

AUFBAU EINES GASCHROMATOGRAPHISCHEN
MESSYSTEMS FÜR GASAUSTAUSCHMESSUNGEN;
WINDKANALMESSUNGEN ZUR SCHMIDTZAHL-
UND WELLENBILDABHÄNGIGKEIT DES GAS-
AUSTAUSCHES.

Diplomarbeit von

Werner Huber

Institut für Umweltphysik
Universität Heidelberg

-1984-

doi:10.5281/zenodo.14544

Inhaltsangabe

1. Zusammenfassung	3
2. Einleitung	4
3. Theorie des Gasaustausches	6
4. Gaschromatographie	22
5. Versuchsaufbau und Meßtechniken	49
6. Messungen zum Gasaustausch	61
7. Anhänge	77
8. Literaturverzeichnis	90

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Aufbau und Einsatz eines gaschromatographischen Real-Time Analysesystems, welches geeignet ist, bei simultanen Gasaustauschmessungen an einem kleinen Wind-Wasser Kanal die Gase Helium, Krypton und Methan mit hoher Empfindlichkeit und kurzer Analysezeit (<5 min) nachzuweisen.

Bei Nachweisgrenzen von 3 ppm für Helium, 24 ppm für Krypton und 12 ppm für Methan können diese Gase in einem Konzentrationsbereich bis 150 ppm auf absolut 1 ppm (Helium), 8 ppm (Krypton) und 4 ppm (Methan) genau bestimmt werden.

Es wurden Messungen zur Schmidtzahl- und Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches durchgeführt.

Neben der Messung der Transfergeschwindigkeit wurde die Windgeschwindigkeit, die Schubspannungsgeschwindigkeit sowie die mittlere quadratische Neigung der Wasserwellen bestimmt. Während im glatten Fall (ohne Wellen) die $Sc^{-2/3}$ Abhängigkeit bestätigt wurde, geht diese Abhängigkeit beim Auftreten von Wellen in $Sc^{-1/2}$ über.

Es konnte gezeigt werden, daß die mittlere quadratische Neigung über das gesamte Frequenzspektrum der Wellen geeignet ist, die Überhöhung des Gasaustausches gegenüber dem glatten Fall zu parametrisieren.

Einleitung

Das Verständnis des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Gewässern ist notwendig, um den Transport umweltrelevanter Gase (O_2 , CO_2 , CH_4 , SO_2 etc.) qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Dem Verbleib dieser Gase kommt für biologische, chemische und klimatische Fragestellungen eine hohe Bedeutung zu.

Durch intensive Düngung ist in vielen Binnengewässern eine fortschreitende Sauerstoffzehrung festzustellen und vielerorts ist die natürliche Wiederbelüftung durch den Gasaustausch die einzige Möglichkeit, die Eutrophierung zu verlangsamen. Der steigende CO_2 -Gehalt der Atmosphäre, verursacht durch die Verbrennung fossiler Energieträger, bewirkt von allen zivilisationsbedingten Spurengasen durch den Treibhauseffekt die wohl weitreichendsten Auswirkungen auf Klima und Umwelt.

Die Ozeane stellen ein bedeutendes Reservoir für diese Gase dar, was die Wichtigkeit unterstreicht, diesen Austauschprozess über die Phasengrenze zu verstehen.

In diesem Zusammenhang wurden von verschiedenen Autoren in einem weiten Zeitraum umfangreiche Feldmessungen durchgeführt, welche auf dem Zerfall natürlich vorkommender (Rn^{222} , C^{14}), bzw. bombenproduzierter (C^{14}) radioaktiver Isotope beruhen. (Radonmethode: Broecker 1965, Kromer und Roether 1980; C^{14} -Methode: Broecker et al. 1979)

Trotz der großen Bedeutung der Feldmessungen bei der Bestimmung lokaler Austauschraten ist diese Methode für die Parametrisierung des Gasaustausches wenig geeignet.

Wechselhafte äußere Bedingungen sowie unvollständige Erfassung relevanter Parameter (mittlere quadratische Neigung, Schubspannungsgeschwindigkeit) machen Laborexperimente auch im Hinblick auf die theoretische Beschreibung des Phänomens erforderlich.

Diese Laborexperimente (mit Ausnahme der Heidelberger Arbeiten) wurden alle an linearen Wind-Wasser Kanälen durchgeführt und setzten zunächst die Transfargeschwindigkeit eines Gases nur mit der Windgeschwindigkeit oder der Schubspannungsgeschwindigkeit in Beziehung (Kanwisher 1963, Liss 1973 und Siems 1980, Merlivat und Memery 1983). Wind- bzw. Schubspannungsgeschwindigkeit können aber den Gasaustausch nicht vollständig beschreiben. Mehrere Arbeiten zeigen den deutlichen Einfluß des Wellenfeldes auf die Gasaustauschraten und die Schmidtzahlabhängigkeit. (Broecker et al. 1978 , Jähne et al. 1979)

Als geeigneter Parameter, die Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches zu beschreiben, erscheint die mittlere quadratische Neigung der Wellen (Jähne et al. 1983)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung von Experimenten (am gleichen ringförmigen Wind-Wasser Kanal), deren Ergebnisse bei Münnich et al. 1977, Jähne et al. 1979 sowie Flothmann, Lohse und Münnich 1979 veröffentlicht sind.

Ziel dieser Arbeit war es, ein geeignetes Verfahren zu entwickeln, den Gasaustausch simultan mit mehreren Gasen messen zu können. Damit sollte die Schmidtzahlabhängigkeit des Austausches bestimmt werden.

Außerdem sollte simultan die mittlere quadratische Neigung der Wasseroberfläche zur Beschreibung der Wellenbildabhängigkeit aufgenommen werden, da vorliegende Arbeiten (Jähne 1980) auf einen zusätzlichen turbulenz erzeugenden Mechanismus hinwiesen, der eng mit dem Wellenbild gekoppelt ist.

3. THEORIE

- 3.1. Transfergeschwindigkeit w
- 3.2. Schubspannungsgeschwindigkeit u_s
- 3.3. Film-Modell
- 3.4. Dreischichten-Modell
- 3.5. Oberflächenerneuerungs-Modell
- 3.6. Zusammenfassung

3.1. Transfergeschwindigkeit w

Bei dem Transport eines Tracers in einem flüssigen oder gasförmigen Medium konkurrieren zwei Mechanismen: molekulare und turbulente Diffusion.

