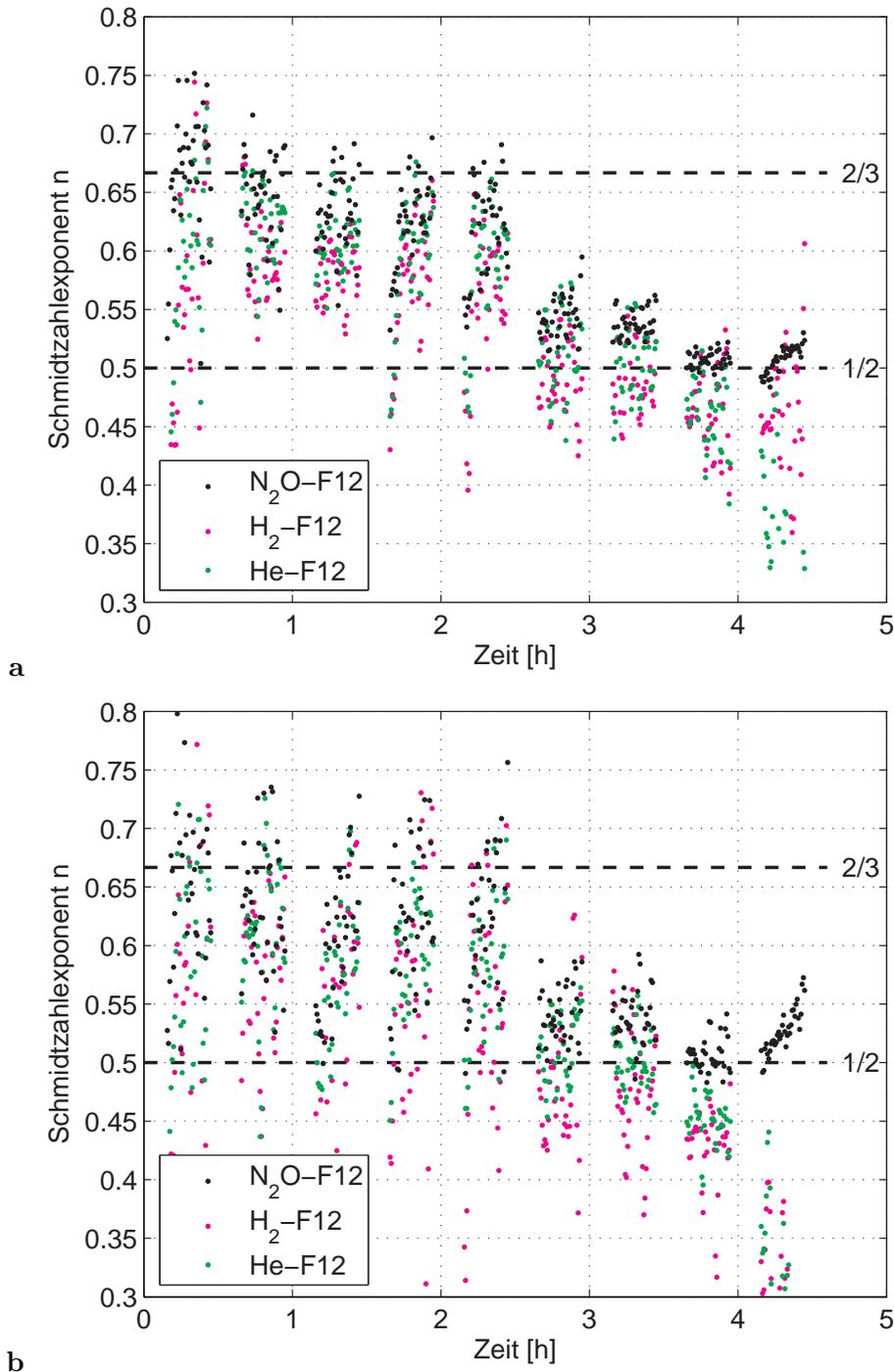


Abbildung 9.4: Punktweise berechneter Schimidtzahlexponent. Der Schimidtzahlexponent wurde hier zeitlich aufgelöst aus dem Verhältnis der Transferraten der indizierten Tracerpaare berechnet. Die Übergangsbereiche wurden ausgelassen. Es ergeben sich starke Streuungen. Die letzten Werte zeigen eine deutliche Drift nach oben. Dies ist ein sehr charakteristischer Verlauf, der sich in einer fehlerhaften Annahme der Parameter zur Berechnung der Wasserkonzentration oder in einer unzureichenden Offsetkorrektur begründet. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung hierzu ist in Kapitel 10 zu finden. **a** Messtag: 09.10.05 **b** Messtag: 12.10.05.

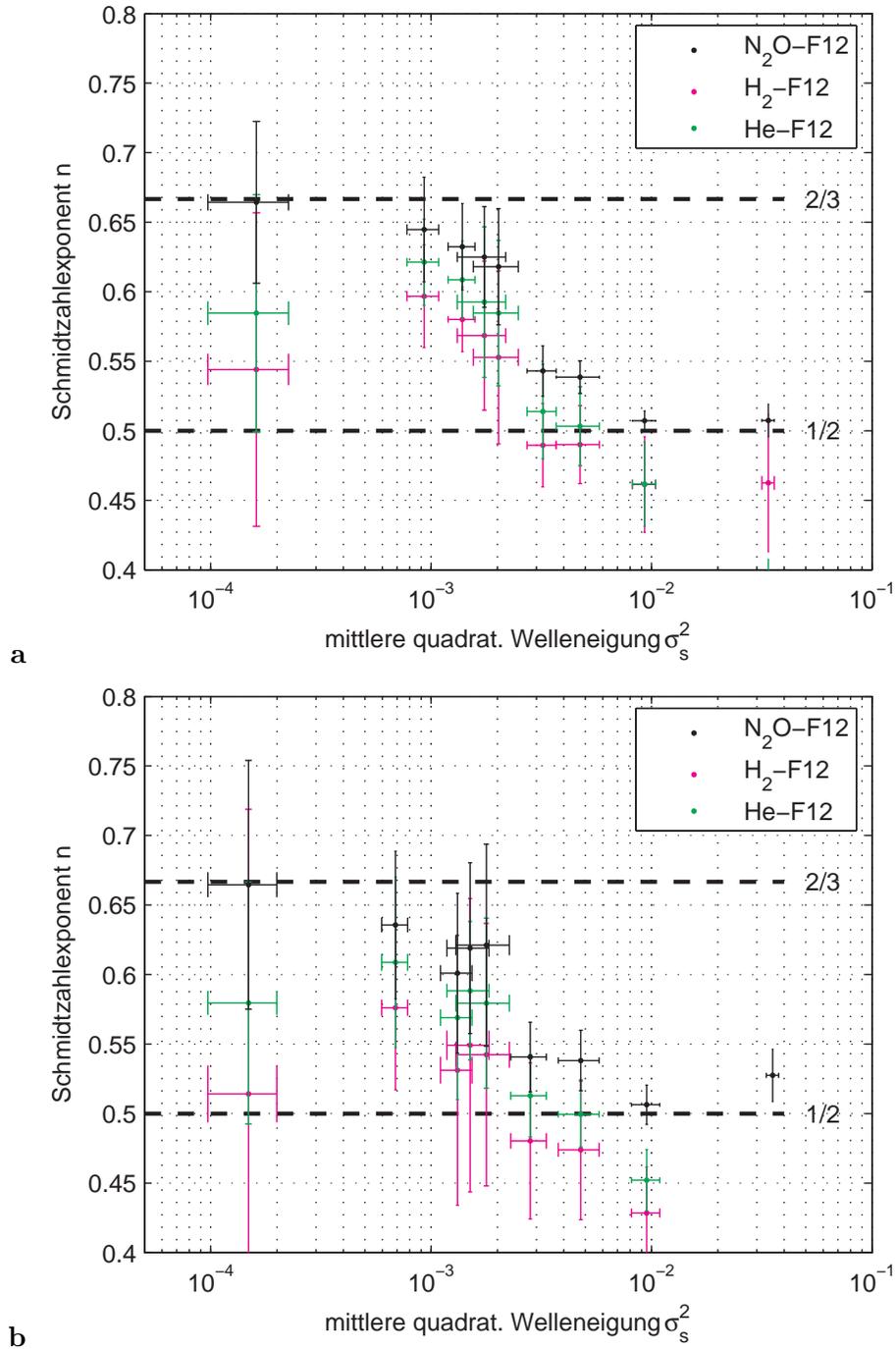


Abbildung 9.5: Zeitlich gemittelter Schimidtzahlexponent. In dieser Darstellung wurden die in Abbildung 9.4 berechneten Schimidtzahlexponenten gemittelt und gegen die Wellenneigung aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die Streuung der zeitlich aufgelösten Größen an. Eine Diskussion der absoluten Fehler wird in Kapitel 10 geführt. **a** Messtag: 09.10.05 **b** Messtag: 12.10.05.

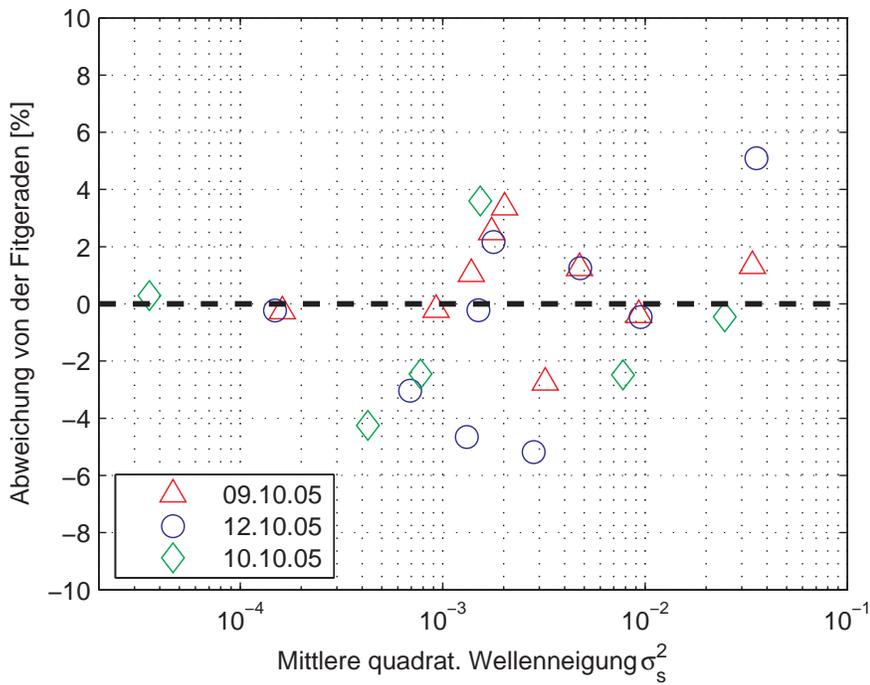
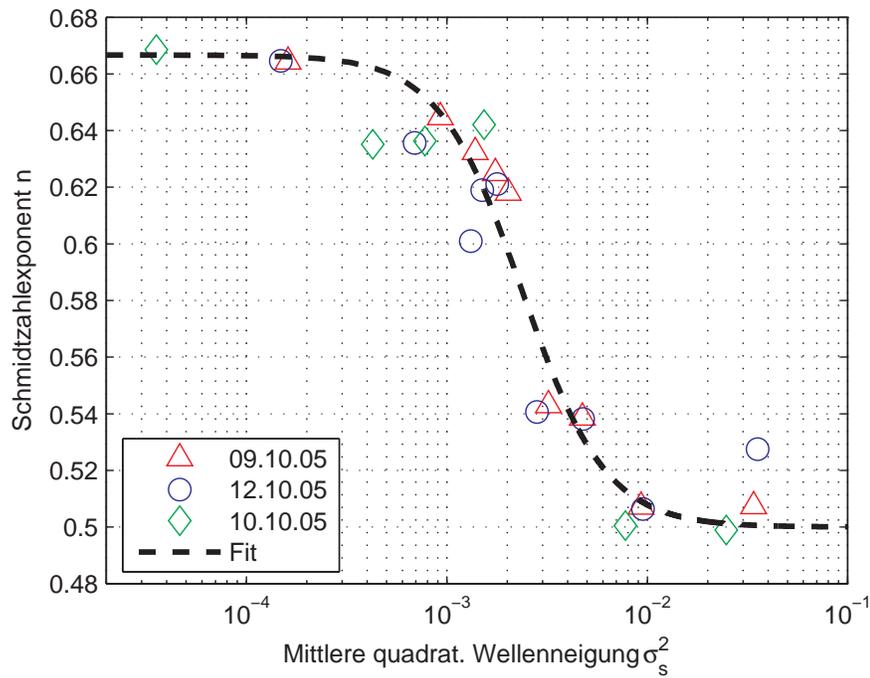


Abbildung 9.6: Fit des Facettenmodells an den Schmidtzahlübergang. **a** An die Messdaten wurde die Gleichung 2.74 für den Übergang des Schmidtzahlindex von $2/3$ auf $1/2$ angefitet mit den Annahmen $\beta_s = 12.2$ und $\beta_w = 4.5$. Die Parameter für den Bedeckungsgrad nach Gleichung 2.73 ergeben sich hieraus zu $\gamma = 2.09$ und $\delta = 6.38 \cdot 10^{-3}$. **b** Die prozentuale Abweichung der Datenpunkte von der Fitkurve bleibt für den Übergangsbereich unter 5 %.

Variation dieser Werte hat im Wesentlichen einen Einfluss auf das Fitergebnis für den Parameter δ jedoch kaum Einfluss auf den Steilheitsparameter γ . Das Verhältnis dieser beiden Werte bestimmt im Wesentlichen nur in welcher Höhe der Schnittpunkt der verschiedenen Kurven in Abbildung 2.6.b zu finden ist.

9.5 Vergleich der Daten mit früheren Messungen

Um eine Einschätzung der gewonnenen Daten zu ermöglichen, wollen wir im Folgenden den Vergleich zu den bisherigen Messungen ziehen, die in ringförmigen Wind-Wellen-Kanälen an der Universität Heidelberg unternommen wurden. Tabelle 9.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Kenngrößen der Wind-Wellen-Kanäle, an denen die Daten für diesen Vergleich gewonnen wurden.

	HD1	HD2	HD3	WH
Länge (Umfang) [m]	1.57	11.6	29.2	3.14
Breite Wasserrinne [m]	0.10	0.20	0.63	0.20
Äußerer Durchmesser [m]	0.60	4.0	9.93	1.2
Innerer Durchmesser [m]	0.40	3.4	8.67	0.8
Gesamthöhe [m]	0.50	0.70	2.40	0.41
Max. Wassertiefe [m]	0.08	0.25	1.20	0.20
Wasseroberfläche [m ²]	0.16	3.5	18.4	0.63
Wasservolumen [m ³]	0.01	0.87	22.1	0.13

Tabelle 9.1: Kenngrößen der in den Übersichten zur Gewinnung der Daten verwendeten ringförmigen Wind-Wellen-Kanäle. HD1: Kleiner Kanal, Universität Heidelberg, für die Messungen nach Jähne 87 [JMB⁺87] (nicht mehr in Betrieb). HD2: Großer Kanal, Universität Heidelberg, für die Messungen nach Jähne 87 [JMB⁺87] (nicht mehr in Betrieb). HD3: Neuer großer Kanal - “Aeolotron”, Universität Heidelberg, für die Messungen nach Nielsen 2004 [Nie04]. WH: Kleiner Kanal, ehemals Woods Hole Oceanographic Institution, nun Universität Heidelberg, für die in dieser Arbeit dargestellten Messungen.

Die Daten, die mit Jähne 87 [JMB⁺87] referenziert sind, stellen im Wesentlichen eine Zusammenfassung der Arbeiten von Jähne [Jäh80], Böisinger [Bös86], Dutzi [Dut85], Huber [Hub84] und Libner [Lib87] dar.

Die Daten, die mit Nielsen 2004 referenziert sind, beziehen sich auf die Gasaustauschmessungen von Nielsen [Nie04] und den Wellenmessungen von [Fuß04].

In Abbildung 9.7.a sind die Verläufe des Schmidtzahlindex der Messungen an diesen Kanälen zusammengestellt. Man erkennt, dass der in dieser Arbeit gemessene Übergang des Schmidtzahlindex sehr viel früher einsetzt als in allen bisherigen Messungen. Auch erfolgt unser Umschlag in einem sehr viel weiteren Bereich als der Übergang, der von Nielsen 2004 [Nie04] gemessen wurde. Der Endwert von 0.5 wird aber ungefähr in dem gleichen Bereich bei mittleren quadratischen Wellenneigungen der Größe $2 \cdot 10^{-2}$ erreicht. Für höhere Wellenneigungen zeigen die von Nielsen ermittelten

Schmidtzahlexponenten Werte, die unter $1/2$ liegen.

Die Daten von Nielsen beginnen erst bei größeren Windgeschwindigkeiten. Ein Schmidtzahlexponent von $2/3$ wurde nicht erreicht. In der Auftragung gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit (Abbildung 9.7.b) erscheinen die Werte für kleine Geschwindigkeiten als gute Extrapolation der Daten von Nielsen.

Deutliche Unterschiede ergeben sich für die Werte im Bereich von 0.2 bis 0.5 cm/s . Betrachten wir nur die aktuellen Daten, dann erscheint der Schmidtzahlexponent sich sehr viel schneller auf den Wert $1/2$ einzustellen.

Es drängt sich die Frage auf, weshalb die vorliegenden Daten in der Auftragung gegen die Wellenneigung in so extremer Diskrepanz zu den bisherigen Messungen stehen. Zur Klärung dieser Frage müssen wir den Vergleich auch anhand der Messgrößen ziehen, die zur Berechnung des betrachteten Verlaufs wesentlich sind.

In Abbildung 9.8 sind die gemessenen Absolutwerte für die Transfargeschwindigkeit von N_2O für die verschiedenen Messtage im Vergleich zu den Daten von Nielsen 2004 aufgetragen. Zusätzlich sind auch Werte gezeigt, die im Rahmen der Messungen zur chemischen Beschleunigung in Kapitel 8 gewonnen wurden. Tabelle 9.2 zeigt die zugehörigen gemittelten Wassertemperaturen, bei denen die Werte aufgenommen wurden.

Messtag	09.10.05	10.10.05	12.10.05	30.07.04
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	22.4	22.4	22.9	19.8

Tabelle 9.2: Übersicht über die mittleren Wassertemperaturen der einzelnen Messtage.

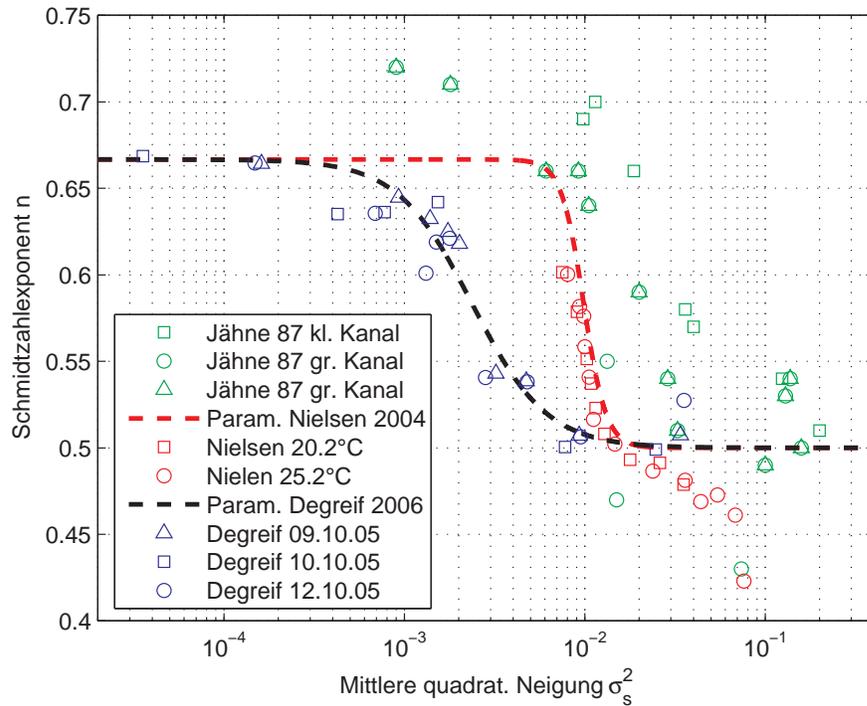
Die Grafik zeigt sehr deutlich, dass die Ergebnisse der in dieser Arbeit am kleinen Windkanal an verschiedenen Tagen durchgeführten Messungen untereinander konsistent sind. Augenfällig ist jedoch, dass die am kleinen Kanal gewonnenen Daten eine deutliche Überhöhung der Transfargeschwindigkeiten für den Bereich der mittleren Windgeschwindigkeiten im Vergleich zu den früheren Daten zeigen. Diese Überhöhung ist ein deutliches Indiz dafür, dass bei den Messungen am kleinen Kanal der Umschlag des Schmidtzahlexponenten bereits bei sehr viel geringeren Windgeschwindigkeiten einsetzt.

Eine Neuerung in den vorliegenden Messungen stellen die Daten für sehr kleine Windgeschwindigkeiten dar.

