

# Bachelorarbeit

## Messung von gelöstem $CO_2$ in übersättigten Gewässern mit Headspace-Methode und elektrischem Verfahren



Universität Leipzig

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

und

Helmholtz Zentrum für Umweltforschung

Departement Seenforschung in Magdeburg

vorgelegt von: Karen Ullrich, 2156664

geboren am: 09.10.1990, Leisnig

Erstgutachter: Prof. Dr. Josef Alfons Käs

Zweitgutachter: Dr. Bertram Boehrer Priv. Doz. Physik Univ. Heidelberg

© 14.05.2012



## Zusammenfassung

$CO_2$ -Messungen effizient, korrekt und kostengünstig durchzuführen ist von großer Bedeutung für die Umweltwissenschaften. In dieser Arbeit wird die Möglichkeit hohe  $CO_2$ - Konzentrationen in Gewässern zu messen thematisiert. Dazu werden zwei Methoden entwickelt, die dies vermögen wollen. Eine der beiden ist an die Methodik herkömmlicher Verfahren angelehnt. Sie basiert auf der chemischen Analyse von Wasserproben. Die Probennahme erfolgt mit einer in die Tiefe gelassenen Pumpvorrichtung, welche Gasprobenbeutel mit Seewasser befüllt. Im Labor entsteht in diesen Beuteln durch die veränderten Druck- und Temperaturbedingungen eine Gasblase, die mit Hilfe eines Gaschromatografen analysiert wird. Die Ergebnisse dieser Messung ergeben schließlich den Gasdruck und den DIC-Gehalt im See. Die zweite Methode stellt eine grundlegend neue Messtechnik dar. Es handelt sich um ein elektrisches Verfahren. Es basiert auf der Permeabilität von Gasen durch Silikone in ein Messvolumen, dessen elektrische Leitfähigkeit direkt auf den  $CO_2$ - Gehalt der Umgebung schließen lässt. Dabei wird das Messvolumen mit Reinstwasser befüllt, die im See platzierte Messapparatur lässt nur die Diffusion der im Wasser gelösten Gase zu, nicht jedoch die der Ionen. Die Leitfähigkeit des Messvolumens ergibt sich somit nur durch die durch die Kohlensäure verursachten Ionen im Messvolumen. Somit kann eindeutig auf den  $CO_2$ -Gehalt geschlossen werden. Dazu werden Laborexperimente und Feldmessungen durchgeführt. Die Feldmessung zur Erprobung der beiden vorgestellten Methoden fand Anfang September 2011 statt. Untersucht wurde der Tagebaurestsee Vollert-Süd (Sachsen-Anhalt). Die Messungen waren bezüglich des  $CO_2$ - Partialdrucks des Gewässers stimmig, jedoch mit hohen Messungenauigkeiten belastet. Dennoch kann nun eine Aussage über die Dimension des gelösten  $CO_2$  im Vollert-Süd gemacht werden. Es wird klar: Das Kohlenstoffdioxid macht nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamtgasdrucks im See aus. Darüber hinaus werden in dieser Arbeit die durchgeführten Methoden vorgestellt und hergeleitet, Daten aufgenommen und ausgewertet und die Ergebnisse anschließend diskutiert. Daraufhin werden die beiden Methoden anhand verschiedener Gesichtspunkte (Anwendungsbiete und Art der Durchführung, Geschwindigkeit der Durchführung, Anzahl der gewonnenen Erkenntnisse, finanzieller und personeller Aufwand bzw. Anspruch an die durchführende Institution, Messgenauigkeit und schließlich Verbesserungsvorschläge) verglichen und auf ihre Zukunftsfähigkeit bewertet. Die Ergebnisse dieser Diskussion machen deutlich, dass in den neu entwickelten Leitfähigkeitsmessmethode ein enormes Potential steckt. Herausstechend sind dabei vor allem die durch weitere Verbesserungen erreichbare Genauigkeit und die Universalität der Methode.

## **Summary**

To measure  $CO_2$  efficiently, correctly and economically is of great importance for the environmental sciences. This bachelor thesis deals with the possibility to measure  $CO_2$  concentrations in oversaturated waters. Regarding this, two measuring methods will be developed. The first method is based on a conventional approach. It is grounded on the chemical analysis of water samples. The sampling is done by a pump device, lowered into the deep water, which fills gas sampling bags with lake water. As consequence of the pressure- and temperature conditions these bags develop a gas bubble in their headspace in the laboratory. The analysis of the gas bubble by means of a gas chromatography yields the carbon dioxide pressure and the DIC-content of the lake. The second method represents a fundamentally new technique. It measures electrical conductivity of water into a closed volume. It is based on the permeability of gas through a permeable silicon membrane in a closed volume, where the electrical conductivity can be measured. Its value leads directly to the  $CO_2$  content of the environment. Thereby the measuring volume is filled with ultrapure water. The measuring apparatus placed in the lake only permits the diffusion of the gases dissolved in water, however, not the dissolved ions. The conductivity of the closed volume is consequently solely determined by the ions caused by the carbonic acid. Thus, it is possible to unambiguously conclude the  $CO_2$ -content. As a trial for the methods, field measurements were carried out in September 2011. For this purpose the Lake Vollert-Süd was chosen. The measurements were inherently consistent regarding the water's CO<sub>2</sub> partial pressure. However, the results were affected by high measuring inaccuracies. Nevertheless, now it is possible to make a statement about the dimension of the dissolved carbon dioxide in Vollert-Süd. It becomes clear that the carbon dioxide contributes only slightly to the total gas pressure. Moreover, in this thesis the applied methods will be introduced and established, data collected and analyzed and the results discussed. Subsequently, both measuring methods will be compared regarding different aspects (Applications and implementation, velocity of the process, number of results, financial and personnel requirements, measurement accuracy and lastly improvement suggestions) and evaluated regarding their future viability. The results of that discussion will show distinctly, that the newly developed method has enormous potential. In particular, the accuracy and its universality are highly improvable by future developments.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>10</b>
2.1 Einführung in Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen . . . . .	10
2.1.1 Das ideale Gas . . . . .	11
2.1.2 Van-der-Waals-Gasgleichung . . . . .	11
2.1.3 Das Daltonsche Gesetz . . . . .	12
2.1.4 Kompressibilität . . . . .	12
2.1.5 Viskosität . . . . .	12
2.1.6 Ionenprodukt des Wassers . . . . .	14
2.1.7 Salinität . . . . .	15
2.2 Lösungsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten . . . . .	16
2.2.1 Gesetz von Henry . . . . .	16
2.2.2 Das Lösungsverhalten von $CO_2$ - eine Besonderheit . . . . .	18
2.2.3 Einflüsse auf den $CO_2$ -Gehalt in Gewässern . . . . .	21
2.3 Leitfähigkeit . . . . .	22
2.3.1 Leitfähigkeit von Elektrolyten . . . . .	23
2.3.2 Leitfähigkeit einer $CO_2$ -haltigen Flüssigkeit . . . . .	23
2.3.3 Bestimmung des $CO_2$ -Partialdruckes durch Konduktivitätsmessung	27
<b>3 Feldmessung</b>	<b>30</b>
3.1 Vollert-Süd . . . . .	30
3.2 Leitfähigkeitsmessung . . . . .	35
3.2.1 Messprinzip . . . . .	35
3.2.2 Versuchsanleitung . . . . .	36
3.2.3 Datenauswertung . . . . .	38

3.3 Headspace-Messung . . . . .	40
3.3.1 Versuchsanleitung . . . . .	40
3.3.2 Datenauswertung . . . . .	43
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>48</b>
4.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung . . . . .	48
4.2 Ergebnisse der Headspace-Methode . . . . .	52
4.3 Messunsicherheiten . . . . .	55
4.3.1 Messunsicherheiten der theoretisch errechneten Leitfähigkeiten . .	55
4.3.2 Messunsicherheiten der experimentell bestimmten Leitfähigkeiten und der $CO_2$ -Partialdrücke . . . . .	56
4.3.3 Messunsicherheiten der Headspace-Messung . . . . .	59
4.4 Nebeneinanderstellung der Ergebnisse . . . . .	59
<b>5 Diskussion</b>	<b>62</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>66</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>67</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>68</b>
<b>Sonstige Verzeichnisse</b>	<b>72</b>
Glossar . . . . .	72
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	73
<b>Erklärung</b>	<b>75</b>
<b>Danksagung</b>	<b>76</b>

# 1 Einleitung

Die Globale Erwärmung stellt eines der zentralen Probleme der heutigen Gesellschaft dar. Mit der Luft erwärmen sich auch die Ozeane. Die Oberflächentemperatur der Weltmeere erhöhte sich seit 1995 um 0.6 K, aufgrund ihres enormen Volumens und ihrer großen Temperaturträgheit haben sie sich jedoch im selben Zeitraum insgesamt nur um  $0,037^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt[Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, 2006]. Der Energieinhalt der Weltmeere nahm zwischen Mitte der 1950er Jahre bis 1998 um ca.  $14.5 \times 10^{22} \text{ J}$  zu, was einer Heizleistung von  $0,2 \text{ W / m}^2$  der gesamten Erdoberfläche entspricht[Levitus et al., 2005]. Der Treibhauseffekt als einer ihrer Hauptursachen rückt somit immer mehr in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Eines der wichtigsten Treibhausgase ist das  $\text{CO}_2$ , dass nicht nur beim Treibhauseffekt eine entscheidende Rolle spielt: Es ist allgemein hin bekannt, dass sein Anteil in der Atmosphäre sowohl entscheidend für das Gleichgewicht im terrestrischen als auch im aquatischen Kohlenstoffkreislauf der Erde ist [Che and Ilmberger, 1994; Mook, 2000]. Ein Ansatz zur Verringerung des stetig wachsenden Pegels ist die Sequestierung von Kohlendioxid in den Weltmeeren[Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, 2006]. Folglich besteht ein Interesse den Kohlenstoffdioxidgehalt von Gewässern stetig zu erfassen und zu kontrollieren. Der Fokus dieses Vorhabens war zunächst auf die Ozeane gerichtet, da einerseits ihr Volumen, das der Süßwasservorkommen weit übersteigt und andererseits Seen in der Regel  $\text{CO}_2$  ausgasen, d.h., dass aus Seen Kohlendioxid emittiert wird [Schwoerbel, 1999]. Unter Umständen können aber auch Seen große Mengen  $\text{CO}_2$  ansammeln, warum die Untersuchung dieser Seen ebenso von allgemeinem Interesse ist, soll folgendes Beispiel zeigen:

Der Lake Nyos ist ein Kratersee im Oku-Vulkangebiet in Zentralafrika. Es war still im August des Jahres 1986 als 1700 Anwohner im Umkreis von 25 km rund um den See den Tod finden. Dieses Phänomen zog als bald unzählige Forscher in seinen Bann: Wie

konnte es zu dieser Tragödie kommen? Stammesfehden konnten schnell ausgeschlossen werden, da es keinerlei Zeichen von Gewalteinwirkung gibt. Daraufhin wurde ein weiteres Unglück aufgedeckt, dass sich zwei Jahre zuvor abgespielt hatte: Den Lake Monoun im selben Vulkangebiet hatte das gleiche Schicksal ereilt. Was haben diese beiden Seen gemeinsam? Sind Ereignisse unter der Wasseroberfläche verantwortlich für die vielen Toten? Der Auslöser des Unglücks ist bis heute nicht ganz geklärt. Fakt jedoch ist, dass plötzliches Entgasen von  $CO_2$  die Toten in beiden Fällen verursachte. Seitdem gibt es im See Entgasungsanlagen, die erneute Gaswolken verhindern sollen [Halbwachs et al., 2004].

Derzeit gibt es keinen praktikablen Weg den Kohlendioxidgehalt in solchen, sogenannten übersättigten Seen zu ermitteln. Diese Arbeit wird zwei Methoden vorstellen und diskutieren, die speziell für die Messung hoher Gaskonzentrationen in Gewässern konzipiert worden sind. Beide Methoden kamen bei einer Feldkampagne zum Einsatz, die am 6. September 2011 statt fand. Untersuchungsobjekt war dabei der See Vollert-Süd, der durch seine Entstehungsgeschichte bedingt eine große Quelle gelöster Gase darstellt.

Eines der beiden ausgewählten Verfahren ist eine Abwandlung üblicher Methoden zur Analyse von Gasen in Gewässerproben. Sie beruht auf deren sorgfältiger Analyse. Die zweite Methode zeigt eine grundlegend neue Idee zur Messung des Kohlenstoffdioxiddkonzentration auf. Es handelt sich dabei um ein elektrisches Verfahren, das anders als zuvor eine direkte Messmethode darstellt. Ob es möglich ist dieses neuartige Verfahren anzuwenden und bei Versuchen zu verifizieren, wird untersucht werden. Die Initiatoren dieser Methode, Che and Ilmberger [1994], jedenfalls versprechen sich davon eine „einfache, schnelle und ökonomische“ Alternative zu althergebrachten Methoden, denn Infrarotabsorptionsspektroskopie, Gaschromatografie und pH-Titration sind aufwendig und müssen eine gewisse Genauigkeit aufweisen, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Zudem sind bei solchen Proben immer Verfälschungen des Ergebnisses durch den Transport ins Labor zu befürchten.

Bevor jedoch die beiden durchgeführten Messmethoden vorgestellt werden, wird erst einmal über den theoretischen Hintergrund informiert, der zum Verstehen der Vorgehensweise unerlässlich ist. Warum sammeln manche Seen Gas an? Wie ist es möglich die Gaskonzentration auf elektrischem Weg zu ermitteln? Daraufhin wird über die Feldmessung informiert: Die Auswahl des Probennahmeortes wird beleuchtet. Weiterhin werden

die beiden Messmethoden bezüglich ihrer Idee, ihres Versuchsaufbaus, ihrer Durchführung und Datenanalyse beleuchtet. Anschließend werden die Ergebnisse der Experimente dargelegt. Es werden Unsicherheiten der Messgenauigkeiten bestimmt und Ergebnisse verglichen. Die abschließende Diskussion wird ein Fazit dieser Arbeit geben und Perspektiven für beide Messmethoden beurteilen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden theoretische Grundlagen für die vorgestellten Messtechniken dargelegt. Dabei wird zunächst auf chemische und physikalische Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten eingegangen, anschließend auf deren Lösungsverhalten ineinander und abschließend auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten.

### 2.1 Einführung in physikalische und chemische Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen

Zunächst soll an grundsätzliche physikalische Zusammenhänge erinnert werden, die makroskopische Eigenschaften von Stoffen charakterisieren.

$$n = \frac{m}{M} \quad (2.1)$$

$$V_M = \frac{V}{n} \quad (2.2)$$

$$c = \frac{n}{V} \quad (2.3)$$

Die Stoffmenge  $n$  bezeichnet die quantitative Menge einer Stoffportion und kann über deren Verhältnis von Masse  $m$  zu Molarer Masse  $M$  ausgedrückt werden. Das Molare Volumen  $V_M$  ist eine physikalische Größe von Gasen. Es gibt an, welches Volumen ein Mol eines Gases einnimmt. Dieser Zusammenhang ist temperatur- und druckabhängig. Die Stoffmengenkonzentration ergibt sich aus dem Quotienten der Stoffmenge und des Volumens einer Stoffportion.

### 2.1.1 Das ideale Gas

Das Modell des idealen Gases beruht auf dem Massenpunktmodell, der Vorstellung sich frei bewegender Gasteilchen im Raum und der Annahme, dass alle Teilchen der Kraft frei folgen können. Weiterhin sollen alle Stöße miteinander und der Volumenwand elastisch ablaufen. Ansonsten wirken keine Kräfte [Atkins, 2002]. Die allgemeine Gasgleichung dient zur Beschreibung solcher idealen Gase. Diese wurde aus verschiedenen empirischen Gasgesetzen hergeleitet und beschreibt die Zusammenhänge der Zustandsgrößen des idealen Gases. Üblicherweise wird sie in folgender Form angegeben:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.4)$$

### 2.1.2 Van-der-Waals-Gasgleichung

1873 gelang es Johannes Diderik van der Waals eine geeigneter Näherung für den realen Zustand von Gasen zu finden, als bisher durch die allgemeine Gasgleichung idealer Gase ermöglicht wurde. Hierfür führte er zwei Parameter,  $a$  und  $b$ , ein. Dies ermöglichte die Beachtung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ( $a$ ) und deren Eigenvolumen ( $b$ ).

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = n \cdot R \cdot T \quad (2.5)$$

Für Kohlendioxid wurden folgende Werte ermittelt:  $a = 363.7 \text{ (kPa}\cdot\text{dm}^6)/\text{mol}$  und  $b = 0.0427 \text{ dm}^3/\text{mol}$  [Atkins, 2002].

### 2.1.3 Das Daltonsche Gesetz

Da in der Regel zu untersuchende Proben Gasgemische aus  $i$  verschiedenen Gassorten sind, ist es notwendig den Partialdruck  $p_i$  jeder einzelnen Komponente zu berechnen.

$$p_i = n_i \cdot k \cdot \frac{T}{V}. \quad (2.6)$$

Der Gesamtdruck eines Gases ist die Summe der Partialdrücke. Diese Annahme gilt aber nur für ideale Gase. [Richter, 2010].

### 2.1.4 Kompressibilität

Es ist allgemein hin bekannt, dass sich Gase komprimieren lassen, Flüssigkeiten hingegen fast nicht. Die physikalische Größe, die dies exakt beschreibt, wird als Kompressibilitätsmodul  $K$ ,  $[K] = Pa$  bezeichnet. Sie gibt an, welche allseitige Druckänderung nötig ist, um eine bestimmte Volumenänderung hervorzurufen. Daraus resultiert eine Massenverdichtung des betroffenen Stoffs, wodurch dessen Dichte steigt. Die Inverse dieser Größe heißt Kompressibilität  $\kappa$ ,  $[\kappa] = Pa^{-1}$ . Für Gase wird üblicherweise diese Größe verwendet. Ist ein Stoff sehr leicht komprimierbar, dann ist seine Kompressibilität groß, beispielsweise ist die Kompressibilität von Luft an der Erdoberfläche  $1013^{-1} Pa^{-1}$  (Luftdruck) und das des Wassers  $4.81 \times 10^{-10} Pa^{-1}$ . Um Wasser so stark zu komprimieren wie Luft benötigt man somit (bei gleicher Oberfläche) 2 Mio. mal mehr Kraft. [Crandall et al., 1959]

### 2.1.5 Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  ist ein Maß der Zähflüssigkeit eines Fluids. Sie wird angegeben in  $[\eta] = Pa \cdot s = Ns/m^2$ . Ihr Kehrwert, die Fluidität, gibt Auskunft über die Fließfähigkeit. Ursache unterschiedlicher Viskositäten ist die unterschiedliche innere Reibung von Flüssigkeiten. Definiert wird die Viskosität (oder dynamische Viskosität) über die Kraft, die nötig ist, um zwei Flächen im Abstand  $z$  mit der Geschwindigkeit  $v$  gegeneinander zu bewegen.

$$F = \eta \cdot \frac{A \cdot v}{z} \quad (2.7)$$

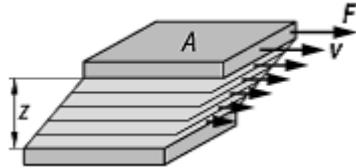


Abbildung 2.1: Illustration der Definition der dynamischen Viskosität [Misholi, 2010].

Für Newtonsche Flüssigkeiten, beispielsweise Wasser, Luft, oder Öle, sei zudem die kinematische Viskosität beschrieben, die hier nur kurz erwähnt werden soll, da sie nicht relevant für die folgenden Ausführungen ist [Atkins, 2002].

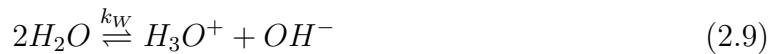
Die dynamische Viskosität des Wassers wird in dieser Arbeit als temperatur- und druckabhängige Funktion behandelt. Seeton [2006] gibt einen Überblick über die Geschichte der Entwicklung eines passenden Modells zur Beschreibung dieser Abhängigkeiten. Im Folgenden soll eine Erweiterung des so genannten Arrhenius Modells verwendet werden [Likhachev, 2003]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[ ap + \frac{E - bp}{R(T - \theta - cp)} \right] \quad (2.8)$$

Mit den Konstanten  $E = 4.7534 \text{ kJ/mol}$ ,  $\eta_0 = 2.4055 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\theta = 139.7 \text{ K}$ ,  $a = 4.42 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ ,  $b = 9.565 \times 10^{-4} \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{bar})$  und  $c = 1.24 \times 10^{-2} \text{ K}/\text{bar}$ . Der Gültigkeitsbereich dieser Näherung wird angegeben mit  $T = 273$  bis  $463 \text{ K}$  und  $p = 1$  bis  $250 \text{ bar}$ . Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition [Lide, 2004].

## 2.1.6 Ionenprodukt des Wassers

Auch in reinem Wasser finden sich durch die sogenannte Autoprotolyse des Wassers Ionen wieder. Dabei entstehen Oxoniumionen  $H_3O^+$  (kurz:  $H^+$ ) und Hydroxidionen  $OH^-$ .



Das Ionenprodukt ( $k_W$ -Wert) gibt Auskunft darüber, wie viele dieser Ionen entstehen. Es ist definiert als:

$$k_W = c(H_3O^+)c(OH^-) \equiv c(H^+)c(OH^-) \quad (2.10)$$

Das Gleichgewicht liegt dabei stark auf Seiten des Wassers. Unter Normalbedingungen beträgt das Ionenprodukt  $10^{-14}$ . Dabei ist es jedoch temperaturabhängig. Mook [2000] beschreibt den Zusammenhang folgendermaßen:

$$\ln k_W = 148.9802 - 13847.26/T - 23.6521 \ln T \quad (2.11)$$

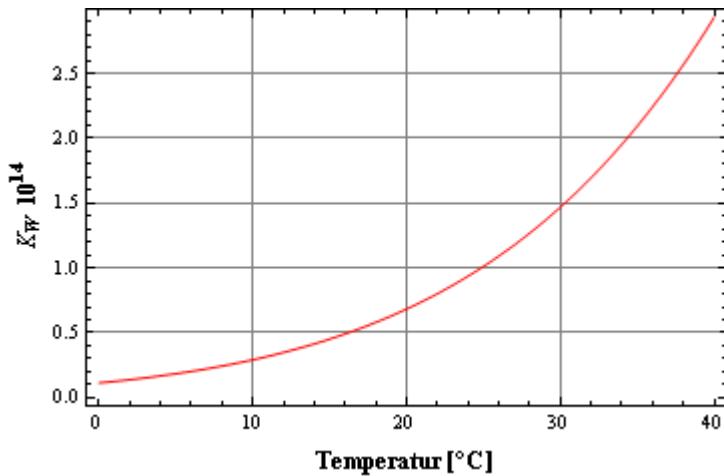


Abbildung 2.2: Ionenprodukt des Wassers. Temperaturabhängige Darstellung.