Beide Vorgänge lassen sich analog beschreiben:

$$j = -D\partial c/\partial z$$

$$j = -K(z)\partial c/\partial z$$

D: molekulare Diffusionskonstante

K(z): turbulenter ortsabhängiger
Diffusionskoeffizient

Da sich die molekulare Bewegung des Tracers den weiträumigen Turbulenzen des Mediums überlagert, ist die resultierende Stromdichte j:

$$j = (K(z)+D)\partial c/\partial z \quad (3.1)$$

Mit der Annahme, daß die Stromdichte längs der Transportstrecke konstant ist, läßt sich Gleichung 3.1 integrieren:

$$\Delta c/j = \int_{z_1}^{z_2} (K(z)+D)^{-1} dz \quad (3.2)$$

hier ist $\Delta c = c(z_1) - c(z_2)$.

Der Quotient aus Konzentrationsdifferenz und Stromdichte stellt, ähnlich wie beim Ohm'schen Gesetz, den Transportwiderstand R dar.

$$R = \Delta c/j$$

Der reziproke Transportwiderstand, ein Leitwert also, ist als Transfargeschwindigkeit w definiert :

$$w = 1/R$$

Die anschauliche Bedeutung von w ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein Tracer längs einer Transportstrecke bewegt. Mit dieser Definition der Transfargeschwindigkeit w ist der Zusammenhang mit der Stromdichte j gegeben durch

$$j = w\Delta c$$

Der Vergleich mit Gleichung (3.1) zeigt bei hinreichend klein gewählter Transportstrecke Δz (sodaß der Gradient $\partial c/\partial z$ in das Differential $\Delta c/\Delta z$ übergeht)

$$w = (K(z)+D)/\Delta z \quad (3.3)$$

Die Ohm'schen Verhältnisse werden hier noch einmal besonders deutlich: Da molekularer und turbulenter Transport gleichzeitig stattfinden, entspricht dies einer Parallelschaltung der Transportwiderstände und die Leitwerte addieren sich. Außerdem sieht man nach Zerlegung von Δz in die Teilstrecken Δz_1 und Δz_2 , daß sich die Transportwiderstände zweier aufeinanderfolgender Strecken addieren, also gilt:

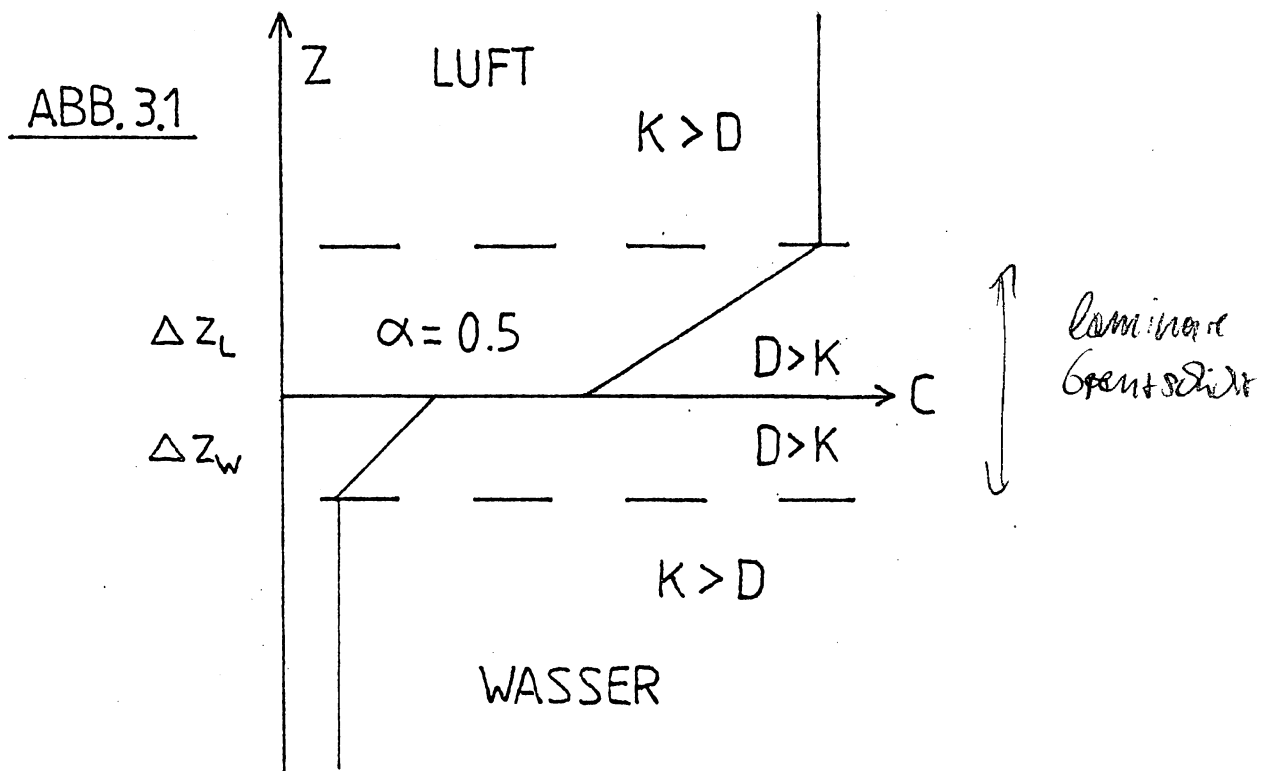
$$R_{\text{gesamt}} = \Sigma R_i = \Sigma 1/w_i$$

Der Transport wird im wesentlichen von der Teilstrecke mit der geringsten Transfargeschwindigkeit bestimmt. Hierbei gilt natürlich immer, daß die Stromdichte konstant ist, das heißt, es gibt längs des Weges keine Quelle oder Senke.

Der Gasaustausch zwischen Wasser und Atmosphäre beinhaltet den Phasenwechsel des Tracers; er muss die Phasengrenze

durchdringen. Die Transfargeschwindigkeit, mit der der Gasaustausch abläuft, läßt sich nach Gleichung 3.3 angeben, wenn der turbulente Diffusionskoeffizient und die Grenzschichtdicke überall bekannt sind. Weitab der Phasengrenze ist $K(z)$ proportional zur Tiefe z und überwiegt die molekulare Diffusionskonstante D um Größenordnungen, sodaß der turbulente Term den Transport nahezu allein bestimmt. In der Nähe der Phasengrenze werden die Turbulenzen aufgrund ihrer nun geringer werdenden Austauschlängen immer weniger effektiv, und da die Zähigkeit ν des Mediums die Ausbildung beliebig kleiner Wirbel verhindert, wird $K(z)$ an der Phasengrenze verschwinden. Es wird also sehr nahe der Grenzfläche Wasser-Atmosphäre einen Bereich geben, in dem $K(z)$ hinter der molekularen Diffusionskonstanten D zurückbleibt und in dem der Tracer nur noch durch seine thermische Eigenbewegung transportiert wird. Dieser Bereich heißt laminare Grenzschicht und findet sich beiderseits der Phasengrenze.