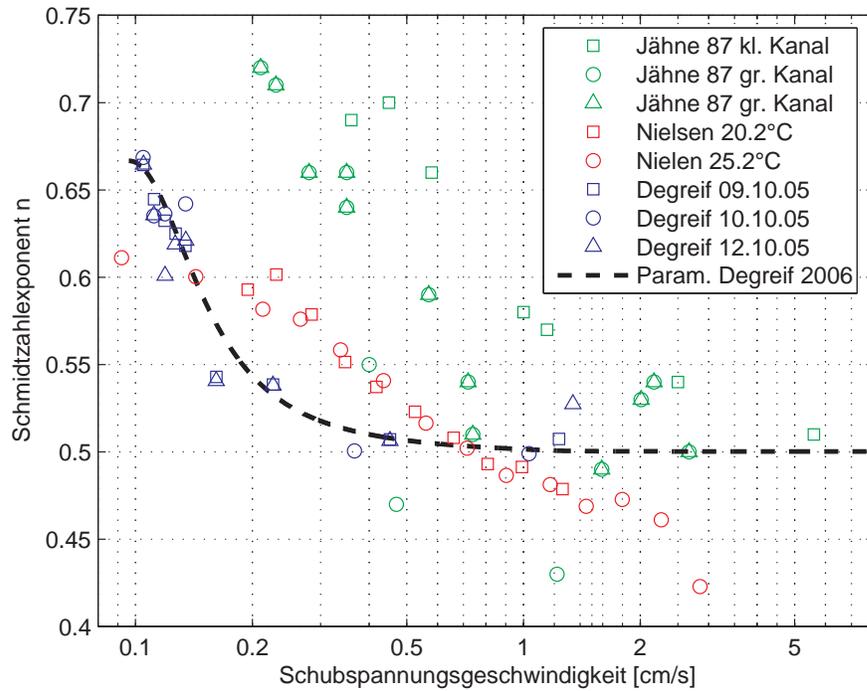
Ein Temperatureffekt lässt sich in den aktuellen Daten nicht erkennen. Selbst für hohe Windgeschwindigkeiten zeigen die am kleinen Kanal gemessenen Transfargeschwindigkeiten leicht höhere Werte als die früheren Ergebnisse.

Um einen Temperatur-Effekt auszuschließen und eine noch bessere Vergleichbarkeit der Daten zu erhalten, wurden die Transferraten auf eine Schmidtzahl 600 nach der folgenden Formel korrigiert:

$$k_{600} = k \cdot \left(\frac{Sc(T)}{600} \right)^{-n} \quad (9.1)$$



a



b

Abbildung 9.7: Vergleich des Schmitzahlübergangs mit früheren Messungen. **a** Auftragung gegenüber der Welleneigung. Der Umschlag setzt deutlich früher ein und erstreckt sich über einen viel weiteren Bereich als bei allen bisherigen Messungen. Zum Vergleich sind auch die von Nielsen angegebene Parametrisierung nach dem Facettenmodell und der die in dieser Arbeit gewonnene Fitkurve eingezeichnet. **b** Auftragung gegenüber der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Anfangswerte liegen in guter Extrapolation zu den Daten von Nielsen. Im Bereich von 0.2 bis 0.5 cm/s zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied.

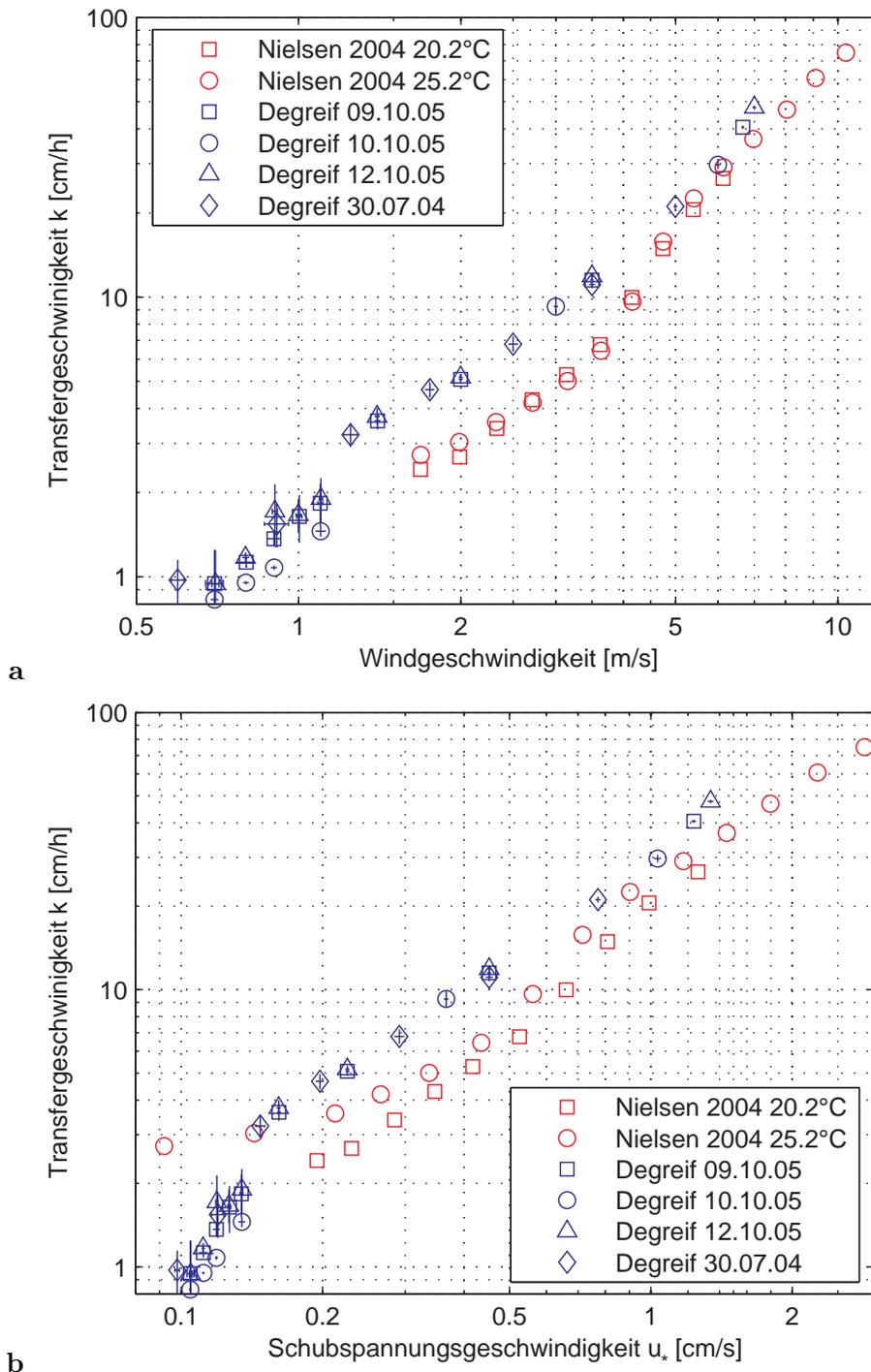
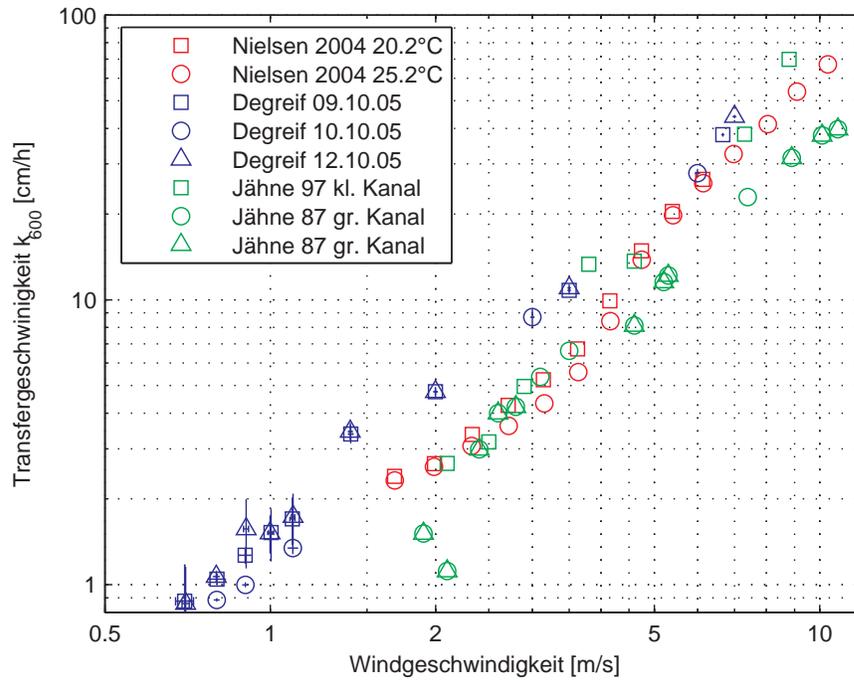
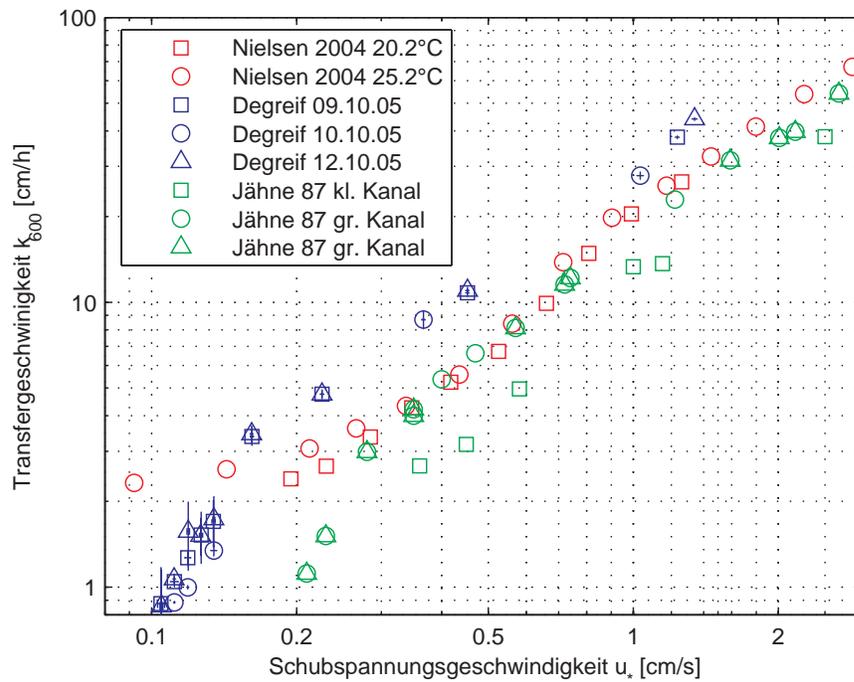


Abbildung 9.8: Vergleich der Transfervgeschwindigkeit für N_2O mit den Daten von Nielsen 2004 [Nie04]. **a** Absolute Werte der Transfervgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit. **b** Absolute Werte der Transfervgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schubspannung. Die Daten der aktuellen Messungen sind konsistent und zeigen eine deutliche Überhöhung zu den Werten von Nielsen im Bereich mittlerer Windgeschwindigkeiten. Die Fehlerbalken geben die Streuung der gemittelten Größen an. Als Neuerung sind nun auch zuverlässige Daten für sehr kleine Windgeschwindigkeiten verfügbar.



a



b

Abbildung 9.9: Vergleich der auf eine Schmidtzahl von 600 korrigierten Transfergeschwindigkeit k_{600} mit früheren Messungen. Auch in dieser Darstellung ist eine deutliche Überhöhung der in dieser Arbeit gewonnenen Daten für den Bereich mittlerer Windgeschwindigkeiten augenfällig.

Ein Vergleich der so ermittelten Transfargeschwindigkeiten zu früheren Messungen ist in Abbildung 9.9 gezeigt.

Die Transfargeschwindigkeiten für die höheren Windgeschwindigkeiten sind vereinbar mit den Messungen, die an den anderen Wind-Wellen-Kanälen durchgeführt wurden. Die Überhöhung bei den mittleren Windgeschwindigkeiten steht auch hier in deutlicher Diskrepanz zu allen bisherigen Messungen. Eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren Werten der in dieser Arbeit gewonnenen Daten tritt in der Auftragung gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit auf. Hier lässt ein Fehler in der Schubspannungsgeschwindigkeit vermuten, die aus der Windgeschwindigkeit berechnet wurde.

Auf der Suche nach weiteren Hinweisen für die Unterschiede der gemessenen Daten zu den früheren Ergebnissen wollen wir uns zuletzt auch den gemessenen Wellenneigungen zuwenden. In Abbildung 9.10 sind die mittleren quadratischen Wellenneigungen in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen.

Auffällig in dieser Darstellung ist zunächst, dass in den vorliegenden Daten noch Wellenneigungen bei sehr viel kleineren Schubspannungsgeschwindigkeiten gemessen wurden als bei allen anderen Messungen. Dies passt sehr gut mit dem Ergebnis eines sehr früh einsetzenden Schmidtzahlübergangs zusammen. Die gemessenen Wellenneigungen stellen eine sehr gute Extrapolation der gezeigten Daten von Jähne zu kleineren Wellenneigungen dar. Im Bereich höherer Schubspannungsgeschwindigkeit sind die aktuell gemessenen Daten etwas geringer als die von Jähne. Dieses Phänomen kann durch eine fehlerbehaftete Korrektur der Neigungswerte auf die Komponente orthogonal zur Windgeschwindigkeit zu erklären sein.

Im Vergleich mit den Daten von Nielsen bzw. den von Fuß [Fuß04] gemessenen Wellenneigungen passen diese Daten der hohen Windgeschwindigkeiten jedoch sehr gut mit den zuvor gemessenen Werten zusammen. In dem betrachteten Kurvenverlauf fällt jedoch eine abrupte Steigungsänderung ab einer Schubspannungsgeschwindigkeit von etwa 0.6 cm/s ins Auge.

Es ist unmittelbar einsichtig, dass die geringere Änderung in der Wellenneigung für kleinere Schubspannungsgeschwindigkeiten zu einem wesentlich steileren Anstieg in der Auftragung des Schmidtzahlexponenten gegen die Wellenneigung in Abbildung 9.7.a führt.

In Abbildung 9.11 ist ein Vergleich der auf eine Schmidtzahl von 600 korrigierten Transferraten mit früheren Messungen in Abhängigkeit der Wellenneigung gezeigt. Für kleine Wellenneigungen treffen sich die aktuellen Daten mit den gemessenen Werten von Jähne. Für große Wellenneigungen stehen die aktuellen Daten im Einklang mit den Messungen von Nielsen.

Auch in dieser Abbildung erkennt man, dass die aktuell gemessenen Daten leicht höhere Transferraten aufweisen. Dass dieser Effekt in dieser Abbildung etwas stärker ausgeprägt ist, als z. B. in der Auftragung gegen die Windgeschwindigkeit kann mit einer zu niedrig geschätzten mittleren quadratischen Wellenneigung erklärt werden. Da wir für die aktuellen Messungen nur die Neigungskomponente in Windrichtung gemessen haben

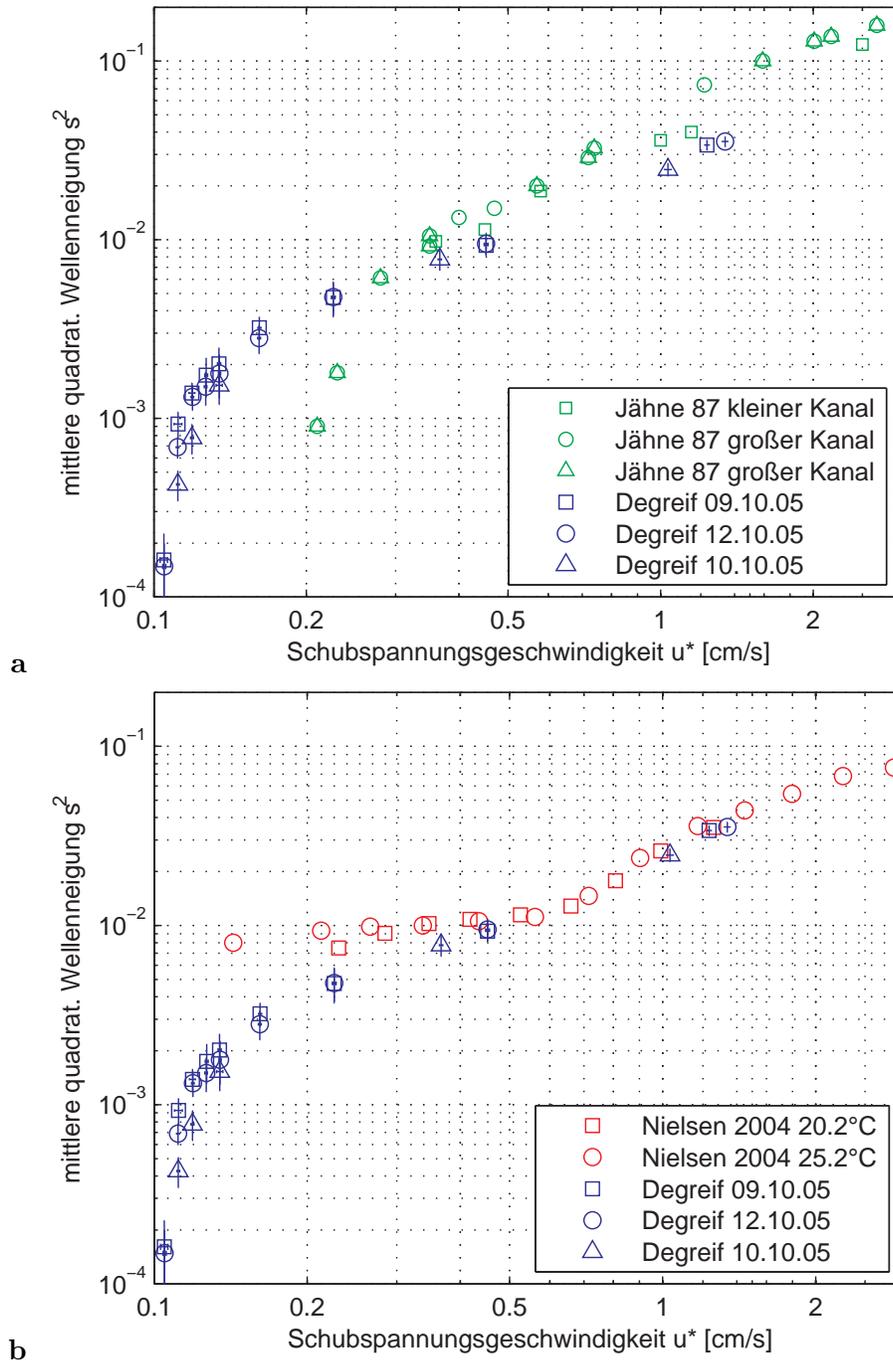


Abbildung 9.10: Wellenneigungen im Vergleich zu früheren Messungen. **a** Die in dieser Arbeit gemessenen Wellenneigungen im Vergleich zu Jähne 87 [JMB⁺ 87]. In den aktuellen Messungen wurden auch Wellen bei sehr viel geringerer Schubspannung gemessen. Diese stellen jedoch eine sehr gute Extrapolation der Daten von Jähne zu kleineren Wellenneigungen dar. **b** Vergleich mit den Daten aus Nielsen 2004 [Nie04]. Die Daten von Nielsen zeigen ab einer Schubspannungsgeschwindigkeit von 0.6 cm/s eine deutliche Änderung im Verlauf. Die geringere Steigung des Verlaufs für kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten führt zu einem wesentlich steileren Anstieg des Schmidtzahl exponenten in der Auftragung gegen die Wellenneigung.

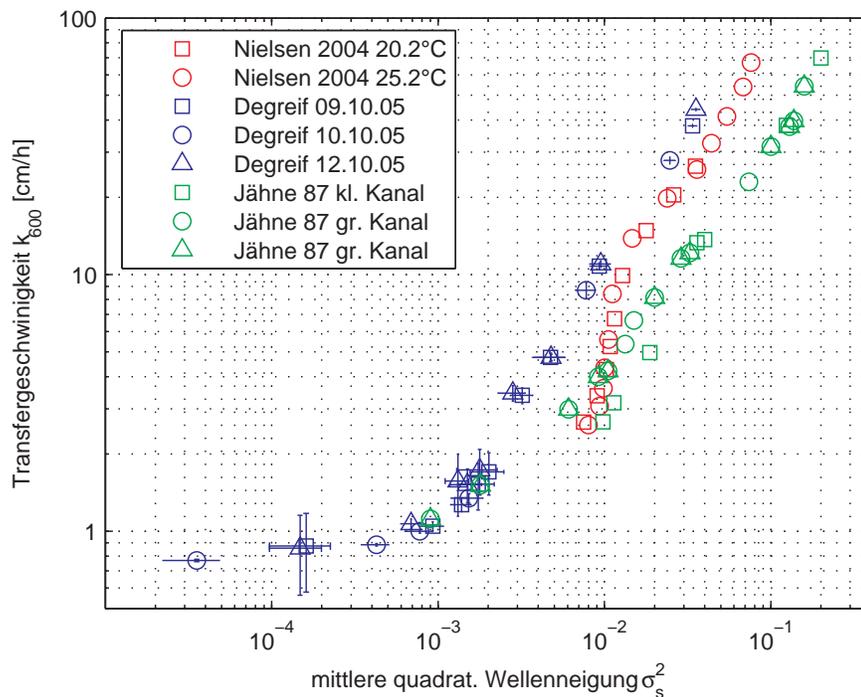


Abbildung 9.11: Vergleich der Transferraten mit früheren Messungen in der Auftragung gegen die Wellenneigung. Für kleine Wellenneigungen treffen sich die aktuellen Daten mit den gemessenen Werten von Jähne [JMB⁺87]. Für große Wellenneigungen stehen die aktuellen Daten im Einklang mit den Messungen von Nielsen [Nie04]. Auffällig ist auch hier ein “Abknicken” der Kurve nach Nielsen aufgrund der geringeren Änderung der Neigungsdaten nach Fuß [Fuß04] für kleinere Windgeschwindigkeiten.

wurde die orthogonale Komponente hierzu nach Formel 6.6 bestimmt. Der Vergleich mit den Messdaten in Abbildung 6.6 lässt vermuten, dass diese Formel die orthogonale Neigungskomponente für die hohen Werte etwas unterschätzt.