In vielen Gleichgewichtsreaktionen ist es von Vorteil neben dem  $k_W$ -Wert noch den pH-Wert zu kennen. Er ist ein Maß für den basischen oder sauren Charakter einer wässrigen Lösung und ist definiert als

$$pH = -\log_{10}(a(c(H_3O^+))) = -\log_{10}(a(c(H^+))). \quad (2.12)$$

Dabei ist  $a(c(H^+))$  die Aktivität der Oxmoniumionen. Für verdünnte Lösungen, wie es bei uns anzunehmen ist, lässt sich dies vereinfachen zu

$$pH = -\log_{10}(c(H_3O^+)) = -\log_{10}(c(H^+)). \quad (2.13)$$

Da der  $k_W$ -Wert im Wesentlichen temperaturabhängig ist, wird es möglich durch Kenntnis des pH-Werts und der Temperatur, Aussagen über die Konzentration von Oxoniumionen  $H_3O^+$  und Hydroxidionen  $OH^-$  zu treffen [Atkins, 2002].

## 2.1.7 Salinität

Als Salinität wird vereinfachend der Salzgehalt eines Wasserkörpers, Gewässers bzw. Wassers bezeichnet. Angegeben wird sie in Massenanteilen [g/kg] (Salz pro Elektrolyt) oder in Prozent. Die heute üblichste Einheit ist die dimensionslose Einheit: PSU (Practical Salinity Units). Gemessen wird sie in der Regel mit Hilfe eines sogenannten Salinometers über die elektrische Leitfähigkeit eines Gewässers, diese ist proportional zur Salinität S und leicht bestimmbar. Die Salinität an der Meeresoberfläche verschiedener Gewässer unterscheidet sich typischerweise. Die Ozeane weisen einen Salzgehalt von ca. 3.5 % auf, Süßwasser hingegen bei ungefähr 0.1% [Dietrich et al., 1975].

## 2.2 Lösungsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten

Gase lösen sich in Flüssigkeiten. Wenn sich ein Gleichgewicht einstellt, so gilt das Gesetz von Henry, wonach sich im Gleichgewichtszustand eine konstante Menge Gas in einer Flüssigkeit ansammelt. Durch Gasquellen oder -senken kann dieses Gleichgewicht jedoch verändert oder gestört werden. Dies gilt besonders in tiefen Schichten. Das Phänomen führt zu einem Interesse an der Bestimmung des  $CO_2$ -Gehaltes dieser Schichten [Schwoerbel, 1999].

### 2.2.1 Gesetz von Henry

1803 beschreibt William Henry die Abhängigkeit der Konzentration eines gelösten Gases in einer Flüssigkeit von dessen Partialdruck in der angrenzenden Gasphase wie folgt:

At a constant temperature, the amount of a given gas that dissolves in a given type and volume of liquid is directly proportional to the partial pressure of that gas in equilibrium with that liquid.

Henry [1803]

Das Henry-Gesetz besagt also, dass die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit  $c_a$  bei konstanter Temperatur direkt proportional zum Partialdruck desselben Gases in der (die Flüssigkeit umgebenden) Gasphase  $p_g$  ist<sup>1</sup>

$$c_a = k_H \cdot p_g. \quad (2.14)$$

Um diese proportionale Abhängigkeit zu beschreiben, führt er eine temperatur- und gasabhängige Konstante, die Henry-Konstante  $k_H$ , ein. Eine einfache Näherung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ergibt sich durch:

---

<sup>1</sup>auch im Folgenden werden Variablen der Gasphase den Index g und die der aquatischen Phase den Index a tragen

$$k_H = k_H^\theta \cdot \exp \left( \frac{-\Delta_{soln}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right) \right) \quad (2.15)$$

Wobei  $T^\theta$  mit  $T^\theta = 298.15K$  definiert ist.  $-\Delta_{soln}H$  beschreibt die Änderung der Enthalpie der Lösung (Solution). Somit ist der Term  $\frac{-\Delta_{soln}H}{R}$  eine Konstante, die sich aus der Lösungsenthalpie H und der Gaskonstante R ergibt. Für Kohlendioxid sind die nach Sander [1999] bestimmten Konstanten:  $k_H^\theta = 3.4 \times 10^{-2} M/atm$  und  $\frac{-\Delta_{soln}H}{R} = 2400K$ .

Eine bessere Näherung wird jedoch von Mook [2000] durch die sich anschließende Gleichung gegeben, weshalb sie für die hiesigen Berechnungen verwendet wird.

$$pk_H = -\log_{10}(k_H) = -2622.38/T - 0.0178471T + 15.5873 \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten ist in der Abbildung 2.3 grafisch dargestellt.

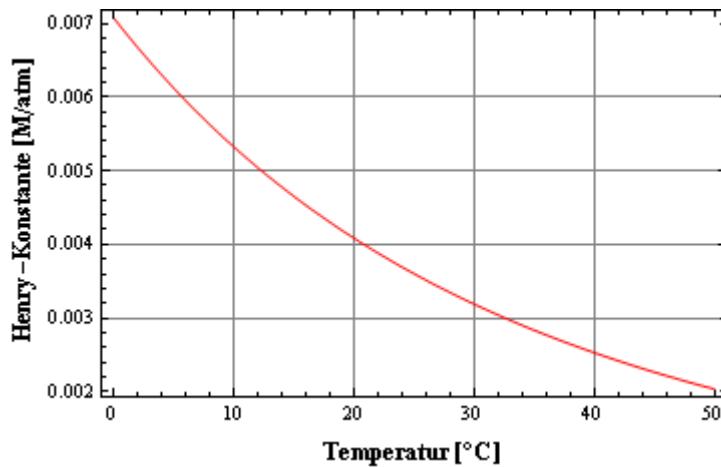


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante  $k_H$ , basierend auf Gleichung (2.16)

Das Henry-Gesetz kennt mehrere Formen, die hier nicht alle aufgezählt werden sollen. Eine zweite jedoch gibt sehr anschaulich Auskunft über die Gasaufnahmefähigkeit einer

Lösung:

$$k_H^{cc} = \frac{c_a}{c_g} = k_H \cdot R \cdot T \quad (2.17)$$

In Tabelle 2.1. sind beispielhaft Henry-Konstanten für einige Gase aufgeführt. Auffallend ist dabei der besonders hohe  $k_H^{cc}$  Koeffizient von 0.8317 für  $CO_2$ . In Gas- und Wasserphase befindet sich nahezu die gleiche Konzentration an  $CO_2$ , d.h. Flüssigkeiten können besonders viel  $CO_2$  speichern [Sander, 1999].

	$k_H$	$k_H^{cc}$
Einheiten	$\left[ \frac{\text{mol}_{\text{gas}}}{1\text{-atm}} \right]$	[1]
$N_2$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1.492 \cdot 10^{-2}$
$O_2$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.180 \cdot 10^{-2}$
$CO_2$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	0.8317
$H_2$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$1.907 \cdot 10^{-2}$
$He$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$9.051 \cdot 10^{-3}$
$CO$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$2.324 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2.1: Henry-Konstanten bei 298 K.

## 2.2.2 Das Lösungsverhalten von $CO_2$ - eine Besonderheit

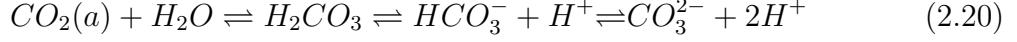
Der Gehalt der gelösten Gase eines Gewässers steht nach dem Gesetz von Henry (Kap. 2.2.1.) im Gleichgewicht mit der Atmosphäre.



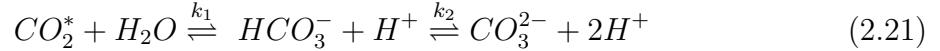
Im Gegensatz zu den meisten anderen Gasen reagiert  $CO_2(a)$  mit dem Lösungsmittel zu  $H_2CO_3$ . Diese beiden elektrisch neutralen Verbindungen sind üblicherweise zusammengefasst und werden im Folgenden mit  $CO_2^*$  bezeichnet.

$$c(CO_2^*) = c(CO_2(a)) + c(H_2CO_3) \quad (2.19)$$

Die so entstandene Kohlensäure dissoziiert in  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$ .



beziehungsweise auf Grund von Gl. (2.19):



Dabei bezeichnen  $k_1$  und  $k_2$  die Dissoziationskonstanten, oft als erste und zweite Kohlensäuredissoziationskonstanten bezeichnet [Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001]. Sie ergeben sich wie folgt:

$$k_1 = \frac{c(HCO_3^-)c(H^+)}{c(CO_2^*)} \quad (2.22)$$

$$k_2 = \frac{c(CO_3^{2-})c(H^+)}{c(HCO_3^-)} \quad (2.23)$$

In der Literatur [Mook, 2000; Shedlovsky and MacInnes, 1935; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001] werden diese Koeffizienten als Funktionen von Temperatur, Umgebungsdruck und Salinität beschrieben. Die Effekte des hydrostatischen Drucks durch Wassertiefe ist in unserem Fall ( $p < 3\text{bar}$ ) sehr klein. Ebenso verhält es sich mit der Salinität: Für Süßwasser kann die Salinität ( $S < 0.2\%$ ) auf Null approximiert werden  $S \approx 0$ . Für solche Gewässer gibt es gute Näherungen um den  $pk_1$ - und den  $pk_2$ -Wert zu bestimmen [Mook, 2000].

$$pk_1 = -\log_{10}(k_1) = 3404.71 \frac{1}{T} + 0.032786T - 14.8435 \quad (2.24)$$

$$pk_2 = -\log_{10}(k_2) = 2902.39 \frac{1}{T} + 0.02379T - 6.4980 \quad (2.25)$$

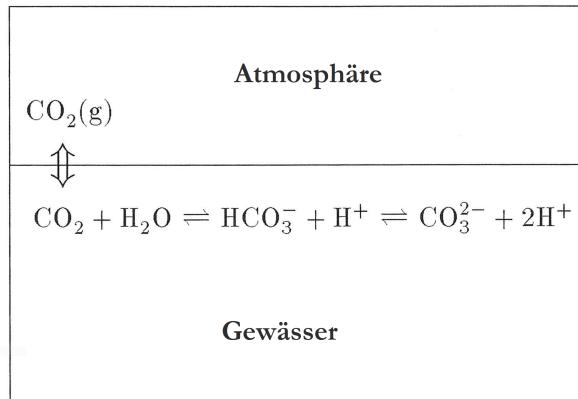
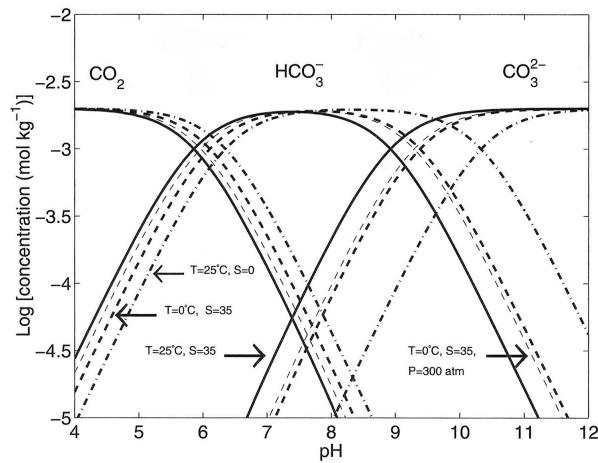


Abbildung 2.4: Illustrationen zu Gleichgewichtsreaktionen von Kohlenstoffdioxid.

Oben: Die Wirkung der ersten und zweiten Kohlensäuredissoziationskonstanten auf die Ionenkonzentrationen bei  $\text{DIC} = 2\text{mmol/kg}$  und unterschiedlichen Drücken, Salinitäten und Temperaturen.

Unten: Schematische Darstellung des Karbonatsystems.  
Beide aus Zeebe and Wolf-Gladrow [2001].

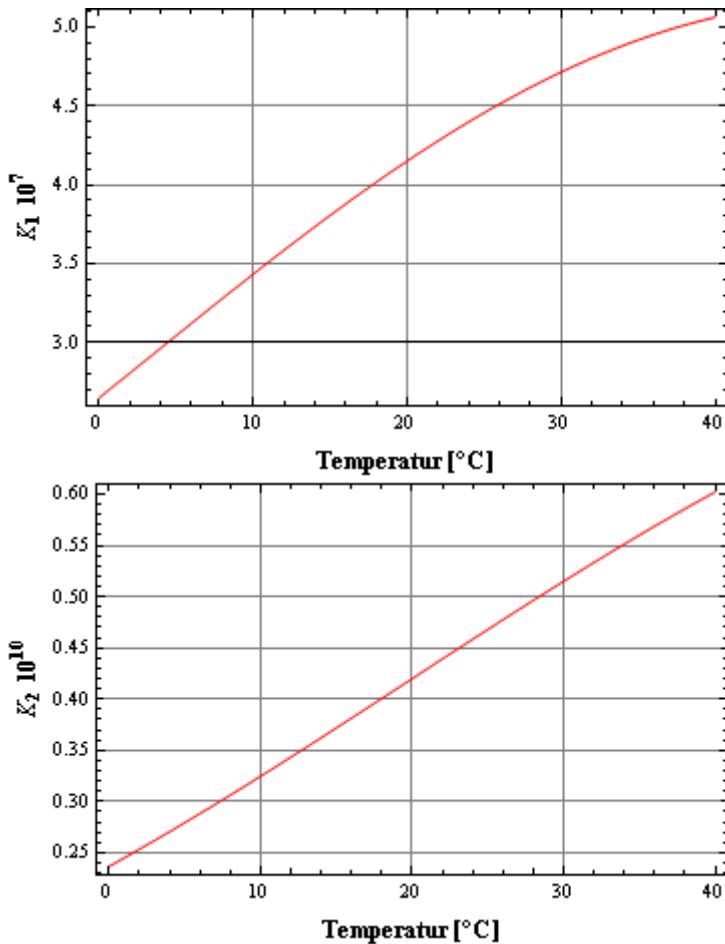


Abbildung 2.5: Die erste und zweite Kohlensäuredissoziationskonstante  $k_1$  und  $k_2$ . Temperaturabhängige Darstellung, basierend auf Gl.(2.24) und (2.25)

Die Gesamtheit der im Wasser gelösten anorganischen Karbonate wird nach Zeebe and Wolf-Gladrow [2001] als DIC (dissolved inorganic carbon) bezeichnet.

$$c(\text{DIC}) := c(\text{CO}_2^*) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.26)$$

### 2.2.3 Einflüsse auf den $\text{CO}_2$ -Gehalt in Gewässern

An oberflächennahen Schichten eines Gewässers ist die Konzentration von  $\text{CO}_2$  durch das Gesetz von Henry bestimmt. In tieferen Schichten können  $\text{CO}_2$ -Quellen und -Senken den DIC-Gehalt beeinflussen. Solche können z.B. Zu- bzw. Abflüsse darstellen. Diese können natürlichen Ursprungs sein, also beispielsweise eintretendes Grundwasser oder

durch Zersetzung organischer Materialien herbeigeführt worden sein. Im See wird der DIC-Gehalt hauptsächlich von sogenannten Produzenten verringert und von den Konsumenten und Destruenten erhöht. Die Arbeit der Produzenten hängt stark von der Temperatur und der Lichtintensität ab. Im Wasser ist es ihnen nur möglich Kohlenstoff in Form von gelöstem  $CO_2(aq)$ ,  $HCO_3^-$  oder anderen Karbonaten und Hydrogenkarbonaten aufzunehmen. Man unterscheidet deshalb drei Typen: diejenigen, die hauptsächlich gelösten Kohlenstoffdioxid aufnehmen, jene, die hauptsächlich  $HCO_3^-$  aufnehmen und schließlich jene, die beides vermögen. Demnach ist das Auftreten eines jeden Typs an das Vorkommen der unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen gebunden und diese an den pH-Wert des Gewässer.[Schwoerbel, 1999]

## 2.3 Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit, auch Konduktivität, ist der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes. Sie gibt Auskunft über die Fähigkeit eines Stoffes den elektrischen Strom zu leiten und ist definiert als

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}. \quad (2.27)$$

Hierbei ist  $\vec{j}$  die Stromdichte und  $\vec{E}$  die elektrische Feldstärke. Die SI Einheit der Konduktivität ist  $[\sigma] = \frac{1}{\Omega \cdot m} \equiv S/m$ . In Ozean- und Umweltwissenschaften wird sie jedoch üblicherweise in  $\mu S/cm$  angegeben. Im allgemeinsten Fall ist die elektrische Leitfähigkeit ein Tensor. Da wir uns in einem linearen, isotropen Medium befinden, kann die Leitfähigkeit als ein Skalar angenommen werden. Wie die meisten physikalischen Größen ist sie stark temperaturabhängig. Mit Kenntnis der Temperatur und der Art und Konzentration der im Wasser vorhandenen Ionen, lassen sich Rückschlüsse auf dessen Leitfähigkeit ziehen.[Demtröder, 2009]

### 2.3.1 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten hängt im Wesentlichen von deren Temperatur, Viskosität und den enthaltenen Ionen ab. Sorensen und Glass geben 1987 ein erstes Näherungsverfahren an, um die Leitfähigkeit eines Elektrolyts mit den genannten Parametern zu bestimmen. Hierbei benötigen sie die Äquivalenzleitfähigkeit  $\lambda_i$  eines Ions  $i$ , dessen Konzentration  $c(i)$  und eine temperaturabhängige Beschreibung der Viskosität  $\eta_T$  der verwendeten Flüssigkeit.

$$\sigma(T) = \lambda_i \cdot c(i) \cdot \left( \frac{\eta_{25}}{\eta_T} \right)^{\kappa_i} \quad (2.28)$$

Der Quotient aus momentaner (temperaturabhängiger)  $\eta_T$  und der auf 25°C bezogenen dynamischen Viskosität  $\eta_{25}$  wird dabei zur Beschreibung der Leitfähigkeit genutzt. Dabei wird der Exponent  $\kappa_i$  eingeführt. Dieser Exponent ist ebenfalls bei Sorensen and Glass [1987] zu finden. Für die Viskosität wird die in Abschnitt 2.1.5. beschriebene Näherung verwandt (Gl.(2.8)). Im Allgemeinen kann die Temperaturabhängigkeit eines Elektrolyts auch durch die empirische Formel

$$\sigma_{25} = \frac{\sigma(T)}{a_{ref} \cdot (T - 25) + 1} \quad (2.29)$$

kompensiert werden, beispielsweise um die Werte vergleichbar zu machen.

Dabei ist  $a_{ref}$  ein Koeffizient, der für jedes Elektrolyt bzw. für jede Zusammensetzung gelöster Ionen spezifisch bestimmt werden muss Diesing and Boehrer [2008].

### 2.3.2 Leitfähigkeit einer $CO_2$ -haltigen Flüssigkeit

Wie die Leitfähigkeit eines Elektrolyts berechnet wird, ist bereits im allgemeinen Fall dargestellt worden. Im Folgenden soll nun der spezielle Fall einer kohlenstoffdioxid-haltigen Lösung aufgeschlüsselt werden. In dieser liegen Ionen durch Autoprotolyse ( $H^+, OH^-$ ), Carbonationen ( $CO_3^{2-}$ ) und Hydrogencarbonationen ( $HCO_3^-$ ) vor.

## Bestimmung der Konzentrationen der Ionen

Um die Leitfähigkeit einer kohlenstoffdioxidhaltigen Lösung errechnen zu können, müssen zunächst die darin enthaltenen Ionen als Funktion einer einzigen Ionenkonzentration dargestellt werden. Hierfür wurde die Wasserstoffionenkonzentration gewählt, da daraus zusätzlich der pH-Wert der Lösung (vorteilhaft bei Labormessungen) problemlos bestimmt werden kann. Nach Umstellen der Gleichungen (2.10), (2.22) und (2.23) erhält man folgende Abhängigkeiten:

$$c(OH^-) = \frac{k_W}{c(H^+)} \quad (2.30)$$

$$c(HCO_3^-) = \frac{k_1 \cdot c(CO_2^*)}{c(H^+)} \quad (2.31)$$

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{k_2 \cdot c(HCO_3^-)}{c(H^+)} = \frac{k_1 k_2 \cdot c(CO_2^*)}{c(H^+)^2} \quad (2.32)$$

Die Gleichungen (2.30) bis (2.32) sind in dieser Form noch in Abhängigkeit des gelösten  $CO_2^*$ . Durch Nutzung einer weiteren Eigenschaft des Elektrolyts können die Gleichungen von dieser befreit werden. Die Lösung ist elektrisch neutral. Es gilt

$$c(H^+) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-}). \quad (2.33)$$

Durch Umformungen erhält man:

$$c(CO_2^*) = \frac{c(H^+)^3 - k_W c(H^+)}{k_1 c(H^+) + 2k_1 k_2} \quad (2.34)$$

$$c(HCO_3^-) = \frac{c(H^+)^2 - k_W}{c(H^+) + 2k_2} \quad (2.35)$$

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{k_2 c(H^+)^2 - k_2 \cdot k_W}{c(H^+)^2 + 2k_2 c(H^+)} \quad (2.36)$$

## Leitfähigkeit berechnen

Wie in Kapitel 2.3.1. besprochen, ergibt sich die Leitfähigkeit. Für verdünnte Lösungen setzt sie sich additiv aus den Einzelleitfähigkeiten der Ionen zusammen [Diesing and Boehrer, 2008].

$$\sigma(T) = \sigma_{H^+}(T) + \sigma_{OH^-}(T) + \sigma_{HCO_3^-}(T) + \sigma_{CO_3^{2-}}(T) \quad (2.37)$$

Alle nötigen Koeffizienten sind Sorensen and Glass [1987] entnommen. Da keine Daten für das Carbonation vorliegen, können diese lediglich mit Ionen ähnlicher Masse und gleichzahliger Ladung verglichen und anschließend abgeschätzt werden werden.

Ion	Äquivalenzleitfähigkeit $\lambda_i$ [ $\mu S \cdot cm^2/mol$ ]	$\kappa_i$ [1]
$H^+$	$349.8 \times 10^3$	0.615
$OH^-$	$198.6 \times 10^3$	0.841
$HCO_3^-$	$44.5 \times 10^3$	0.949
$CO_3^{2-}$	$138.6 \times 10^3$	0.95

Tabelle 2.2: Äquivalenzleitfähigkeiten [Wedler, 1982] und der Koeffizient  $\kappa$  [Sorensen and Glass, 1987]. Dabei ist  $\kappa_{CO_3^{2-}}$  abgeschätzt mit Hilfe anderer zweifach negativ geladener Ionen.

## Relevante Beispiele

Um den Ergebnissen der Messungen theoretische Werte vorausschicken zu können, seien im folgenden zwei Beispiele diskutiert.