Diese Schichteneinteilung illustriert Abb. 3.1



Der Vergleich der jeweiligen Werte von $K(z)$, D und ν in Wasser sowie in Luft zeigt, daß der Transportwiderstand der wasserseitigen laminaren Grenzschicht bei weitem überwiegt. Die luftseitigen Transportwiderstände sind aus Gründen der Stetigkeit der Konzentrationen an der Grenzfläche mit α gewichtet.

$$R_{\text{gesamt}} = R_{\text{Wasser}} + \alpha R_{\text{Luft}}$$

α ist hier als Ostwald'sche Löslichkeit definiert.

Für die bei den Experimenten benutzten Gase liegen die Löslichkeiten in der Größenordnung von 10^{-2} , was den obengenannten Sachverhalt des wasserseitig kontrollierten Stofftransports unterstreicht. In sehr guter Näherung gilt also:

$$R_{\text{gesamt}} = R_{D, \text{Wasser}}$$

Für den Gasaustausch bedeutet dies nun, daß den physikalischen Eigenschaften der wasserseitigen Grenzschicht, insbesondere dem Vorhandensein turbulenter Strukturen, die entscheidende Rolle zukommt.

Im folgenden werden drei Modelle vorgestellt, welche mit unterschiedlichem Ansatz für die Intensität grenzflächennaher Wirbel, die Transfergeschwindigkeit eines Gases mit seiner molekularen Transporteigenschaft sowie mit den hydrodynamisch relevanten Parametern in Beziehung setzt.

3.2. Schubspannungsgeschwindigkeit u_s

Wenn Wind an der Wasseroberfläche angreift, so resultiert aus dieser Kraft eine Schubspannung τ :

$$\tau = \eta \partial v_x / \partial z \quad (3.4)$$

η : dynamische Zähigkeit

v_x : Horizontalgeschwindigkeit

welche, bedingt durch die Zähigkeit des Wassers, zu einer laminaren Strömung führt, die so lange Bestand hat, bis bei zu großen Reynoldszahlen der Umschlag in turbulente Strömung erfolgt.

Das Reynoldskriterium lautet:

$$Re = \Delta v \Delta z / \nu \quad (3.5)$$

Δv : Differenz zwischen Oberflächen- und Bulkgeschwindigkeit

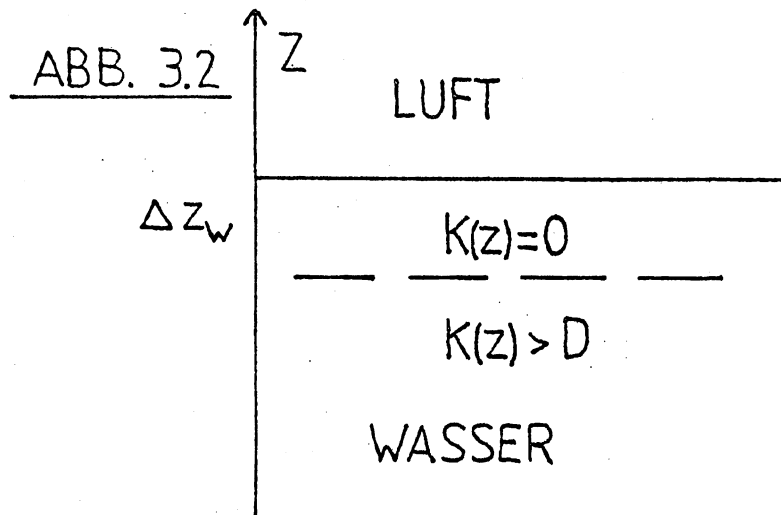
Die Schubspannung τ kann aber auch geschrieben werden als:

$$\tau = \rho u_s^2$$

ρ ist die Dichte, u_s die Schubspannungsgeschwindigkeit, welche also aufgrund von Gleichung (3.4) ein Maß für den vertikalen Impulsfluß darstellt.

3.3. Film-Modell

Bei dem von Whitman (1923) erstmals vorgestellten Film-Modell sind in der laminaren Grenzschicht keine Turbulenzen erlaubt und der Tracer kann die Phasengrenze nur durch molekulare Diffusion erreichen. Der turbulente Bereich ist wohldurchmischt und der gesamte Konzentrationsgradient fällt über der laminaren Grenzschicht ab.



Die obige Annahme bedeutet:

$$K(z) = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq z \leq \Delta z$$

Damit kann die Lösung von Gleichung 3.2 sofort angegeben werden:

$$R = \Delta z / D$$

und für die Transfervgeschwindigkeit w folgt:

$$w = D/\Delta z \quad (3.6)$$

Die lineare Abhängigkeit der Transfervgeschwindigkeit w von der Diffusionskonstanten D ergibt sich also direkt aus der Annahme, daß in der laminaren Grenzschicht nur molekulare Diffusion stattfindet.

Die Grenzschichtdicke Δz ist der Modellparameter und charakterisiert die hydrodynamischen Verhältnisse nahe der Phasengrenze.

Die genaue Rechnung ergibt für w :

$$w = \beta_r^{-1} Sc^{-1} u_*$$

Sc ist die Schmidtzahl (siehe unten); zur Definition von β siehe Kap. 3.6. Das Erscheinen von u_* in obiger Gleichung folgt für eine laminar strömende Grenzschicht aus

$$u_* = \sqrt{\nu \partial v_x / \partial z}$$

unter Verwendung des Reynoldskriteriums (3.5) und der Annahme, daß $\partial v_x / \partial z = \Delta v_x / \Delta z$ gilt:

$$u_* = \nu Re^{0.5} (\Delta z)^{-1}$$

Diese Gleichung besagt einfach, daß bei erhöhtem Impulseintrag (Windschub) ins Wasser die Dicke der laminaren Grenzschicht kleiner wird. Da nun beim Film-Modell Δz und die Transfervgeschwindigkeit w einander umgekehrt proportional sind (vgl. 3.6), erhält man:

$$w = Re^{-0.5} (\nu/D)^{-1} u_*$$

Der Quotient aus kinematischer Zähigkeit ν und der Diffusionskonstanten D ist die schon oben erwähnte

Schmidtzahl. Sie ist eine dimensionslose Größe und vergleicht die molekularen Transporteigenschaften des Impulses (ν) mit denen des Stofftransports (D).