Auch in Abbildung 9.11 ein “Abknicken” der Kurve nach Nielsen aufgrund der geringeren Änderung der Neigungsdaten nach Fuß [Fuß04] für niedrige Windgeschwindigkeiten deutlich zu erkennen.

9.6 Vergleich der Daten mit der Theorie

Um eine weitere Einschätzung der Qualität der vorliegenden Daten zu erhalten, wollen wir nun den Versuch eines Vergleichs mit den theoretisch erwarteten Werten ziehen. In Abbildung 9.12 sind die auf eine Schmidtzahl von 600 korrigierten Transferraten von N_2O gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Eingezeichnet sind zudem die Parametrisierungen nach dem τ -Modell, wie sie in Gleichung 2.66 zu finden ist, für einen Wert von $\beta = 4.5$ sowie die Vereinfachung der Deaconschen Parametrisierung nach Jähne [Jäh80](Gleichung 2.59).

Auffällig ist, dass für die geringen Schubspannungsgeschwindigkeiten die Parametrisierung nach Deacon nicht erreicht wird. Die Transferraten zeigen für Schubspannungsgeschwindigkeiten $< 0.3 \text{ cm/s}$ deutlich überhöhte Werte zu dem erwarteten theoretischen Verlauf. Dieses Phänomen der Überhöhung der Transferraten für kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten wurde bereits in [Jäh80] diskutiert und wurde dort über den Einfluss der wirkenden Zentrifugalkräfte in zirkularen Wind-Wellen-Kanälen und den damit auftretenden Scherströmungen erklärt.

Da wir bei den aktuellen Versuchen das Augenmerk auf den Übergang des Schmidtzahllexponenten gelegt haben, wurde nur je eine Windgeschwindigkeit für die beiden Extremwerte des Schmidtzahllexponenten gemessen. Deshalb können wir keine Aussagen über die Konsistenz der Daten in den Grenzfällen der beiden verschiedenen Parametrisierungen treffen. Zur Überprüfung der beiden Grenzfälle sollten noch modifizierte Experimente bei großen Windgeschwindigkeiten sowie unter Einfluss von Oberflächenfilmen zur Unterdrückung der Wellenbildung ausgeführt werden.

In Abbildung 9.13 haben wir den dimensionslosen Skalierungsparameter β nach Gleichung 2.69 berechnet. Man sieht, dass durch die Überhöhung bei kleinen Schubspannungsgeschwindigkeiten scheinbar der Grenzfall $\beta = 12.2$ nicht annähernd erreicht wird. Im Grenzfall für hohe Schubspannungsgeschwindigkeiten haben wir aufgrund einer fehlenden theoretischen Vorhersage den Wert $\beta = 4.5$ abgeschätzt.

Auch diese Art der Darstellung ist mit großer Vorsicht zu genießen. Eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit wirkt sich direkt auf das Ergebnis des Skalierungsfaktors aus.

9.7 Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnte der Übergang des Schmidtzahllexponenten zum ersten Mal in seinem vollen Verlauf und in bisher unerreichter Genauigkeit verfolgt werden. Der Umschlag setzt bereits bei erstaunlich geringen Windgeschwindigkeiten ein und erstreckt sich über einen weiten Windgeschwindigkeitsbereich. Eine Parametrisierung über das Facettenmodell lässt sich erfolgreich realisieren und ergibt einen Steilheitsparameter γ nach der Formulierung in Gleichung 2.73, der sehr nahe bei 2 liegt. Inwieweit sich ein solcher Wert durch eine theoretische Herleitung begründen lässt ist noch ungewiss.

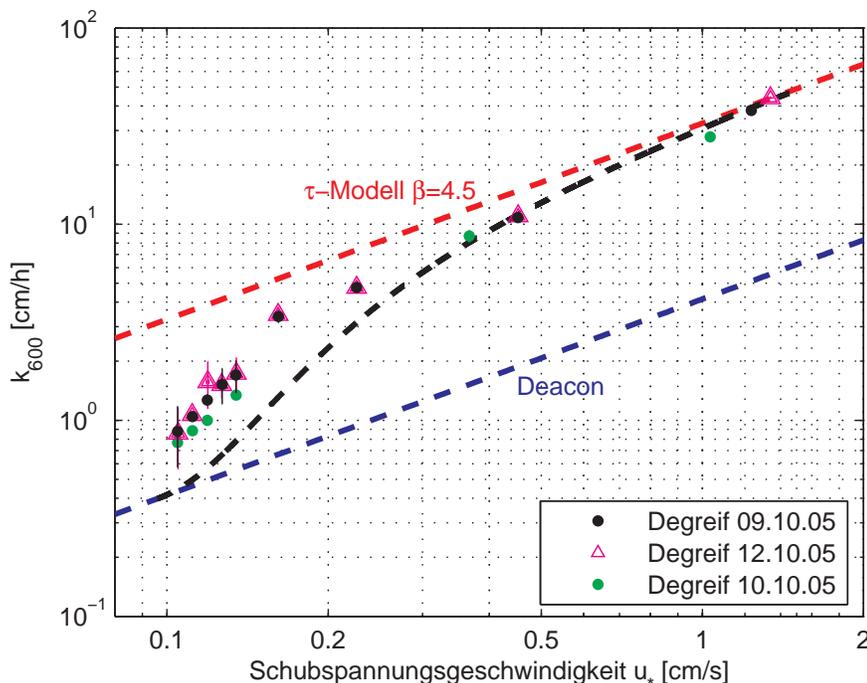


Abbildung 9.12: Vergleich der Messdaten mit dem theoretisch erwarteten Verlauf. Gezeigt sind die auf eine Schmidtzahl von 600 korrigierten Transfergeschwindigkeiten von N_2O in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Linien indizieren die theoretischen Verläufe der Parametrisierungen nach Deacon (blau, Gleichung 2.59) und der nach dem τ -Modell (rot, Gleichung 2.66 mit $\beta = 4.5$). Die schwarze Linie zeigt den erwarteten Übergang nach der Parametrisierung im Facettenmodell aus Abbildung 9.6. Für kleine Schubspannungen sind die Transfergeschwindigkeiten deutlich überhöht.

Eine wesentliche Neuerung dieser Arbeit ist, dass nun auch zuverlässige Daten für sehr kleine Windgeschwindigkeiten und Windgeschwindigkeitsunterschiede vorliegen. Unerwartet ist jedoch die starke Diskrepanz in der die aktuellen Daten zu den bisherigen Messungen stehen. In allen gezogenen Vergleichen erweist sich das beobachtete Phänomen jedoch als in sich konsistent. So sehen wir im Bereich der mittleren Windgeschwindigkeiten eine deutliche Überhöhung der Transferraten gegenüber den bisherigen Messungen. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass hier bereits der Umschlag des Schmidtzahlexponenten wesentlich weiter fortgeschritten ist.

Mit dem neuen Aufbau zur refraktiven Wellenmessung konnten auch Wellenneigungen bei sehr kleinen Windgeschwindigkeiten gemessen werden. Dieses sehr frühe Einsetzen der Wellen spricht für einen ebenso früh einsetzenden Umschlag des Schmidtzahlexponenten. Dies kann zum einen an einer verbesserten Präzision der Messapparatur liegen und zum anderen an der besonderen Reinheit der Wasseroberfläche. In dem verwendeten Kanal wurde große Aufmerksamkeit der Vermeidung von Oberflächenverschmutzungen

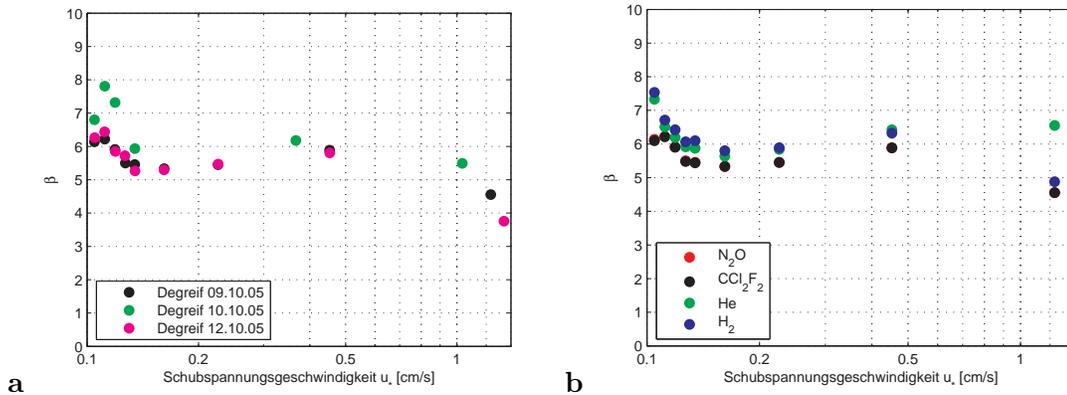


Abbildung 9.13: Dimensionsloser Skalierungsfaktor β nach Gleichung 2.69. Hieraus wurde die Annahme $\beta_w = 4.5$ für hohe Schubspannungsgeschwindigkeiten gewonnen. **a** Berechnung für N_2O an den verschiedenen Messtagen. **b** Berechnung für die verwendeten Tracer des Messtages 09.10.05.

gewidmet². Das Einsetzen der Wellen selbst bei kleinsten Windgeschwindigkeiten konnte in der direkten Beobachtung der Wasseroberfläche bestätigt werden.

Die Diskrepanz zu den Daten von Nielsen lässt sich zum Teil durch den auffälligen Verlauf der Wellenneigungen in Abhängigkeit der Schubspannungsgeschwindigkeit erklären. Die geringere Änderung der Wellenneigung für kleine Wind- oder Schubspannungsgeschwindigkeiten führt zu einem sehr viel steileren Verlauf in der Auftragung des Schmidtzahl exponenten gegen die Wellenneigung.

Die Erkenntnis eines sehr früh einsetzenden Übergang des Schmidtzahl exponenten hat sehr grundlegende Folgen für das Verständnis des Gasaustauschs. Es kann darauf geschlossen werden, dass im Vergleich zu einer filmbedeckten Wasseroberfläche an einer sauberen Wasseroberfläche das Einsetzen des Windes eine sofortige Änderung der Gas transportmechanismen bewirkt. Dies bedeutet, dass selbst für geringe Windgeschwindigkeiten eine deutliche Überhöhung des Gasaustausches gegenüber dem Deacon'schen Modell zu erwarten ist.

²Die Versuche wurden mit entsalztem Wasser durchgeführt, das zusätzlich über einen Aktivkohlefilter gereinigt werden konnte. Auch die Anreicherung mit den Gasen Helium und Wasserstoff über den Diffusor in dem externen Tank hatte eine reinigende Wirkung. Die aufsteigenden Blasen boten eine zusätzliche Wasser-Luft-Grenze, mit denen oberflächenaktive Stoffe aus dem Wasserkörper heraus an die Oberfläche transportiert wurden. Das für das Experiment mit den Gasen angereicherte Wasser wurde schließlich vom Tankboden entnommen. Diesen Effekt der Wasserreinigung hat Scott [Sco75] ausführlich untersucht. Mit einer speziell entwickelten Barriere ("Skimmer") wurde zudem vor jedem Experiment das Oberflächenwasser und sich darauf ansammelnde Verunreinigungen aus dem Kanal entfernt.

Kapitel 10

Das Experiment im Modell - Betrachtungen zur Genauigkeit der Messmethode

In den Kapiteln 7.1.1 und 7.1.2 konnte die Funktionalität der verwendeten Messmethoden bereits experimentell bestätigt werden. In diesem Abschnitt wollen wir uns eingehender der Frage zuwenden, welche Genauigkeit wir bei den mit der “Controlled-Leakage”-Methode ermittelten Transferraten und Schmidtzahl exponenten erwarten können. Die Idee hierzu ist, den Einfluss der verschiedenen Eingabeparameter zur Bestimmung der Transferraten in der Computersimulation des realen Experiments unter “kontrollierten Bedingungen” eindeutig quantifizieren zu können.

Da wir zur Beobachtung des Übergangs des Schmidtzahl exponenten das Verhältnis der Transferraten von N_2O zu CCl_2F_2 verwendet haben, wollen wir uns verdeutlichen, wie zuverlässig der beobachtete Verlauf speziell mit diesen beiden Tracern bestimmt werden konnte.

Zur Simulation des Experiments bedienen wir uns des im Kapitel 4.1 aufgestellten Boxmodells. Als Parameter für dieses Modell nehmen wir die Größen, wie wir sie bei dem für die Experimente verwendeten kleinen Windkanal vorfinden (Tabelle 4.1, Seite 53).

10.1 Modellierung der Konzentrationsverläufe

Ausgangspunkt unseres Modellexperimentes sei die Vorgabe der Transferraten der beiden Tracerstoffe. Um die Nähe am tatsächlichen Experiment zu wahren, haben wir uns hierfür an den experimentell ermittelten Transferraten für N_2O und CCl_2F_2 orientiert. Der angenommene Verlauf ist in Abbildung 10.1.a gezeigt. Die Simulation entspricht somit einem Gasaustauschexperiment, bei dem die Windgeschwindigkeit in Abständen von 30 *min* erhöht wurde und am Ende für 3 *h* konstant gehalten wurde.

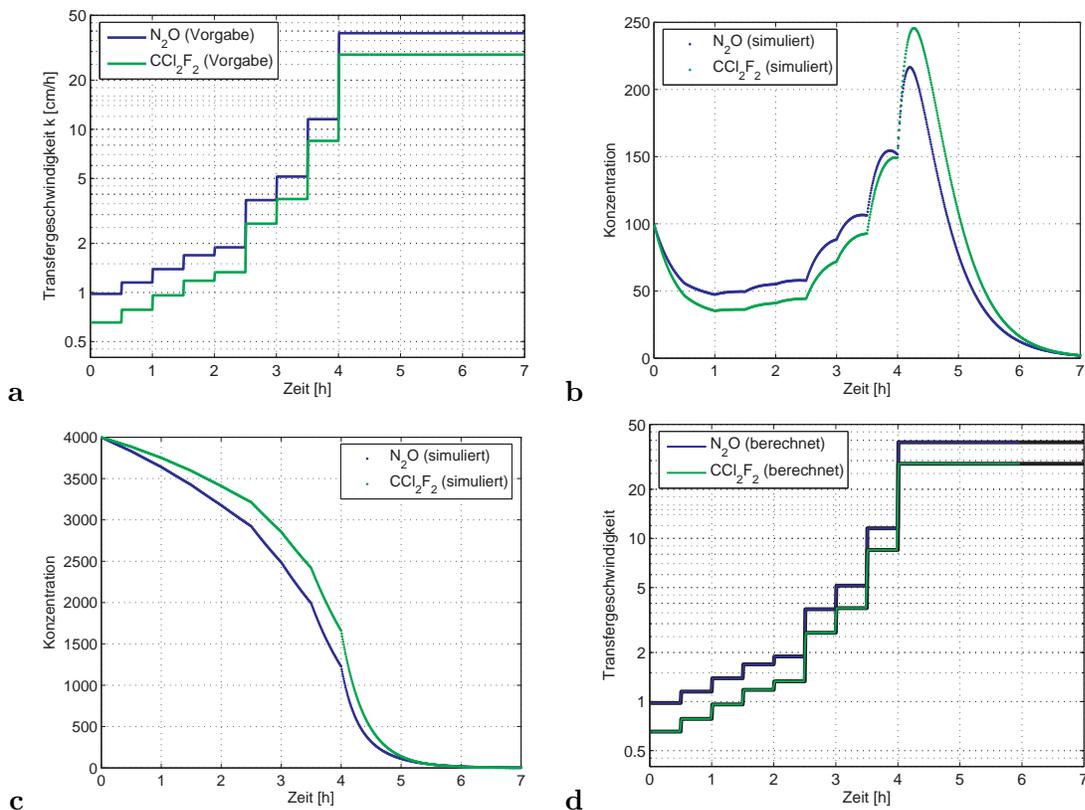


Abbildung 10.1: Modellierung der Konzentrationsverläufe. **a** Ausgangspunkt sind Transferraten, wie sie im realen Experiment ermittelt wurden. **b** Verlauf der sich hieraus ergebenden Luftkonzentrationen bei nicht verschwindender Anfangskonzentration. **c** Verlauf der Wasserkonzentration. **d** Die aus der simulierten Luftkonzentration berechneten Transferraten können die Vorgaben (schwarze Linien) sehr gut reproduzieren.

Ausgehend von diesen Transferraten können wir nun durch das aufgestellte Boxmodell den erwarteten Verlauf der Luft- und Wasserkonzentration nach Gleichung 4.8 berechnen. Diese Verläufe sind in Abbildung 10.1.b und 10.1.c dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Kurven wurde der Startwert der Luftkonzentration für beide Tracer auf 100 und der Startwert der Wasserkonzentration auf 4000 festgesetzt. Dies entspricht in etwa realistischen Bedingungen.

Auch im Experiment haben wir bei nichtverschwindenden Anfangskonzentrationen die Messung begonnen. Es sei hier explizit darauf hingewiesen, dass auf die zuverlässige Bestimmung der Transferraten dieser Startwert keinen Einfluss hat, was mit den Simulationen eindeutig belegt wird. Wie wir am Verlauf der simulierten Luftkonzentration für N_2O erkennen können, ist der zu Beginn resultierende Abfall der N_2O Konzentration durch die höhere Transferrate schwächer als der für CCl_2F_2 . Durch die zugleich stärker abfallende Wasserkonzentration wird dann für die höchste "Windgeschwindigkeit" trotz höherer Transferrate am Ende des Experiments ein gerin-

gerer Spitzenwert in der Luftkonzentration des N_2O erreicht.

10.2 Test der Auswertemethode an den Modelldaten

Anhand des generierten, quasi “idealen” Konzentrationsverlaufs in der Luft sowie der präzisen Kenntnis der zu erwarteten Wasserkonzentration und Transfargeschwindigkeit können wir nun unsere in Kapitel 4.3 beschriebene Auswertemethode einer ausführlichen Prüfung unterziehen.

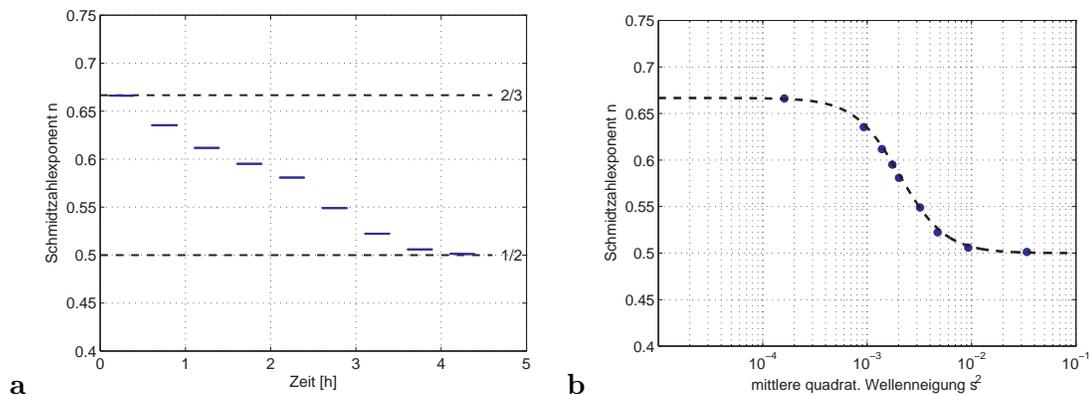


Abbildung 10.2: Idealer Verlauf des Schmidtzahlindex in der Simulation. **a** Der Schmidtzahlindex pro Datenpunktpaar ermittelt im zeitlichen Verlauf. Die Sprungstellen der Transfargeschwindigkeit sind ausgenommen. **b** Zeitlich gemittelter Schmidtzahlindex gegen die aus dem Experiment gewonnenen Welleneigungen aufgetragen. Die schwarze Linie stellt zur Verdeutlichung den Fit an den Kurvenverlauf dar.