### i) Messungen in Luft

Falls die Messung in oberflächennahen Schichten stattfindet, in Umgebungen in denen der Kohlenstoffdioxidgehalt des Wassers nicht durch andere Faktoren beeinflusst wird, kann von der Gültigkeit des Henry-Gesetzes ausgegangen werden.

$$c(CO_2^*) = k_H \cdot p_{CO_2} = \frac{c(H^+)^3 - k_W c(H^+)}{k_1 c(H^+) + 2k_1 k_2} \quad (2.38)$$

Somit kann die Oxoniumionenkonzentration mit Hilfe der Gl. (2.34) bis (2.36) und (2.38) numerisch, d.h. durch Lösen der kubischen Gleichung (2.39), bestimmt werden.

$$0 = c(H^+)^3 + [-k_W - k_1 \cdot k_H \cdot p_{CO_2}] \cdot c(H^+) + [-2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_H \cdot p_{CO_2}] \quad (2.39)$$

Seien nun die Koeffizienten  $k_1, k_2$  und  $k_H$  wie in den Gleichungen (2.16), (2.22) und (2.23) beschrieben, für 22.2°C bestimmt.

$$k_H = 0.0365, k_1 = 4.207 \times 10^{-7}, k_2 = 4.412 \times 10^{-11}, p_{kW} = 14.089 \quad (2.40)$$

In der Umgebungsluft wird ein Partialdruck von 0.00039 bar angenommen nach Administration [2011]. Es ergeben sich mit den Gleichungen die Ionenkonzentrationen und der pH-Wert.

$$c(H^+) = 2.3865 \times 10^{-6} mol/l, pH = 5.6222, c(OH^-) = 3.414 \times 10^{-9} mol/l$$

$$c(HCO_3^-) = 2.3830 \times 10^{-6} mol/l, c(CO_3^{2-}) = 4.4059 \times 10^{-11} mol/l$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2.37) erhält man für die gesamte Leitfähigkeit den Wert  $\sigma = 0.90 \mu S/cm$ .

Dieselbe Überlegung ergibt bei gleichen Bedingungen, bis auf eine veränderte Umgebungstemperatur von 6°C, eine Konduktivität von  $\sigma = 0.78 \mu S/cm$ .

## ii) Messung in reiner $CO_2$ -Atmosphäre

Eine Situation, die sich im Labor leicht nachstellen lässt, ist die einer reinen Kohlenstoffdioxidatmosphäre. Dabei sei der Partialdruck bei 1.013 bar angenommen.

Wie in Beispiel i) ergeben sich folgende Ergebnisse bei 22.2°C Labortemperatur:

$$c(H^+) = 1.248 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, pH = 3.904, c(OH^-) = 6.53 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$c(HCO_3^-) = 1.248 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, c(CO_3^{2-}) = 4.412 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$\sigma = 47.161 \mu S/cm$$

Für das MATLAB-Programm „TheoLeit“ wurde der hier dargestellte Algorithmus verwendet. Voraussetzung hierbei ist die Gültigkeit des Gesetzes von Henry, d.h. dass sich ein Gleichgewicht zwischen dem  $CO_2$  der aquatischen Phase und der Gasphase eingestellt hat.

Wegen der geringen Konzentration der  $CO_3^{2-}$  Ionen ist der Beitrag zur Leitfähigkeit in beiden Fällen vernachlässigbar klein. Der Betrag der  $OH^-$  Ionen ist bei atmosphärischem Partialdruck kleiner denn ein Promille, kann aber für kleiner angelegte  $CO_2$ -Partialdrücke wesentlich werden. Trotz dieser Diskussion werden in dieser Arbeit alle theoretischen und praktischen Berechnungen mit allen Ionenarten vorgenommen.

### **2.3.3 Bestimmung des $CO_2$ - Partialdruckes durch Konduktivitätsmessung**

In tieferen Schichten von Gewässern steht das Wasser nicht mehr in ständigem Austausch mit der Luft der Atmosphäre. Das durch das Gesetz von Henry beschriebene Gleichgewicht kann dadurch gestört sein, da der Gasdruck in diesen Schichten oft von  $CO_2$ -Quellen bzw. -Senken beeinflusst wird. Hier kann der Gasdruck durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Diese Sektion beschäftigt sich mit der Errechnung des  $CO_2$ - Partialdrucks durch experimentell bestimmte Leitfähigkeiten. Der Abschnitt 3.2. gibt nähere Auskunft über die eigentliche Methode. Beim Lesen wird klar, dass die Leitfähigkeitswerte stets als zeitabhängige Funktion zu Grunde liegen. Diese wird mit einem Fit der Form

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + A \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2.41)$$

angenähert. Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\sigma(0) &= \sigma_0 = \sigma_\infty + A \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t) &= \sigma_\infty\end{aligned}\tag{2.42}$$

Die so ermittelte Leitfähigkeit  $\sigma_\infty$  kann dann genutzt werden, um den Partialdruck zu ermitteln. Diesbezüglich wurde ein Auswertungsalgorithmus „ExpLeit“ erstellt. Erste Aufgabe des Algorithmus ist die Errechnung der Oxoniumkonzentration  $c(H^+)$ , die sich aus der gegebenen Leitfähigkeit  $\sigma_\infty$  ergibt. Dabei errechnet sich die Gleichung (2.43) durch Einsetzen der Gleichungen (2.30) und (2.23) in (2.36). Die Unbekannte  $c(HCO_3^-)$  geht mit Hilfe von Gleichung (2.35) hervor.

$$c(H^+) = \frac{k_W}{c(H^+)} + \left(1 + \frac{2k_2}{c(H^+)}\right) c(HCO_3^-)\tag{2.43}$$

Wie in Gleichung (2.37) beschrieben, berechnet sich nun die Leitfähigkeit. Hierbei ist  $\lambda_i * \left(\frac{\eta_{25}}{\eta_T}\right)^{\kappa_i}$  nur eine Konstante und soll im Folgenden mit  $C_i$  bezeichnet werden. Mit den oben genannten Gleichungen (2.34) und (2.43) ergibt sich:

$$\begin{aligned}\sigma &= C_{H^+} \cdot c(H^+) + \frac{C_{OH^-} \cdot k_W}{c(H^+)} \\ &\quad + C_{HCO_3^-} \cdot \frac{c(H^+)^2 - k_W}{c(H^+) + 2 \cdot k_2} + C_{CO_3^{2-}} \cdot \frac{k_2}{c(H^+)} \cdot \frac{c(H^+)^2 - k_W}{c(H^+) + 2 \cdot k_2}\end{aligned}\tag{2.44}$$

Umgeformt ergibt sich:

$$\begin{aligned}
0 = & (C_{H^+} + C_{HCO_3^-})c(H^+)^3 + (k_2 \cdot C_{CO_3^{2-}} + C_{H^+} \cdot 2 \cdot k_2 - \sigma)c(H^+)^2 \\
& + (C_{OH^-} \cdot k_W - 2 \cdot k_2 \cdot \sigma - k_W \cdot C_{HCO_3^-})c(H^+) \\
& + (2 \cdot k_2 \cdot k_W \cdot C_{OH^-} - k_2 \cdot k_W \cdot C_{CO_3^{2-}}).
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Diese Gleichung der Form

$$0 = \alpha_3 c^3 + \alpha_2 c^2 + \alpha_1 c + \alpha_0 \tag{2.46}$$

kann analytisch nach der Oxmoniumkonzentration aufgelöst werden (siehe Cardanische Formeln). Dazu muss angenommen werden, dass alle Koeffizienten  $\alpha_i \in \mathbf{R}$  und  $\alpha_i \neq 0$ . In dieser Arbeit soll auf Grund des hohen Aufwands darauf verzichtet werden. Die Lösung der Gleichung wird numerisch bestimmt. Dabei ergeben sich drei Lösungen. Die theoretisch bestimmte Leitfähigkeit von  $0.9 \mu S/cm$  bei  $22.2^\circ C$  und 1.013 bar Druck (bei gültigem Gesetz von Henry), führt auf eine  $H^+$ -Ionenkonzentration von  $c(H^+) = 2.3865 \times 10^{-6} mol/l$  zurück (siehe Abschnitt 2.3.2). Dies ist der größte Wert des Lösungstriplets, dass ausschließlich aus reellen Werten besteht. Da Gleichung (2.44) eine stetige Funktion darstellt, kann angenommen werden, dass diese Annahme sukzessive für alle Lösungstriplets gilt. Die so bestimmte Konzentration kann schließlich in die Gleichungen (2.34) bis (2.36) eingesetzt werden. Mit Hilfe des Henry-Koeffizienten lässt sich schlussendlich der Kohlenstoffdioxidpartialdruck bestimmen (nach Gl. (2.14)).

# **3 Feldmessung**

Im folgenden Kapitel werden die entwickelten Messmethoden bezüglich ihrer Messprinzipien, Durchführung und Auswertung vorgestellt. Dabei wird zunächst auf die Wahl des Ortes der Probenentnahme eingegangen, daraufhin die Leitfähigkeitsmethode beleuchtet und im Anschluss die Headspace-Technik.

## **3.1 Vollert-Süd**

Zur Feldmessung wurde der südwestlich von Leipzig gelegene Tagebaurestsee Vollert-Süd gewählt. Dieser See ist bis zu 26 m tief und besitzt eine Fläche von ca. 14 ha[Boehrer et al., 2000]. Er wurde ausgewählt, da in ihm eine große Menge  $CO_2$  auf Grund der hohen Gesamtgaskonzentration im See vermutet wurde. Begründet ist diese Vermutung auch aus seiner Geschichte. Der Braunkohletagebau hat in Deutschland eine mehr als hundertjährige Tradition. „Schadstoffe aus Bergbau und Industrie wurden behandelt oder unbehandelt in stillgelegten Tagebauen deponiert oder in Flüsse bzw. in den tieferen Untergrund eingeleitet. Eine wichtige Komponente des Schadstoffspektrums sind Abwässer der Braunkohlever schwelung, die hochgradig mit Phenolen und Ammonium belastet sind.“Eccarius et al. [2001] Im Weiβelsterbecken wurde bis 1944 Braunkohle gefördert. Die Tagebaue wurden nach deren Schließung mit Abraum verfüllt bzw. als Tagebaurestseen geflutet. Daraufhin wurde der Tagebaurestsee Vollert-Süd von 1952 bis 1968 mit Pyrolysegewässern einer Schwelerei gespeist. [Eccarius et al., 2001].

Schließlich wurde in den Jahren von 1996 bis 1999 eine Sanierung des Gewässers vorgenommen. Dazu wurde im letzten Quartal des Jahres 1996 Eisen(III)-Chlorid-Lösung in den See geleitet, dies führte zu einer Flockung phenolischer Verbindungen, die es für

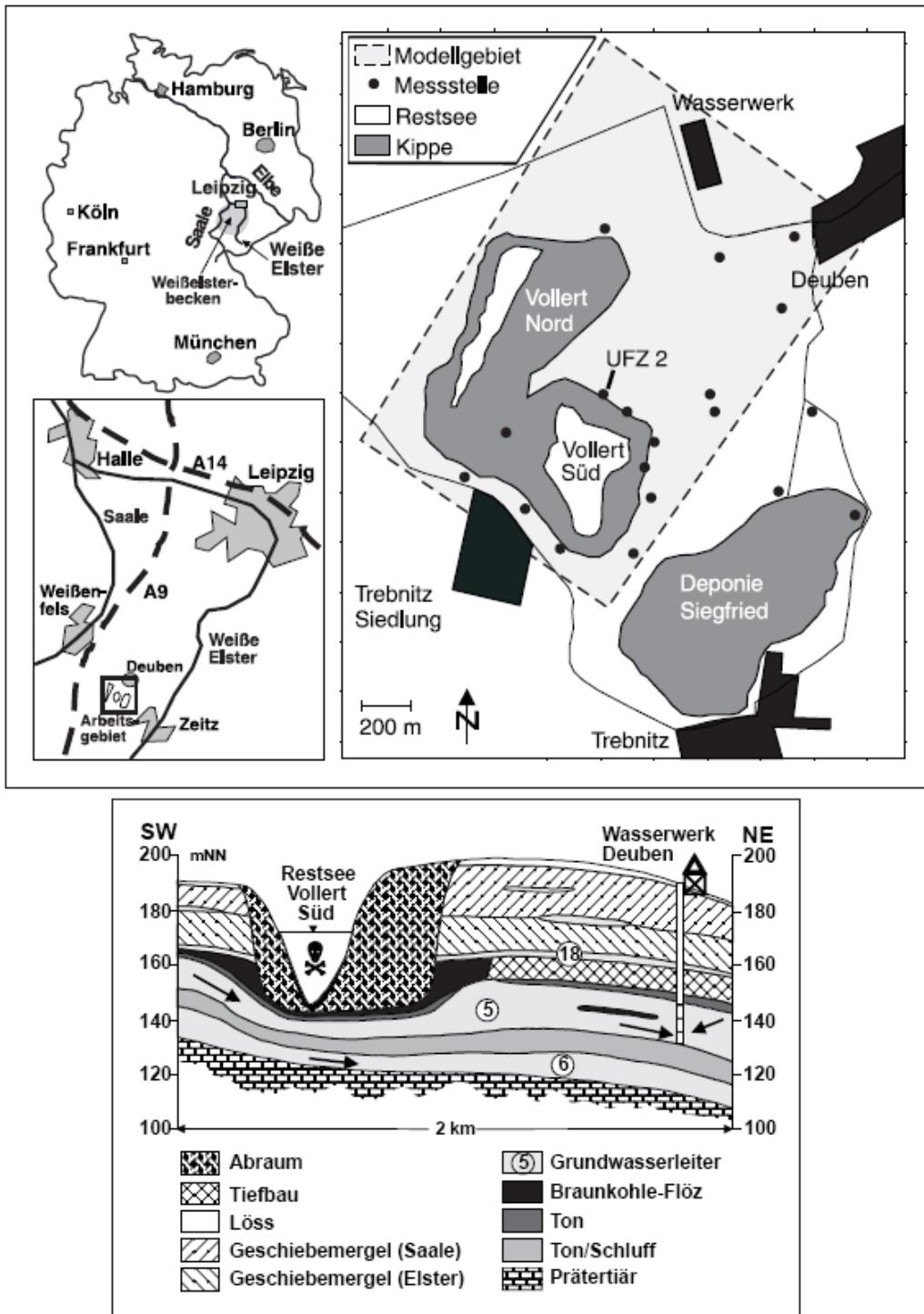


Abbildung 3.1: Der Vollert-Süd.

Oben: Lage.

Unten: Schematischer hydrogeologischer Schnitt. [Eccarius et al., 2001]

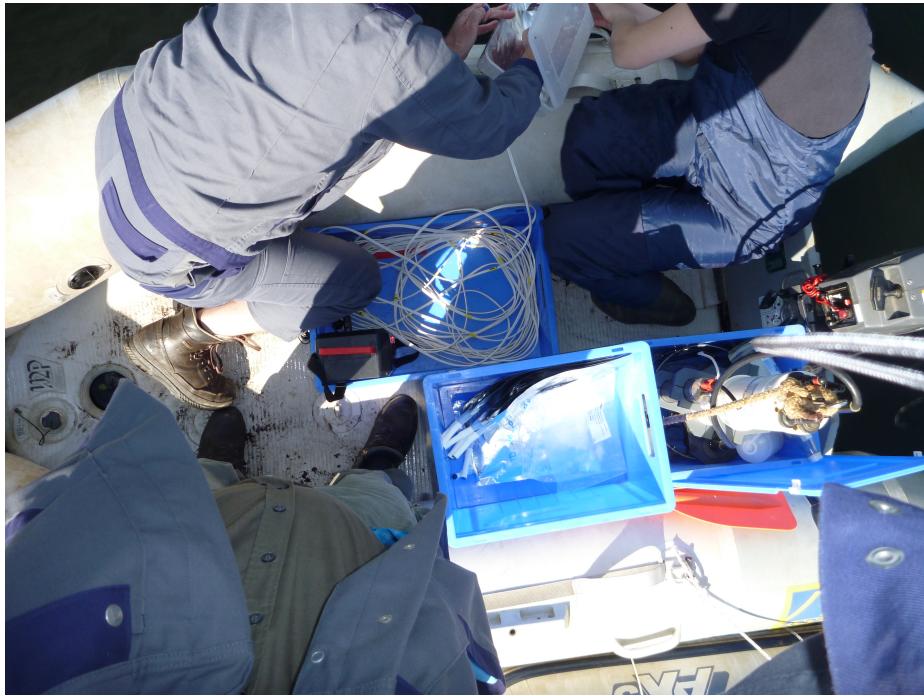


Abbildung 3.2: Eindruck vom Expeditionsboot

Mikroorganismen erleichtern sollte bestimmte Schadstoffe im See abzubauen. Dies bewirkte zudem eine pH-Werteniedrigung auf 4.0 bis 5.0. Von April bis September 1997 folgte dann die Gegenmaßnahme: Die Neutralisation mit 20%iger Kalkmilch auf einen pH von 7. Abschließend wurde noch drei mal der Phosphatgehalt des Gewässers erhöht, indem 0.75%ige Phosphorsäure in den See geleitet wurde, um das Milieu für Mikroorganismen zu verbessern, so dass diese Maßnahmen zur Sanierung des Sees im April 1999 abgeschlossen wurden. Heute hat sich die Sichttiefe von 3cm auf über 3m vergrößert. Die Flockungsprodukte aus der ersten Stufe der Sanierung bilden eine 2m starke Sedimentschicht am Boden des Sees. Eine weitere Besonderheit, die sich durch die Sanierung herausgebildet hat, ist der Zirkulationstyp des Sees. Er ist meromiktisch, das bedeutet, der See erfährt keine vollständige Durchmischung im Laufe eines Jahres. Dies begünstigt Gasansammlungen in tiefen Schichten, da die Mischprozesse auf Diffusion und jahreszeitlich bedingte Mischprozesse in oberflächennahen und mittleren Schichten begrenzt sind[Boehrer et al., 2000; Stottmeister, 2008; Stottmeister et al., 2002].

Am 6. September 2011 fanden schließlich Feldmessungen im beschriebenen Gewässer statt. Dazu wurden neben den eigentlichen Messungen verschiedene Profile angefertigt,

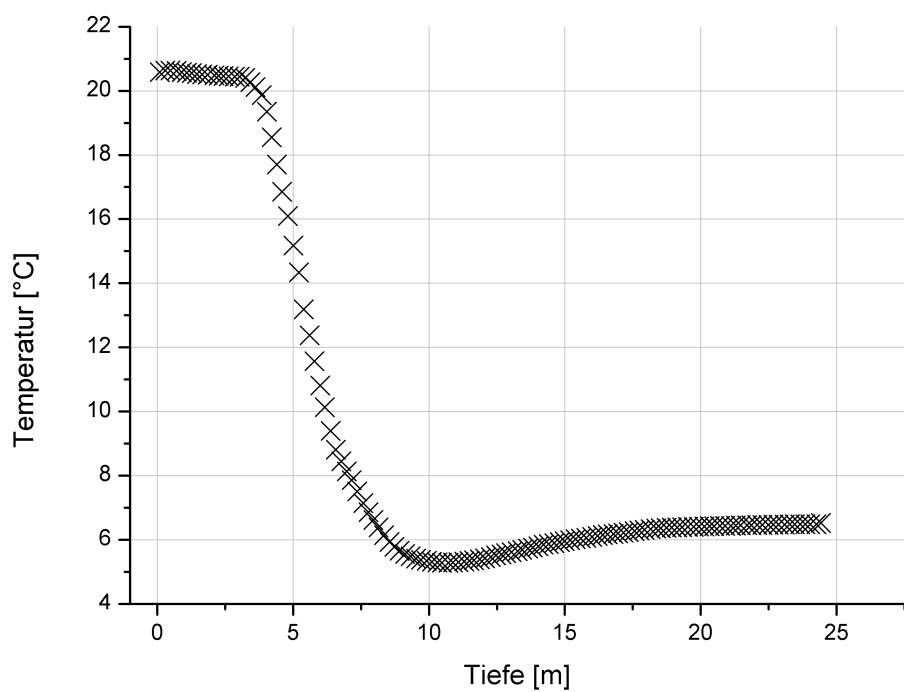
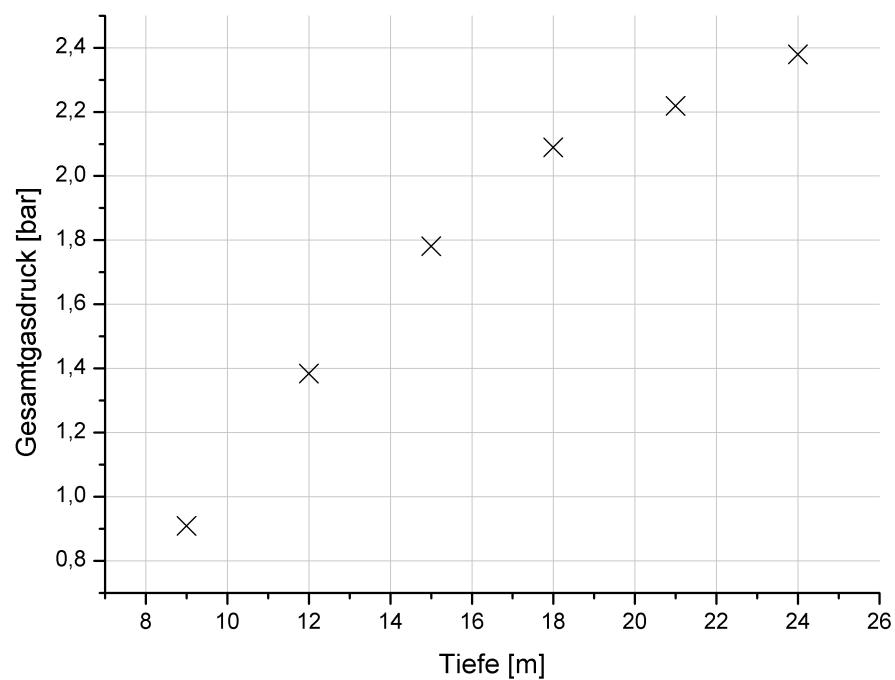


Abbildung 3.3: Tiefenprofile der Temperatur und des Gesamtgasdrucks.