Für Wasser ist ν in der Größenordnung 10^{-2} cm²/sec, die Diffusionskonstante D liegt für nicht zu schwere Gase bei rund 10^{-5} cm²/sec, sodaß die Schmidtzahlen in Wasser gelöster Gase typischerweise

$$Sc \approx 10^2 - 10^3$$

erreichen. Molekularer Impulstransport ist also deutlich effektiver als molekularer Stofftransport.

Die Schmidtzahl zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, da die kinematische Zähigkeit bei steigender Temperatur abnimmt, die Diffusionskonstante sich aber erhöht.

Die Verknüpfung der Transfargeschwindigkeit w mit der Schubspannungsgeschwindigkeit u , läßt sich nicht immer so elementar einsehen wie hier; gleichwohl ist jedem Modell, das für den Gasaustausch entwickelt wurde, diese funktionale Abhängigkeit eigen. Man kann nämlich immer, abhängig von den speziellen Annahmen über die grenzflächennahen Turbulenzen (dem jeweiligen $K(z)$ also), eine Grenzschichtdicke Δz bestimmen, welche dann allerdings modellabhängig, insbesondere Schmidtzahlabhängig ist.

Das Film-Modell wurde ursprünglich zu Zwecken der chemischen Verfahrenstechnik entwickelt und läßt besondere hydrodynamische Gegebenheiten außer acht.

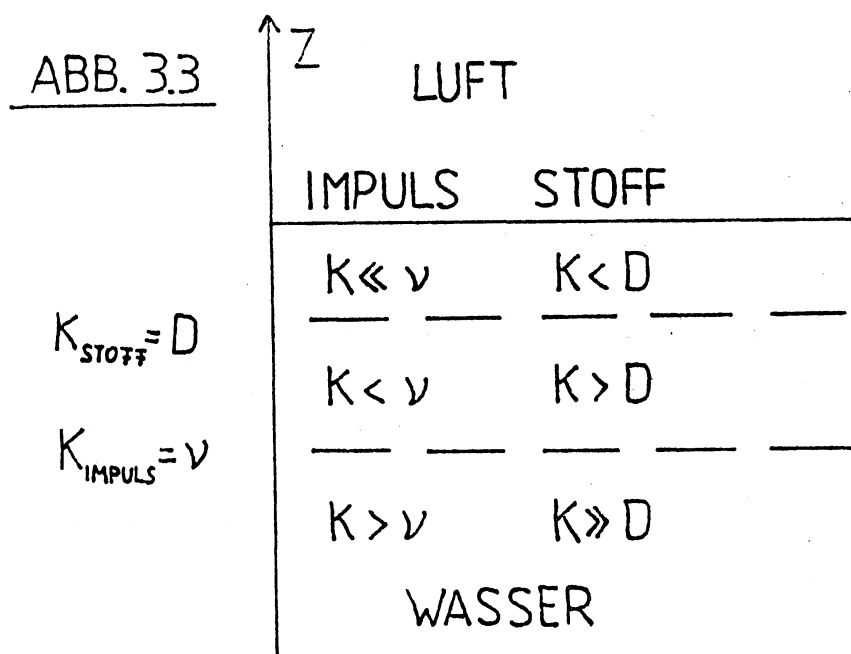
Der Modellparameter Δz ist keine physikalische Realität, denn es gibt keine scharf definierte Grenze zwischen dem Bereich, in dem turbulenter Transport überwiegt, und dem Bereich, der durch molekulare Diffusion überwunden werden muß; die laminare Grenzschicht ist immer mehr oder weniger mit Turbulenzen "durchsetzt".

Gleichwohl gestattet das Film-Modell eine grobe Abschätzung für die Austauschraten, die mindestens zu erwarten sind.

3.4. Dreischichten-Modell

Das vorangegangene Film-Modell ist für Schmidtzahlen, wie sie beim Gasaustausch auftreten, sicher nicht mehr richtig, da die Grundannahme des Film-Modells einer turbulenzfreien Grenzschicht dann nicht mehr gegeben ist, wenn Restturbulenzen in eben dieser Schicht die stoffliche Beimengung effektiver transportieren als die molekulare Diffusion.

Diesen Sachverhalt berücksichtigt das in Abbildung 3.3 dargestellte Dreischichten-Modell.



In der ersten Schicht überwiegt der turbulente Transport sowohl beim Impuls als auch bei der stofflichen Beimengung. In der mittleren Zone, der sogenannten Pufferschicht, ist der molekulare Impulstransport schon effektiver als der turbulente (das ist die Folge der höheren Diffusionskonstante des Impulses), während diese

Verhältnisse für die stoffliche Beimengung erst viel näher der Phasengrenze eintreten.

Die molekular viskose Grenzschicht des Film-Modells ist hier also in zwei Bereiche (Pufferschicht und laminare Schicht) unterteilt. Die Anwesenheit von "Rest"wirbeln in der Pufferschicht läßt höhere Austauschraten als die des Film-Modells erwarten.

Für dieses Dreischichtenmodell (auch Deacon-Modell genannt) gibt es verschiedene Ansätze, die sich in der z-Abhängigkeit des turbulenten Diffusionskoeffizienten $K(z)$ für den Stofftransport innerhalb der Pufferschicht unterscheiden.

Mit dem gebräuchlichsten Ansatz für $K(z)$:

$$K(z) \sim z^3$$

berechnet sich die Transfergeschwindigkeit w über alle drei Schichten zu

$$w = \beta_d^{-1} Sc^{-2/3} u_s$$

Der wesentliche Unterschied zum vorangegangenen Modell liegt nun in der geringeren Abhängigkeit von der Schmidtzahl und daraus resultierend in den höheren Austauschraten. Das Dreischichten-Modell ist für Grenzschichten an einer glatten, festen Wand (Monin u. Yaglom 1973) gut bestätigt.

3.5. Oberflächenerneuerungs-Modell

Im Gegensatz zu den bereits dargestellten Modellen wird bei dem Oberflächenerneuerungsmodell-Modell (auch τ -Modell genannt) die Vorstellung einer mehr oder weniger homogenen molekular viskosen Grenzschicht aufgegeben und die Turbulenzen können bis an die Phasengrenze heranreichen und Flüssigkeitselemente durch solche aus dem Bulk ersetzen. Dieser Austausch erfolgt statistisch, sodaß die Wahrscheinlichkeit der Erneuerung eines oberflächennahen Volumenelements unabhängig von seiner Verweilzeit in der Grenzschicht ist. Diese Annahme führt zu einer stationären Altersverteilung der grenzflächennahen Volumina, und es läßt sich eine mittlere Lebensdauer τ_0 definieren, nach der im Mittel ein turbulenter Transport stattfindet. Dazwischen erfolgt der Transport durch molekulare Diffusion.