Hierbei wollen wir neben dem Einfluss auf die ermittelten Transferraten auch gleich die Auswirkung auf den daraus errechneten Schmidtzahlindex studieren. Hierzu schauen wir uns den Schmidtzahlindex pro Datenpunktpaar in der zeitlichen Entwicklung sowie auch in der zeitlichen Mittelung an. Beide Darstellungsweisen sind in Abbildung 10.2 gezeigt.

Einfluss der Samplingdichte - Fehler der numerischen Integration

Zunächst wollen wir davon ausgehen, dass wir die Abklingkonstante λ_1 am Ende des Experiments und somit das Konzentrationsverhältnis c_a/c_w exakt bestimmen können. Gleichfalls nehmen wir an, dass alle in die Berechnung eingehenden Modellparameter korrekt geschätzt wurden. In Abbildung 10.1.d sehen wir, dass wir die Transferraten hervorragend reproduzieren können. An den Stufen kommt es zu Glättungseffekten, da zur Bestimmung der zeitlichen Ableitung der Luftkonzentration das Ableitungsfilter $[-1, -2, 0, 2, 1]/8$ verwendet wurde, welches eine Kombination des Ableitungsfilters $[-1, 0, 1]/2$ und dem Glättungsfiler $[1, 2, 1]/4$ darstellt (siehe hierzu [Jäh02c]).

Abgesehen von den Glättungsfehlern an den Stufen kommt es bei den errechneten Transferraten sowie auch bei der rekonstruierten Wasserkonzentration zu Abweichungen von den tatsächlichen Werten. Diese Abweichungen beruhen auf der numerischen Integration, die nach Gleichung 4.19 über die (diskreten) Werte der Luftkonzentration ausgeführt werden muss.

Wie auch im Experiment haben wir eine Samplingdichte der Datenpunkte auf 2 Messpunkte pro Minute gewählt. Eine einfache Aufsummierung der Datenpunkte (unter der Verwendung der Trapezregel, vgl. hierzu [Zei03]) entspricht einer linearen Interpolation der Datenpunkte und führt somit bei Steigungsänderungen zu Abweichungen vom tatsächlichen Integral. Die hieraus resultierenden prozentualen Abweichungen in den berechneten Werten sind in Abbildung 10.3 gezeigt.

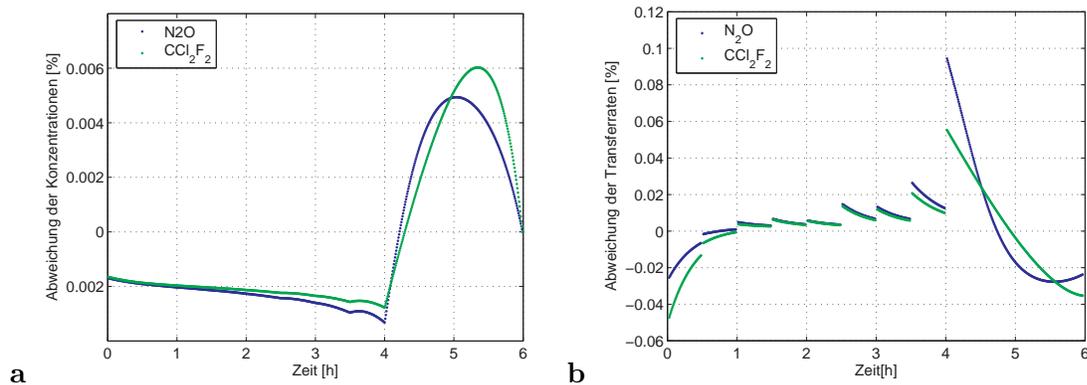


Abbildung 10.3: Quadraturfehler der Rekonstruktion. Bereits durch die numerische Integration der diskreten Werte der Luftkonzentration nach Gleichung 4.19 treten geringe Fehler auf. **a** Prozentuale Abweichung der rekonstruierten Wasserkonzentration zum tatsächlichen Verlauf. **b** Prozentuale Abweichung der errechneten Transferraten zum vorgegebenen Wert. Größere Fehler in den Übergangsbereichen bedingt durch die glättende Wirkung des verwendeten Ableitungsfilters sind nicht eingezeichnet.

Die Abweichungen sind jedoch sehr gering im Vergleich zu den Fehlern, die wir im Folgenden noch diskutieren werden und können somit vernachlässigt werden. Wir können daher davon ausgehen, dass sowohl die Samplingdichte als auch die Genauigkeit der Integrationsmethode ausreichend ist.

Fehler in der Ermittlung der Wasserkonzentration am Ende des Experiments

Die Experimente wurden stets so konzipiert, dass wir den exponentiellen Abfall der Luftkonzentration am Ende für die Bestimmung der Wasserkonzentration nutzen konnten. Nun wollen wir untersuchen, wie sich ein Fehler in der bestimmten Wasserkonzentration auf die daraus abgeleiteten Transferraten sowie Schmidtzahlexponenten auswirkt.

In Abbildung 10.4 wurde eine 50 % zu geringe Wasserkonzentration am Ende des Experiments angenommen. Dies ist sicher eine sehr extreme Annahme. Da in diesem Bereich

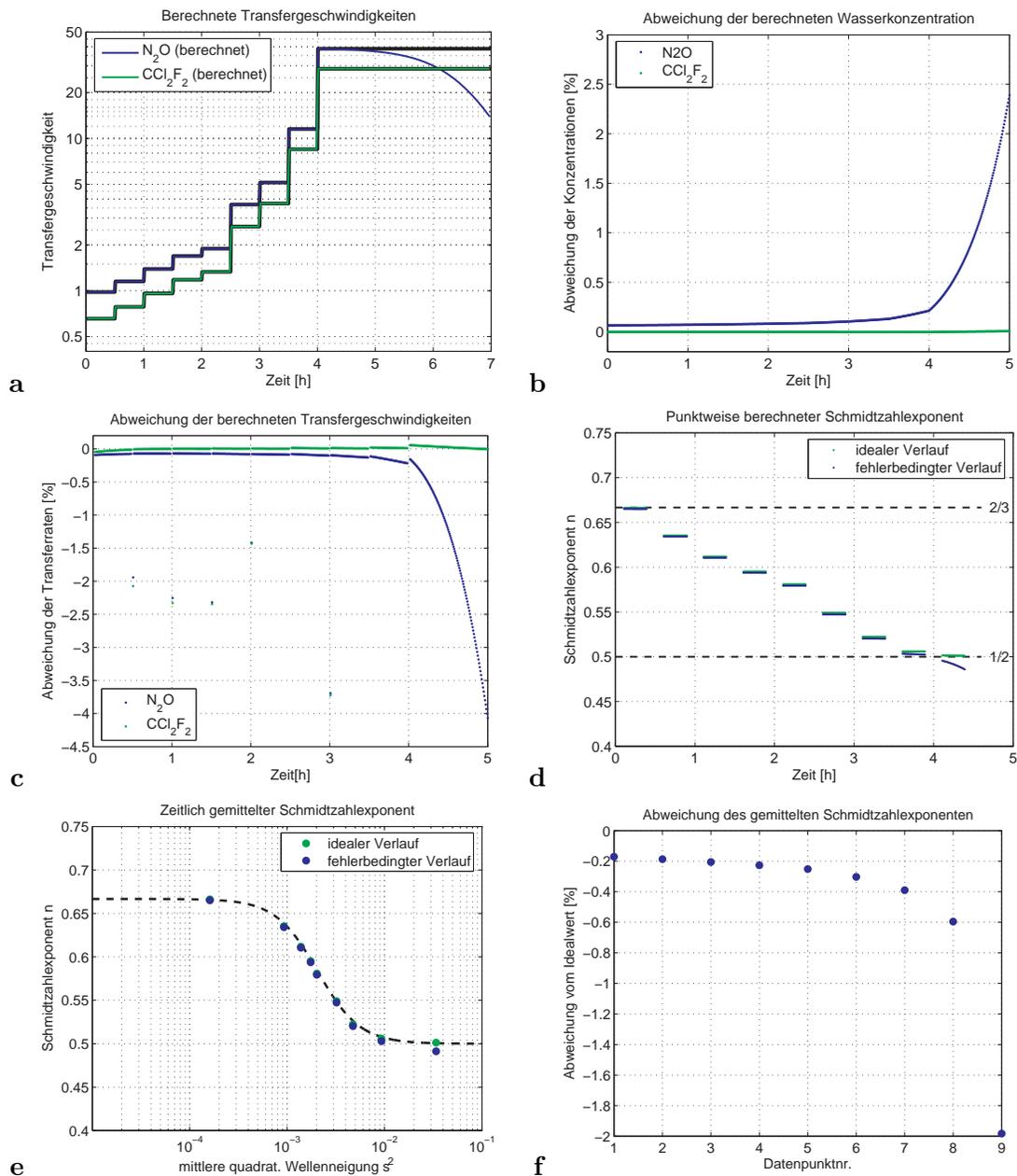


Abbildung 10.4: Fehlerhafte Bestimmung der Wasserkonzentration. Die Wasserkonzentration für N_2O am Ende des Experiments wurde um 50 % unterschätzt. Da die Konzentrationen hier sehr klein sind, hat selbst ein solch dramatischer Fehler nur geringen Einfluss auf die abgeleiteten Größen. **a** Die Transferrate zeigt hierdurch nur am Ende des Experiments eine deutliche Abweichung. **b** Die Abweichung in der berechneten Wasserkonzentration bleibt in den ersten 4.5 Stunden unter 1 %. **c** Die Abweichung der Transferrate bleibt in den ersten 4.5 Stunden unter 1.5 %. **d** Der ermittelte Schmidtzahl exponent zeigt am Ende des Experiments eine geringe Drift nach unten. **e** Am prinzipiellen Verlauf des Umschlages von $2/3$ auf $1/2$ ändert dies jedoch nichts. **f** Die Abweichung der gemittelten Schmidtzahl exponenten aus **e** weist einen maximalen Wert von unter 2 % auf.

die Wasserkonzentrationen jedoch gering zu den Werten zu Beginn des Experiments sind, macht sich ein solcher Fehler erst ganz am Ende der Rekonstruktion bemerkbar. In dem für die Transferraten bzw. Schmidtzahlbestimmung relevanten Bereich bis 4.5 Stunden weicht die errechnete Wasserkonzentration von der tatsächlichen weniger als 1 % ab. Die maximale Abweichung der Transferraten bleibt in diesem Bereich unter 1.5 %. Die zeitlich gemittelten Werte für den Schmidtzahlexponenten erfahren hierdurch eine maximale Deviation von 2 %.

Überschätzt man die N_2O -Wasserkonzentration am Ende um 100 %, nimmt also den doppelten Wert an, so ergibt sich eine positive Abweichung des gemittelten Schmidtzahlexponenten von weniger als 1 %.

Hingegen fallen die Abweichungen noch viel geringer aus wenn man die Fehler in der CCl_2F_2 -Wasserkonzentration annimmt. Für eine 50 %-ige Unterschätzung ergibt sich eine positive Abweichung des gemittelten Schmidtzahlexponenten von etwa 0.5 % und für eine 100 %-ige Überschätzung eine negative Abweichung von kleiner als 0.3 %.

Nimmt man die beiden Endwerte der Wasserkonzentration als Fehlerbehaftet an (N_2O 50 % zu klein, CCl_2F_2 100 % zu groß), so ergibt sich eine maximale negative Abweichung des Schmidtzahlexponenten von weniger als 2.5 %.

Je näher man mit dem Startpunkt der Rekonstruktion an den Auswertebereich für den Schmidtzahlexponenten rückt, umso mehr gewinnt eine solche Abweichung an Bedeutung. Für die Tracergase Wasserstoff und Helium kann z.B. die Rekonstruktion der Wasserkonzentration nicht ganz am Ende des Experiments begonnen werden, da für diese Gase durch die hohen Transferraten die Konzentration dort bereits auf Null abgefallen sind.

Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, dass ein Fehler in der Bestimmung der Wasserkonzentration im Wesentlichen nur einen Einfluss auf den letzten Wert des Schmidtzahlexponenten nimmt und selbst im Extremfall dort nur eine Abweichung von maximal 2.5 % für das Tracerpaar N_2O und CCl_2F_2 zu erwarten ist.

Offset in der Messung der Luftkonzentration

Im Folgenden wollen wir untersuchen, wie sich ein Offset in den Konzentrationsverläufen der Luft auf die berechneten Werte auswirkt. In Abbildung 10.5 wurde ein positiver Offset von 1 auf den simulierten Konzentrationsverlauf von N_2O und CCl_2F_2 addiert. Es zeigt sich, dass ein solcher Offset eine durchaus starke Auswirkung auf die berechneten Größen aufweist. Dies ist verständlich, da hierbei zwei gegensätzliche Effekte eine Rolle spielen:

- Zum einen wird die Wasserkonzentration durch den vorhandenen Offset am Ende des Experiments stark überschätzt (in dem untersuchten Fall für beide Konzentrationen um etwa 50 %). Wie wir bereits im vorausgegangen Abschnitt gesehen haben, führt dies zu einer negativen Abweichung in den Transferraten.

- Zum anderen ergibt sich eine positive Abweichung der Transfargeschwindigkeiten durch das zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration gebildete Integral nach Formel 4.8. Dieses Integral gewinnt besonders am Ende des Experiments an Bedeutung, wo die Luftkonzentrationen sehr klein werden. Somit lässt sich der sehr charakteristische Verlauf der berechneten Transfargeschwindigkeit am Ende des Experiments in Abbildung 10.5.a gut nachvollziehen.

Die Abweichungen für die berechnete Wasserkonzentration und Transfargeschwindigkeiten betragen innerhalb der ersten 4.5 Stunden bis zu 8 %.

Bemerkenswert ist, dass die Auswirkung auf den berechneten Schmidtzahl exponenten nun nicht nur für den letzten Wert relevant ist. In Abbildung 10.5.e erkennt man, dass je nachdem in welchem der Konzentrationsverläufe der Offset zum Tragen kommt, eine positive oder negative Abweichung des Schmidtzahl exponenten vom Idealverlauf zu erwarten ist. Die Änderung ist jeweils im ersten und letzten Wert am augenfälligsten.

Sehr interessant ist der Effekt, der sich ergibt, wenn wir beide Konzentrationsverläufe mit einem Offset versehen. Hieraus ergibt sich ein scheinbarer Offset im Verlauf des Schmidtzahl exponenten. Auch die Steilheit des Überganges wird hierdurch leicht beeinflusst.

Die wohl wichtigste Erkenntnis, die wir an diesem Beispiel gewinnen können, ist, dass für die Werte im Übergangsbereich der Fehler in jedem Falle unter 5 % bleibt.

Es ist verständlich, dass sich ein Offsetfehler umso geringer auswirkt, je höher die Luftkonzentration ist, die zur Bestimmung der Wasserkonzentration am Ende des Experimentes verwendet wird. Wählen wir den Startpunkt für die Rekonstruktion z.B. bei 6 Stunden anstelle der 7 Stunden wie im vorherigen Falle, so reduzieren sich die Fehler der errechneten Werte in etwa auf die Hälfte.

Konstantes Rauschen in der Konzentrationsmessung

Ein unumgänglicher Nebeneffekt eines jeden analogen Messprozesses ist das Vorhandensein von Rauschen. Durch Glättung des Konzentrationsmesssignals können wir zwar das Rauschen minimieren, jedoch niemals vollständig unterdrücken. Da wir zur Berechnung der Transferraten die zeitliche Änderung des Signals betrachten, ist zu erwarten, dass sich ein Rauschen im Signal stark auf die ermittelten Werte auswirkt.

In Abbildung 10.6 wurde beiden Konzentrationsverläufe eine zeitlich mittelwertsfreie, stochastische Variation in dem Intervall von -0.05 bis 0.05 überlagert. Dieses Signal mag im Vergleich zu den Messwerten sehr gering erscheinen, zeigt aber in den berechneten Transfargeschwindigkeiten eine deutliche Auswirkung. Bemerkenswert ist hier, dass im Gegensatz zu den bisherigen Fehlern das Rauschen auch einen besonderen Einfluss auf die kleinen Transferraten besitzt, da hier die gemessenen Luftkonzentrationen noch gering sind. Auch zeigt sich schon ein kleiner Einfluss der Effekte, die damit zusammenhängen, dass der Startwert zur Berechnung der Wasserkonzentration durch den abweichenden Luftkonzentrationswert leicht falsch geschätzt wird.

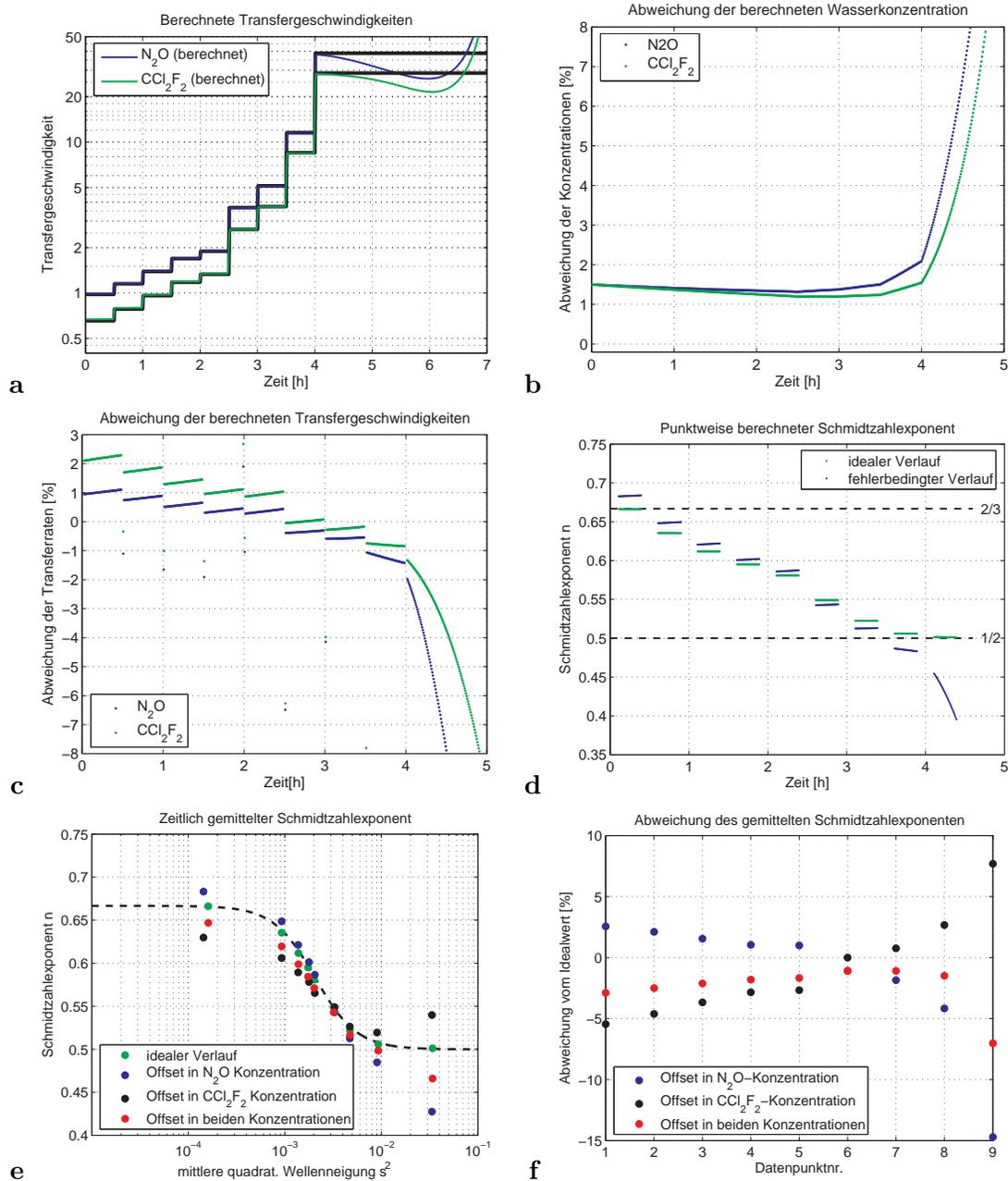


Abbildung 10.5: Auswirkung eines Offsets in den gemessenen Luftkonzentrationen. **a** Zu beiden Luftkonzentrationen wurde ein konstanter Wert von 1 addiert. Die Transferraten zeigen einen sehr charakteristischen Verlauf am Ende des Experiments. **b** Die Abweichung der berechneten Wasserkonzentration zum tatsächlichen Wert erreicht in den ersten 4.5 h bis zu 7 %. **c** Die Abweichung der berechneten Transferraten liegen in der gleichen Größenordnung. **d** Abweichung des errechneten Schmidtzahl exponenten für den Fall, dass nur die N_2O -Konzentration einen Offset aufweist (maximaler Fehler). **e** Auswirkung des Offsets auf den gemittelten Schmidtzahl exponenten. **f** Abweichung des gemittelten Schmidtzahl exponenten vom Idealfall.