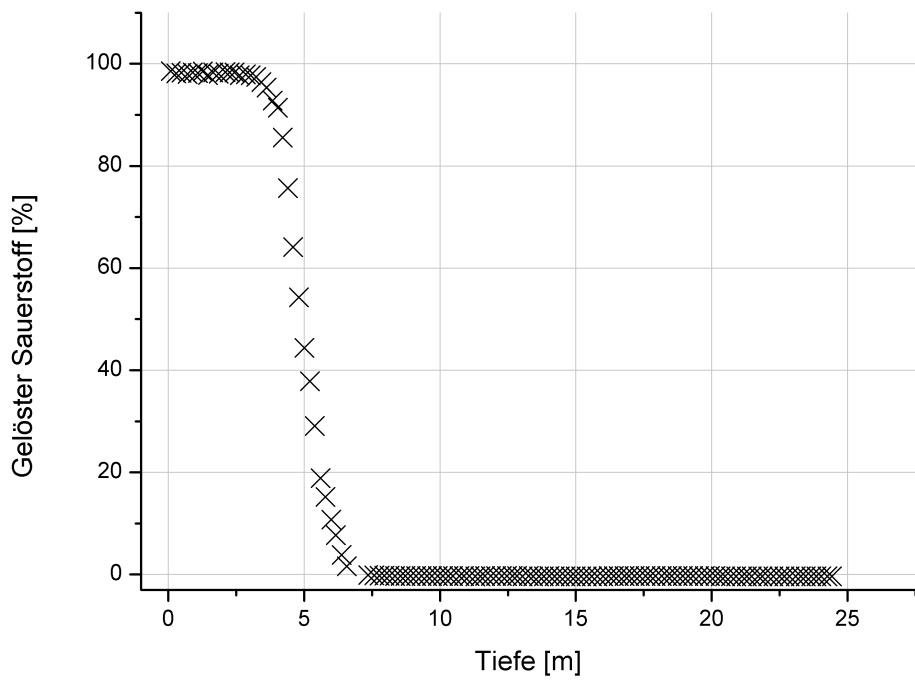
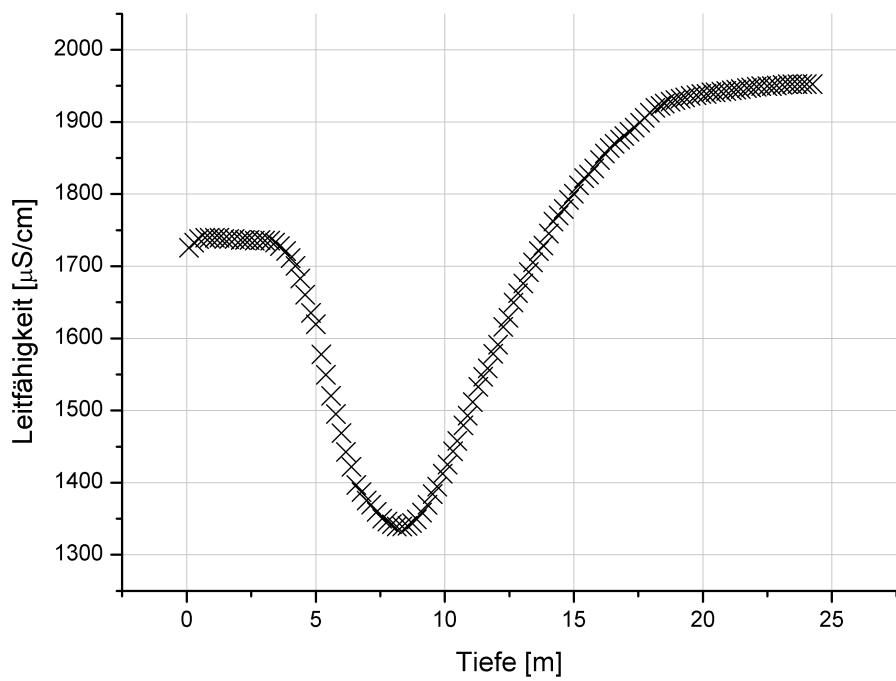


Abbildung 3.4: Tiefenprofil der Leitfähigkeit und der Sauerstoffsättigung bezogen auf die Atmosphäre. Indiz für den meromiktischen Charakter des Sees

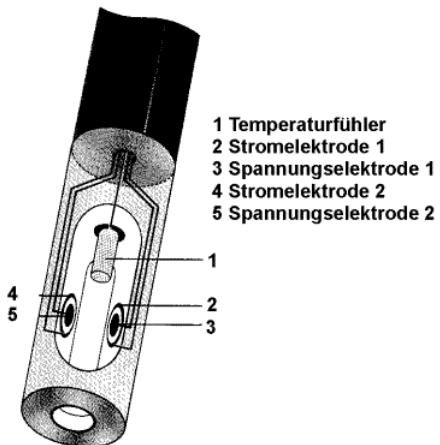


Abbildung 3.5: Darstellung einer WTW-Messsonde aus dem WTW-Katalog.

die in den Abbildungen 3.3 und 3.4 aufgeführt werden. Dabei stellt die Gesamtgasdruckmessung eine Besonderheit dar. Durch die lange Einstellzeit musste der Endwert durch Extrapolation mit einem exponentiellen Fit bestimmt werden.

## 3.2 Leitfähigkeitsmessung

Diese Messmethode versucht mit der Kenntnis von Leitfähigkeit, Umgebungstemperatur und -druck Auskunft über den Kohlenstoffdioxidpartialdruck zu geben. Der erste Abschnitt soll genauer auf das Messprinzip eingehen.

### 3.2.1 Messprinzip

In Abb. 2.5 ist das Grundprinzip der Messung dargestellt. Dabei umgibt ein Silikonschlauch eine Leitfähigkeitsmesssonde (wie in Abb. 2.6) das entstehende Innenvolumen dieser Konstruktion wird mit entionisiertem Reinstwasser gefüllt und mit einem Glasstopfen verschlossen. Der Silikonschlauch schirmt den Leitfähigkeitssensor von der Umgebung ab. Wird diese Konstruktion nun in ein Gewässer gesetzt, so ist es für gelöste Ionen nicht möglich durch den Silikonschlauch zu diffundieren und somit die Leitfähigkeitsmessung funktioniert.

higkeit zu erhöhen. Nur die im Umgebungswasser gelösten Gase sind in der Lage hindurchzudiffundieren. Schematisch dargestellt ist dieses Verhalten auf der linken Seite der Abbildung 2.5. Die gelösten Gase streben das Gleichgewicht von Umgebungskonzentration und Messkonzentration an, d.h. es diffundieren solange Gasteilchen in den Silikonschlauch bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Dies kann einige Zeit dauern, die so entstehende Diffusionsfunktion stellt sich als Exponentalfunktion dar (siehe 2.3.3). Von den Gasen die nun im Messvolumen gelöst sind, reagiert nur Kohlenstoffdioxid mit dem umgebenden Reinstwasser zu Kohlensäure (Kap. 2.2.2.). Damit wird das Reinstwasser zum Elektrolyt, dessen Leitfähigkeit messbar ist. Kapitel 2.3. beschreibt, wie man mit dem messbaren Konduktivitätswert auf die Konzentrationen der einzelnen Ionen und schließlich den Partialdruck des Gewässers schließen kann.

### 3.2.2 Versuchsanleitung

#### i) Vorbereitung der Messung

Um die Messung im See vorzubereiten, sind einige Tage Vorbereitungszeit notwendig. Zunächst müssen die Silikonschlüche in destilliertem Wasser für mehrere Tage eingelegt werden, da sie Ionen stark ausdünsten. Nach dem Reinigen der Schläuche müssen sie unter fließendem, entionisiertem Wasser über die Leitfähigkeitsmesssonde gezogen werden. Hier muss unbedingt darauf geachtet werden, Handschuhe zu tragen und diese vor Beginn der Präparation mit selbigem Wasser zu reinigen. Ein Glasstopfen soll die Anordnung verschließen. Hierfür ist es wichtig, dass möglichst keine Luftblasen in den wassergefüllten Raum eindringen. Mit dem Abschließen dieses Vorgangs ist die Sonde präpariert, grafische Unterstützung des Vorgangs findet sich in Abb. 3.7 wieder . Trotz der Bemühungen wandern Ionen aus dem Silikonschlauch in das Messvolumen und tragen somit zur Leitfähigkeit bei. Dies stellt sich als zeit- und temperaturabhängige Funktion dar, die im Nachhinein gegengerechnet werden muss. Wenn sich die Sonde im Labor befindet, stellt sich ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre ein. Auf Grund der darin vorhandenen  $CO_2$ - Konzentration ist die Leitfähigkeit des im Messvolumen vorhandenen Elektrolyts bei  $0.9\mu S/cm$  zu erwarten (Kap. 2.3.2.). In der Praxis wird dieser Wert jedoch größer sein. Der im vorangegangenen Absatz beschriebene systematische Messfehler ist dafür verant-

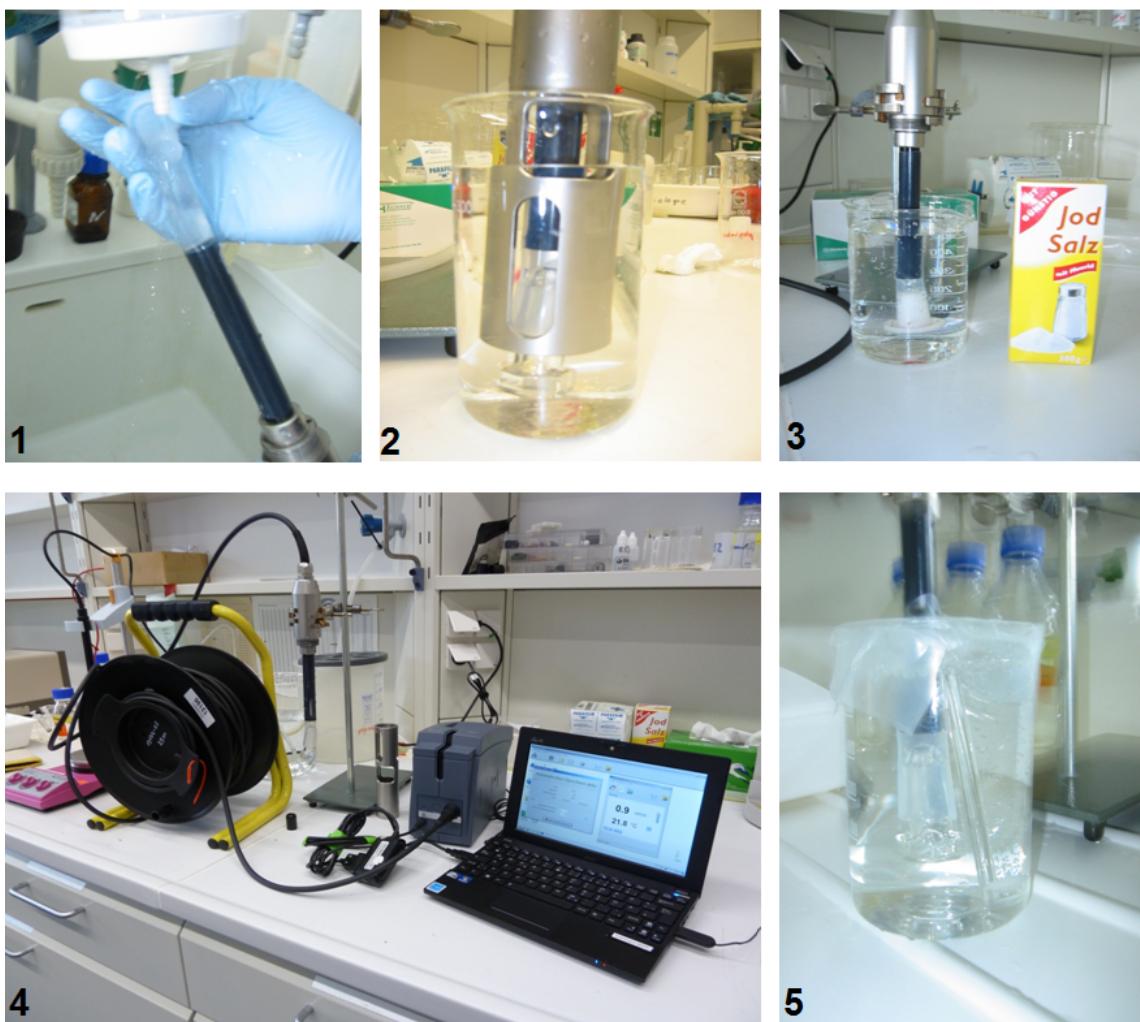


Abbildung 3.6: 1: Reinigen der Messzelle und Aufbringen des Stopfens. Es sollten möglichst keine Blasen in der Zelle zurückbleiben. Sauberkeit ist höchstes Gebot. Jede Verunreinigung kann die Messung beeinflussen.  
 2: Messzelle mit Schutzkappe, so wird sie später hinabgelassen. Da der Stopfen über den Schutz hinausragt, ist auch hier Vorsicht geboten.  
 3: Dichtetest mit der Messzelle. Sollte die Konstruktion undicht sein, würde die Salzlösung für einen Ausschlag der Leitfähigkeit sorgen.  
 4: Vollständiger Messaufbau. Laptop und Stativ sind nicht unbedingt für Feldmessungen geeignet. Der Einsatz ermöglicht aber unbegrenzten Speicherplatz und eine genauere Notation der Werte.  
 5: Probemessung in reiner  $CO_2$  Atmosphäre. Durch ein Gasfräte strömt ständig Kohlenstoffdioxid in das Gefäß.

wortlich. Er wird später analysiert.

## ii) Feldmessung und deren Nachbereitung

Die Sonde muss am Tag der Feldmessung präpariert werden. Bei der Durchführung wird die Sonde auf die gewünschte Tiefe gebracht. Ein zusätzlicher Drucksensor kann später Auskunft über die exakte Tiefe geben. Die Messzelle wird über einen USB-Port mit dem PC verbunden. Das Programm MultiLabPilot (Version 5.21) zeichnet die Daten  $\sigma_{Feld}^{Mess}$  auf. Bei den Einstellungen des zeitgesteuerten Speicherns sollte darauf geachtet werden, dass mindestens 45 Minuten mit einem Messintervall von 30s gemessen wird. Für die Auswertung der Daten ist es wichtig kurz nach dem Eintauchen die Momentane Konduktivität  $\sigma_{Feld}^{t=0}$  und die Uhrzeit zu notieren. Zudem muss die Uhrzeit vor jeder neuen Messung notiert werden. Der letzte Schritt des Versuches dient der Analyse des Fehlers. Dazu wird eine erneut präparierte Versuchsanordnung in einen Kühlschrank bei Gewässertemperatur gestellt. Über einen Zeitraum von 24 Stunden müssen nun die Leitfähigkeiten aufgezeichnet werden (MultiLabPilot Version 5.21, Messintervall 30s). Der systematische Fehler  $\sigma_{Fehler}$  beläuft sich auf die Differenz der gemessenen Werte  $\sigma_{Fehler}^{Mess}$  und dem Startwert der Messung  $\sigma_{Fehler}^{t=0}$ . Durch gezieltes Warten kann erreicht werden, dass der Wert von  $\sigma_{Fehler}^{t=0}$  gleich dem Startwert der Feldmessung  $\sigma_{Feld}^{t=0} = \sigma_{Fehler}^{t=0} = \sigma_0$  entspricht, dies ist ideal für die Fehlerbetrachtung.

$$\sigma_{Fehler}(t) = \sigma_{Fehler}^{Mess}(t) - \sigma_0 \quad (3.1)$$

Die Größe des Fehlers in Abhängigkeit von vergangener Zeit t und Temperatur ist somit näherungsweise bestimmt.

### 3.2.3 Datenauswertung

Die um alle Fehler bereinigte Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich aus der Differenz, der bei der Feldmessung gemessenen Daten  $\sigma_{Feld}^{Mess}$ ; dem systematischen Fehler aus den Testmessungen  $\sigma_{Fehler}$  und der Differenz aus Startleitfähigkeit  $\sigma_0$  und dem Erwartungswert der

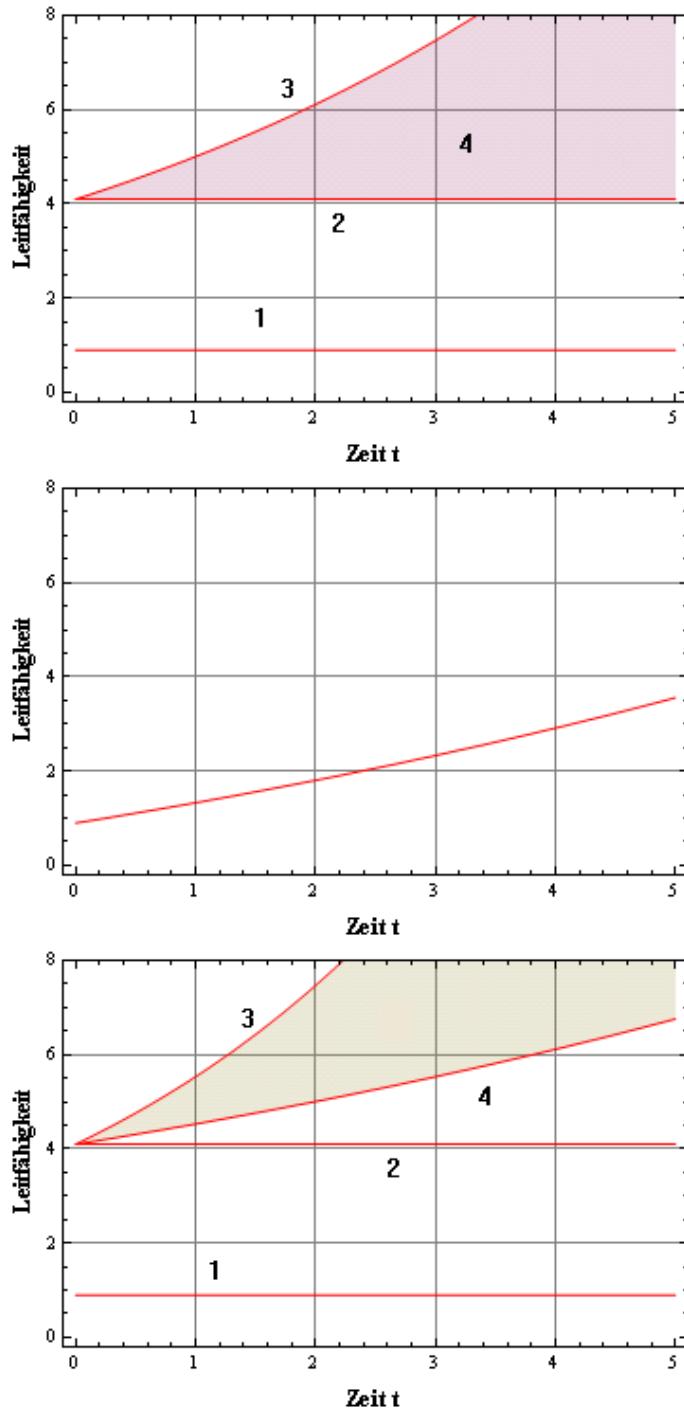


Abbildung 3.7: Oben: Funktionen der Testmessung: 1 Erwartungswert von  $0.9\mu S/cm$ , 2 Startleitfähigkeit  $\sigma_0$ , 3 Messwerte der Testmessung  $\sigma_{Fehler}^{Mess}$ , 4 Differenz aus  $\sigma_{Fehler}^{Mess}$  und  $\sigma_0$  ergibt  $\sigma_{Fehler}$   
 Mitte: 1 Erwartungswert 2 Startleitfähigkeit 3 Messwerte der Feldmessung  $\sigma_{Feld}^{Mess}$  4  $\sigma_{Fehler}^{Mess}$  bereinigt um  $\sigma_{Fehler}$   
 Unten:  $\sigma_{Fehler}^{Mess}$  bereinigt um  $\sigma_{Fehler}$  und der Differenz aus Startleitfähigkeit und Erwartungswert, entspricht  $\sigma(t)$

Konduktivität an der Atmosphäre  $0.9\mu S/cm$ . Dabei ist darauf zu achten, dass die Zeitintervalle richtig auf einander abgestimmt worden sind. Abb. 3.8 illustriert die Berechnungen.

$$\sigma(t) = \sigma_{Feld}^{Mess}(t) - \sigma_{Fehler}(t) - (\sigma_0 - 0.9\mu S/cm) \quad (3.2)$$

Es ergibt sich eine Funktion der Konduktivität in Abhängigkeit von der Zeit t. Mit dieser Abbildung wird, wie in Kapitel 2.3.3. beschrieben, weiter verfahren.

## 3.3 Headspace-Messung

Die Headspace-Messung dient zur Verifizierung der in-situ-Messmethode, sie stellt somit die Referenzmessmethode dar. Sie wird zurückgeführt auf die üblicherweise von Ozeanografen durchgeführte Methode zur Bestimmung des  $CO_2$ -Gehaltes in Meerwasser. Dabei werden Gewässerproben entnommen und durch erhöhen alle enthaltenen Gase ausgetrieben und deren Zusammensetzung analysiert. Von Proben aus dem Vollert-Süd wird jedoch ein starkes Entgasen nach der Probennahme erwartet, deshalb muss die Methode verändert werden: Die Gewässerproben werden in Gasprobenbeutel gefüllt. Bei Atmosphärendruck und einer Temperatur um  $22^\circ C$  bildet sich durch das Entgasen eine Gasphase im Beutel. Deren Zusammensetzung und Volumen wird anschließend bestimmt. Dadurch lässt sich die Gesamtstoffmengenkonzentration der anorganischen Kohlenstoffverbindungen berechnen. Durch Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten lässt sich der Gasdruck im Gewässer bestimmen.

### 3.3.1 Versuchsanleitung

#### i) Equipment

Zur Probennahme wird benötigt: Gasprobenbeutel (2 Liter-TECOBAG für Gasanalysen der Firma Tesseraux mit Schlauch am äußersten Rand, Bestellzeit ca. drei

Wochen), eine Wasserpumpe mit einer Befestigung für die Beutel, einem ausreichend langem Kabel und eine Stromquelle für diese Pumpe. Zudem muss die Möglichkeit zur Gaschromatografie sowohl zur pH-Wert-Messung im Labor, als auch am See bestehen. Es sollte ebenfalls ein Temperaturprofil des Sees verfügbar sein. Ferner werden für die Vor- und Nachbereitungen noch ein Zugang zu destilliertem Wasser, ein Thermometer, ein 5-Liter-Messzyylinder und eine Waage benötigt.

## ii) Vorbereitung der Probennahme

Zunächst werden die Gasprobenbeutel durch eine einfache Pumpe und unter zu Hilfenahme eines mit Wasser gefüllten Gefäßes so gut wie möglich von Luft befreit. Hierbei muss unbedingt darauf geachtet werden, dass kein Wasser in den Beutel gelangt. Für das anschließende Wiegen des luftleeren Beutels, muss er zunächst sorgfältig abgetrocknet und beschriftet werden. Im Anschluss an diesen Vorgang wird das Volumen mit Hilfe eines mit destilliertem Wasser gefüllten Gefäßes und einer Waage bestimmt. Hierbei benötigt man Kenntnis der Temperatur des Wassers, um daraus die Dichte bestimmen zu können.

Bevor die Pumpe zum Einsatz kommt, sollte sie zunächst ausreichend getestet werden. Es ist erforderlich die genaue Zeitdauer zu kennen, in der die Pumpe die Probenbeutel ideal befüllt. Mit der verwendeten Anordnung betrug diese zehn Sekunden. Dabei muss beachtet werden, dass die Beutel nur so voll werden, dass sie selbst nach der erwarteten Entgasung noch nicht unter Spannung stehen, da es wichtig ist, dass sich das darin enthaltene Gas dem Umgebungsdruck anpasst (siehe Kapitel 2.1.4 Kompressibilität).

## iii) Entnahme der Proben

Das Entnehmen der Proben erfolgt in der zu untersuchenden Tiefe. Hierzu wird zunächst die Pumpe auf die gewünschte Tiefe gebracht und eingeschaltet, um den Totraum zu minimieren. Anschließend wird der Probenbeutel an diese montiert und erneut in die gewünschte Tiefe abgelassen. Die Pumpe wird dann für die zuvor bestimmte Zeit mit Strom versorgt. Das Rückschlagventil verhindert das Rückfließen der Probe aus dem Beutel. Anschließend wird dieser mit einem zugehörigen Plastikstopfen verschlossen. Die Proben können daraufhin ins Labor transportiert werden.