Im Gleichgewicht sind die durch statistische Erneuerung und die durch molekulare Diffusion hervorgerufenen Konzentrationsänderungen in der viskosen Grenzschicht einander gleich:

$$(\partial c / \partial t)_{\text{diffusiv}} = (\partial c / \partial t)_{\text{turbulent}}$$

mit dem zweiten Fick'schen Gesetz:

$$(\partial c / \partial t)_{\text{diffusiv}} = D(\partial^2 c / \partial z^2)$$

sowie der Annahme, daß die "turbulente" Konzentrationsänderung umgekehrt proportional zur mittleren Lebensdauer τ_0 und proportional zur Konzentration c ist, also:

$$(\partial c / \partial t)_{\text{turbulent}} = c / \tau_0$$

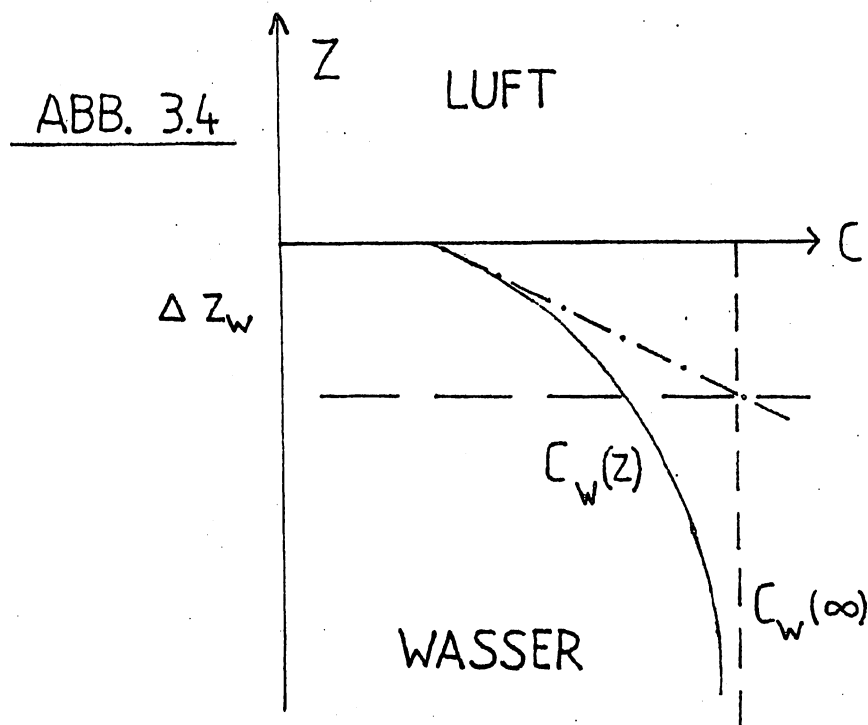
wird die zu lösende Differentialgleichung:

$$D(\partial^2 c / \partial z^2) = c / \tau_w$$

Mit den Randbedingungen $c(0)=0$ und $(\partial c / \partial z)_{z=0} = c_w(0) / z'$ erhält man als Lösung:

$$c(z) = c_w(0)(1 - e^{-z/z'})$$

mit $z' = \sqrt{D\tau_w}$ als mittlerer Grenzschichtdicke.



Analog zu Gleichung (3.6) ergibt sich jetzt für die Transfargeschwindigkeit w eine Proportionalität zur Wurzel aus der Diffusionskonstanten.

$$w = \sqrt{D/\tau_0}$$

Die mittlere Verweildauer τ_0 enthält als Modellparameter die physikalischen Gegebenheiten der Grenzschicht. Die genaue Rechnung ergibt für die Transfargeschwindigkeit w :

$$w = \beta_0^{-1} Sc^{-1/2} u_0$$

Die effektive Dicke der Grenzschicht ist bei dem Oberflächenerneuerungs-Modell von der Diffusionskonstanten abhängig.

Die turbulenten Strukturen in der Grenzschicht überdecken teilweise die molekularen Transporteigenschaften (zugunsten von Tracern mit kleineren Diffusionskonstanten) und damit wird auch die Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit w von der Schmidtzahl geringer. Die Austauschraten zweier Gase (mit unterschiedlichen Schmidtzahlen bei denselben äußeren Bedingungen) werden sich also relativ gesehen weniger voneinander unterscheiden, wie das nach den beiden vorangegangenen Modellen der Fall wäre. Da Turbulenzen die gelösten Gase unabhängig von ihren molekularen Eigenschaften transportieren, ist das Angleichen der Austauschraten bei wachsendem Einfluß der Wirbel zu erwarten.

Das Oberflächenerneuerungs-Modell liefert aufgrund seiner $Sc^{-1/2}$ -Abhängigkeit die absolut höchsten Transfargeschwindigkeiten.

3.6. Zusammenfassung

Die Gleichung für die Transfergeschwindigkeit w hat bei allen drei Modellen die gleiche formale Struktur:

$$w_i = \beta_i^{-1} Sc^{-n_i} u. \quad (3.7)$$

n_i ist der Schmidtzahlexponent, der Index i bezieht sich auf das jeweilige Modell. Die Werte von β_i und n_i sind mit den zugrundeliegenden physikalischen Aussagen in Tabelle 3.6 zusammengestellt:

Tabelle 3.6

<u>Modell</u>	<u>β</u>	<u>n</u>	<u>turbulenter Einfluß in der Grenzschicht</u>
Film	11	1	keiner
Deacon	12	2/3	Restturbulenzen in der Pufferschicht
τ	16	1/2	Turbulenzen bis zur Phasengrenze

Die Konstante β wird beim Film-Modell analog zu den dynamischen Gegebenheiten an einer glatten Wand aus dem Schnittpunkt des logarithmischen mit dem linearen (universellen) Geschwindigkeitsprofil bestimmt.

β_s und β_c erhält man entsprechend durch Anpassung der jeweiligen Profile an das universelle Geschwindigkeitsprofil. Der Einfluß von Wellen bleibt auch hierbei unberücksichtigt. Es fällt auf, daß alle Modelle eine lineare Abhängigkeit von

der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* aufweisen. Die dimensionslosen Transferwiderstände βSc^n differieren nicht allzusehr, und der hauptsächliche Unterschied findet sich in der Schmidtzahlabhängigkeit, genauer: in der Variation des Schmidtzahlexponenten n . Vergleicht man den Exponenten n mit dem Einfluß der Turbulenzen in der Grenzschicht, so wird die Bedeutung dieser Zahl ersichtlich:

Der Schmidtzahlexponent ist ein numerisches Maß für die Struktur der grenzflächennahen Turbulenz.