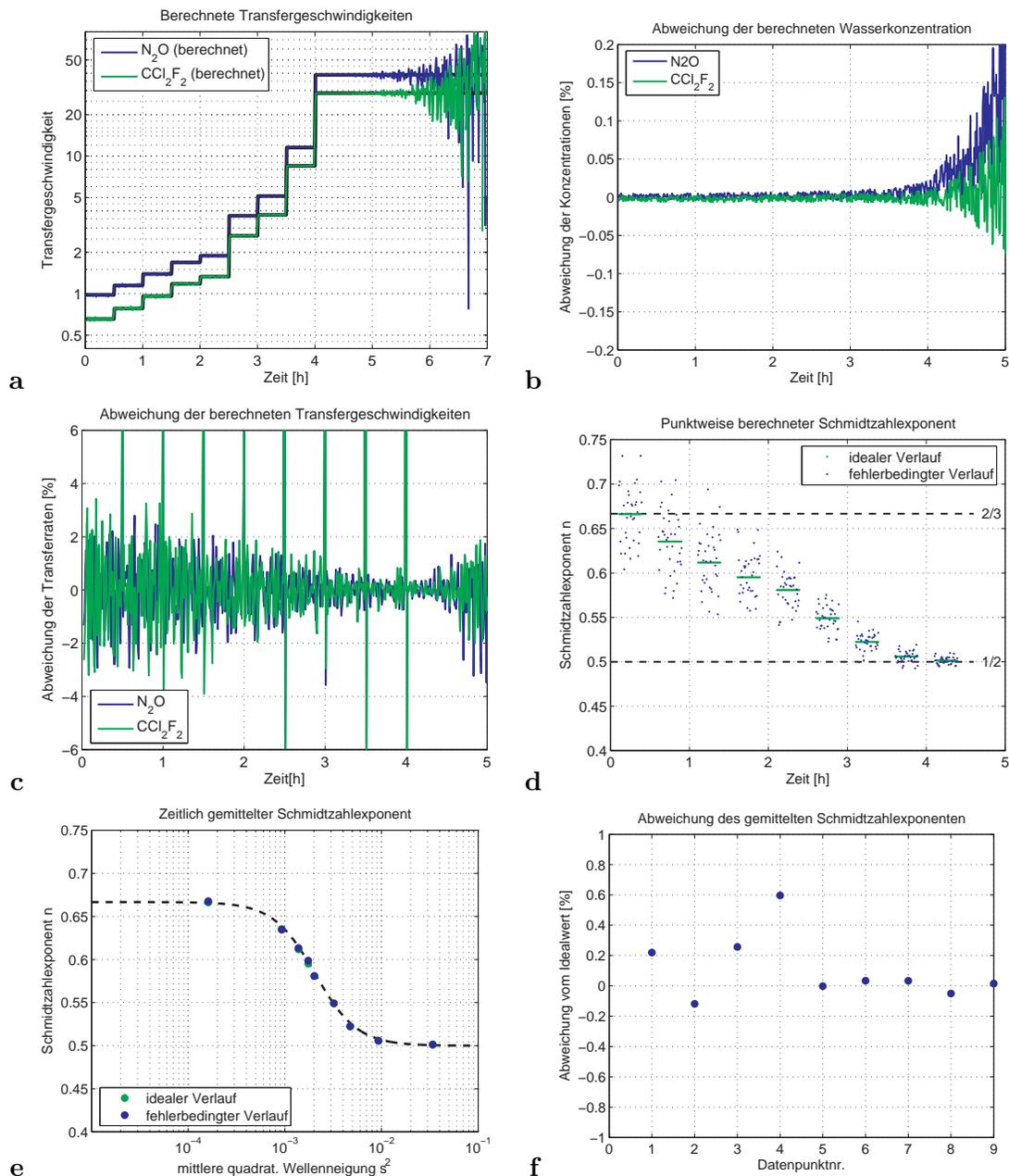


Abbildung 10.6: Auswirkung von konstantem Rauschen in den gemessenen Konzentrationen. Den simulierten Konzentrationsverläufen wurde ein konstantes, mittelwertfreies Rauschen in der Größenordnung ± 0.05 überlagert. **a** Der verwendete Ableitungsfilter reagiert trotz glättender Wirkung noch sehr empfindlich auf Rauschen. Demnach ist besonders zum Ende des Experiments bei geringer werdenden Steigungen und Konzentrationen der Einfluss besonders groß. **b** Die Auswirkung auf die berechnete Wasserkonzentration ist relativ gering. **c** Die prozentuale Abweichung ist besonders für geringe Transferraten von Bedeutung. Hier liegt die Streuung in der Größenordnung von 2 %. Die stärkeren Abweichungen sind durch den Glättungseffekt an den Sprungstellen verursacht. **d** Diese Streuung macht sich für die punktweise Berechnung des Schmidtzahl exponenten sehr stark bemerkbar. **e** Die zeitlich gemittelten Werte werden jedoch kaum hierdurch beeinflusst. **f** Die Abweichung der zeitlich gemittelten Werte bleibt unter 0.4 %.

Eine Starke Schwankung ist im punktwise berechneten Schmidtzahlexponenten zu verzeichnen. Die zeitliche Mittelung gleicht diese Schwankung jedoch wieder aus, so dass die Abweichungen im berechneten Verlauf dieser Größe kleiner als 0.4 % sind.

Skalierendes Rauschen in der Konzentrationsmessung

Je nach verwendeter Messtechnik ist es auch möglich, dass das Rauschen im Messsignal mit dem Messwert selbst als konstante "Messunsicherheit" mitskaliert. Deshalb haben wir in der folgenden Simulation (Abbildung 10.7) dem Messsignal ein Rauschen in der Größenordnung von 0.5 % aufgeprägt. Die Auswirkung auf die Transferrate sowie den Schmidtzahlexponenten fallen nun noch sehr viel stärker aus.

Bemerkenswert ist, dass sich ein solcher Fehler erwartungsgemäß auf den gesamten Auswertebereich gleich auswirkt und zur Folge eine Schwankung der zeitlich gemittelten Schmidtzahlexponenten hat, die 1 % übersteigt.

Fehler in der angenommenen Spülrate λ_f

Abgesehen von den Fehlern in der Konzentrationsmessung müssen wir auch die Fehler in den Größen berücksichtigen, die wir als Parameter für unser Boxmodell verwenden. Eine sehr wichtige Größe ist hier die Spülrate λ_f . In Abbildung 10.8 wurde die Spülrate um 2 % überschätzt. Die Auswirkung auf die ermittelten Transfargeschwindigkeiten ist enorm.

Sehr interessant ist, dass sich der Fehler auf die Transferraten für N_2O und CCl_2F_2 unterschiedlich auswirkt. Während für N_2O die Abweichung für die großen Werte am stärksten ist, ist dies für CCl_2F_2 für die niedrigsten Werte der Fall. Dies hat zur Folge, dass bei den gemittelten Schmidtzahlexponenten der erste und letzte Wert am stärksten beeinflusst werden. Im Falle einer Überschätzung der Spülrate zeigen diese Werte eine negative Abweichung. Im Falle einer Unterschätzung der Spülrate weichen diese in gleichem Maße zu positiven Werten ab.

Die Werte im Übergangsbereich des Schmidtzahlexponenten sind auch in diesem Falle am geringsten beeinflusst. Die Abweichung bleibt unter 1 %.

Fehler in dem angenommenen Volumenverhältnis κ

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Kenngrößen des verwendeten Windkanals zusammengefasst. Wir können davon ausgehen, dass das in das Modell gesteckte Verhältnis des Luft- zu Wasservolumens besser als 2 % genau bekannt ist. In Abbildung 10.9 haben wir ein um 2 % zu niedriges Volumenverhältnis angenommen.

Es ergibt sich zwar ein fast konstanter Offset in der berechneten Wasserkonzentration, die ermittelten Transfargeschwindigkeiten sind dadurch jedoch verhältnismäßig wenig beeinflusst. Eine merkbliche Abweichung um fast 2 % erfährt erst der letzte der gemit-

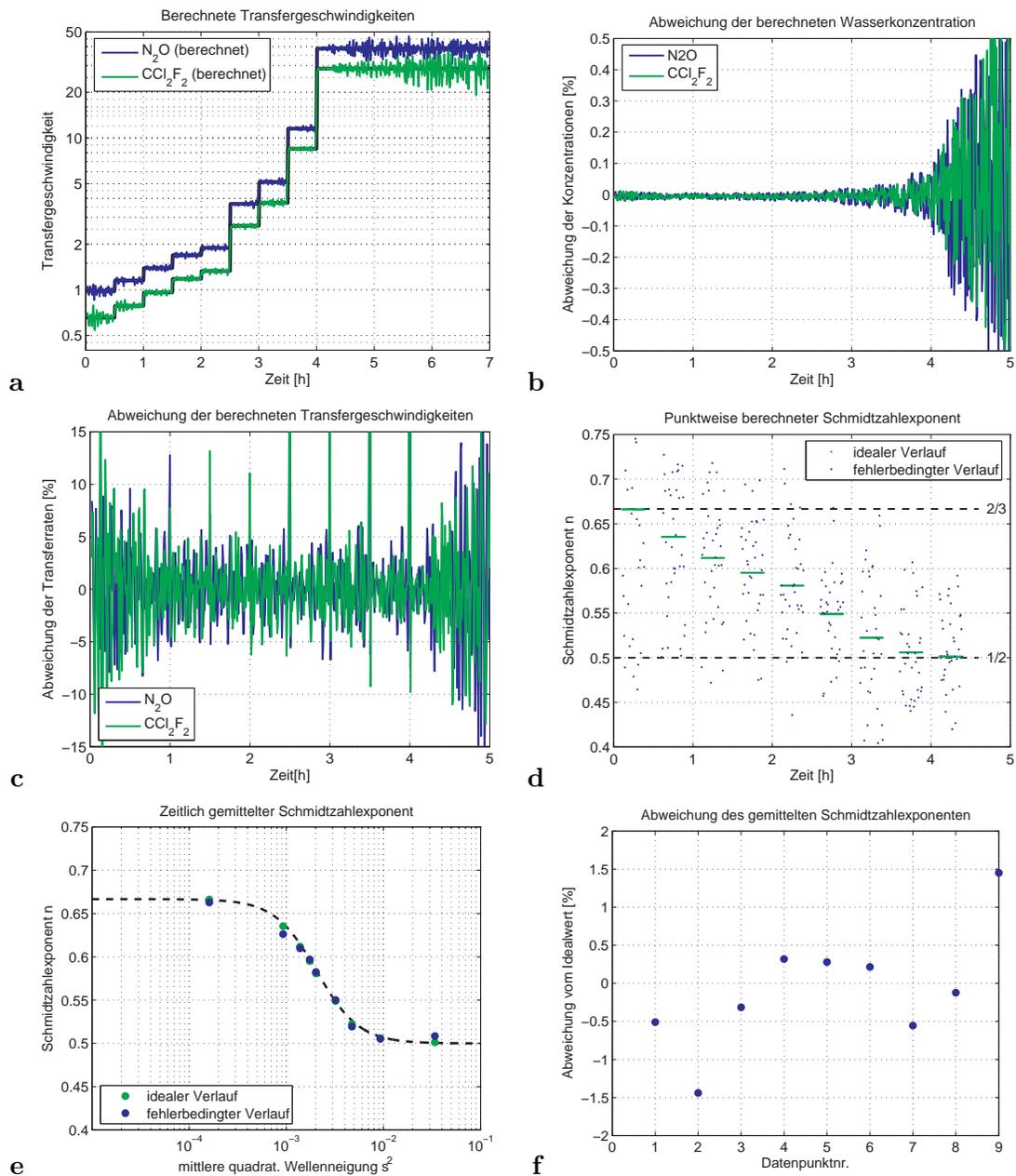


Abbildung 10.7: Auswirkung von anteiligem Rauschen in den gemessenen Konzentrationen. Den simulierten Konzentrationsverläufen wurde ein mitskalierendes, mittelwertfreies Rauschen in der Größenordnung von 0.5 % aufgeprägt. **a** Die Transferraten zeigen nun über den kompletten Verlauf eine auffällige Variation. **b** Die Schwankung der Wasserkonzentration bleibt auch in diesem Falle sehr gering. **c** Der Fehler in der Transferrate liegt fast über den gesamten Bereich bei ca. 5 %. **d** Im Vergleich zu dem konstanten Rauschen zeigen die Variationen im punktweise berechneten Schmittzahlexponent keine Verringerung zu den höheren Transferraten. **e** Die Variation im Verlauf des Schmittzahlexponenten ist deutlich sichtbar. **f** Der Fehler in diesem Verlauf ist unabhängig vom Messzeitpunkt und übersteigt 1 %.

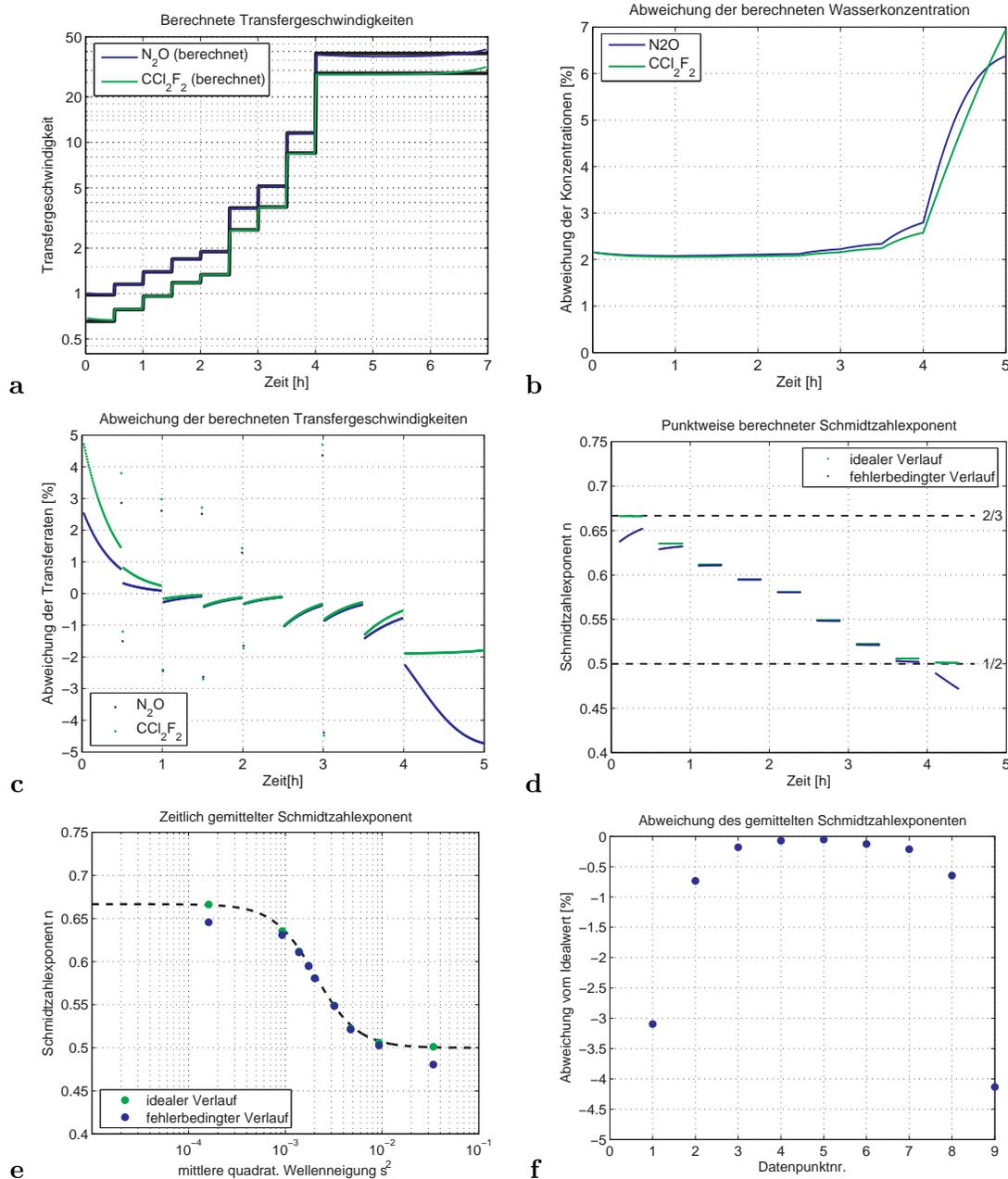


Abbildung 10.8: Auswirkung eines Fehlers in der angenommenen Spülrate λ_f . Zur Berechnung der Werte wurde eine 2% zu große Spülrate angenommen. **a** Die Abweichung in den errechneten Transferraten ist für N_2O am deutlichsten. **b** Es ergibt sich für beide Tracer eine signifikante Abweichung in der errechneten Wasserkonzentration. **c** Die Abweichung in der Transfargeschwindigkeit ist bei N_2O am größten für die hohen Werte, wohingegen für CCl_2F_2 die Abweichung bei den niedrigen am signifikantesten ist. **d** Das gegensätzliche Verhalten des Fehlers in der Transferrate führt zu einer negativen Abweichung im Verlauf des Schmidtzahl exponenten. **e** Die gemittelten Werte zeigen Änderung hauptsächlich im ersten und letzten Wert. **f** Die Werte im Übergangsbereich des Schmidtzahl exponenten sind auch durch den Fehler in der Spülrate kaum beeinflusst. Die Abweichung bleibt hier unter 1%.

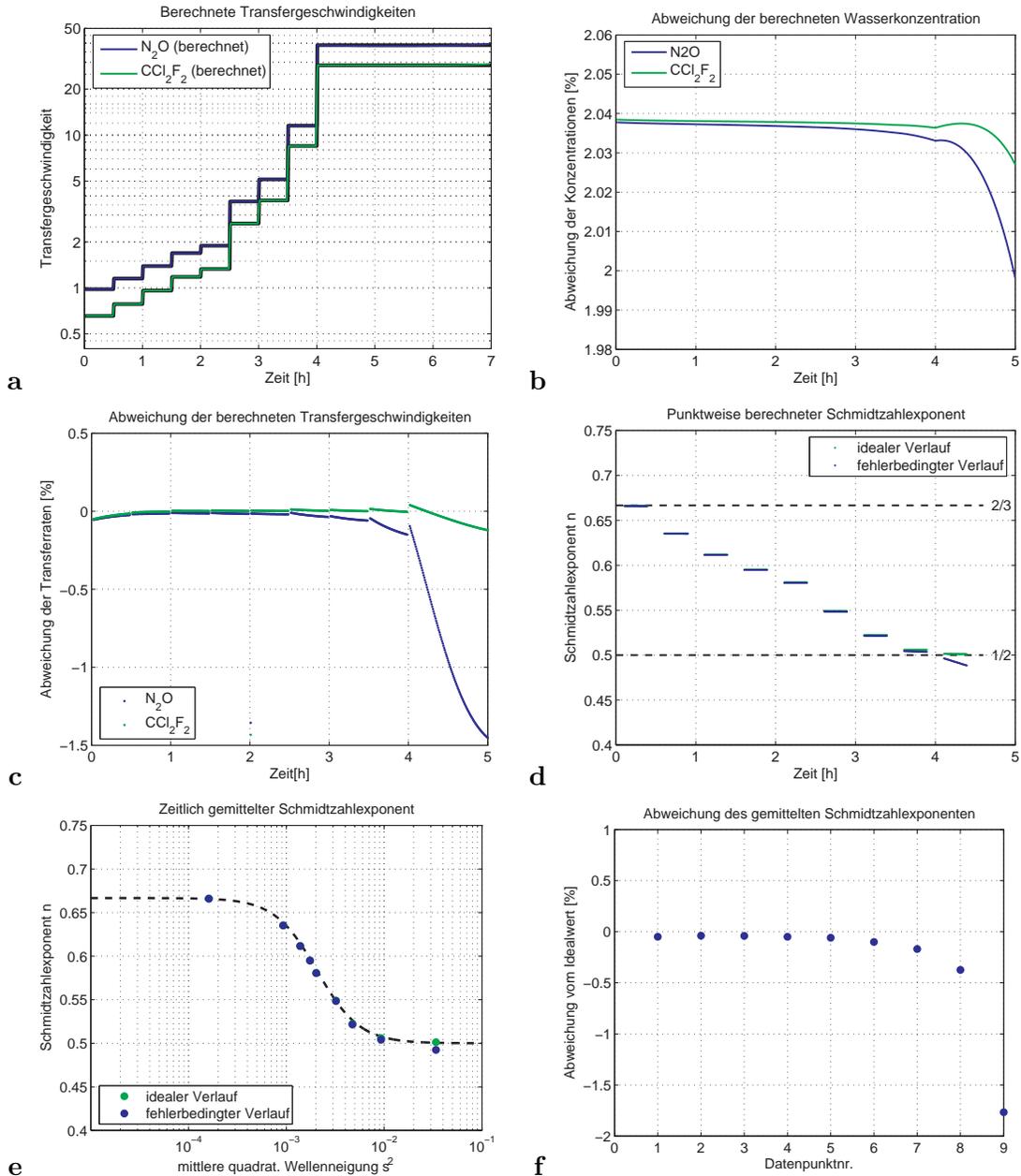


Abbildung 10.9: Auswirkung eines Fehlers in dem angenommenen Volumenverhältnis $\kappa = V_w/V_a$. Zur Berechnung der Werte wurde ein um 2 % zu niedriges Volumenverhältnis angenommen. **a** Die Auswirkung auf die berechneten Transferraten ist kaum wahrzunehmen. **b** Es ergibt sich ein nahezu konstanter Offset in der berechneten Wasserkonzentration. **c** Die Abweichungen in den ermittelten Transferraten sind gering und bleiben in den ersten 4.5 h unter 1 %. **d** Eine merkliche Änderung im Verlauf des Schimidtzahlexponenten ist erst für hohe Transferraten zu verzeichnen. **e** Nur der letzte Wert der gemittelten Schimidtzahlexponenten zeigt eine deutliche Abweichung. **f** Der Fehler im Übergangsbereich des Schimidtzahlexponenten ist gering, auch wenn die Abweichung des letzten Wertes fast 2 % erreicht.

telten Schmidtzahlexponenten. Auch hier ergibt sich eine Abweichung gleicher Größe in positiver Richtung, wenn das Volumenverhältnis überschätzt wird.