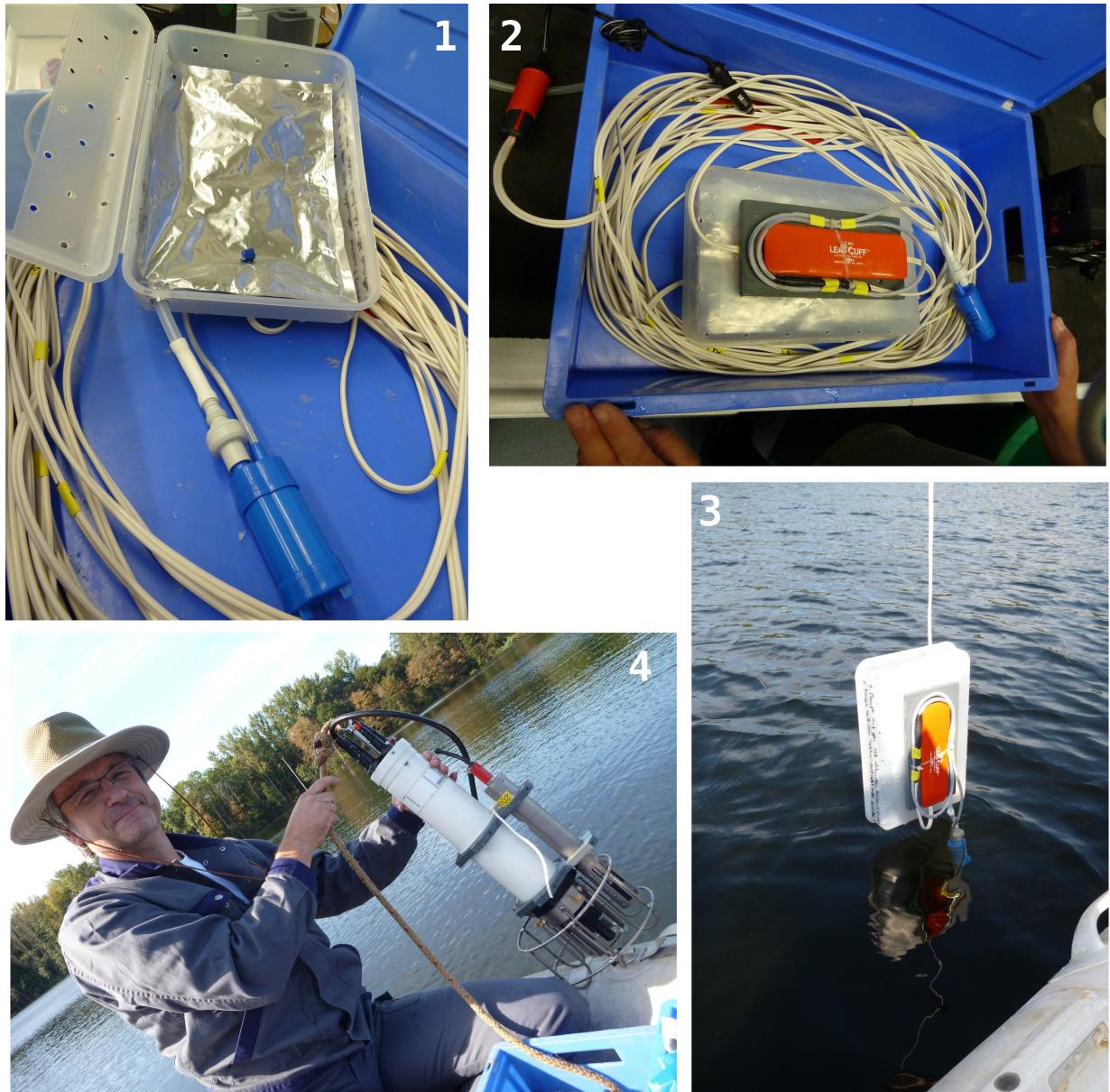


Abbildung 3.8: 1 und 2: Die verwendete Pumpe. Die Plastikdose dient zur Fixierung der Probenbeutel. Mit einer Teichpumpe wird sie gefüllt.  
 3: Einsatz der Pumpe im See Vollert-Süd.  
 4: Sonde zur Messung des pH-Wertes und Erstellung eines Temperaturprofiles des Sees

#### iv) Analyse der Proben

Nach ca. 24 h Ruhezeit hat sich das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Wasserphase entsprechend den neuen Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt. Anschließend können die Proben untersucht werden.

Zunächst müssen sie erneut gewogen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sie äußerlich trocken sind. Die Differenz zur zuvor bestimmten Masse des leeren Beutels ergibt direkt die Masse der Probe. Wieder muss über die Verdrängungsmethode das Volumen des Beutel bestimmt werden. Das Volumen des leeren Beutels ist aus der Vorbereitung bekannt. Von diesem Volumen muss das der Probe, das sich durch Kenntnis der Masse und der Dichte der Probe leicht bestimmen lässt, abgezogen werden. Zudem wird das Volumen des leeren Beutels abgezogen, das ebenfalls aus der Vorbereitung bekannt ist. Somit erhält man das Volumen der Gasphase bei Atmosphärendruck. Jetzt kann der Probenbeutel geöffnet werden, um eine Gasprobe für den Gaschromatografen zu entnehmen. Die Analyse des entnommenen Gases ergibt den Anteil des darin enthaltenen Kohlenstoffdioxides. Als letztes werden Außentemperatur und -druck notiert. Es ist zu beachten, dass die Temperatur des destillierten Wasser und des Raumes gleich sind, da ansonsten Änderungen bei der Auswertung vorgenommen werden müssen.

### 3.3.2 Datenauswertung

Aus der Versuchsdurchführung gehen folgende Messwerte hervor: die Masse des leeren Beutel  $m_{B,l}$ , die Masse des durch die leeren Beutel verdrängten Wassers  $m_{W,l}$ , die Masse des mit der Probe gefüllten Beutels  $m_{B,v}$  und die Masse des durch die Probe gefüllten Beutels verdrängten Wassers  $m_{W,v}$ . Zudem Druck- und Temperaturverhältnisse des Labors  $p_L$  und  $T_L$ , den pH-Wert des Gewässers  $pH_G$  und den der Proben  $pH_L$ , ein Temperaturprofil des Sees  $T_G$  und den Anteil des in der Gasphase des Beutels befindlichen Kohlendioxids der Probe  $b$ . Im Anschluss müssen diese Messwerte nur noch in das Programm „Headspace“ eingegeben werden und man erhält unter anderem genaue Auskunft über den  $CO_2^*$  Gehalt, die Konzentration an  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  Ionen, die DIC-Konzentration  $c(DIC)$  und den Partialdruck des  $CO_2$ . Wie der zugrunde liegende Algorithmus funktioniert, soll im Folgenden verdeutlicht werden. Der vollständige Algo-

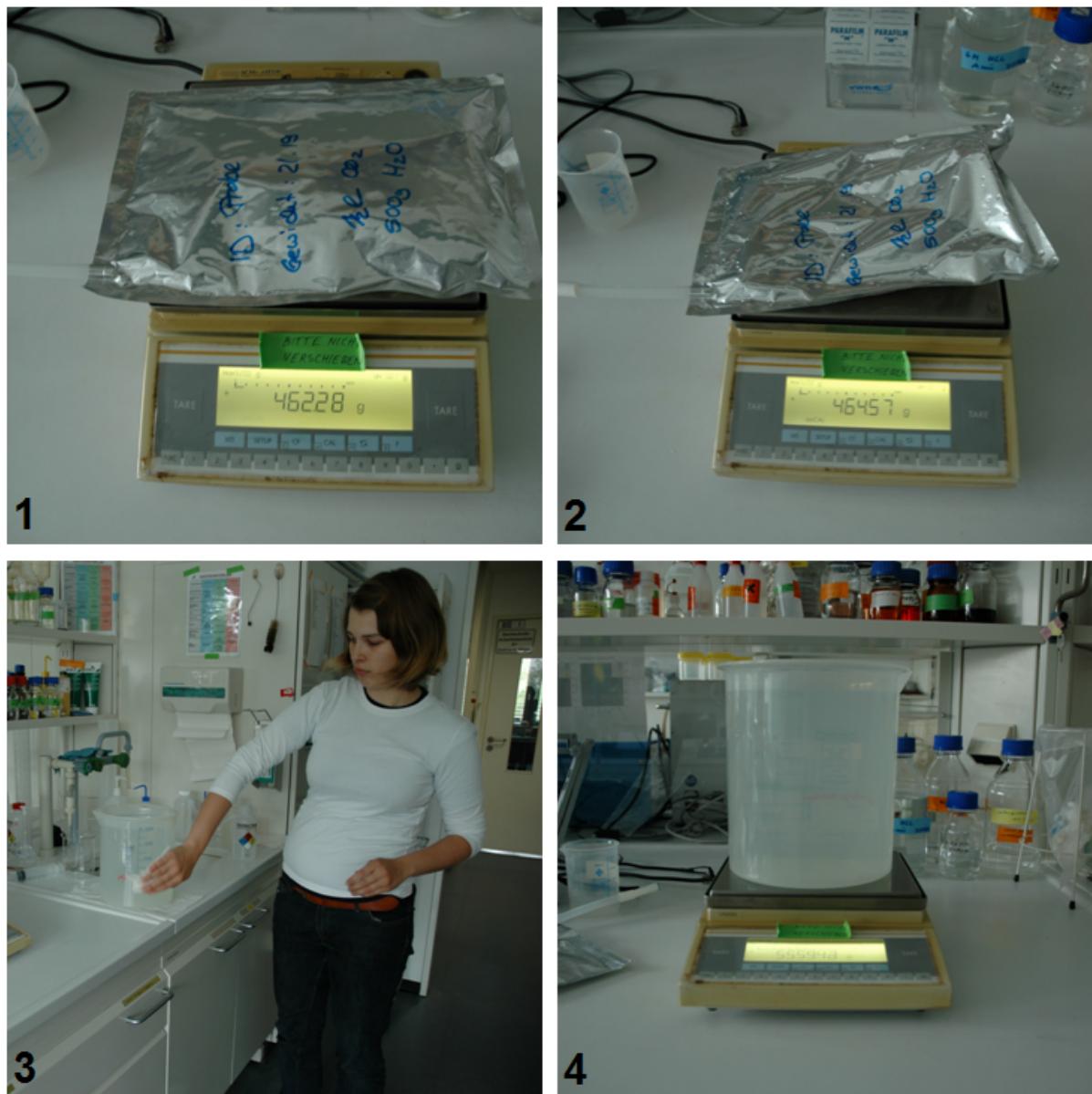


Abbildung 3.9: Beschreibung des Vorgangs der Volumenbestimmung.

- 1: Beutel wiegen und Gewicht notieren.
  - 2: Beutel in Becherglas geradeso eintauchen und anschließend destilliertes Wasser darauf geben bis das Becherglas erneut überläuft.
  - 3: Beutel vorsichtig entnehmen und den nassen Beutel wiegen.
  - 4: Becherglas aus Spüle entnehmen und an den Seitenwänden säubern.
  - 5: Becherglas wiegen und Gewicht notieren
- Es ergibt sich: das Gewicht des verdrängten Wassers

rithmus des Programms „Headspace“ findet sich im Anhang wieder. Die Erklärung wird unterstützt durch den Verweis auf die jeweils zugehörigen Programmzeilen.

Im ersten Schritt wird die Masse der Probe  $m_P$ , das Volumen der Gasphase  $V_g$  und das Volumen der fluiden Phase  $V_f$  bestimmt (121-126). Hierbei wird in Abhängigkeit der Temperatur des Labores  $T_L$  über die Dichte von destilliertem Wasser  $\rho(T_L)$  das Volumen der Probe berechnet (124).

$$\begin{aligned} m_P &= m_{B,v} - m_{B,l} \\ V_P &= \frac{m_{W,v} - m_{W,l}}{\rho(T)} \\ V_f &= \frac{m_P}{\rho(T_L)} \\ V_g &= V_P - V_f \end{aligned} \tag{3.3}$$

Da das enthaltene Gas kaum Anteil an der Masse der Probe hat, kann mit der Dichte des destillierten Wassers errechnet werden, welche Volumenanteile der Probe durch die Gasphase und welche durch die fluide Phase ausgemacht werden (125 und 126). Anschließend muss das Volumen der Gasphase  $V_g$  und der Anteil des darin enthaltenen  $CO_2$  noch von einem Totvolumen  $V_t$  bereinigt werden, dass durch ein hartes Stück Plastik am Schlauch nicht zu vermeiden ist. Dabei wird angenommen, dass sich in diesem harten Stück Luft mit einem Kohlendioxidgehalt von 0.039% befindet (128-133). Dabei entstehen die Größen: bereinigter Anteil an  $CO_2$  in der Gasphase  $b_b$  und bereinigtes Gasvolumen  $V_{g,b}$ .

$$\begin{aligned} b_b &= \frac{V_g \cdot b - V_t \cdot 0.00039}{V_g - V_t} \\ V_{g,b} &= V_g - V_t \end{aligned} \tag{3.4}$$

Ziel des zweiten Schritts ist die Bestimmung der gesamten Stoffmenge  $DIC$  an Kohlenstoffdioxid im Beutel, welche konstant ist. Dafür benötigt man zunächst die Gleichgewichtskonstanten bei Laborbedingungen und den Partialdruck des Kohlenstoffdioxids.

des  $p_{CO_2,L}$  in der Gasphase (137/138). Über den pH-Wert der Probe kann die  $H^+$ -Ionenkonzentration bestimmt werden (139).

$$c(H^+)_L = 10^{-pH_L} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe des Partialdrucks des Kohlenstoffdioxides  $p_{CO_2,L}$  in der Gasphase, der berechnet wird über den bereinigten Anteil an  $CO_2$  und den Umgebungsdruck des Labores  $p_L$ , ist die anschließende Bestimmung der anderen Ionenkonzentrationen über die Gleichgewichtskonstanten (Gl. (2.14),(2.22),(2.23)) trivial (140-142).

$$\begin{aligned} p_{CO_2,L} &= p_L \cdot b_b \\ c(CO_2^*)_L &= p_{CO_2,L} \cdot k_H(T_L) \\ c(HCO_3^-)_L &= c(CO_2)_L \cdot k_1(T_L)/c(H^+)_L \\ c(CO_3^{2-})_L &= c(HCO_3)_L \cdot k_2(T_L)/c(H^+)_L \end{aligned} \quad (3.6)$$

Im Anschluss sollen aus den Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen Verbindungen die Stoffmengen (nach Gl. (2.3)) bestimmt werden. Hierzu werden die bestimmten Volumina und das Molare Volumen  $V_M$  von Kohlenstoffdioxid hinzugezogen.(144-165)

$$\begin{aligned} n_{CO_2} &= V_{g,b}/V_M(T_L) \cdot b_b \\ n_{CO_2aq} &= c(CO_2^*)_L \cdot V_f \\ n_{HCO_3^-} &= c(HCO_3^-)_L \cdot V_f \\ n_{CO_3^{2-}} &= c(CO_3^{2-})_L \cdot V_f \end{aligned} \quad (3.7)$$

Daraufhin lässt sich die gesamte Stoffmenge DIC additiv aus den Einzelstoffmengen berechnen.

$$DIC = n_{CO_2} + n_{CO_{2aq}} + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} \quad (3.8)$$

Diese muss nun mit Hilfe der Gleichgewichtskoeffizienten auf die Verhältnisse im See zurückgerechnet werden (168-176). Es ergibt sich der Partialdruck des Kohlenstoffdioxides  $p_G$  als Endergebnis der vorangegangenen Rechnung. Dabei wird zunächst der DIC-Gehalt des Gewässers  $c(DIC)$  errechnet (nach Gl. (2.3)) und anschließend die Oxmoniumkonzentration mit den pH-Wert (Gl. (2.13)).

$$\begin{aligned} c(DIC) &= \frac{DIC}{V_f} \\ c(H^+)_G &= 10^{pH_G} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Durch Umstellen der Gleichungen (2.16) (2.31) und (2.32) ergibt sich Gleichung (3.10).

$$c(CO_2^*)_G = \frac{c(DIC)}{1 + k_1(T_G)/c(H^+)_G + k_1(T_G) \cdot k_2(T_G)/c(H^+)_G^2} \quad (3.10)$$

Einsetzen der in den Gleichungen (3.9) und (3.10) erhaltenen Größen in das Gesetz von Henry (2.14) führt schlussendlich zum  $CO_2$ -Partialdruck im See.

$$p_{CO_2,G} = \frac{c(CO_2^*)_G}{k_H(T_G)} \quad (3.11)$$

# 4 Ergebnisse

Die Feldmessung im September 2011 konnten erfolgreich durchgeführt werden, so dass sich zunächst aus allen durchgeführten Messungen Resultate ableiten lassen. Neben deren Darstellung, werden sie bezüglich ihrer Genauigkeit und Aussagekraft in diesem Kapitel diskutiert.

## 4.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung

Über die Genauigkeit der Leitfähigkeitsversuchsanordnung, die in Kapitel 3.2 beschrieben ist, kann zunächst keine Angabe gemacht werden. Aus diesem Grund fanden Labormessungen unter kontrollierten Bedingungen statt, d.h. unter anderem dass die Temperatur des Labors und des Wassers stets bei 22.2°C liegt. Die erste Messung bezog sich auf die Qualität der Abdichtung der Konstruktion gegen Fremdionen. Dabei wurde die Versuchsanordnung in ein befülltes Becherglas platziert und die Leitfähigkeit notiert. Durch Hinzugabe von 50g Natriumchlorid auf 400ml Wasser erfolgte keine Veränderung der Leitfähigkeit. Damit ist eine Grundvoraussetzung zum Gelingen des Experiments bestätigt: Die Anordnung ist hinreichend dicht gegenüber Fremdionen. Anschließende Messungen hatten den Zweck die Genauigkeit der Messergebnisse zu bestimmen. Dazu wurde die Versuchsanordnung erneut in ein befülltes Becherglas und zudem eine Gasfritte darin platziert. Das Becherglas wurde mit Folie abgedeckt, um über dem Wasser eine  $CO_2$  Atmosphäre zu erzeugen. Eine Abbildung hierzu findet sich in Abb. 3.7 Bild 6. Das Ergebnis dieser Arbeit war die Möglichkeit eine beliebig zusammengesetzte Gasphase über der fluiden Phase zu schaffen, für die das Gesetz von Henry Gültigkeit zeigt. Es wurden zwei „Atmosphären geschaffen“: (1) reine Luft ( $CO_2$ - Gehalt von 0.039%) und (2) Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre ( $CO_2$ - Gehalt von 99.998%). Das Vorgehen zur

	Luft	Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre
Umgebungsdruck [bar]	1.013	1.013
$CO_2$ - Partialdruck [bar]	0.00039	1.013
Temperatur [°C]	22.2	22.2
$\sigma_{H^+}$ [ $\mu S/cm$ ]	0.80213	41.9399
$\sigma_{OH^-}$ [ $\mu S/cm$ ]	0.00064206	$1.23 \times 10^{-5}$
$\sigma_{HCO_3^-}$ [ $\mu S/cm$ ]	0.099708	5.221
$\sigma_{CO_3^{2-}}$ [ $\mu S/cm$ ]	$5.74 \times 10^{-6}$	$5.75 \times 10^{-6}$
$\sigma_{ges}$ [ $\mu S/cm$ ]	0.90248	47.1609

Tabelle 4.1: Erwartete Ergebnisse der Messungen im Labor. Die Tabelle ist aus dem Ergebnisfenster des Programms „TheoLeit“, kopiert.

Tiefe [m]	$\sigma_\infty$ [ $\mu S/cm$ ]	$u(\sigma_\infty)$ [ $\mu S/cm$ ]	$A$ [1]	$u(A)$ [1]
9	2.14	0.066	-1.51	0.098
15	2.39	0.056	-0.89	0.076
18	4.20	0.438	-2.20	0.424
21	4.46	0.034	-1.35	0.048
24	4.60	0.032	-0.77	0.044

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Regressionen der Form  $\sigma = \sigma_\infty \cdot A \cdot \exp(-t/\tau)$  mit  $\tau = 4312$ .

Datenaufnahme und -auswertung wurde wie in Kap. 3.2 beschrieben gehandhabt. Die erwarteten Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.1 aufgeführt, sie wurden erstellt mit Hilfe des Programms „TheoLeit“. Die erwartete Konduktivität bei Luft beträgt dem nach  $0.9\mu S/cm$ . In der Praxis wurde dieser Wert tatsächlich am Anfang jedes Versuchs gemessen. Nach kurzer Zeit jedoch stieg er an. Dies führte zu den Fehlerbetrachtungen, die in Kapitel 3.2 bereits angesprochen und in 4.3.2 noch genauer analysiert werden. Die erwartete Leitfähigkeit der Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre liegt bei  $47.2\mu S/cm$ . Das Experiment ergab jedoch nur eine Leitfähigkeit von  $43.47\mu S/cm$ , was einem Partialdruck von 0.8 bar entspricht. Auch unter der Annahme der Versuchsaufbau sei nicht total dicht ist eine so enorme Abweichung nicht zu erwarten. Das heißt, zwischen den theoretischen Erwartungen und dem praktischen Ergebnis liegt in diesem Fall eine Unsicherheit von 15%. Diese Abweichung ist demnach mindestens für die Messunsicherheiten der Feldmessungen zu erwarten.