Bei einem Gasaustauschexperiment hat man somit durch Angabe von n ein Mittel zur Hand, für die konkrete Situation die turbulenten Verhältnisse nahe der Phasengrenze zu charakterisieren.

Das Deacon-Modell sowie das τ -Modell stellen realistische, wenn auch extreme Situationen dar. Für eine "glatte" Wasseroberfläche beschreibt das Deacon-Modell die Verhältnisse hinreichend gut, während bei Anwesenheit von Wellen (insbesondere mit großer mittlerer quadratischer Neigung) das τ -Modell anzuwenden ist.

Der Schmidtzahlexponent wird also zwischen $2/3$ und $1/2$ variieren, die Transfargeschwindigkeit sollte sich demnach (in Abhängigkeit von der Schmidtzahl) rund um einen Faktor 2 erhöhen. Ganz entscheidend aber ist, daß keines der Modelle den Einfluß der Wellen explizit berücksichtigt. Bei der Entwicklung der Modelle wurde die Wasseroberfläche aerodynamisch als glatt behandelt. Offensichtlich ist aber mit dem Erscheinen von Wellen ein turbulenz erzeugender Mechanismus verbunden, welcher den Gasaustausch erhöht, aber bislang theoretisch noch nicht erfaßt werden konnte.

4. Gaschromatographie

- 4.1. Grundlagen
- 4.2. Trägergas und Spurengase
- 4.3. Externe Anforderungen an das Gaschromatographische System
- 4.4. Realisation der Trennsäule
- 4.5. Apparativer Aufbau des gaschromatographischen Systems
- 4.6. Eichungen und Empfindlichkeiten

4.1 Grundlagen

Die Gaschromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung eines Stoffgemisches, welches auf den unterschiedlichen Affinitäten der beteiligten Komponenten eines Gemisches zu einer angebotenen Grenzfläche beruht. Benutzt wird die reversible Gleichgewichtseinstellung einer Komponente zwischen zwei Phasen.

Je nach Art der beteiligten Phasen werden verschiedene Typen der Gaschromatographie unterschieden, allen gemeinsam aber ist die Aufteilung in eine ruhende und eine bewegte Phase.

Hier soll die Gas-Festkörper Chromatographie beschrieben werden, bei der das System, in dem die Trennung stattfindet, durch ein Molekularsieb als stationäre und einem Trägergas als bewegte Phase realisiert ist. Im statischen Fall (ruhende Gasphase) wird sich ein Gas zwischen den beiden Phasen entsprechend seiner physikalischen Eigenschaften verteilen. Dieses Gleichgewicht ist dynamischer Natur und läßt sich als Adsorptionsisotherme darstellen.

Für nicht zu hohe Konzentrationen wird sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationen in der festen und der gasförmigen Phase ergeben, der dann bei entsprechend hoher Belegung des Festkörpers nichtlinear wird. Das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen (also die Steigung des linearen Teils) ist als Verteilungskoeffizient K definiert:

$$K = c_{\text{fest}}/c_{\text{gas}}$$

Je größer dieser Koeffizient ist, umso höher ist die Affinität eines Gases zur festen Phase. Diese Affinität ist grundsätzlich als Adsorptionenthalpie zu messen und ist die Ursache für die Rückhaltung (Retention), welche das Gas durch die Adsorption an dem Festkörper erfährt.

Die Gasphase ist bei der Chromatographie durch einen möglichst konstanten Volumenfluß des Trägergases bewegt. Die Moleküle einer jeden Komponente des Gemischs, die sich nun in der Gasphase befinden, werden also durch das Trägergas ein Stück weit mitbewegt und damit wird die ursprüngliche Gleichgewichtseinstellung gestört. Jedes Gas hat aber das Bestreben, zu jeder Zeit, entsprechend seinem Verteilungskoeffizienten, sich zwischen den beiden Phasen zu verteilen, und da ein Transport nur in der bewegten Phase stattfinden kann, wird allmählich die Komponente mit der geringeren Affinität der mit der höheren voraneilen.

Zur Trennung zweier Gase genügen schon geringe Unterschiede im Verteilungskoeffizienten, da diese reversible Gleichgewichtseinstellung längs der Trennstrecke vielfach wiederholt wird.

Um die räumliche Dynamik dieses Vorgangs zu charakterisieren, hat man den Begriff der Trennstufenhöhe HETP (Hight Equivalence To A Theoretical Plate) definiert: Dies ist die Strecke, nach der im Mittel gerade eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

Diese Länge (typisch \approx mm) ist die Analogie zu einer diskreten Trennstufe wie man sie aus der Chemie (z.B.: bei der Destillation) kennt. Je mehr Trennstufen eine Säule enthält, desto besser wird die Trennung zweier Komponenten unterschiedlicher Affinität sein. Der Trennung des ehemals homogenen Gemischs wirkt ein Vorgang entgegen, der durch strömungsmechanische und thermodynamische Gründe gegeben ist.

Die als scharfer Konzentrationspeak aufgegebene Komponente wird in Abhängigkeit verschiedener Parameter verbreitert. Einer der Säule nachgeschalteter Detektor wird demnach keinen δ -förmigen Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit registrieren, sondern (im Idealfall) einen Gaußpeak.

Diese Peakverbreiterung beeinträchtigt die Trennleistung einer gaschromatographischen Säule. Als Maß für die Trenngüte ist die Trennstufenzahl n_t definiert:

$$n_t = 5.54(t_{ret.}/\sigma)^2$$

Die Retentionszeit $t_{ret.}$ ist die Zeit zwischen der Aufgabe der Komponente am Säulenanfang und dem Austritt der Komponente am Säulenende; σ ist die Breite des Peaks in halber Höhe.

Der Zusammenhang zwischen der Trennstufenzahl n_t und der Trennstufenhöhe HETP ergibt sich mit der Länge L der Säule zu:

$$HETP = L/n_t$$

Die Angabe der HETP beziehungsweise der Trennstufenzahl n_t zur Charakterisierung der Trennleistung einer Säule macht allerdings nur dann Sinn, wenn gleichzeitig die übrigen relevanten Betriebsdaten des gaschromatographischen Systems mit aufgeführt sind.

Die Verbreiterung des Peaks und damit zusammenhängend die Trennleistung der Säule kann durch folgende Parameter verändert werden:

- 1.) Teilchendurchmesser des Adsorptionsmittels
- 2.) Aktivität des Adsorptionsmittels
- 3.) Säulenlänge
- 4.) Temperatur
- 5.) Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase

Die Wirkungsweise der einzelnen Parameter soll hier im folgenden beschrieben werden.