Fehler in der angenommenen Löslichkeitskonstanten α

Eine Größe, die zumeist mit sehr großen Unsicherheiten behaftet ist, finden wir in der Löslichkeitskonstanten α . Eine Ungenauigkeit in der Größenordnung von 5 % ist bei diesem Parameter keine Seltenheit. In Abbildung 10.10 haben wir daher die Löslichkeitskonstante für N_2O um 5 % zu niedrig angenommen.

Die Abweichung der ermittelten Wasserkonzentration ist sehr gering. Die berechneten Transfargeschwindigkeiten zeigen jedoch einen sehr charakteristischen Verlauf. Nach der letzten Sprungstelle weicht der Wert vom tatsächlichen Verlauf ab, um sich auf einen etwa 4 % geringeren Wert einzustellen.

Bei den gemittelten Schmidtzahlexponenten weichen hauptsächlich nur die letzten 2 Werte vom Idealverlauf ab. Auch hier würde eine Überschätzung der Löslichkeitskonstanten eine Abweichung in die entgegengesetzte Richtung jedoch in der gleichen Größenordnung bewirken.

Die Werte im Übergangsbereich des Schmidtzahlexponenten bleiben auch von diesem Fehler weitestgehend unbeeinflusst.

10.3 Zusammenfassung und Bewertung

Das vorausgegangene Kapitel gibt uns einen guten Überblick über die Mannigfaltigkeit der Fehlerquellen und deren Auswirkung auf den ermittelten Verlauf der Transfargeschwindigkeiten sowie des Schmidtzahlexponenten. Wir haben diese Untersuchungen repräsentativ nur für das Tracerpaar N_2O und CCl_2F_2 durchgeführt, da wir für diese die zuverlässigsten Konzentrationsmessungen besitzen.

Es ist jedoch zu erwarten, dass für die Kombination mit Helium und Wasserstoff die besprochenen Fehler noch stärker ausfallen, da diese Gase wesentlich höhere Transferraten aufweisen. Besonders wird der Fehler in der Löslichkeitskonstanten bei diesen Gasen einen entscheidenden Beitrag haben. Die Streuung der gefundenen Literaturdaten für die Löslichkeit für Helium liegt bereits bei über 5 %.

Wenn wir uns den zeitlich aufgelösten Verlauf des Schmidtzahlexponenten in Abbildung 9.4 ansehen, erkennen wir an den charakteristischen Driften des Schmidtzahlexponenten für die höchsten Windgeschwindigkeiten, dass die rekonstruierten Transferraten durch aus noch fehlerbehaftet sind. Diese Fehler können jedoch in unkorrigierten Fehlern der Konzentrationsmesswerte liegen und in fälschlichen Annahmen für die zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration verwendeten Modellparameter.

Bei allen Fehlerquellen ist jedoch sehr klar ersichtlich geworden, dass die Werte des Schmidtzahlexponenten im Bereich des Übergangs von $2/3$ auf $1/2$ nicht stark beein-

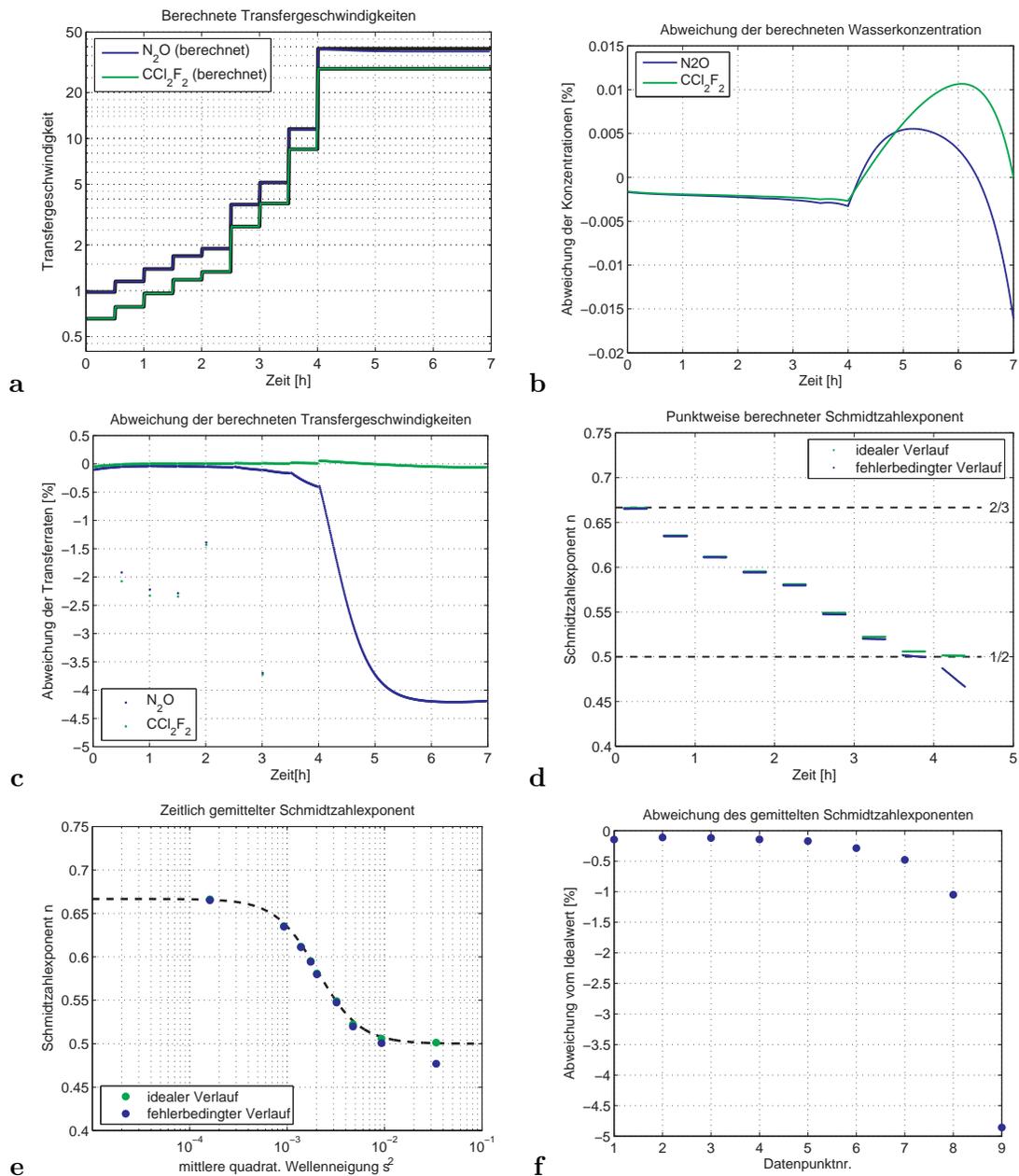


Abbildung 10.10: Auswirkung eines Fehlers in der Löslichkeitskonstante α . Hier wurde die Löslichkeitskonstante für N_2O um 5 % zu niedrig geschätzt. **a** Die berechnete Transfervgeschwindigkeit zeigt auch hier einen sehr charakteristischen Verlauf. **b** Die Abweichung der berechneten Wasserkonzentration ist in dem für die Auswertung relevanten Bereich vernachlässigbar. **c** Die Transfervgeschwindigkeit weicht nach der Sprungstelle von dem tatsächlichen Verlauf ab und stellt sich auf einen um 4,2 % niedrigeren Wert ein. **d** Der zeitliche Verlauf des Schmitzalexponenten zeigt für die letzten Werte einen deutlichen Abfall. **e** Auf die gemittelten Werte wird die Abweichung in den letzten 2 Werten sichtbar. **f** Auch wenn der Fehler für den letzten Wert fast 5 % erreicht, kann auch hier gesagt werden, dass der Einfluss auf den Übergangsbereich des Schmitzalexponenten gering ist.

flusst werden. Für diesen Bereich hat der Fehler einen maximalen Wert von 5% in den Simulationen erreicht. Dieser Wert ist auch gut vereinbar mit den Abweichungen, die die gemessenen Daten von der Fitkurve in Abbildung 9.6 zeigen.

Es kann daher gesagt werden, dass die verwendete Messmethode eine ausreichende Genauigkeit besitzt den beobachteten Schmidzahlverlauf gesichert wiederzugeben.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

Die “Controlled-Leakage”-Methode

Ein neues und schnelles Messverfahren zur Bestimmung der Transferraten an der Wasseroberfläche wurde vorgestellt. Das Prinzip der “Controlled-Leakage”-Methode beruht auf der Massenbilanz in einem geschlossenen Luft-Wassersystem zu dem ein definierter Leckstrom in die Luftphase gegeben wird. Die beschriebene Methode lässt sich aus diesem Grund nur im Labor realisieren. Eine mathematische Beschreibung des dazugehörigen Boxmodells, sowie das darauf aufbauende Auswerteverfahren ist in Kapitel 4 zu finden.

Die neue Methodik bietet mehrere sehr entscheidende Vorzüge gegenüber bisherigen Messverfahren:

- Zur Bestimmung der Transferraten oder -geschwindigkeiten muss nur die zeitliche Änderung der Tracerkonzentration in der Luft untersucht werden. Eine absolute Bestimmung der Konzentrationen wird nicht benötigt. Eichmessungen, die sich unter Umständen sehr aufwändig gestalten können, wie wir speziell im Falle der volatilen Aromaten feststellen mussten, entfallen hierdurch.
- Es entfällt die Notwendigkeit zur Bestimmung der Konzentration von den in der Wasserphase gelösten Tracergasen. Dies ist ein ganz entscheidender Vorteil gegenüber den bisherigen Verfahren, da es zumeist nicht möglich ist, die Konzentration der Gase im Wasser direkt zu bestimmen. Eine Extraktion der Gase aus dem Wasser wird somit nicht benötigt.
- Noch nie zuvor konnten Transfargeschwindigkeiten in solch hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden. An den gewonnenen Daten können kurzfristige zeitliche Veränderungen sofort erkannt und mit veränderten Bedingungen im Experiment in Verbindung gebracht werden. Fehler durch lange Mittelungszeiten werden hierdurch vermieden. Zudem können Messungen bei gewollt veränderten Bedingungen wie z.B. eine Erhöhung der Windgeschwindigkeit in Windkanalexperimenten nun

in rascher zeitlicher Abfolge unternommen werden. Systematische Studien können nun binnen weniger Stunden gewonnen werden.

UV-Spektroskopie

Mittels UV-Absorptionsspektroskopie wurde erfolgreich die Konzentration von volatilen Aromaten gleichzeitig in der Luft- und in der Wasserphase bestimmt. Hierzu haben wir die Vorzüge einer differentiellen Vorgehensweise ausgenutzt (DOAS), bei der nur die schmalbandigen Anteile der Absorptionsstrukturen für die Konzentrationsanalyse herangezogen werden. Im Rahmen dieser Messungen wurde eine Auswertemethodik entwickelt, die es erlaubt, die Konzentrationen von Stoffen mit sehr schmalbandigen Absorptionsstrukturen selbst mit zu gering auflösenden Spektrometern zuverlässig über einen weiten Konzentrationsbereich zu erhalten. Die Vorgehensweise bei der "Methode der adaptiven Referenzen" ist in Kapitel 5 beschrieben und beruht im Wesentlichen auf der Idee, die große Bandbreite der untersuchten Konzentrationen in kleine Bereiche aufzuteilen, in denen jeweils ein Referenzspektrum mit passender optischer Dichte zur Analyse verwendet wird.

Mit Hilfe einer vergleichenden Messung der Luft und Wasserkonzentration der Aromaten konnte die "Controlled-Leakage"-Methode validiert und die Konsistenz des aufgestellten Boxmodells mit dem Experiment überprüft werden (Kapitel 7.1.1 und 7.1.2).

Die gleichzeitige, nichtinvasive und instantane Messung der Luft- und Wasserkonzentration von volatilen Aromaten eröffnet die Möglichkeit einer Vielzahl von weiteren denkbaren Experimenten zum Gasaustausch. In den durchgeführten Experimenten fiel an den Stoffen Fluorbenzol, 1,4-Difluorbenzol und Dichlordifluormethan (F12) auf, dass diese stets nahezu identische Transferraten zeigen. Die Schmidtzahlen dieser Stoffe sind also sehr ähnlich. Die Löslichkeiten der Aromaten im Vergleich zum F12 unterscheiden sich jedoch um zwei Größenordnungen. Ein Einfluss der Löslichkeit auf den Gasaustausch für die Stoffe, deren Gastransport durch die wasserseitige Grenzschicht kontrolliert wird, kann somit ausgeschlossen werden. Ein nächster Schritt wird es jedoch sein zu untersuchen, ob sich ein Einfluss der Löslichkeit beim Übergang von wasserseitig zu luftseitig kontrollierten Stoffen bemerkbar macht. Hieran könnte eine intermittierende Natur des Gasaustausches, wie sie zum Beispiel auch für das in Kapitel 2.6 vorgestellte Facettenmodell angenommen wird, direkt sichtbar werden. In der Gruppe der Aromaten finden wir für ein solches Experiment ein breites Spektrum an Löslichkeiten.

Chemische Beschleunigung

Mit der neu entwickelten Messmethodik war es zum ersten mal möglich zuverlässige Transferraten für sehr kleine Windgeschwindigkeiten zu erhalten. Dieser Vorzug wurde dazu ausgenutzt, das Phänomen des chemisch beschleunigten Gasaustausches für CO₂ zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, dass die hierzu in Kapitel 3 entwickelten Modelle qualitativ sehr gut den in Kapitel 8 gemessenen Verlauf wiedergeben können.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die chemische Beschleunigung wird klar ersichtlich. Ein Unterschied des Effektes in Meerwasser zu dem in Wasser, das mit Natriumhydrogenkarbonat versetzt wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Die chemische Beschleunigung ist für eine saubere Wasseroberfläche nur für geringe Windgeschwindigkeiten von Bedeutung, da hierbei der turbulente Transport an der Wasseroberfläche in der gleichen Größenordnung wie der chemische Transport liegt. An Experimenten mit filmbedeckter Wasseroberfläche ist jedoch klar geworden, dass der chemisch beschleunigte Gasaustausch selbst für mittlere bis hohe Windgeschwindigkeiten noch zu deutlich überhöhten Transfergeschwindigkeiten für CO_2 führt. Oberflächenfilme reduzieren die Wellenbildung und damit die oberflächennahe Turbulenz erheblich. Da Oberflächenfilme in der Natur sehr häufig vorkommen, kann der chemisch beschleunigte Gasaustausch durchaus auch für den CO_2 -Transport in den Ozean relevant sein.

Übergang des Schmidtzahl exponenten

In dem Verhältnis der Tranferraten von N_2O und CCl_2F_2 (F12) konnte der Verlauf des Schmidtzahl exponenten beim Übergang von einer glatten zu einer rauen Wasseroberfläche verfolgt werden. Die Messungen hierzu in Kapitel 9 haben das überraschende Ergebnis, dass der Umschlag bereits bei sehr geringen Wind- und Schubspannungsgeschwindigkeiten einsetzt und erst bei relativ hohen Windgeschwindigkeiten abgeschlossen ist.

Der Umschlag ließ sich erfolgreich nach dem in Kapitel 2.6 aufgestellten Facettenmodell parametrisieren. Der Steilheitsparameter, der für dieses Modell aus den Daten gewonnen wurde, liegt sehr nahe bei 2. Es bleibt abzuwarten, ob sich dieses Ergebnis durch eine theoretische Betrachtung ableiten lässt. Die mittleren quadratischen Wellenneigungen, über die sich der Umschlag erstreckt umfassen zwei Größenordnungen.

Im Vergleich zu früheren Messungen verläuft der Übergang des Schmidtzahl exponenten noch wesentlich flacher als bisher angenommen. Die aktuellen Messdaten sind jedoch in sich konsistent und zeigen auch schon bei niedrigen Windgeschwindigkeiten deutlich höhere Werte als die früheren Messungen. Ein Grund für dieses Verhalten könnte in einer unterschiedlichen Wasserqualität für die Messungen zu finden sein. Wie bereits in Verbindung mit der chemischen Beschleunigung erwähnt, haben schon geringste oberflächenaktive Verunreinigungen des Wassers eine entscheidende Auswirkung auf die an der Oberfläche stattfindenden Transportmechanismen.

Eine weitere Erklärung für die starke Diskrepanz in dem beobachteten Schmidtzahlübergang zu Nielsen 2004 [Nie04] findet sich in den hierfür gemessenen Neigungen der Wasseroberfläche von Fuß [Fuß04]. Der Verlauf der mittleren quadratischen Neigung hat für kleine Schubspannungsgeschwindigkeiten eine deutlich geringere Steigung als in den aktuellen Messungen. In der Auftragung des Schmidtzahl exponenten gegen diese Größe führt dies unweigerlich zu einem steileren Verlauf.

Der Versuch einer Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit wurde in Kapitel 7.2 un-

ternommen. Jedoch sind die ermittelten Größen vermutlich fehlerbehaftet. In den Darstellungen und Berechnungen in den Kapiteln 9.5 und 9.6 kann diese Größe daher nur als Richtwert eingehen. Eine intensive Untersuchung der Schubspannungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit für den verwendeten kleinen Windkanal sollte in einem nächsten Schritt unternommen werden.

Ein umfassender Vergleich der Messdaten mit der Theorie zum Gasaustausch schlug fehl, da der Übergang des Schmidtzahl exponenten im Fokus der Messungen stand. Um die Theorie für eine Schmidtzahlabhängigkeit von 0.5 überprüfen zu können, stehen noch weitere Messungen bei hohen Windgeschwindigkeiten aus. Um die Deaconsche Näherung zu testen, wäre ein Experiment bei filmbedeckter Wasseroberfläche sinnvoll. Für den Fall einer glatten Wasseroberfläche müsste jedoch auch wiederum die Schubspannungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wind neu vermessen werden.

Test der Methode

Um die Zuverlässigkeit der getroffenen Aussagen zu testen, wurde in Kapitel 10 der Verlauf der Tracerkonzentrationen in der Luft sowie im Wasser simuliert. An den so gewonnenen synthetischen Daten konnte die Fehleranfälligkeit der Auswertemethode studiert werden. Hierbei hat sich die Berechnung der Transferaten, sowie die Bestimmung der Schmidtzahlen in dem dargestellten Experiment als sehr robust erwiesen. Den größten Einfluss hatte ein unkorrigiertes Offset-Signal in den gemessenen Luftkonzentrationen. In dem für den Übergang des Schmidtzahl exponenten interessanten Bereich konnten die Daten am zuverlässigsten berechnet werden. In diesem Bereich lag der Fehler in jedem Falle unter 5 %.

Aus der Fehlerbetrachtung können wir noch weitere Konsequenzen ziehen. Wie wir gesehen haben, wirkt sich ein Fehler in der Bestimmung der Wasserkonzentration am Ende des Experiments nur geringfügig aus, wenn dort die Konzentrationen sehr niedrig sind. Wir können somit die Zeit zur Bestimmung der Abklingkonstanten reduzieren und dafür z.B. noch weitere Messungen für niedrige und hohe Windgeschwindigkeiten hinzufügen.

In dieser Arbeit wurden Messmethodiken entwickelt, die sich zuverlässig zur Messung der Transfergeschwindigkeiten von Gasen und volatilen Tracern an der Wasseroberfläche einsetzen lassen. Die Leistungsfähigkeit und Vorteile der beschriebenen Techniken sind in dieser Arbeit sehr deutlich geworden und sprechen dafür, dass diese in Zukunft ein breites Anwendungsspektrum finden werden.

Teil IV

Appendix

Anhang A

Löslichkeiten

In diesem Abschnitt wollen wir eine Übersicht über die Daten zur Löslichkeit geben, die wir in dieser Arbeit verwendet haben.