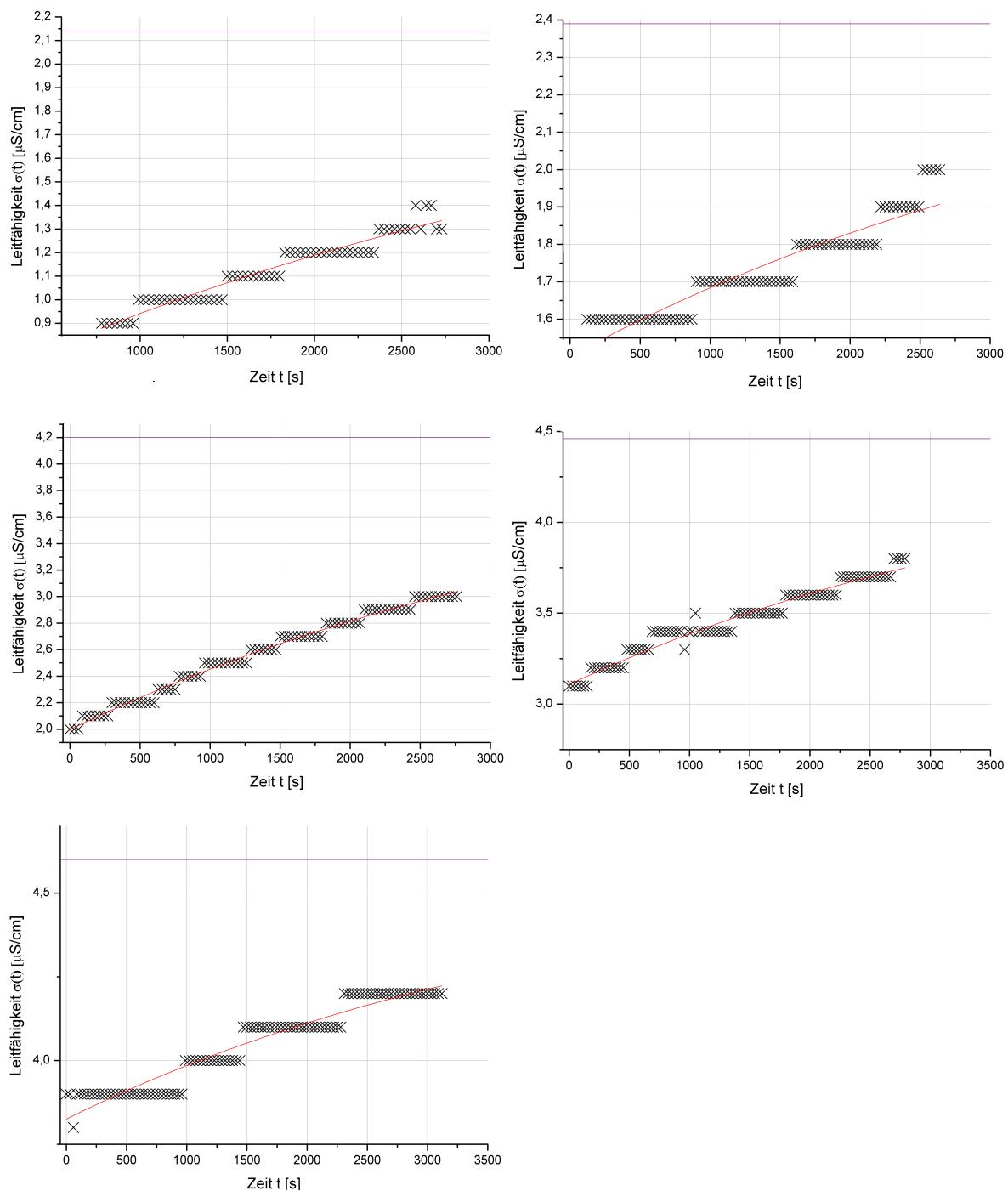


Abbildung 4.1: Die Datensätze der Feldmessung mit zugehörigem exponentiellen Fit (rot) und  $\sigma_\infty$  (lila). Erste Reihe v.l.n.r.: 9 und 15 m, zweite Reihe v.l.n.r.: 18 und 21m, dritte Reihe: 24m

Tiefe [m]	9	15	18	21	24
$\sigma_\infty [\mu S/cm]$	2.14	2.39	4.20	4.46	4.60
Gewässertemp. [°C]	5.9	5.8	6.2	6.4	6.4
$c(H^+) [\text{mol/l}]$	$7.48 \times 10^{-6}$	$8.38 \times 10^{-6}$	$1.46 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-5}$
$c(OH^-) [\text{mol/l}]$	$2.70 \times 10^{-10}$	$2.39 \times 10^{-10}$	$1.42 \times 10^{-10}$	$1.37 \times 10^{-10}$	$1.33 \times 10^{-10}$
$c(HCO_3^-) [\text{mol/l}]$	$7.48 \times 10^{-6}$	$8.37 \times 10^{-6}$	$1.46 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-5}$
$c(CO_3^{2-}) [\text{mol/l}]$	$2.87 \times 10^{-11}$	$2.86 \times 10^{-11}$	$2.90 \times 10^{-11}$	$2.92 \times 10^{-11}$	$2.92 \times 10^{-11}$
$c(CO_2^*) [\text{mol/l}]$	0.00018	0.00023	0.00069	0.00077	0.00082
$CO_2\text{Partialdr. [bar]}$	0.00297	0.00372	0.01135	0.01273	0.01355

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Leitfähigkeitsfeldmessung. Errechnet mit Hilfe des Programms „ExpLeit“

Der nächste Abschnitt wird sich mit den Feldmessungen und deren Ergebnissen beschäftigen. Wie schon in Kapitel 2.3.3 gezeigt, wird an die bereinigten Messdaten  $\sigma(t)$  (nach Kap. 3.2) ein exponentieller Fit der Form

$$\sigma = \sigma_\infty + A \cdot \exp(-t/\tau) \quad (4.1)$$

gelegt. Für das Unendliche wird die Leitfähigkeit des Elektrolyts mit  $\sigma_\infty$  extrapoliert. Füttet man die Messwerte, die in 18m Tiefe entstanden sind, so geht die Einstellzeit von  $\tau = (4312 \pm 1164)\text{ss}$  hervor. Dies steht in Übereinstimmung mit Schulz [2010]. Die anderen Datensätze sind mit so großen Messunsicherheiten behaftet (primär durch den Sensor bedingt), dass für die weitere Auswertung die Einstellzeit fixiert auf  $\tau = 4312\text{ss}$  wurde. Die Parametern A und  $\sigma_\infty$  wurden anschließend für alle Messtiefen bestimmt. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse dargestellt<sup>1</sup>. Die Abbildung 4.1 zeigt die Messwerte und den sich daraus ergebenden Fit.

Die so erhaltenen Leitfähigkeiten  $\sigma_\infty$  wurden mit dem bereits in Abschnitt 3.2. erklärten Algorithmus ausgewertet. Die Ergebnisse, der durch das Programm „ExpLeit“ ausgewerteten Daten, sind in Tabelle 4.3. dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die DIC Konzentration eines Gewässers mit dieser Methode zunächst nicht bestimmt werden kann, hierzu wäre eine zusätzliche pH-Wert-Messung vonnöten. Die Leitfähigkeitsmessmetho-

<sup>1</sup>In allen Tabellen werden die Inputs im oberen Teil der Tabelle durch einen Doppelstrich getrennt von den Outputs angegeben.

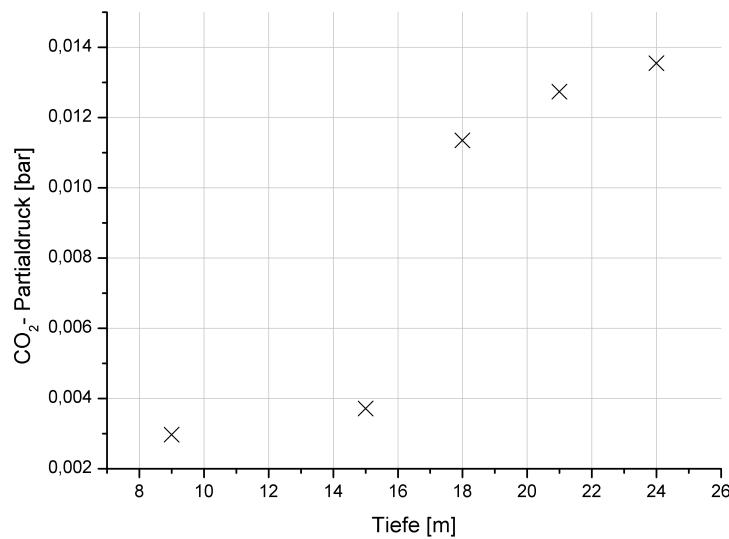


Abbildung 4.2: Tiefenprofil des  $CO_2$  - Partialdruckes nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung.

de ist nicht in der Lage den DIC des Gewässers zu bestimmen. Ein Tiefenprofil des  $CO_2$  - Partialdruckes nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung findet sich in Abb. 4.2 wieder.

## 4.2 Ergebnisse der Headspace-Methode

Durch sorgfältige Analyse der Wasserproben (siehe Kap. 3.3.), konnten die Tabelle 4.4 dargestellten Ergebnisse erzielt werden. Es wird deutlich: Je tiefer das Probenwasser entnommen wurde, desto mehr Gas entwickelt sich in den Probenbeuteln. Dementsprechend steigt der Partialdruck des Kohlenstoffdioxides mit der Tiefe des Gewässer stetig an. Das Maximum liegt dem zu Folge bei 24m mit  $p_{CO_2} = 0.016\text{bar}$ . Dies entspricht weniger als einem Prozent des Gesamtgasdrucks an dieser Stelle. Der DIC hingegen hat bereits bei 18 m Tiefe sein Maximum erreicht. Die Ergebnisse sind noch einmal in Abb. 4.3 grafisch dargestellt.

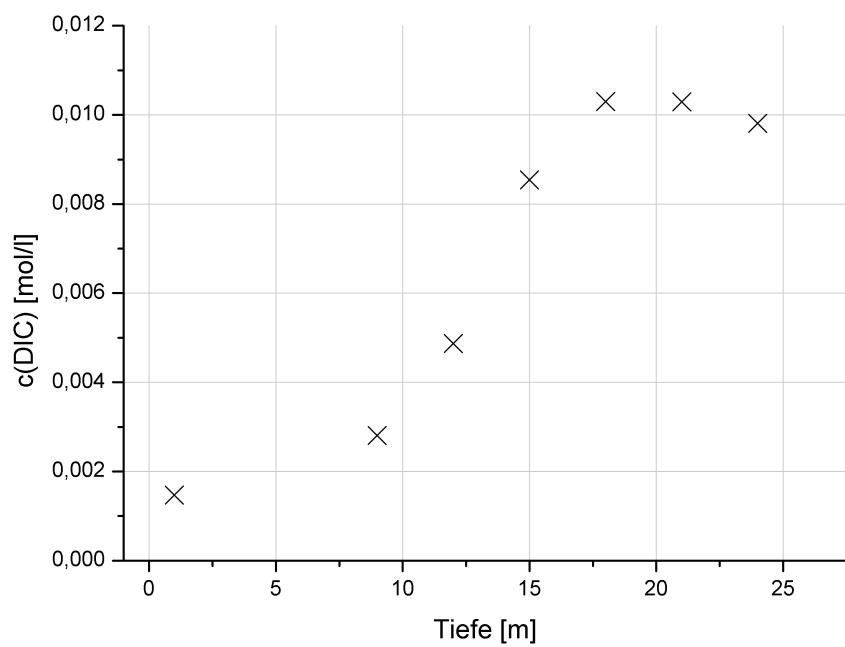
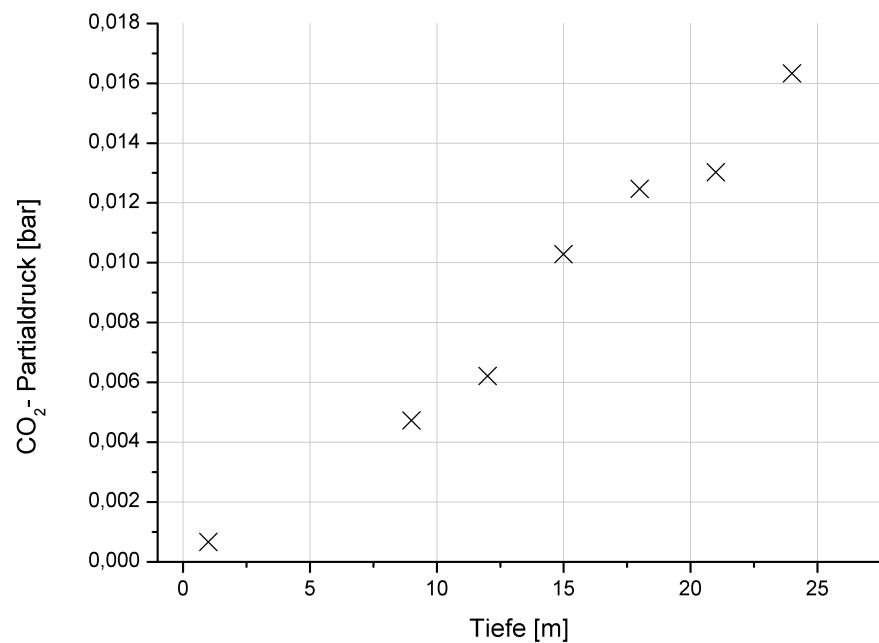


Abbildung 4.3: Darstellung der Ergebnisse der Headspacemethode

Tiefe [m]	01	09	12	15	18	21	24
Masse des leeren Beutels $m_{B,l}$ [kg]	0.0195	0.01955	0.01955	0.01956	0.01931	0.01921	0.01928
Masse des verdrängten Wassers (leerer Beutel) $m_{W,l}$ [kg]	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
Masse des vollen Beutels $m_{B,v}$ [kg]	1.23836	1.1384	1.21936	1.1505	1.18049	1.15318	1.17231
Masse des verdrängten Wassers (voller Beutel) $m_{W,v}$ [kg]	1.35919	1.26884	1.35591	1.34908	1.35403	1.36054	1.3918
Labortemperatur $T_L$ [°C]	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
Außendruck $p_L$ [bar]	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Anteil CO <sub>2</sub> $b$ [%]	0.0011	0.0196	0.0529	0.1040	0.0724	0.0939	0.0749
pH-Wert der Probe $pH_L$ [%]	7.92	6.82	6.52	6.40	6.81	6.63	6.75
Temperatur des Sees $T_G$ [°C]	20.58	5.82	5.39	5.90	6.30	6.45	6.51
pH-Wert des Gewässers $pH_G$ [%]	8.14	7.45	7.58	7.61	7.61	7.59	7.46
Masse der Probe $m_P$ [kg]	1.2189	1.1189	1.1998	1.1309	1.1612	1.134	1.153
Volumen der Flüssigkeit $V_f$ [l]	1.2217	1.1215	1.2026	1.1336	1.1639	1.1366	1.1557
Volumen des Gases $V_{g,b}$ [l]	0.10658	0.11626	0.12238	0.18457	0.15922	0.19302	0.20525
$c(CO_2^*)$ [mol/l]	$2.53 \times 10^{-5}$	0.00029261	0.00039051	0.00063469	0.00075834	0.000788	0.00098576
$c(HCO_3^-)$ [mol/l]	0.0014344	0.0025142	0.0044772	0.0078986	0.0095325	0.0094948	0.0088181
$c(CO_3^{2-})$ [mol/l]	$8.43 \times 10^{-6}$	$2.03 \times 10^{-6}$	$4.81 \times 10^{-6}$	$9.25 \times 10^{-6}$	$1.13 \times 10^{-5}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$7.45 \times 10^{-6}$
$c(DIC)$ [mol/l]	0.0014681	0.0028089	0.0048726	0.0085426	0.010302	0.010294	0.0098114
$CO_2$ -Partialdruck $p_{CO_2,G}$ [bar]	0.00066132	0.0047267	0.0062097	0.010283	0.012466	0.013024	0.016328

Tabelle 4.4: Ergebnisse des Headspace-Verfahrens

## 4.3 Messunsicherheiten

Die Messunsicherheiten werden nicht durch die übliche Größtfehlerabschätzung bestimmt, da die Algorithmen zur Berechnung des  $CO_2$ - Partialdrucks zu komplex sind. Das Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheiten wurde wie folgt festgelegt: Zunächst werden die Messunsicherheiten der einzelnen Variablen  $u(x_i)$  festgelegt. Die untere bzw. obere Grenze jeder Variable  $x_i \pm u(x_i)$  wird erneut in die Auswertungsprogramme eingespeist. Dabei werden die jeweils übrigen Variablen  $x_j$  festgehalten. Dieses Verfahren ergibt neue Resultate  $y_i \pm u(y_i)$ . Die Differenz zwischen dem eigentlichen Resultat und dem neuen wird als durch diese Variable verursachte Messunsicherheit  $u(y_i)$  angesehen. Die Addition der Quadrate der durch alle Variablen verursachten Messunsicherheiten  $\sqrt{\sum_i u^2(y_i)}$  ergibt schließlich die gesamte Messunsicherheit  $u(y)$  einer Größe.

### 4.3.1 Messunsicherheiten der theoretisch errechneten Leitfähigkeiten

Für die Labormessungen wurden die erwarteten Ergebnisse mit dem Programm „Theo-Leit“ bestimmt. Die einzuspeisenden Variablen waren dabei der Umgebungsdruck  $p_L$ , der  $CO_2$ -Partialdruck  $p_{CO_2}$  und die Labor- / Wassertemperatur  $T_L$ . Da diese Größen Messunsicherheiten aufweisen, sind auch die theoretischen Werte mit Messunsicherheiten belastet. Für die drei Variablen werden folgende Messunsicherheiten erwartet:

$$u(p_L) = 0.005 \text{ bar}, u(p_{CO_2}) = 0.0004 \text{ bar} \text{ und } u(T_L) = 0.3^\circ\text{C} \text{ (bzw } 0.3\text{K}).$$

Diese begründen sich auf die Unsicherheiten der verwendeten Messgeräte. Durch das im Kapitel 4.3 beschriebene Verfahren ergibt sich eine Unsicherheit der Leitfähigkeit von  $u(\sigma) = 0.05 \mu S/cm$  also ca. 6%. Diese Abweichung ist so klein, dass der zur Verfügung stehende Sensor sie nicht erfassen kann, da er nur auf  $0.1 \mu S/cm$  genau auflöst. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Messunsicherheiten der von [Sorensen and Glass, 1987] bestimmten Koeffizienten zur Bestimmung der Beiträge der spez. Ionen zur Leitfähigkeit nicht bei der Fehlerbetrachtung berücksichtigt wurden. Auf Grund ihrer Genauigkeit macht dies erst bei einem Messgerät mit genauerer Auflösung Sinn.

### 4.3.2 Messunsicherheiten der experimentell bestimmten Leitfähigkeiten und der $CO_2$ -Partialdrücke

Der erste Paragraph dieses Abschnitts beschäftigt sich mit dem systematisch auftretenden Fehler, der durch das Ausdünsten von Ionen aus dem Silikonschlauch begründet werden kann und schon in Kap. 3.2.2. Erwähnung fand. Bei den Testmessungen fiel auf, dass dieses zeitabhängige Ausdünsten stark von der Temperatur beeinflusst wird. Deswegen wurde eine Messung des Fehlers bei  $22.2^\circ\text{C}$  (Labortemperatur) und bei  $6^\circ\text{C}$  (Seetemperatur) vorgenommen. Kap. 3.2.2. gibt die Vorgehensweise vor. Dabei ist  $\sigma_0 = 0.9 \mu\text{S}/\text{cm}$  für die  $22.2^\circ\text{C}$ -Messung, da dies der Erwartungswert der Leitfähigkeit bei Luft ist. Für die 6-Grad-Messung wird  $\sigma_0 = 1.9 \mu\text{S}/\text{cm}$  abgewartet, da bei Beginn der Seemessung diese Leitfähigkeit notiert wurde. Abb. 4.4. zeigt die Datensätze dieser beiden Messungen. Es wird deutlich, dass bei  $6^\circ\text{C}$  Umgebungstemperatur der systematische Fehler pro Zeiteinheit klein ist, gegenüber den bei  $22.2^\circ\text{C}$  auftretenden. Gezeigt werden kann dies anhand Abb. 4.4., dort ist eine Markierung bei 60 000s also über 16h 40min gesetzt. Der Zuwachs der Leitfähigkeit beläuft sich vom Start der Messung bis zur Marke auf  $0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Im Vergleich dazu ist in selbiger Zeit die Leitfähigkeit der 22-Grad-Messung um  $1.6 \mu\text{S}/\text{cm}$  gestiegen. Alle bisher dargestellten Ergebnisse sind bereits um diesen Beitrag korrigiert. Abschließend wird die Messunsicherheit der bereinigten Leitfähigkeiten  $u(\sigma_\infty)$  beleuchtet. Die Messunsicherheiten der Variablen Umgebungsdruck im See  $p_G$ , Leitfähigkeit  $\sigma_\infty$  und Gewässertemperatur  $T_G$  wurden folgendermaßen festgelegt:

$$u(p_G) = 0.2 \text{ bar}, u(\sigma_\infty) = 0.65 \mu\text{S}/\text{cm} \text{ und } u(T_G) = 0.05 \text{ K}.$$

Die Messunsicherheit des Umgebungsdrucks resultiert aus der Ungenauigkeit der Mestiefe, die Unsicherheit der Temperatur geht damit einher. Tabelle 4.2 zeigt die Messunsicherheit des Datensatzes bezüglich  $\sigma_\infty$  bei einem Vertrauensniveau von 95%. Die größte darin auftretende Messunsicherheit von  $0.44 \mu\text{S}/\text{cm}$  entspricht 10%. Jedoch wurde in Kap. 4.1 festgestellt, dass sich die Messunsicherheit bei dieser Versuchsanordnung auf mindestens 15% beläuft. Somit wird  $u(\sigma_\infty)$  auf  $0.65 \mu\text{S}/\text{cm}$  gesetzt. Das weitere Verfahren bleibt bestehen. Es ergibt sich eine Messunsicherheit des  $CO_2$ -Partialdrucks von  $u(CO_2) = 0.0026 \text{ bar}$ , dies entspricht einer Ungenauigkeit zwischen 20 und 90 % je nach Messwert.

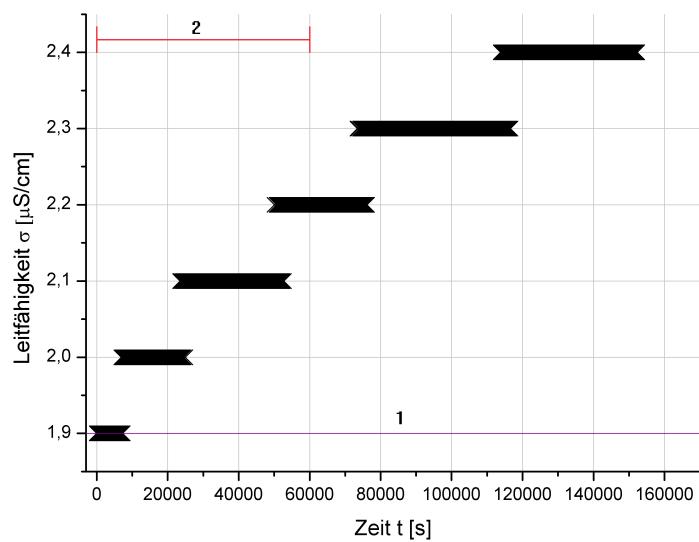
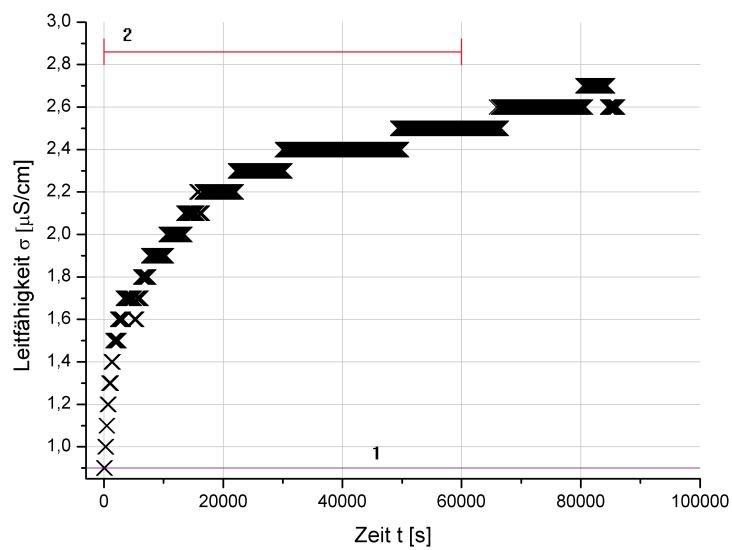


Abbildung 4.4: Systematisch auftretende Fehler durch Silikonwandung. Da keine Fremdionen in das Elektrolyt geben werden, sollte der Wert der Leitfähigkeit konstant bleiben (lila,1). Aus dem Schlauch austretende Ionen verursachen dennoch einen Anstieg der Leitfähigkeit (dargestellter Datensatz). Vergleichbar werden die Abbildungen durch gleiche Zeitmarken (rot,2) Oben: Testmessung bei 22.2°C.  
Unten: Testmessung bei 6°C.