4.1.1. Teilchendurchmesser

Bei kleinerem Teilchendurchmesser werden zum einen die möglichen (radialen) Diffusionswege kleiner, zum anderen erhöht sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, was eine kürzere Verweilzeit des Gases in der Säule bedeutet; somit reduziert sich auch die Peakverbreiterung durch axiale Diffusion. Die größere wirksame Oberfläche bei feinerer Körnung erleichtert das Wechseln eines Moleküls zwischen stationärer und mobiler Phase, und das dynamische Gleichgewicht stellt sich schneller und damit auch öfter ein.

Je kleiner der Teilchendurchmesser ist, umso besser wird auch die Trennleistung der Säule.

Allerdings sollte man keine zu feine Körnung benutzen, denn der Druckabfall $\partial p / \partial z$ längs der Säule bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit u steigt überproportional zum Durchmesser d der Teilchen.

Dieser Zusammenhang ist durch die nachstehende Gleichung gegeben:

$$\partial p / \partial z \cong u / d^2$$

Um gegen einen größeren Durchflußwiderstand den Volumenstrom konstant zu halten muß ein erhöhter Vordruck aufgewendet werden, welcher, bedingt durch die Kompressibilität des Trägergases, die Variation der Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Die Wirkung einer uneinheitlichen Strömungsgeschwindigkeit ist in Abschnitt 4.1.5. beschrieben.

Ein ideales Adsorptionsmittel ist gut standardisiert, d.h.: die Abweichungen vom mittleren Teilchendurchmesser sind klein, und es ist optimal gepackt, da alle Unregelmäßigkeiten in der Packungsdichte die effektive Querschnittsfläche verändern und zu einer zusätzlichen Variation der Trägergasgeschwindigkeit führen.

4.1.2. Aktivität des Adsorptionsmittels

Unter der Aktivität des Adsorbens versteht man seine Stoffaufnahmefähigkeit pro Gewichtseinheit. Sie ist eng mit dem Verteilungskoeffizienten der Gase verbunden und für nicht zu hohe Konzentrationen direkt proportional zu der bei der Adsorption wirksam werdenden Fläche. Ein Adsorbens höherer Aktivität wird also bei gleicher Konzentration eines Gases eine höhere Belegungsdichte aufweisen und die Sättigungskonzentration wird erst später erreicht.

Komponenten mit geringer Retention (das sind leicht flüchtige Substanzen) werden durch ein höher aktiviertes Adsorbens besser voneinander getrennt, während bei schwerflüchtigen Komponenten die höhere Verweildauer in der Säule eine diffuse Verbreiterung der Peaks mit sich bringt und die Trennung erschwert.

Mit der gezielten Aktivierung oder Desaktivierung des Adsorbens hat man ein zusätzliches Mittel zur Hand, die Retentionszeiten der Gase und ihre Trennung zu beeinflussen.

4.1.3. Säulenlänge

Verdoppelt man bei sonst gleichen Bedingungen die Säulenlänge, so werden sich auch die Retentionszeiten zweier Komponenten und damit auch ihr zeitlicher Abstand zueinander verdoppeln. Die diffusive Verbreiterung der Peaks wird dagegen nur um den Faktor $\sqrt{2}$ zunehmen. Durch eine längere Säule wird daher die Auflösung verbessert. Eine zu lange Säule ist aber auch nicht sinnvoll, da bei größer werdenden Halbwertsbreiten die Peakhöhe abnehmen muß und die

Komponente näher an die Nachweisgrenze gerät. Zusätzlich bedingt der höhere Strömungswiderstand größere Einlaßdrucke, was wiederum die Variation der Trägergasgeschwindigkeit erhöht. Die Säule sollte aber vor allem im Hinblick auf den zeitlichen Aufwand so kurz wie möglich gewählt werden.

4.1.4. Temperatur

Grundsätzlich werden bei höheren Temperaturen die Retentionszeiten kürzer, da die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines Gases annähernd exponentiell von der Temperatur abhängt. Der Verteilungskoeffizient K verlagert sich also zugunsten der Gasphase.

Bei zu hoher Temperatur halten sich die Moleküle des Gemischs bevorzugt in der Gasphase auf und ihre Affinitätsunterschiede machen sich immer weniger bemerkbar, sodaß die Trennung schlechter wird. Das gleiche Ergebnis stellt sich auch bei zu niedriger Temperatur ein: die diffusive Verbreiterung der nun zu stark zurückgehaltenen Komponenten verhindert die Trennung. Zwischen beiden Extremen liegt die für das Trennproblem optimale Temperatur, bei der die HETP ein Minimum hat.

Das Temperaturverhalten wird durch:

$$\text{HETP} = \alpha + \beta/T + \gamma T \quad (4.1)$$

beschrieben, worin T die Temperatur darstellt und α , β und γ Konstanten sind.

Die meisten gaschromatographischen Systeme bieten außer der isothermen Arbeitsweise noch die Möglichkeit, die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit zu variieren. Dieses Verfahren wird eingesetzt, um die Retentionszeiten stark

zurückgehaltener Komponenten zu verkürzen. Eine Temperaturerniedrigung oder -erhöhung wirkt also ganz ähnlich wie die Aktivierung bzw. Desaktivierung des Adsorptionsmittels.

4.1.5. Strömungsgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe HETP von der Strömungsgeschwindigkeit u ist durch die van-Deemter Gleichung gegeben:

$$\text{HETP} = A + B/u + Cu$$

Der konstante Term A beschreibt den Einfluß der Packungsunregelmäßigkeiten und der Teilchengröße. Je dichter gepackt und je feiner die Körnung, umso kleiner ist A . Axiale und radiale Diffusion verursachen eine Trennstufenhöhe umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit u . Bei kleiner Geschwindigkeit u ist die Verweilzeit der Komponente groß und die Diffusion trägt hauptsächlich zur Peakverbreiterung bei. Die radiale Diffusion spielt hier deshalb eine Rolle, da sich in der Säule ein Strömungsprofil ähnlich wie in einer Kapillare ausbildet: Teilchen im Zentrum werden schneller bewegt als in der Nähe der Wand und die axiale Konzentrationsverteilung wird auseinandergezogen. Bei der Konstanten B geht im wesentlichen die Diffusionskonstante der jeweiligen Komponente ein. Der lineare Term wird durch die endliche Einstellzeit des reversiblen Gleichgewichts verursacht. Der Schwerpunkt der Konzentration in der Gasphase wird in direkter Abhängigkeit zur Geschwindigkeit u dem Schwerpunkt der Konzentration in

der festen Phase voraneilen. Für zu hohe Geschwindigkeiten ist die ungenügende Gleichgewichtseinstellung die wichtigste Ursache für das Anwachsen der Trennstufenhöhe.