A.1 Temperaturabhängige Daten zur Löslichkeit

In Abbildung A.1 sind die Daten für die Löslichkeit von CCl_2F_2 (F12) und Helium gezeigt. Die Daten für F12 stammen aus [WW85], die für Helium aus [Wei71]. Hieran wurde jeweils ein Polynom 4. Grades angefitet. Die Koeffizienten dieser Fitkurven sind in der Tabelle A.1 dargestellt:

	p_4	p_3	p_2	p_1	p_0
F12	7.7977e-008	-8.3128e-006	0.00040006	-0.011613	0.21099
Helium	1.4031e-010	-1.3412e-008	1.2158e-006	-2.2317e-005	0.0094131

Tabelle A.1: Koeffizienten zur Berechnung der Löslichkeit von F12 und Helium. Die Temperatur ist in $^\circ\text{C}$ anzugeben

In Abbildung A.2 sind die Daten zur Löslichkeit von H_2 und N_2O gezeigt. Die Daten wurden aus den Molenbruchwerten für H_2 aus [You81a] und für N_2O aus [You81b] berechnet. Die Koeffizienten der angefiteten Polynome sind in Tabelle A.2 zu finden.

	p_4	p_3	p_2	p_1	p_0
H_2	-1.932e-009	1.6521e-007	-2.829e-006	-9.3158e-005	0.021392
N_2O	3.1533e-008	-8.5605e-006	0.00084316	-0.043195	1.2661

Tabelle A.2: Koeffizienten zur Berechnung der Löslichkeit von H_2 und N_2O . Die Temperatur ist in $^\circ\text{C}$ anzugeben

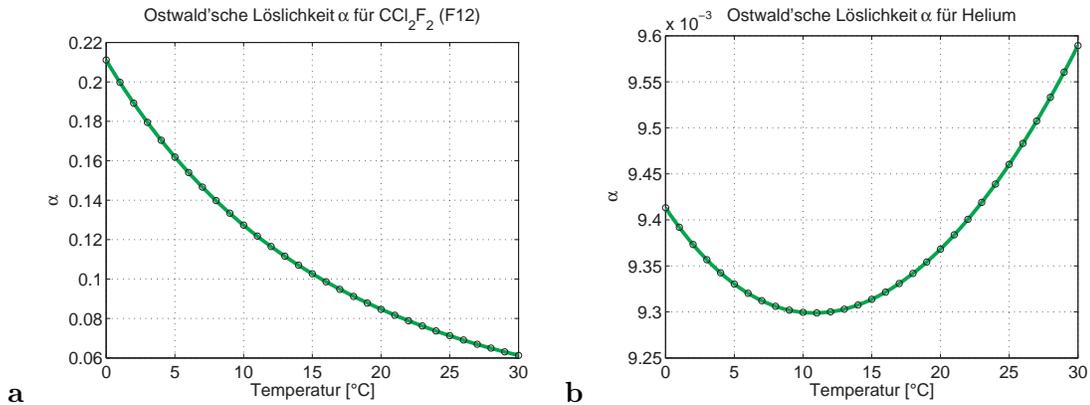


Abbildung A.1: Dimensionlose Löslichkeit (Ostwald'sche Löslichkeit) von F12 und Helium.

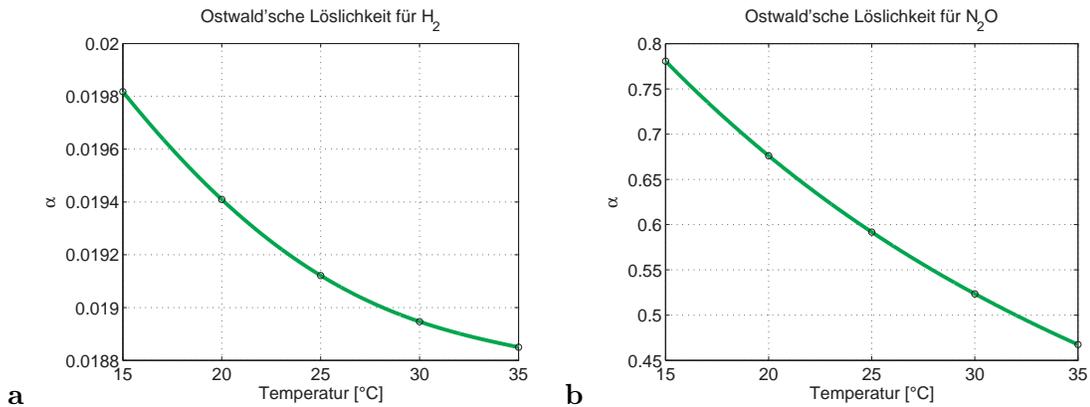


Abbildung A.2: Dimensionlose Löslichkeit (Ostwald'sche Löslichkeit) von Wasserstoff und N_2O .

A.2 Berechnung der dimensionslosen Löslichkeit aus der Henry Konstanten

Die in der Literatur bevorzugt zitierte Größe zur Löslichkeit ist die Henry Konstante, die wir hier wie folgt definieren wollen:

$$k_H \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_w}{p_a} \quad (\text{A.1})$$

wobei c_w die Wasserkonzentration des Tracers und p_a der Partialdruck des Tracers in der Luft darstellt. Die Einheiten dieser Größe wollen wir in $[M/atm] = \left[\frac{\text{mol}_{aq}/\text{dm}^3_{aq}}{\text{atm}}\right]$ angeben. Die Verwendung dieser Größe in der Literatur ist nicht ganz einheitlich. Häufig wird auch das Inverse dieser Definition als Henry Konstante bezeichnet oder das Verhältnis von Partialdruck zum molaren Mischungsverhältnis:

Substanz	$k_H [M/atm]$	$\frac{d(\ln k_H)}{d(1/T)} [K]$	Referenz
Fluorbenzol C_6H_5F	$1.6 \cdot 10^{-1}$	4100	Hartkopf & Karger [HK73]
1,4-Difluorbenzol $C_6H_4F_2$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	(6000) [†]	Yaws & Yang [Yaw99]
Kohlendioxid CO_2	$3.4 \cdot 10^{-2}$	2400	Wilhelm et al. [WBW77]
Distickstoffmonoxid N_2O	$2.4 \cdot 10^{-2}$	2600	Wilhelm et al. [WBW77]
Dichlordifluormethan CCl_2F_2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	3500	Munz & Roberts [MR87]
Wasserstoff H_2	$7.8 \cdot 10^{-4}$	500	Lide & Frederikse [LF95]
Helium He	$3.8 \cdot 10^{-4}$	92	Wilhelm et al. [WBW77]

Tabelle A.3: Henry Konstanten bei $T = 298,15^\circ K$ und deren Temperaturabhängigkeit für die in dieser Arbeit verwendeten Tracer. Nach [San99]. †Die Temperaturabhängigkeit für 1,4-Difluorbenzol wurde über die Bedingung der Konsistenz im Experiment bestimmt (siehe Text).

$$k_H^* \stackrel{def}{=} \frac{x_w}{p_a} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O} \cdot k_H} \quad (A.2)$$

Eine Unterscheidung, welche dieser Definitionen nun verwendet wird lässt sich im allgemeinen leicht anhand der angegebenen Einheiten treffen. Wir haben die Definition so gewählt, dass die Werte der sehr umfangreichen Zusammenstellungen von Sander [San99] oder der “NIST Standard Reference Database”¹ ohne Umrechnung verwendet werden können. In Tabelle A.3 ist eine Übersicht über die Henry Konstanten der in dieser Arbeit verwendeten Tracergase/-stoffe gezeigt.

Die dimensionlose Löslichkeit berechnet sich aus der Henry Konstanten wie folgt:

$$\alpha = \frac{c_w}{c_g} = k_H \cdot R \cdot T \quad (A.3)$$

wobei T die Temperatur in Kelvin und $R = 0.082057 atm \cdot l / (mol \cdot K)$ die universelle Gaskonstante ist. Die Temperaturabhängigkeit der Henry Konstanten lässt sich nach dem folgenden Gesetz beschreiben [SGD03]:

¹<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

$$k_H = k_{H,ref} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{soln}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (\text{A.4})$$

wobei $\Delta_{soln}H$ die Lösungsenthalpie darstellt. Die Temperaturabhängigkeit schlägt sich also in der Größe:

$$\frac{d \ln k_H}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{soln}H}{R} \quad (\text{A.5})$$

nieder. Für eine Temperaturextrapolation müssen wir davon ausgehen, dass die Lösungsenthalpie für dieses Temperaturintervall konstant ist. Die Henry Konstante lässt sich also nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich um den Referenzwert berechnen. In Abbildung A.3 sind die aus diesem Gesetz berechneten Löslichkeiten in dem für unsere Experimente relevanten Temperaturintervall gezeigt. Im Falle, dass uns direkte Messwerte zu diesen Löslichkeiten vorliegen, sind diese auch eingezeichnet. Zur Berechnung der Transferraten wurden die gemessenen Werte verwendet.

Da die Temperaturabhängigkeit der Henry Konstanten für 1,4-Difluorbenzol nicht bekannt war, wurde der Wert nach Gleichung A.5 so angepasst, dass die Transferraten, die nach den verschiedenen Methoden berechnet wurden konsistent waren bzw. sich der errechnete und gemessene Wert für die Wasserkonzentration am besten deckte (vgl. hierzu Kapitel 7.1.2). Hieraus ergab sich eine Löslichkeitskonstante von $\alpha = 4.4 \pm 0.1$ für eine mittlere Temperatur des Experimentes von $T = 19.9^\circ\text{C}$. Wenn wir davon ausgehen, dass der Wert für die Henry Konstante für die Referenztemperatur von 25°C korrekt ist, ergibt sich die Temperaturabhängigkeit somit zu $6000 \pm 200 \text{ K}$.

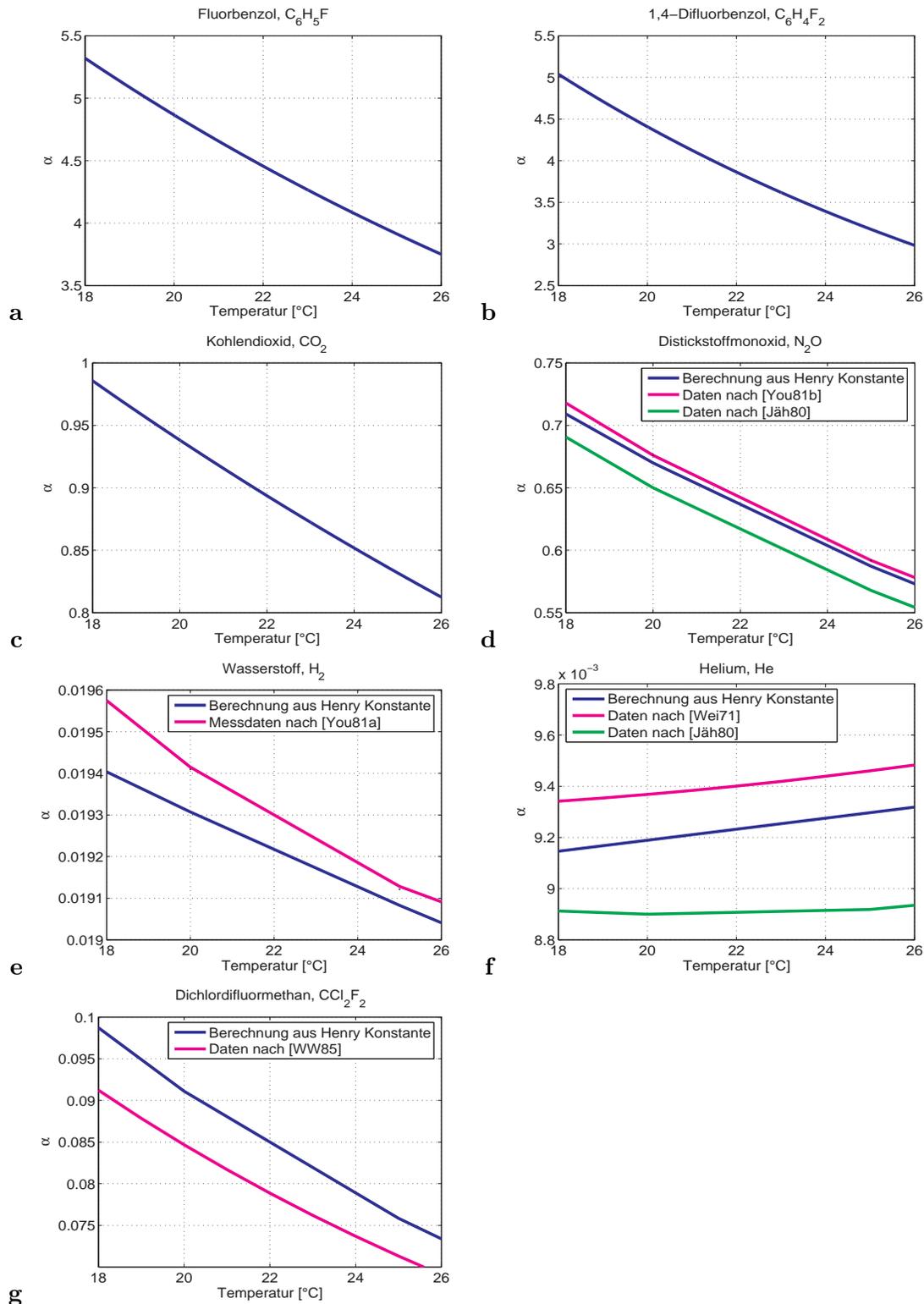


Abbildung A.3: Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen (Ostwald'schen) Löslichkeit α für die in dieser Arbeit verwendeten Tracer, wie sie sich aus der Berechnung nach der Henry-Konstanten in Tabelle A.3 ergeben. Daten über verfügbare Messungen der Löslichkeit sind zum Vergleich eingezeichnet.

Anhang B

Schmidtzahlen

Im Folgenden wollen wir eine Übersicht über die Schmidtzahlen geben, die wir in dieser Arbeit verwendet haben. Die Schmidtzahlen für Wasserstoff, Helium und CO_2 stammen aus [JHD87]. Wie bereits in Kapitel 8 begründet, gehen wir davon aus, dass die Schmidtzahlen für N_2O denen von CO_2 entsprechen. Die Daten für CCl_2F_2 (F12) stammen aus [ZDBS98].

T [$^{\circ}\text{C}$]	He	H_2	CO_2	F12
0	378	633	1922	3489
5	292	472	1396	2571
10	230	360	1036	1887
15	184	279	783	1411
20	150	219	601	1069
25	123	175	468	825
30	102	141	369	644
35	86	115	294	
40	72	95	237	

Tabelle B.1: Schmidtzahlen der verwendeten Tracer. Die Schmidtzahlen für N_2O wurden als identisch zu den Werten von CO_2 angenommen.

In Abbildung B.1 sind diese Daten in logarithmischer Darstellung gegenüber dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen. In dieser sogenannten Arrhenius Auftragung wurde jeweils ein Polynom 2. Grades an die Daten gefittet. Die Koeffizienten dieser Fitpolynome sind in Tabelle B.2 aufgelistet. Wie sich daraus die Schmidtzahl eines Tracers zu einer gegebenen Temperatur berechnet, wollen wir uns anhand des Beispiels Helium bei $22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ veranschaulichen:

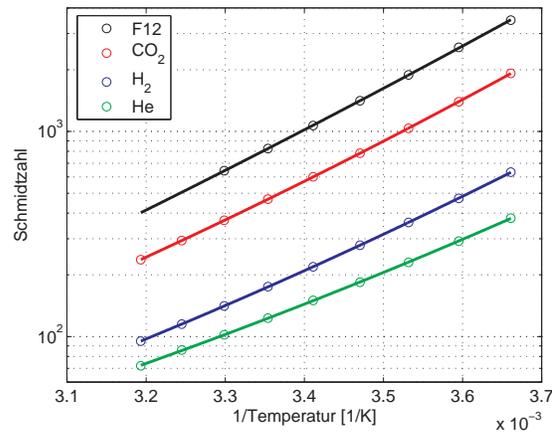


Abbildung B.1: Schmidtzahlen der verwendeten Tracer in der Arrhenius Auftragung. In dieser Darstellung wurde jeweils ein Polynom 2. Grades an die Daten angefitet.

Tracer	p ₂	p ₁	p ₀
He	0.77907	-1.8139	2.1303
H ₂	0.86569	-1.8831	1.7401
CO ₂	0.8248	-1.1861	0.84651
F12	0.48685	1.2954	-3.1056

Tabelle B.2: Koeffizienten zur Berechnung der Schmidtzahlen in Abhängigkeit der Temperatur.

- Berechnung der inversen Temperatur:

$$x = \frac{1000}{273.15 + 22.0}$$

- Berechnung des Fitpolynoms:

$$y = 0.77907 \cdot x^2 - 1.8139 \cdot x + 2.1303$$

- Exponenzieren des Ergebnisses:

$$Sc_{He}(22.0^\circ C) = \exp y = 138.07$$

Zur Berechnung der Schmidtzahlen in dieser Arbeit wurden die Fitpolynome von Nielsen [Nie04] verwendet. Die zugrundeliegenden Daten sind jedoch identisch und die Schmidtzahlen, die mit den hier genannten Fitpolynomen berechnet wurden zeigen in dem dargestellten Temperaturbereich keine nennenswerte Abweichung. In Abbildung B.2 sind die Schmidtzahlen gegen die Temperatur aufgetragen. Für eine grobe Bestimmung der Schmidtzahl kann man sich an den gezeigten Verläufen orientieren.

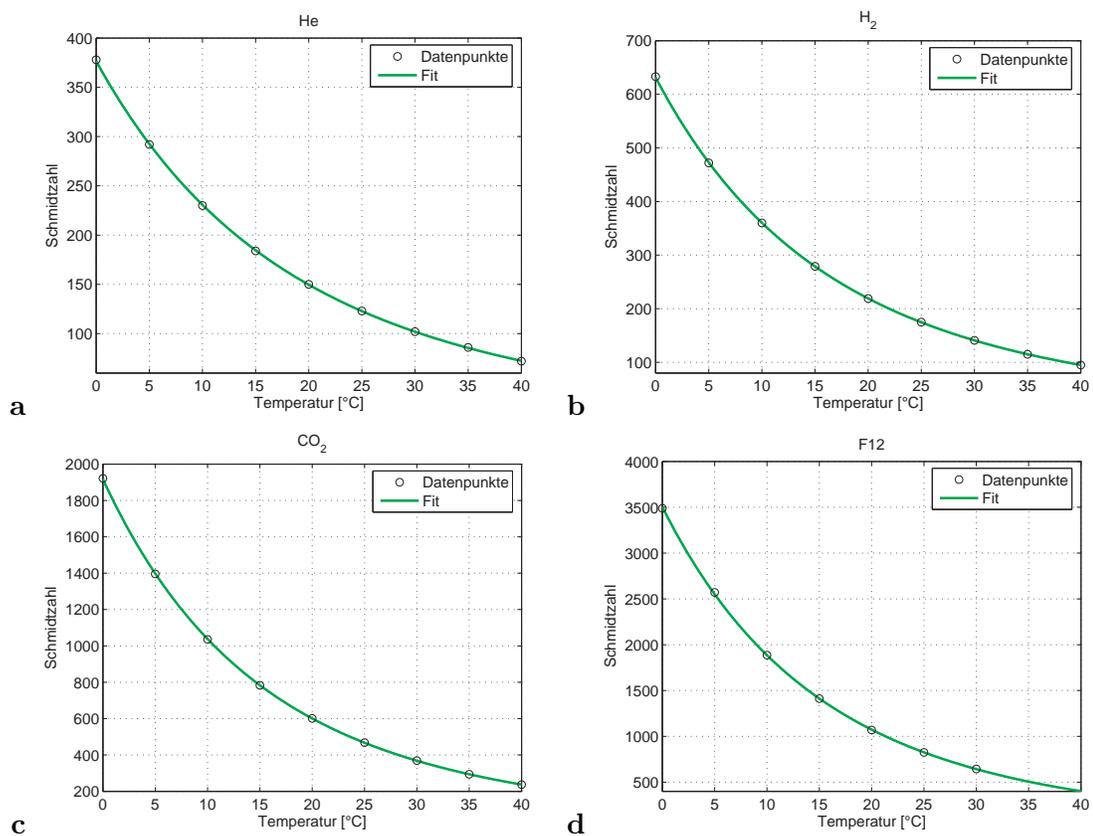


Abbildung B.2: Schmidtzahlen der verwendeten Tracer in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildungsverzeichnis

1.1	Die Erde im Vergleich zu den erdähnlichen Planeten	1
1.2	Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre	3
1.3	Mittlere jährlicher CO ₂ Fluss in den Ozean.	5
1.4	Kleiner Wind-Wellen-Kanal der Universität Heidelberg.	6
2.1	Eindimensionales Randomwalk Modell	12
2.2	Zeitlicher Zerfall eines δ -Peaks durch Diffusion	15
2.3	Grenzschichten an der Wasseroberfläche (schematisch)	29
2.4	Schmidtzahlen im Vergleich zur Löslichkeit	30
2.5	Konzentrationsprofile nach den Modellen	36
2.6	Facettenmodell für die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches . .	38
2.7	Schmidtzahlabhängigkeit des Schmidtzahlexponenten im Facettenmodell.	39
3.1	Einstellzeiten für die Hydratation von CO ₂	42
3.2	Konzentrationsverlauf bei chemischer Beschleunigung im Filmmodell . .	46
3.3	Chemisch beschleunigter Gasaustausch	47
3.4	Einfluss des pH-Wertes auf die chemische Beschleunigung	48
4.1	Boxmodell für den Gasautausch	52
4.2	Konzentrationsverlauf in der Luft bei kontrolliertem Leck	54
4.3	Verlauf der Einstellrate λ_1 in Abhängigkeit von ϵ	55
4.4	Verlauf der Einstellrate λ_2 in Abhängigkeit von ϵ	56
4.5	Konzentrationsverhältnis c_a/c_w in Abhängigkeit von ϵ	57
4.6	Prozessdiagramm zur Rekonstruktion der Wasserkonzentration	59
5.1	Grundidee des Experiments zur UV-Spektroskopie	61