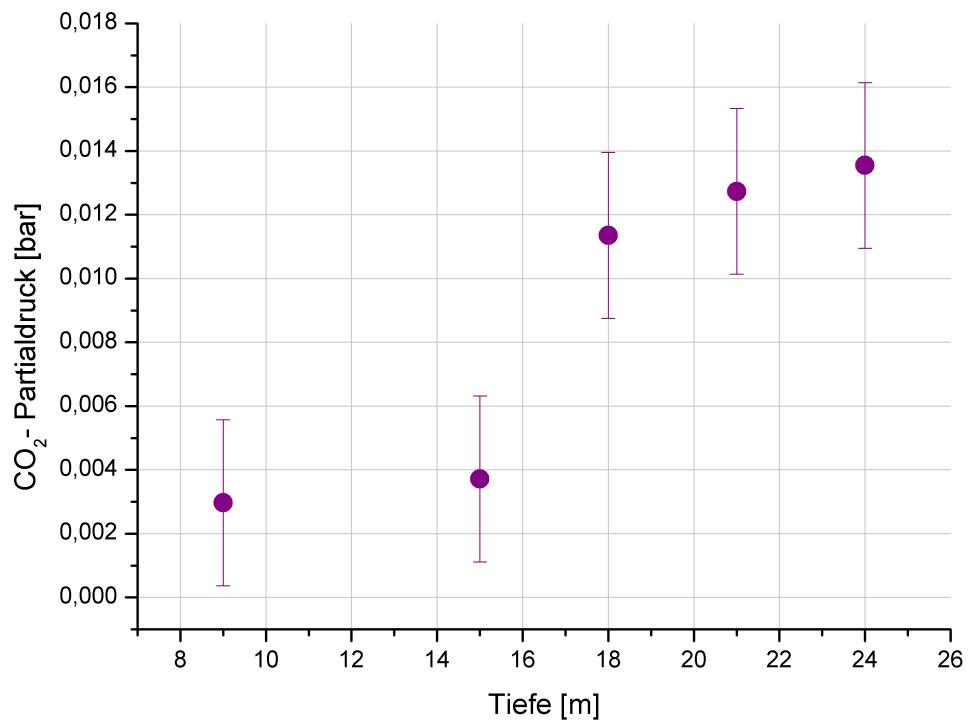


Abbildung 4.5: Darstellung der durch Leitfähigkeitsmessung ermittelten CO<sub>2</sub>- Partialdrücke und deren Messunsicherheiten

### 4.3.3 Messunsicherheiten der durch die Headspace-Messmethode bestimmten $CO_2$ -Partialdrücke

Auch die Berechnung der Messunsicherheiten des Headspace-Verfahrens richtet sich nach der üblichen Vorgehensweise. Demnach sind die Variablen: die Masse des leeren Beutels  $m_{B,l}$ , Masse des verdrängten Wassers (leerer Beutel)  $m_{W,l}$ , Masse des vollen Beutels  $m_{B,v}$ , Masse des verdrängten Wassers (voller Beutel)  $m_{W,v}$ , Labortemperatur  $T_L$ , Außendruck  $p_L$ , Anteil  $CO_2$   $b$ , pH-Wert der Probe  $pH_L$ , Temperatur des Sees  $T_G$ , pH-Wert des Gewässers  $pH_G$ .

$$\begin{aligned} u(m_{B,l}) &= 0.00005 \text{ kg}, u(m_{W,l}) = 0.001 \text{ kg}, u(m_{B,v}) = 0.00005 \text{ kg}, \\ u(m_{W,v}) &= 0.001 \text{ kg}, u(T_L) = 0.2 \text{ K}, u(p_L) = 0.005 \text{ bar}, u(A) = 0.005, \\ u(pH_L) &= 0.02, u(T_G) = 0.05 \text{ K} \text{ und } u(pH_G) = 0.35. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Messunsicherheit des Partialdrucks  $u(p_{CO_2,G})$  nach oben von 0.012 bar und nach unten von 0.0064 bar. Der DIC des Sees konnte demnach mit einer Messgenauigkeit  $u(\text{DIC})$  von 0.00068 bestimmt werden. Gezeigt wird dies in der Abbildung 4.6.

## 4.4 Nebeneinanderstellung der Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse der beiden Messungen miteinander verglichen, anschließend wird Bilanz gezogen. Abb. 4.7 zeigt die Ergebnisse der Messung und deren Unsicherheiten im Vergleich miteinander. Die Ergebnisse der Methoden stimmen im Wesentlichen überein, d.h. es kann eine qualitativ richtige Aussage über den  $CO_2$ -Partialdruck im Gewässer gemacht werden. Es wird deutlich, dass das Leitfähigkeitsmessverfahren den  $CO_2$ -Partialdruck genauer bestimmen kann, als das Headspace-Verfahren. Die beiden Messunsicherheiten liegen dennoch in der selben Größenordnung, so dass kein qualitativer Unterschied der Methoden diesbezüglich festgestellt werden kann. Beide haben Ungenauigkeiten im Bereich von 100% der Messgröße. Da die Dimension der Größe des  $CO_2$ -Partialdrucks nun klar erscheint, werden die Ergebnisse noch einmal grafisch dargestellt, diesmal im Vergleich mit dem Gesamtgasdruck des Vollert-Süd. Dabei wird deutlich, dass sie nur einen geringen Anteil daran haben (weniger als 1%).

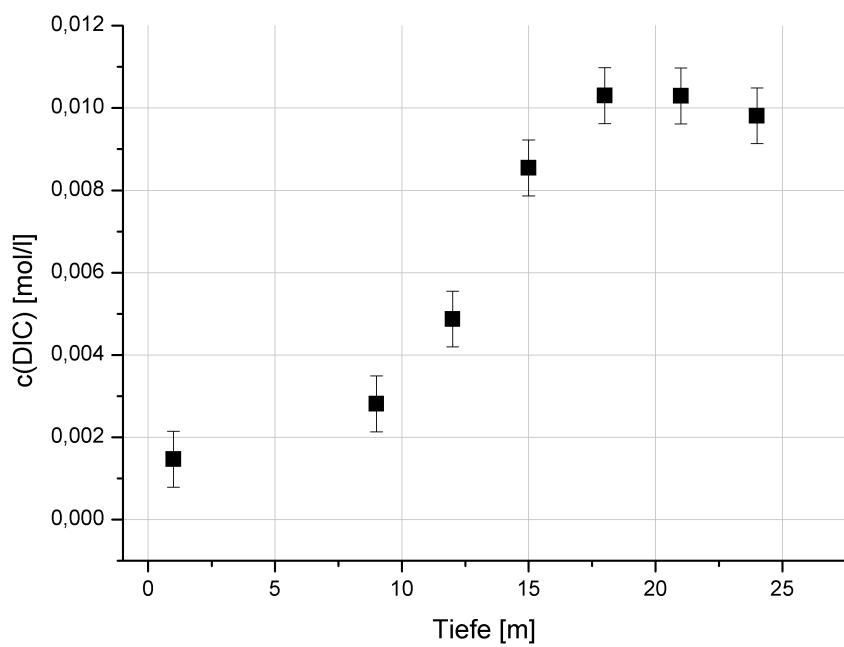
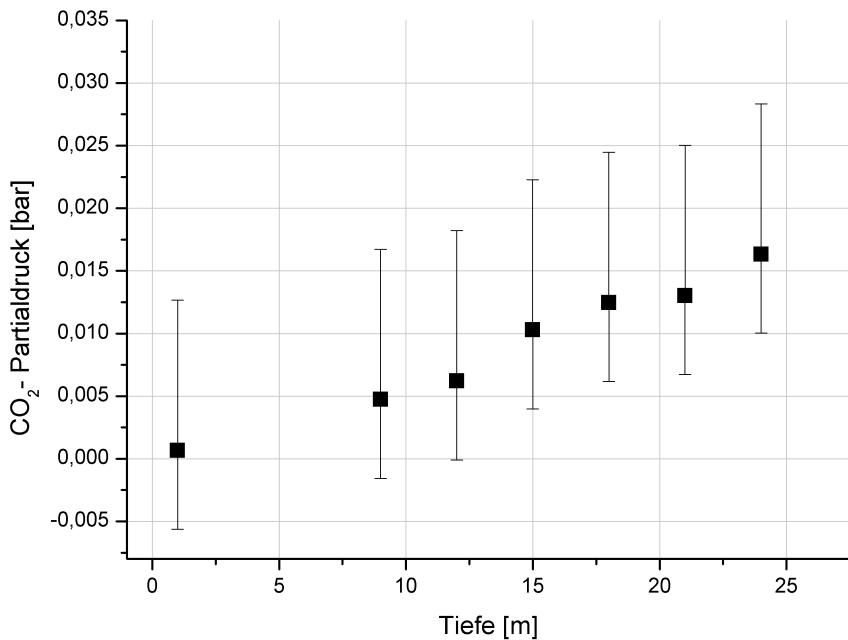


Abbildung 4.6: Messunsicherheit bei der Headspace-Methode

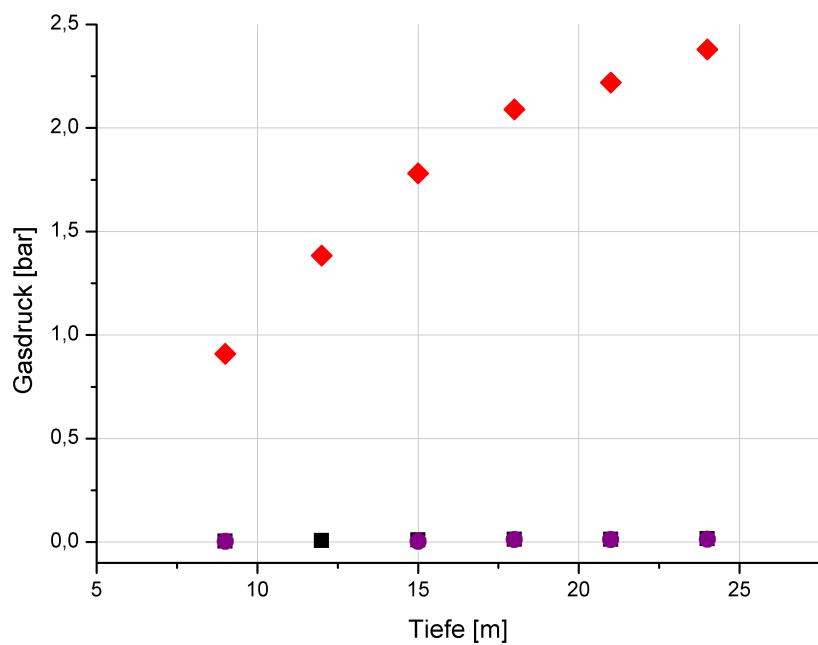
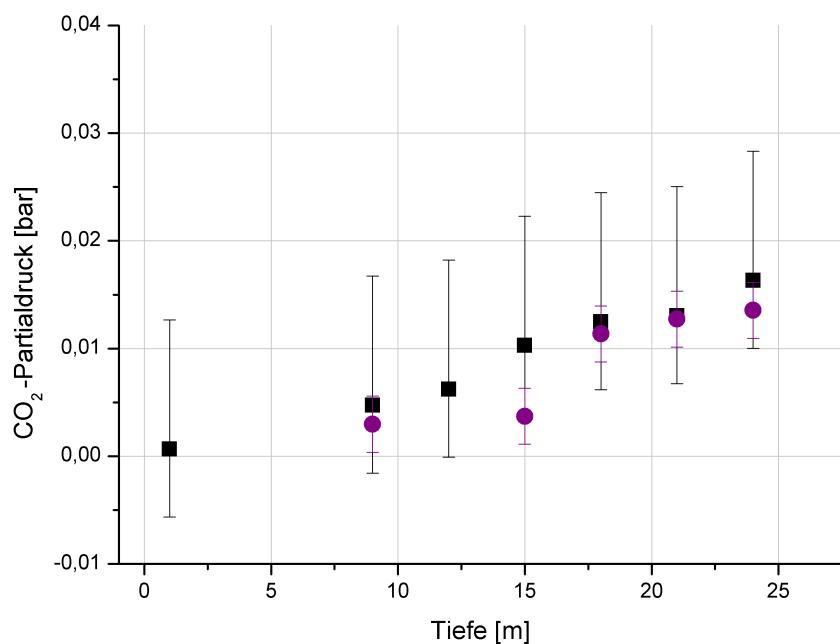


Abbildung 4.7: Oben: Vergleich der durch beide Methoden erzielten Resultate.  
 rund, lila: Resultate der Leitfähigkeitsmessung  
 eckig, schwarz: Resultate der Headspace-Messung  
 Unten:  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Vergleich mit dem Gesamtgasdruck im Vollert-Süd

# 5 Diskussion

Der folgende Abschnitt wird zunächst ergründen, inwiefern die in Kap. 1 erarbeitete Fragestellung beantwortet werden konnte. Ist es gelungen ein grundlegend neues Prinzip der  $CO_2$ - Partialdruckmessung (elektrisches Verfahren) in übersättigten Gewässern mit Hilfe einer etablierten Methode (Headspace-Methode) zu verifizieren?

Um sich der Aufgabenstellung zu nähern, wurden zunächst zwei Methoden zur Bestimmung dieses Gasdrucks theoretisch und praktisch erarbeitet (siehe Kap. 2 und 3). Dabei ist dem Leser klar geworden, wie die Messreihen aufgebaut und die daraus gewonnenen Daten verarbeitet worden sind. Die Headspace-Methode beruht prinzipiell auf konventionellen Verfahren. Zur Ermittlung des  $CO_2$ -Partialdrucks werden Wasserproben eines Gewässers entnommen. Sie ist mit der intensiven Analyse der in der Wasserprobe enthaltenen Substanzen verbunden. Die Leitfähigkeitsmess-Methode ist ein direktes Messverfahren. Dabei wird die Leitfähigkeit eines Messvolumens ermittelt, in dem sich ein Elektrolyt bekannter Zusammensetzung befindet. Dies erlaubt dann Rückschlüsse auf den  $CO_2$ -Partialdruck der Umgebung.

Die Auswertung der erhobenen Daten (Kap. 4) machte klar, welche Unsicherheiten die beiden Verfahren aufweisen und brachten Vergleichspunkte hervor. Die wichtigsten sollen anschließend genannt werden.

In diesem Abschnitt werden die zu Grunde liegenden Methoden bezüglich folgender Punkte verglichen: Anwendungsgebiete und Art der Durchführung, Geschwindigkeit der Durchführung, Anzahl der gewonnenen Erkenntnisse, finanzieller und personeller Aufwand bzw. Anspruch an die durchführende Institution, Messgenauigkeit und schließlich Verbesserungsvorschläge.

Mit der Leitfähigkeitsmessung liegt eine in-situ-Messmethode vor, die nicht nur auf den

Einsatz in übersättigten Gewässern beschränkt ist. Viel mehr noch ist sie grundsätzlich in der Lage den den  $CO_2$ -Partialdruck in jeder Umgebung, also auch in Luft, zu ermitteln. Diesen Punkt kann die Headspace-Methode nicht zu ihren Vorteilen zählen: Diese indirekte Methode ist in der hier erarbeiteten Form lediglich in übersättigten Seen einsetzbar, denn es ist notwendig, dass Entgasungen entstehen. Sie ist also weder für geringe Konzentrationen von Gasen in Gewässern geeignet, noch für den Einsatz in Luft. Außerdem kann auch bei großen Gasdrücken die Methode unter Umständen nicht angewandt werden, da das Volumen des Beutels dann überansprucht wird. Dies muss im Vorhinein geprüft werden.

Am Tag der Feldmessung kann der Headspace-Methode ein großer zeitlicher Vorteil zugestanden werden, da eine Probennahme im See nur etwa 3-5 min dauert. Wohingegen einen Datensatz für die Leitfähigkeitsmessung aufzunehmen ca. eine Stunde in Anspruch nimmt. Das Auswerten dieser Daten ist durch die komplexe Aufbereitung (siehe Kap. 2.3.3) ebenso recht zeitaufwendig. Aber auch die Wasserproben müssen noch ungefähr 30min pro Beutel im Labor analysiert werden. Vorteilhaft für beide Methoden ist, dass es durch diese Arbeit eine Datenanalysesoftware für beide Methoden gibt, die nach der Erhebung der Datensätze Resultate liefert.

Die Headspace-Methode konnte auf Grund ihrer schnellen Durchführung im Feld ein dichteres Tiefenprofil als die Leitfähigkeitsmethode hervorbringen. Das Erstellen eines Profils von 10 bis 20 Messwerten ist damit an einem Tag im Feld leicht zu schaffen. Für die Leitfähigkeitsmessung hingegen ist dies unmöglich auf Grund des hohen Zeitaufwandes jeder einzelnen Messung. Zudem kann die Leitfähigkeitsmessung nur Aussagen zum im See vorhandenen  $CO_2$ -Partialdruck machen, hingegen vermag die Headspace-Methode auch Informationen über den c(DIC) im Gewässer zu geben.

Die Versuchsanordnung der Leitfähigkeitsmessung benötigt einen Leitfähigkeitsmesssensor, ein zugehöriges Speichergerät, einen Thermometer für den See und ein Barometer. In der Regel muss dabei nur die Sonde neu angeschafft werden. Zudem ist es auf Grund des hohen Zeitaufwandes von Vorteil am Versuchstag mehr als ein Boot zur Durchführung zu beanspruchen, aus offensichtlichem Grund. Das Auswerten der Wasserproben verlangt hingegen ein gut ausgestattetes Labor. Es muss eine Pumpvorrichtung gebaut und zu jeder Probe eine Gaschromatografie durchgeführt werden. Zudem muss die Möglichkeit zur pH-Wertmessung sowohl im Labor als auch im See bestehen. Die Kosten für

einen Probenbeutel belaufen sich auf ca. 7 Euro. Beide Versuche benötigen mind. zwei durchführende Personen.

Grundsätzlich sind die beiden Methoden momentan bezüglich der Dimension ihrer Messungenauigkeiten sehr ähnlich: Die vielen Variablen der Headspace-Methode, aber im Besonderen die pH-Wertmessung und die Volumenbestimmung verursachen viele kleine Messungenauigkeiten die in Summe zu Ungenauigkeiten um die 100% führen. Beispielsweise kann eine Messunsicherheit des pH-Wertes von  $u(\text{pH})=0.35$  den Wert des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks verdreifachen.

Die Leitfähigkeitsmethode ist besonders durch den systematischen Fehler mit Ungenauigkeiten belastet, denn in der Arbeit wird angenommen, dass sich das Ausdünsten von Ionen aus dem Silikonschlauch nur auf den Leitfähigkeitswert auswirkt. In der Realität hat dieser aber natürlich auch Einfluss auf den pH-Wert. Somit unterliegt die Annahme der Kenntnis der Konstellation des Elektrolyts einer gewissen Ungenauigkeit. Zudem wird die Genauigkeit des Ergebnisses durch die Dicke des eingesetzten Silikonschlauchs beeinflusst. Dieser verursacht eine sehr hohe Einstellzeit bei der Diffusion der Gase in das Messvolumen, was wiederum Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von  $\sigma_\infty$  bewirkt. Ein letzter Punkt der die Messunsicherheiten dieser Vorgehensweise beeinflusst ist der verwendete Leitfähigkeitsmesssensor. Der Messbereich dieses Sensors beginnt bei  $10\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die meisten vorgenommenen Messungen liegen also nicht innerhalb des Messbereiches.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Summe zufriedenstellend. Beide Methoden arbeiten mit zuverlässiger Sicherheit. Es war möglich ein Tiefenprofil des Vollert-Süd bezüglich des  $\text{CO}_2$ - Partialdrucks zu erstellen. Zudem konnte ein Tiefenprofil relativ zum Gesamtgasdruck angefertigt werden. Somit kann die Fragestellung des ersten Abschnitt mit Ja beantwortet werden: Die Experimente bestätigen die Funktionsweise der Methode.

Trotz der guten Resultate kann die Durchführung der Versuchsreihen mit dem Ziel größere Messgenauigkeiten zu erreichen, verbessert werden.

Zunächst soll die Headspace-Methode diesbezüglich beleuchtet werden. Die vielen Variablen die zur Ermittlung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks erhoben werden müssen, führen wie schon gesagt zu großen Gesamtfehlern, deren größte Beiträge durch pH-Wert und Volumen-

bestimmung verursacht werden. Die Tauchmethode zur Volumenbestimmung wäre noch zu Verbesserungen fähig (s. Standards des PTM). In wie weit diese zur Genauigkeit der Messwerte führen, kann aber zunächst nicht abgeschätzt werden. Die pH-Wertmessung wird voraussichtlich mit der erwähnten Ungenauigkeit behaftet bleiben, somit keine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten ist.

Die Leitfähigkeitsmethode bietet hingegen viele Ansatzpunkte, die zu enormen Verbesserungen in der Genauigkeit führen könnten. Zunächst könnte das Elektrolyt durch eine spez. Behandlung des Schlauchs von Fremdionen befreit werden. Es ist vorstellbar, dass der systematische Fehler somit komplett entfällt. Es ist anzunehmen, dass Silikon durch die industrielle Herstellung mit Ionen verunreinigt ist, diese Verunreinigung kann jedoch leicht behoben werden. Damit wäre die größte Fehlerquelle beseitigt. Außerdem könnte eine Messzelle mit einem Messbereich von beispielsweise  $1 \mu S/cm$  bis  $2 S/cm$ , wie sie von WTW angeboten werden, zur Verringerung der Ungenauigkeiten beitragen. Das Verwenden eines dünneren Silikonschlauches der Dicke  $d$  verringert die Einstellzeit  $t$  und konkretisiert somit die Bestimmung von  $\sigma_\infty$ . Dabegilt die Relation:  $d \propto 1/t^2$ . In Summe ist damit eine Verbesserung der Genauigkeit um den Faktor 10 bis 100 vorstellbar. Danach könnten Untersuchungen, den Einfluss jeder Ionenart auf die Leitfähigkeit betreffend, weitere Verbesserungen erzielen.