5.2	Grundlegender Aufbau der Absorptionsspektroskopie	63
5.3	Prinzip der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie DOAS	65
5.4	Absorption von Wasser im Bereich von 200 nm bis 0.1 mm	67
5.5	Wirkungsquerschnitte der verwendeten Aromate	68
5.6	Schematischer Aufbau Spektralapparat und USB2000	70
5.7	Spaltfunktion eines USB2000 Spektrometers	70
5.8	Offset und Dunkelstrom eines CCD Detektors.	71
5.9	Nichtlinearität der Skalierung bei geringer Spektrometerauflösung	73
5.10	Nichtlineare Effekte bei geringer spektraler Auflösung	74
5.11	Wirkungsquerschnitte im Wasser	75
5.12	Lineare Skalierung der Wasserspektren	76
5.13	Versuchsaufbau zur Erstellung der adaptiven Referenzen	77
5.14	Methode der adaptiven Referenzen	78
5.15	Prozessdiagramm Fit mit adaptiven Referenzen	79
5.16	Luftkonzentrationen mit der Methode der adaptiven Referenzen	80
5.17	Vergleich der Resiuden der verschiedenen Fitmethoden	81
6.1	Auswertung der Daten des Gaschromatographen	85
6.2	Prinzip der refraktiven Wellenmessung	86
6.3	Geometrie zur refraktiven Bestimmung der Wellenneigung	87
6.4	Prinzip der telezentrischen Abbildung.	88
6.5	Neigungskalibrierung der Wellenmessung	89
6.6	Korrektur der mittleren quadratischen Wellenneigung	90
6.7	Aufnahme der wellenbewegten Wasseroberfläche.	91
7.1	Funktionalität der Rekonstruktion der Wasserkonzentration	96
7.2	Vergleich der Methoden zur Berechnung der Transfergeschwindigkeit	98
7.3	Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit	99
7.4	Berechnung der Schubspannungsgeschwindigkeit	100
8.1	Messung des CO_2 -Konzentrationsverlaufs	102
8.2	Chemische Beschleunigung in der Transfergeschwindigkeit	105
8.3	Nachweis der chemischen Beschleunigung. Messtage 1-6.	106
8.4	Nachweis der chemischen Beschleunigung. Messtage 7 – 10.	107

9.1	Konzentrationsverläufe zur Messung der Schmidtzahlabhängigkeit	111
9.2	Offsetkorrektur und Rekonstruktion der Wasserkonzentration	112
9.3	Transfargeschwindigkeiten und Wellenneigungen	113
9.4	Punktweise berechneter Schmidtzahlexponent.	116
9.5	Zeitlich gemittelter Schmidtzahlexponent	117
9.6	Fit des Facettenmodells an den Schmidtzahlübergang	118
9.7	Vergleich des Schmidtzahlübergangs mit früheren Messungen	121
9.8	Vergleich der Transfargeschwindigkeit für N_2O	122
9.9	Vergleich der Transfargeschwindigkeit k_{600} mit früheren Messungen . . .	123
9.10	Wellenneigungen im Vergleich zu früheren Messungen	125
9.11	Vergleich der Transferraten gegen die Wellenneigung	126
9.12	Vergleich der Messdaten mit dem theoretisch erwarteten Verlauf	128
9.13	Dimensionsloser Skalierungsfaktor β	129
10.1	Modellierung der Konzentrationsverläufe	132
10.2	Idealer Verlauf des Schmidtzahlexponenten in der Simulation	133
10.3	Quadraturfehler der Rekonstruktion	134
10.4	Fehlerhafte Bestimmung der Wasserkonzentration	135
10.5	Auswirkung eines Offsets im den gemessenen Konzentrationen	138
10.6	Auswirkung von konstantem Rauschen	139
10.7	Auswirkung von anteiligem Rauschen	141
10.8	Auswirkung eines Fehlers in der angenommenen Spülrate λ_f	142
10.9	Auswirkung eines Fehlers in dem angenommenen Volumenverhältnis κ .	143
10.10	Auswirkung eines Fehlers in der Löslichkeitskonstanten α	145
A.1	Löslichkeit von F12 und Helium	153
A.2	Löslichkeit von Wasserstoff und N_2O	153
A.3	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit α der verwendeten Tracer . . .	156
B.1	Schmidtzahlen der verwendeten Tracer in der Arrhenius Auftragung . .	158
B.2	Schmidtzahlen der verwendeten Tracer in Abhängigkeit der Temperatur.	159

Literaturverzeichnis

- [AP91] W. E. Asher and J. F. Pankow. **Prediction of Gas/Water Mass Transport Coefficients by a Surface Renewal Model.** *Environmental Science & Technology*, 25(7):1294–1300, 1991.
- [Bal00] Günther Balschbach. **Untersuchungen statistischer und geometrischer Eigenschaften von Windwellen und ihrer Wechselwirkung.** PhD thesis, Universität Heidelberg, February 2000.
- [BEC99] J. Boutin, J. Etcheto, and P. Ciais. **Possible Consequences of the Chemical Enhancement Effect for Air-Sea CO₂ Flux Estimates.** *Phys.Chem.Earth.*, 24(5):411–416, 1999.
- [Bob05] Nicole Bobrowski. **Volcanic Gas Studies by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy.** PhD thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2005.
- [Bös86] R. Bösing. **Messungen zur Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches.** Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1986.
- [CC70] S. Chapman and T. G. Cowling. **The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases.** Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [CLAW87] R. Charlson, J. Lovelock, M. Andreae, and S. Warren. **Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate.** *Nature*, 326:655–661, 1987.
- [Coa86] M. Coantic. **A Model of Gas Transfer Across Air-Water Interfaces with Capillary Waves.** *Journal of Geophysical Research*, 91:3925–3943, 1986.
- [Cus97] E. L. Cussler. **Diffusion - mass transfer in fluid systems.** Cambridge University Press, 1997.
- [Dan51] P. V. Danckwerts. **Significance of a liquid-film coefficients in gas absorption.** *Industrial and Engineering Chemistry*, 43:1460–1467, 1951.

- [Dea77] E. L. Deacon. **Gas transfer to and across an air-water interface.** *Tellus*, 29:363–374, 1977.
- [Dem96] Demtröder. **Experimentalphysik 3.** Springer, 1996.
- [Dut85] A. Dutzi. **Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Gasaustausch.** Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1985.
- [Fal06] A. Falkenroth. **(in preparation).** PhD thesis, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen & Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2006.
- [FPW05] C. Frankenberg, U. Platt, and T. Wagner. **Iterative maximum a posteriori (IMAP)-DOAS for retrieval of strongly absorbing trace gases: Model studies for CH₄ and CO₂ retrieval from near infrared spectra of SCIAMACHY onboard ENVISAT.** *Atmos.Chem.Phys.*, 5:9–22, 2005.
- [FSG66] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings. **A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficient.** *Industrial and Engineering Chemistry*, 58:19–27, 1966.
- [Fuß04] D. Fuß. **Kombinierte Höhen- und Neigungsmessung von winderzeugten Wasserwellen am Heidelberger Aeolotron.** PhD thesis, Universität Heidelberg, 2004.
- [Gar01] C. S. Garbe. **Measuring Heat Exchange Processes at the Air-Water Interface from Thermographic Image Sequence Analysis.** PhD thesis, Universität Heidelberg, December 2001.
- [GES95] GESAMP, editor. **The Sea-Surface Microlayer and its role in Global Change.** Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection: GESAMP reports and studies No. 59. WMO, 1995.
- [GKE99] K. Grasshoff, K. Kremling, and M. Ehrhardt. **Methods of seawater analysis.** Wiley-VCH, Weinheim, 3 edition, 1999.
- [HB69] T. E. Hoover and D. C. Berkshire. **Effects of Hydration on Carbon Dioxide Exchange across an Air-Water Interface.** *J.Geophys.Res.*, 74(2):456–464, 1969.
- [Hig35] R. Higbie. **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, 1935.
- [HK73] A. Hartkopf and B. L. Karger. **Study of the interfacial properties of water by gas chromatography.** *Acc.Chem.Res.*, 6:209–216, 1973.

- [HQ73] G. M. Hale and M. R. Querry. **Optical constants of water in the 200 nm to 200 μm wavelength region.** *Appl. Opt.*, 12:555–563, 1973.
- [Hub84] W. Huber. **Aufbau eines gaschromatographischen Messsystems für Gasaustauschmessungen; Windkanalmessungen zur Schmidtzahl- und Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches.** Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1984.
- [Hun97] Siegfried Hunklinkger. **Festkörperphysik, Skript zur Vorlesung.** Technical report, Universität Heidelberg, 1997.
- [HW94] Haken and Wolf. **Molekülphysik und Quantenchemie.** Springer, 2 edition, 1994.
- [IPC01] IPCC. **Third Assessment Report: Climate Change,** 2001.
- [JB01] B. Jähne and E. J. Bock. **Physically-Based Modelling of Air-Sea Gas Transfer (unpublished).** Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen und Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2001.
- [Jäh80] B. Jähne. **Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten.** PhD thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1980.
- [Jäh85] B. Jähne. **Transfer processes across the free water surface.** Habilitation thesis, Universität Heidelberg, 1985.
- [JH98] B. Jähne and H. Haußecker. **Air-Water Gas Exchange.** *Annual Reviews Fluid Mechanics*, 30:443–468, 1998.
- [Jäh02a] B. Jähne. **Digitale Bildverarbeitung.** Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 5 edition, 2002.
- [Jäh02b] B. Jähne. **Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit mittels Impulsbilanz.** Technical Report 1, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen und Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2002.
- [Jäh02c] B. Jähne. **Methoden für Gasautauschmessungen im Aeolotron.** Technical Report 2, Universität Heidelberg, 2002.
- [Jäh04] B. Jähne. **Messung der chemischen Beschleunigung des CO_2 -Gasaustausches am kleinen Windkanal.** Technical Report 13, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen und Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2004.
- [JHD87] B. Jähne, G. Heinz, and W. Dietrich. **Measurement of the Diffusion Coefficients of Sparingly Soluble Gases in Water.** *Journal of Geophysical Research*, 92(C10):10,767–10,776, 1987.

- [JMB⁺87] B. Jähne, K. O. Münnich, R. Böisinger, A. Dutzi, W. Huber, and P. Libner. **On the parameters influencing Air-Water Gas Exchange.** *Journal of Geophysical Research*, 92(C2):1937–1949, 1987.
- [Ker60] D. M. Kern. **The Hydration of Carbon Dioxide.** *Journal of Chemical Education*, 37:14–23, 1960.
- [KS04] J. Kuss and B. Schneider. **Chemical enhancement of the CO₂ gas exchange at a smooth seawater surface.** *Marine Chemistry*, 91:165–174, 2004.
- [Kue03] Frank Kuehnlenz. **Vakuum-UV-Spektroskopie an synthetischem Quarzglas unter UV-Pulslaserbestrahlung.** PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003.
- [KW05] C. D. Keeling and T. P. Whorf. **Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network.** In **Trends: A Compendium of Data on Global Change.** Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. (<http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm>), 2005.
- [Lau98] Hermann Lauer. **Untersuchung der Neigungsstatistik von Wasseroberflächenwellen mittels eines schnellen, bildaufnehmenden Verfahrens.** Dissertation, Universität Heidelberg, 05 1998.
- [LF95] D. R. Lide and H. P. R. Frederikse, editors. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** CRC Press, Inc., Boca Raton , FL, 1995.
- [Lib87] P. Libner. **Die Konstantflußmethode: Ein neuartiges, schnelles und lokales Meßverfahren zur Untersuchung von Austauschvorgängen an der Luft-Wasser Phasengrenze.** PhD thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1987.
- [Lis72] P. S. Liss. **Processes of gas exchange across an air-water interface.** *Deep-Sea Research*, 20:221–238, 1972.
- [LW24] W. K. Lewis and W. G. Whitman. **Principles of gas absorption.** *Industrial and Engineering Chemistry*, 16:1215–1220, 1924.
- [Mün96] T. Münsterer. **LIF Investigation of the Mechanisms Controlling Air-Water Mass Transfer at a Free Interface.** PhD thesis, Universität Heidelberg, 1996.
- [MR87] C. Munz and P. V. Roberts. **Air-water phase equilibria of volatile organic solutes.** *J.Am. Water Works Assoc.*, 79:62–69, 1987.
- [Nie04] R. Nielsen. **Gasaustausch - Entwicklung und Ergebnis eines schnellen Massenbilanzverfahrens zur Messung der Austauschparameter.**

- PhD thesis, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen & Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2004.
- [PPP79] U. Platt, D. Perner, and H. W. Pätz. **Simultaneous Measurement of Atmospheric CH₂O, O₃ and N₂O by Differential Optical Absorption.** *J. Geophys. Res.*, 84:6329–6335, 1979.
- [PS06] U. Platt and J. Stutz. **Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications.** Physics of Earth and Space Environments. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.
- [QO71] J. A. Quinn and N. C. Otto. **Carbon Dioxide Exchange at the Air-Sea Interface: Flux Augmentation by Chemical Reaction.** *J. Geophys. Res.*, 76(6):1539–1549, 1971.
- [Rei51] H. Reichardt. **Vollständige Darstellung der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung in glatten Leitungen.** *Z. angew. Math. und Mech.*, 31:208–219, 1951.
- [Ric95] J. A. Rice. **Mathematical Statistics and Data Analysis.** Duxbury Press, 2 edition, 1995.
- [Roe00] Walter Roedel. **Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre.** Springer-Verlag, 3 edition, 2000.
- [San99] R. Sander. **Compilation of Henry’s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3),** <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>. Technical report, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany, 1999.
- [SB02] A. L. Soli and R. H. Byrne. **CO₂ system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO₂/H₂CO₃ ratio in aqueous NaCl solution.** *Marine Chemistry*, 78:65–73, 2002.
- [Sch07] Martin Schmidt. **in preparation.** PhD thesis, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg, 2007.
- [Sco75] John C. Scott. **The preparation of water for surface-clean fluid mechanics.** *J. Fluid Mech.*, 69(2):339–351, 1975.
- [SGD03] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, and Imboden D.M. **Environmental Organic Chemistry.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2 edition, 2003.
- [SLR⁺02] M. H. K. Siddiqui, M. R. Loewen, C. Richardson, W. Asher, and A. T. Jessup. **Turbulence Generated by Microscale Breaking Waves and its Influence on Air-Water Gas Transfer.** *Geophysical Monograph 127, American Geophysical Union*, pages 11–16, 2002.

- [SS93] U. Siegenthaler and J. L. Sarmiento. **Atmospheric Carbon Dioxide and the Ocean.** *Nature*, 365:119–125, 1993.
- [Tow76] A. A. Townsend. **The structure of turbulent shear flow.** Cambridge University Press, London, 2 edition, 1976.
- [TSS⁺02] T. Takahashi, S. C. Sutherland, C. Sweeney, A. Poisson, N. Metzl, B. Tilbrook, N. Bates, R. Wanninkhof, R. A. Feely, C. Sabine, J. Olafsson, and Y. Nojiri. **Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂ and seasonal biological and temperature effects.** *Deep-Sea Research II*, 49:1601–1622, 2002.
- [Wan92] R. Wanninkhof. **Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean.** *Journal of Geophysical Research*, 97(C5):7373–7382, 1992.
- [WBW77] E. Wilhelm, R. Battino, and R. J. Wilcock. **Low-pressure solubility of gases in liquid water.** *Chem.Rev.*, 77:219–262, 1977.
- [WD02] P. T. Jr. Woodrow and S. R. Duke. **LIF Measurements of Oxygen Concentration Gradients Along Flat and Wavy Air-Water Interfaces.** *Geophysical Monograph 127, American Geophysical Union*, pages 83–88, 2002.
- [Wei71] R. F. Weiss. **Solubility of helium and neon in water and seawater.** *J.Chem.Eng.Data*, 16:235–241, 1971.
- [WK96] R. Wanninkhof and M. Knox. **Chemical enhancement of CO₂ exchange in natural waters.** *Limnology and Oceanography*, 41(4):689–697, 1996.
- [WM99] R. Wanninkhof and W. R. McGillis. **A cubic relationship between gas transfer and wind speed.** *Geophysical Research Letters*, 26:1889–1892, 1999.
- [Wu90] Jin Wu. **Mean square slopes of the wind-disturbed water surface, their magnitude, directionality, and composition.** *Radio Science*, 25(1):37–48, January–Feb. 1990.
- [WW85] M. J. Warner and R. F. Weiss. **Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater.** *Deep-Sea Research*, 32:1485–1497, 1985.
- [Yaw99] C. L. Yaws. **Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals.** McGraw-Hill, 1999.
- [YK74] A. M. Yaglom and B. A. Kader. **Heat and mass transfer between a rough wall and turbulent fluid flow at high Reynolds and Péclet numbers.** *J.Fluid Mech.*, 62:601–623, 1974.

- [You81a] C. L. Young, editor. **IUPAC Solubility Data Series**, volume 5/6. Pergamon Press, Oxford, England, 1981.
- [You81b] C. L. Young, editor. **IUPAC Solubility Data Series**, volume 8. Pergamon Press, Oxford, England, 1981.
- [ZAJ⁺02] C. J. Zappa, W. E. Asher, A. T. Jessup, J. Klinke, and S. R. Long. **Effect of Microscale Wave Breaking on Air-Water Gas Transfer**. *Geophysical Monograph 127*, American Geophysical Union, pages 23–29, 2002.
- [ZDBS98] M. Zheng, W. J. De Bruyn, and E. Saltzman. **Measurement of the diffusion coefficients of CFC-11 and CFC-12 in pure water and seawater**. *Journal of Geophysical Research*, 103(C1):1375–1379, 1998.
- [Zei03] E. Zeidler. **Teubner - Taschenbuch der Mathematik**. B.G. Teubner Verlag, 2 edition, 2003.

Danksagung

Ich möchte allen danken, die Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten.

Ein herzliches Dankeschön an Prof. Dr. Bernd Jähne, der mir diese Arbeit ermöglicht und mich hierbei wissenschaftlich begleitet hat. Danke für das mir erbrachte Vertrauen, für die vielen Tipps und die tatkräftige Unterstützung bei theoretischen und experimentellen Problemen und nicht zuletzt für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt für das gezeigte Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme der Begutachtung.

Bei Dipl.-Phys. Martin Schmidt bedanke ich mich für die Unterstützung beim Aufbau der Messapparatur zur Neigungsmessung der Wasseroberfläche. Nur durch seine Arbeit zur Kalibrierung und Auswertung der Neigungsdaten ist mir eine Bestimmung der mittleren quadratischen Neigung ermöglicht worden. Vielen Dank für die immer gute Laune und die vielen hilfreichen Tipps zur Matlab-Programmierung.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Joachim Kuss, auf dessen Idee das Experiment zum chemisch beschleunigten Gasaustausch fußt. Vielen Dank für die fachliche Beratung, die tatkräftige Unterstützung und die gemeinsame Zeit während der Messkampagne.

Bei Dr. Christoph Garbe bedanke ich mich für die Unterstützung bei den Messungen zur Schubspannungsgeschwindigkeit. Seine Analyse der Infrarot-Bildsequenzen machte mir eine Abschätzung der Schubspannungsgeschwindigkeit möglich. Vielen Dank für das Korrekturlesen und die vielen nützlichen Tipps bei der Erstellung dieser Arbeit.

Bei Dipl.-Chem. Achim Falkenroth bedanke ich mich für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit, das tolle Feedback, die vielen ermunternden Worte und seine unglaubliche Organisiertheit.

Die gesamte Arbeitsgruppe hat mit guter Stimmung und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke an: Günther, Uwe, Roland, Reinhard, Pavel, Michael, Markus, Felix, Tobi, Christopher, Daniel, Ralf, Nadja und Volker.

Im Weiteren danke ich den Mitarbeitern in der Werkstatt am IUP ohne deren ausgezeichnete Unterstützung und Know-How ein experimentelles Arbeiten unmöglich gewesen wäre. Hierbei möchte ich besonders Herrn Fletterer für die vielen nützlichen Anregungen und Diskussionen danken. Herrn Weller danke ich für die so häufig geleistete "Katastrophenhilfe" und seine unermüdlich gute Laune.

Ich möchte mich auch bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben und alle einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Danke an: Tina, Nicole, Sam, Evelyn, Andreas, Stefan, Bernd, Lars, Christian, Mathias, Markus, Nikola, Annegret, Tina, Rapha, Elvis, Schick, Margarita, Bastian, Britta, Roland, Viktor, Manon und Christian. Es ist schön, dass es Euch gibt!

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern für das Vertrauen und die Unterstützung während meines Studiums danken. Ganz besonders jedoch für den mir gebotenen Rückhalt in der manchmal sehr schwierigen Zeit zum Ende dieser Arbeit. Ein ganz dickes Dankeschön! Ihr seid die besten Eltern, die man sich wünschen kann!