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass beide Methoden Resultate derselben Größenordnung ergeben, d.h. diese Arbeit konnte Fortschritte in der Entwicklung eines elektrischen Messverfahrens für  $CO_2$ -Partialdrücke machen. Zum derzeitigen Zeitpunkt sind aber noch enorme Verbesserungen der Methode vorstellbar und erforderlich.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Definition der Viskosität . . . . .	13
2.2	Ionenprodukt des Wassers . . . . .	14
2.3	Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante $k_H$ . . . . .	17
2.4	Gleichgewichtsreaktionen von Kohlenstoffdioxid . . . . .	20
2.5	Erste und zweite Kohlensäuredissoziationskonstante . . . . .	21
3.1	Vollert-Süd. . . . .	31
3.2	Eindruck vom Expeditionsboot . . . . .	32
3.3	Tiefenprofile der Temperatur und des Gesamtgasdrucks. . . . .	33
3.4	Tiefenprofil der Leitfähigkeit und der Sauerstoffsättigung bezogen auf die Atmosphäre. . . . .	34
3.5	Darstellung einer WTW-Messsonde . . . . .	35
3.6	Bilder der Leitfähigkeitsmesszelle . . . . .	37
3.7	Illustration der Messwertbereinigung . . . . .	39
3.8	Bilder der Pumpe(Headspace-Technik) . . . . .	42
3.9	Volumennahmetechnik . . . . .	44
4.1	Datensätze der Feldmessung . . . . .	50
4.2	Tiefenprofil des $CO_2$ - Partialdruckes nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung. . . . .	52
4.3	Darstellung der Ergebnisse der Headspacemethode . . . . .	53
4.4	Systematisch auftretende Fehler durch Silikonwandlung . . . . .	57
4.5	Darstellung der durch Leitfähigkeitsmessung ermittelten $CO_2$ - Partialdrücke und deren Messunsicherheiten . . . . .	58
4.6	Messunsicherheit bei der Headspace-Methode . . . . .	60
4.7	Vergleich der durch beide Methoden erzielten Resultate. . . . .	61

# Tabellenverzeichnis

2.1	Henry-Konstanten bei 298 K. . . . .	18
2.2	Äquivalenzleitfähigkeiten und der Koeffizient $\kappa$ . . . . .	25
4.1	Erwartete Ergebnisse der Messungen im Labor . . . . .	49
4.2	Ergebnisse der Regressionen der Form $\sigma = \sigma_\infty \cdot A \cdot \exp(-t/\tau)$ mit $\tau = 4312$ . . . . .	49
4.3	Ergebnisse der Leitfähigkeitsfeldmessung . . . . .	51
4.4	Ergebnisse des Headspace-Verfahrens . . . . .	54

# Literaturverzeichnis

National Oceanic & Atmospheric Administration, 09 2011. URL <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/#global>.

Prof. O.A. Alekin. *Grundlagen der Wasserchemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1962.

Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley, 2002.

Bertram Boehrer and Martin Schultze. Stratification of lakes. *Reviews of Geophysics*, 1:1–27, 2008.

Bertram Boehrer, Andreas Matzinger, and Michael Schimmele. Similarities and differences in the annual temperature cycles of east german mining lakes. *Limnologica*, 30: 271–279, 2000.

Guangwei Che and Johann Ilmberger. Development of a new method for direct measurement of  $pCO_2$  in natural waters. *American Society of Limnology and Oceanography*, 39(4):976–981, 1994.

Crandall, Dahl, and Lardner. *An Introduction to the Mechanics of Solids*. McGraw-Hill, 1959.

Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

Sophie Charlotte Diesing and Bertram Boehrer. Näherungsverfahren für die bestimmung der elektrischen leitfähigkeit in gewässern. In *Confernz bayreuth*, 2008.

Günter Dietrich, Kurt Kalle, and Kraus. *Allgemeine Meereskunde*. Borntraeger, 1975.

Bernd Eccarius, Gernot Christoph, Götz Ebhardt, and Walter Gläßer. Grundwassermodellierung zur gefährdungsabschätzung eines phenolverseuchten tagebaurestsees. *Grundwasser*, 2:61–70, 2001.

Michel Halbwachs, Jean-Christophe Sabroux, JAaques Grangeon, Gaston KAayser, Jean-Claude Tochon-Danguy, Alain Felix, Jean-Christophe Beard, Ville Vieille, Gerard Vitterand Patrick Richon, Alfred Wüst, and Joseph Hell. Degassing the killer lakes nyos and monoun, cameroon. *EOS*, 85:281–288, 2004.

William Henry. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)*, 93:29–274, 1803.

R. Jellison, S. Macintyre, and F.J. Millero. Density and conductivity properties of na-co<sub>3</sub>-ci-so<sub>4</sub> brine from mono lake, california, usa. *International Journal of Salt Lake Research*, 8:41–53, 1999.

Lawrence Korson, Walter Drost-Hansen, and Frank J. Miller. Viscosity of water at various temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(1):34–39, 1969.

S. Levitus, J. Antonov, and T. Boyer. Warming of the world ocean. *Geophys. Res. Lett*, 32:L02604, 4 PP, 2005.

David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Press, 2004.

E.R. Likhachev. Dependence of wter viscosity on temperature and pressure. *Technical Physics*, 48:514–515, 2003.

Ariel Misholi, 2010. URL [http://www.techniklexikon.net/images/t2491\\_viskositaet.gif](http://www.techniklexikon.net/images/t2491_viskositaet.gif).

Willem G. Mook. *INTRODUCTION THEORY METHODS REVIEW*, volume 1. UNESCO/IAEA, 2000.

Dieter Richter. *Mechanik der Gase*. Springer, 2010.

Rolf Sander. Henry's law constants (solubilities). Air Chemistry Department, 1999. URL <http://www3.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.

Christane Schulz. Entwicklung einer in-situ messmethode für hohe co<sub>2</sub> konzentrationen in wasser. Master's thesis, Universität Heidelberg, 2010.

Jürgen Schwoerbel. *Einführung in die Limnologie*, volume 9. Gustav Fischer Verlag, 1999.

Christopher J. Seeton. Viscosity -temperature correlation for liquids. *Tribology Letters*, 22(1):67–78, 2006.

Theodore Shedlovsky and D. A. MacInnes. The first constant of carbonic acid, 0 to 38°, from conductance measurements. *Analytical Chemistry*, 57:1705–1710, 1935.

Laura Sigg and Werner Stumm. *Aquatische Chemie*. fjhfhjh, 1996.

John A. Sorensen and Gary E. Glass. Ion and temperature dependence of electrical conductance for natural waters. *American Chemical Society*, 59(13):1594–1597, 1987.

Ulrich Stottmeister. Prinzipien der natur in der umwelttechnologie - altlastsanierung mit huminstoffsystemen. *Chemie in unserer Zeit*, 42:24–41, 2008.

Ulrich Stottmeister, Erika Weißbrodt, and Jörg Tittel. Von der altlast zum see - natürliche selbstreinigung. *Biologie in unserer Zeit*, 5:276–285, 2002.

James D. R. Talbot, William A. House, and Alan D. Pethybridge. Prediction of the temperature dependence of electrical conductance for river waters. *Water Research - Elsevier*, 24(10):1295–1304, 1990.

G. Temple. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Oxford Press, 1958.

Gerd Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Verlag Chemie Weinheim, 1982.

Wikipedia. *Hydrologie: Gewässer, Tidefluss, Salinität, Eigenschaften des Wassers, Wassermolekül, Fluvial, Meereskunde, Oberrhein-Aquifer, Nebenfluss, ... in den Alpen, Nilschwemme, Desertifikation*. Books Llc, 2010.

Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen. Die zukunft der meere: zu warm, zu hoch, zu sauer. Sondergutachten, Berlin, 2006. URL [http://www.wbgu.de/fileadmin/templates/dateien/veroeffentlichungen/sondergutachten/sn2006/wbgu\\_sn2006.pdf](http://www.wbgu.de/fileadmin/templates/dateien/veroeffentlichungen/sondergutachten/sn2006/wbgu_sn2006.pdf).

Richard E. Zeebe and Dieter Wolf-Gladrow. *CO<sub>2</sub> IN SEAWATER: EQUILIBRUM, KINETICS, ISOTOPES*. Elsevier Science B.V., 2001.

# Sonstige Verzeichnisse

## Glossar

### **Gleichgewichtskonstanten**

Zusammenfassender Begriff. Er meint die Henry-Konstante und die beiden Kohlensäuredissotionskonstanten. Wegen ihrer Temperaturabhängigkeit auch Gleichgewichtskoeffizienten.

### **NOAA**

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) ist die Wetter- und Ozeanografiebehörde der USA.

### **SI-System**

SI-System steht für système international d'unités und bedeutet Internationales Einheitensystem. Es ist das am weitesten verbreitete Einheitensystem physikalischer Größen.

### **Standardbedingungen**

auch Normbedingungen oder Normalbedingungen. Steht für bestimmte Temperatur- und Druckbedingungen:  $T = 273.15\text{ K}$  und  $p = 1013.25\text{ Pa}$ .

### **WTW**

WTW steht für Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH und Co. KG. Dies ist ein in Bayern ansässiger Hersteller von Laborprodukten und In-Line-Messgeräten.

## Abkürzungsverzeichnis

$A$	Fläche. $[A] = m^2$
$CO_2(a)$	In Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid.
$CO_2(g)$	Kohlenstoffdioxid aus der Gasphase.
$CO_2^*$	Zusammenfassung von Kohlensäure und dem im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxid (s. Gl. (2.20)).
$CO_3^{2-}$	Chemisches Symbol für Karbonationen.
$E$	Physikalsiches Symbol der elektrischen Feldstärke. $[E] = V/m$
$HCO_3^-$	Chemisches Symbol für Hydrogencarbonationen.
$H^+$	Chemisches Symbol für Oxoniumionen (verkürzte Schreibweise).
$H_2CO_3$	Chemisches Symbol für Kohlensäure.
$H_2O$	Chemisches Symbol für Wasser.
$H_3O^+$	Chemisches Symbol für Oxoniumionen.
$OH^-$	Chemisches Symbol für Hydroxidion.
$R$	Universelle Gaskonstante. $[R] = J/(mol \cdot K)$
$T$	Temperatur. $[T] = K$
$V$	Volumen. $[V] = l$
$V_M$	Molares Volumen. $[V_M] = l/mol$
$\eta_T$	Dynamische Viskosität bei einer bestimmten Temperatur T. $[\eta_T] = Pa \cdot s$
$\kappa_i$	Durch Sorensen and Glass [1987] eingeführte Konstante spez. für jede Ionenart i(s.Absch. 2.3.1.).
$\lambda_i$	Äquivalenzleitfähigkeiten eines Ions i.
$\sigma$	Physikalsiches Symbol der elektrischen der Konduktivität. $[\sigma] = \frac{1}{\Omega \cdot m} \equiv \frac{S}{m}$
$c$	Stoffmengenkonzentration. $[c] = mol/l$
$c(i)$	Stoffmengenkonzentration einer Stoffportion i. $[c(i)] = mol/l$
$j$	Physikalsiches Symbol der Stromdichte. $[j] = A/m^2$
$k$	Boltzmann-Konstante. $[k] = J/K$
$k_1$	Erste Kohlensäuredissotionskonstante.

$k_2$	Zweite Kohlensäuredissotionskonstante.
$k_H$	Henry-Konstante.
$k_W$	Ionenprodukt des Wassers.
$p$	Druck. $[p] = Pa$
$t$	Zeit. $[t] = s$
$v$	Geschwindigkeit. $[v] = m/s$
DIC	Steht für alle gelösten anorganischen Karbonate (s. Gl. (2.27)).
M	Molare Masse. $[M] = kg/mol$
m	Masse. $[m] = kg$
n	Stoffmenge. $[n] = mol$

# **Erklärung**

Ich, Karen Ullrich, 2156664, versichere hiermit, dass ich meine Bachelorarbeit mit dem Thema „Messung von gelöstem  $CO_2$  in übersättigten Wasserproben mit Headspace-Methode und elektrischem Verfahren“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Leipzig, den 4. Juni 2012

# **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mich bei der Anfertigung meiner Bachelorarbeit so kräftig unterstützt haben:

Herrn Prof. Käs, der mich trotz des entfernten Themas in der Fachgruppe aufnahm; Bertram Boehrer für die Bereitstellung des Themas und die Unterstützung bei meiner Arbeit; Karsten Rahn, der mir in technischen Fragen immer zur Seite stand und immer für mich Zeit fand; einen Dank auch an Martin Wieprecht, Matthias Koschorreck und Corinna Völkner für die umfangreiche Hilfe bei Laborarbeiten; Wolf von Tümpling für Anregungen zur Arbeit; Eduard Ort und Maximilian Ilse für viele Stunden des Korrekturlesens und schließlich dem UFZ für die Bereitstellung aller Mittel, die diese Arbeit möglich gemacht haben.

# Anhang

## Quelltexte.TheoLeit

Listing 1: MainFunction

```
1 function [ Wasserstoff , Hydroxid , Carbonat , Hydrogencarbonat , Leit , pH , DIC ] ...
2     =Leitfahigkeit ( t , p , Umgebungsdruck )
3
4 %Bestimmen der Gleichgewichtskonstanten
5 [ kH , k1 , k2 , kw , pkw , H ] = HenryKoeffizientKohlendioxid ( t , p );
6 %Bestimmung aller Ionenkonzentrationen
7 [ OH , pH , HCO3 , CO3 , CO2 , DIC ] = Konzentrationen ( H , kH , k1 , k2 , kw , p );
8 %Bestimmung der Viskosität bei 25°C und Umgebungstemperatur t
9 [ vis25 ] = viskositat ( 25 , Umgebungsdruck );
10 [ visT ] = viskositat ( t , Umgebungsdruck );
11
12 %Berechnung der Leitfähigkeit des Elektrolyts mit den
13 %Äquivalenleitfähigkeiten von Wedler und K-Werten von Sorenson und Glass
14 Quotient=           vis25 / visT ;
15 Wasserstoff=        H * Quotient ^ ( 0.615 ) * 349.8 * 10 ^ 3 ;
16 Hydroxid=           OH * Quotient ^ ( 0.841 ) * 198.6 * 10 ^ 3 ;
17 Carbonat=           CO3 * Quotient ^ ( 0.95 ) * 69.3 * 2 * 10 ^ 3 ;
18 Hydrogencarbonat=   HCO3 * Quotient ^ ( 0.949 ) * 44.5 * 10 ^ 3 ;
19
20 Leit = Wasserstoff + Hydroxid + Carbonat + Hydrogencarbonat ;
21 end
```

Listing 2: Function:HenryKoeffizientKohlendioxid

```

22 function [kH,k1,k2,kw,pkW,H]=HenryKoeffizientKohlendioxid(t,p)
23
24 %Koeffizienten nach Mook 2000
25 kH=10^((-(-2622.38/(273.15+t))-0.0178471*(273.15+t)+15.5873));
26 k1=10^(-(3404.71/(273.15+t)+0.032786*(273.15+t)-14.835));
27 k2=10^(-(2902.39/(273.15+t)+0.02379*(273.15+t)-6.4980));
28 kw=exp(148.9802-13847.26/(273.15+t)-23.6521*log((273.15+t)));
29
30 pkW=-log10(kw);
31
32 %Brechnung der Oxoniumionenkonzentration durch Lösen der kub. Gleichung
33 H=roots([1 0 (-kw-k1*kH*p) (-2*k1*k2*kH*p)]);
34 %Es gibt 3 Outputs, nur der größte pos. interessiert
35 if H(1)>H(2) && H(1)>H(3)
36     H=H(1);
37 elseif H(2)>H(1) && H(2)>H(3)
38     H=H(2);
39 else
40     H=H(3);
41 end
42 end

```

Listing 3: Function:Konzentrationen

```

43 function [OH,pH,HCO3,CO3,CO2,DIC]=Konzentrationen(H,kH,k1,k2,kw,p)
44
45 % Berechnung alle Konzentrationen von Ionen mit Henry-Gesetz und den
46 % Definitionsgleichungen von k1 und k2
47 pH=-log10(H);
48 OH=kw/H;
49 CO2=p*kH;
50 HCO3=k1*CO2/H;
51 CO3=k2*HCO3/H;
52 DIC=CO2+CO3+HCO3;

```

```
53 end
```

Listing 4: Function:viskositat

```
54 function [ vis]=viskositat(t ,Umgebungsdruck)
55
56 %Viskosität von H2O berechnet nach E.R. Likhachev 2003
57
58 p= Umgebungsdruck; % bar
59 T= t+273.15; % K
60 vis0= 2.4055e-5; % Pa s
61 R= 8.3144621/1000; % kJ/mol*K
62 E= 4.753; % kJ/mol
63 a= 4.42e-4; % 1/bar
64 b= 9.565e-4; % kJ/mol*bar
65 c= 1.24e-2; % K/bar
66 o= 139.7; % K
67
68 vis= vis0*exp(a*p+((E-b*p)/(R*(T-o-c*p))))*10^6; % Pa s
69
70 end
```

## Quelltexte.ExpLeit

Listing 5: MainFunction

```
71 function [H,OH,HCO3,CO3,CO2,DIC,p]...
72     =ExpLeitfahigkeit(t ,Umgebungsdruck ,Leit )
73
74 % Viskosität berechnen
75 [ vis25]=viskositat(25 ,Umgebungsdruck );
76 [ visT]=viskositat(t ,Umgebungsdruck );
77 Quotient=vis25 /visT ;
78
79 %Alle Konstanten berechnen
```

```

80 k1=10^(-(3404.71/(273.15+t)+0.032786*(273.15+t)-14.835));
81 k2=10^(-(2902.39/(273.15+t)+0.02379*(273.15+t)-6.4980));
82 kw=exp(148.9802-13847.26/(273.15+t)-23.6521*log((273.15+t)));
83
84 %Leitfähigkeit aufschlüsseln
85 a=Quotient^(0.615)*349.8*10^3;
86 b=Quotient^(0.841)*198.6*10^3;
87 c=Quotient^(0.949)*44.5*10^3;
88 d=Quotient^(0.95)*69.3*2*10^3;
89
90 %Umstellen der Leitfähigkeit nach der Oxoniumionenkonzentration
91 e=c+a;
92 f=d*k2+a*2*k2+a*kw-Leit;
93 g=b*kw-2*Leit*k2-c*kw;
94 h=2*b*kw*k2-d*kw*k2;
95
96 H= roots([e f g h]);
97
98 if H(1)>H(2) && H(1)>H(3)
99     H=H(1);
100 elseif H(2)>H(1) && H(2)>H(3)
101     H=H(2);
102 else
103     H=H(3);
104 end
105 %Alle übrigen Konzentrationen daraus berechnen
106 OH=kw/H;
107 HCO3=(H^2-kw)/(H+2*k2);
108 CO3=HCO3*k2/H;
109 CO2=HCO3*H/k1;
110 DIC=CO2+CO3+HCO3;
111
112 %Mit Henry-Konstante den Partialdruck berechnen
113 kH=10^(-(-2622.38/(273.15+t)-0.0178471*(273.15+t)+15.5873));

```

```

114 p=CO2/kH;
115 end

```

## Quelltexte. Headspace

Listing 6: MainFunction

```

116 function [ Masse_Probe , Volumen_Fluid , Volumen_Gas , CO2,HCO3,CO3,DIC,p ] ...
117     =Rechnung( Masse_leer , MasseV_leer , Masse_voll , MasseV_voll , t , Ausendruck , .
118     AnteilCO2 , pH_aktuell , Orginaltemperatur , pH_orginal )
119
120 %Berechne Voumen von Gas- und Wasserphase
121 Masse_Probe=Masse_voll-Masse_leer ;
122
123 MasseV_Probe=MasseV_voll-MasseV_leer ;
124 [ rho , Volumen_Probe]=DichteWasser( t , MasseV_Probe );
125 Volumen_Fluid=Masse_Probe/rho ;
126 Volumen_Gas=Volumen_Probe-Volumen_Fluid ;
127
128 %Korrektur des CO2Anteils und des Gas Volumens um den Todraum:
129 d=0.0098;h=0.0632;          %Daten des harten StücksSchlauch
130 Volumen_Tod=h*pi*d^2/4;
131 AnteilCO2=(Volumen_Gas*AnteilCO2-Volumen_Tod*0.00039)...
132     /(Volumen_Gas-Volumen_Tod );
133 Volumen_Gas=Volumen_Gas-Volumen_Tod ;
134
135 %Berechne Gleichgewichtskonstanten und die daraus folgenden
136 %Konzentrationen für Laborbedingungen
137 Partialdruck=Ausendruck*AnteilCO2 ;
138 [ kH,k1 ,k2]=HenryKoeffizientKohlendioxid( t );
139 H=10^(-pH_aktuell );
140 CO2=Partialdruck*kH;
141 HCO3=k1*CO2/H;
142 CO3=k2*HCO3/H;

```

```

143
144 %Brechne Molares Volumen nach Van der Waals
145 %Konstanten nach Atkins Physikalische Chemie 2002
146 a=Ausendruck*100;
147 b==Ausendruck*100-8.3144621*(273+t );
148 c=363.7;
149 d=-363.7*0.0427;
150 VMolar= roots ([ a b c d ]);
151 if imag(VMolar(1))==0
152     VMolar=VMolar (1);
153 elseif imag(VMolar(2))==0
154     VMolar=VMolar (2);
155 else
156     VMolar=VMolar (3);
157 end
158
159 n_CO2= Volumen_Gas/VMolar*AnteilCO2 ;
160 n_CO2aq= CO2*Volumen_Fluid ;
161 n_HCO3= HCO3*Volumen_Fluid ;
162 n_CO3= CO3*Volumen_Fluid ;
163
164 %Berechne die Erhaltungsgröße Gesamtstoffmengenkonzentration
165 n_Gesamt= n_CO2+n_CO2aq+n_HCO3+n_CO3;
166
167
168 %Berechne Gleichgewichtskonstanten und die daraus folgenden
169 %Konzentrationen für Ausgangszustand
170 [kH,k1,k2]=HenryKoeffizientKohlendioxid (Orginaltemperatur);
171 DIC=n_Gesamt/Volumen_Fluid ;
172 H=10^(-pH_orginal );
173 CO2=DIC/(1+k1/H+k1*k2/H^2);
174 HCO3=k1*CO2/H;
175 CO3=k2*HCO3/H;
176 p=CO2/kH;

```

177

178 end

Listing 7: Function:DichteWasser

```
179 function [rho ,Volumen]=DichteWasser( t ,Masse )
180
181 %Berechne die Dichte von destilliertem Wasser und dessen Volumen
182 %Quelle:PTB-Mitteilungen 100/3-90
183 T=t ;
184 a0=999.83952;
185 a1=16.952577;
186 a2=-7.9905127e-3;
187 a3=-4.6241757e-5 ;
188 a4=1.0584601e-7;
189 a5= -2.8103006e-10;
190 b=0.0168872;
191
192 rho= ((( a0+a1*T+a2*T^2+a3*T^3+a4*T^4+a5*T^5)/(1+b*T)))/1000; % kg/L
193 Volumen=Masse/rho ;
194 end
```

Listing 8: Function:HenryKoeffizientKohlendioxid

```
195 function [kH,k1 ,k2]=HenryKoeffizientKohlendioxid( t )
196
197 %Berechne Gleichgewichtskonstanten mit Mook 2000
198 kH=10^(-(-2622.38/(273.15+t)-0.0178471*(273.15+t)+15.5873));
199 k1=10^(-(3404.71/(273.15+t)+0.032786*(273.15+t)-14.835));
200 k2=10^(-(2902.39/(273.15+t)+0.02379*(273.15+t)-6.4980));
201 end
```