Die Konstante C wird groß, falls das (statische) Gleichgewicht einer Komponente die feste Phase bevorzugt und wenn die zur Adsorption zur Verfügung stehende Fläche klein ist.

Aus der van-Deemter Gleichung errechnet sich die günstigste Strömungsgeschwindigkeit zu:

$$u_{opt.} = (B/C)^{0.5}$$

Diese Geschwindigkeit sowie auch die van-Deemter Gleichung bezieht sich immer nur auf eine Komponente des Gasgemischs. Die Konstanten A, B und C enthalten Parameter, die für jedes Gas unterschiedlich sind und so finden sich in ein und demselben gaschromatographischen System auch unterschiedliche "optimale" Strömungsgeschwindigkeiten.

In der Praxis wird man im Sinne einer bestmöglichen Trennleistung versuchen, eine Strömungsgeschwindigkeit zu wählen, die den günstigsten Kompromiß darstellt.

Bislang wurde vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit des Trägergases über die ganze Säulenlänge konstant ist. Dies gilt jedoch nur für ein inkompressibles Medium; hier aber nimmt die Dichte der Gasphase längs der Säule ab und aus Kontinuitätsgründen muß dann im stationären Zustand auch die Strömungsgeschwindigkeit variieren. Die Varianz der Geschwindigkeit hängt von der Druckdifferenz längs der Säule ab. Bei der Wahl der Körnung des Adsorptionsmittels sowie der Festlegung der Geometrie der Säule muß darauf geachtet werden, den Strömungswiderstand und damit den zum Erreichen der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit notwendigen Vordruck nicht zu groß werden zu lassen, um den beschriebenen Effekt klein zu halten.

Bei der experimentellen Bestimmung der HETP-Kurve werden

also mittlere Geschwindigkeiten und daraus resultierend mittlere Trennstufenhöhen errechnet, die grundsätzlich höher liegen als die bei einer einheitlichen Geschwindigkeit zu erwartenden theoretischen Höhen.

Die Festlegung der gaschromatographischen Parameter richtet sich nach dem am schwierigsten zu trennenden Stoffpaar und nach externen Anforderungen, welche durch die speziellen Versuchsbedingungen gegeben sind.

4.2. Trägergas und Spurengase

Bei der Auswahl des Trägergases bzw. der Spurengase, mit denen die Experimente durchgeführt werden sollen, muß zum einen die physikalische Eignung, zum anderen die Verwendbarkeit in dem gaschromatographischen System beachtet werden.

Als Trägergas wurde Stickstoff gewählt, da dieses Gas unproblematisch zu handhaben ist und den großen Vorteil bietet, daß Stickstoff selbst als überwiegender Teil einer Gasprobe (unabhängig, ob diese Probe dem Luftraum oder dem Wasser entnommen wurde) nicht als störender Peak im Chromatogramm erscheint, da ein gaschromatographisches System sein eigenes Trägergas grundsätzlich nicht nachweisen kann. Die Edelgase Helium und Krypton sowie das chemisch nahezu inerte Methan wurden als Spurengase ausgewählt. Ihre chemischen Eigenschaften garantieren, daß weder im Wasser noch in der Luft Reaktionen stattfinden, welche als Quellen oder Senken die treibende Konzentrationsdifferenz $c_{\text{Wasser}} - \alpha c_{\text{Luft}}$ beeinflussen. Die jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten der drei Gase sind von der des Trägergases ausreichend verschieden, um bei der Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors als Nachweisgerät genügend hohe Empfindlichkeiten zu erzielen.

Das Verhältnis der Diffusionskonstanten Helium zu Methan (bzw. Helium zu Krypton) ist genügend groß, um eine hinreichend exakte Messung des Schmidtzahllexponenten n zu ermöglichen. Wie Gleichung 3.7 nahelegt, berechnet sich n bei simultaner Messung der Transfergeschwindigkeiten zweier Gase zu:

$$n = \ln(w_1/w_2) / \ln(D_1/D_2) \quad (4.2)$$

und bei exakter Kenntnis der Diffusionskonstanten ist der absolute Fehler Δn des Schmidtzahl exponenten:

$$\Delta n = (\ln(D_1/D_2))^{-1} \sqrt{\sum (\Delta w_i/w_i)^2} \quad (4.3)$$

hier sind nun $\Delta w_i/w_i$ die relativen Fehler der Transfargeschwindigkeiten. Die obige Gleichung, zeigt die Notwendigkeit eines großen Verhältnisses D_1/D_2 , gleichzeitig stellt sie aber auch die Bedingung für die Fehler der Transfargeschwindigkeiten bei vorgegebenem Δn auf. Sofern die Fehler $\Delta w_i/w_i$ nicht von dem jeweiligen Gas abhängen, läßt sich mit den Daten für D_{helium} und D_{methan} (siehe Anhang A1) für den Fehler im Gasaustausch bzw. im Schmidtzahl exponenten in guter Näherung abschätzen:

$$\Delta w/w \cong \Delta n \quad (4.4)$$

Das heißt, der relative Fehler der Transfargeschwindigkeiten entspricht dem absoluten Fehler im Schmidtzahl exponenten.

4.3. Externe Anforderungen an das gaschromatographische System

4.3.1. Zeitauflösung

Die physikalisch meßbare Größe beim Gasaustausch ist nicht die Transfergeschwindigkeit w sondern die Einstellzeit τ , mit der der Konzentrationsausgleich zwischen Luft- und Wasservolumen abläuft. Zwischen beiden Größen besteht die Beziehung:

$$w = h/\tau$$

h ist die Einstellhöhe des Systems, welche sich aus dem Verhältnis Volumen zu Oberfläche des Mediums errechnet und hier mit der mittleren Wasserhöhe des Wind-Wasser Kanals identisch ist.

Aufgrund der zu erwartenden Transfergeschwindigkeiten (bis 10^{-2} cm/sec) und der Einstellhöhe ($h = 8$ cm) sind Einstellzeiten möglich bis zu:

$$\tau_{\text{minimum}} \cong 15 \text{ Minuten}$$

Diese Zeit gibt den Rahmen für die Dauer der gaschromatographischen Trennung vor. Die Einstellzeit wird nämlich aus einer diskreten Folge von Konzentrationsmessungen errechnet und um den Gaschromatographen on-line einsetzen zu können, ist es notwendig, die Dauer eines Chromatogramms (das entspricht der Verarbeitungszeit einer Probe) niedrig zu halten um die Einstellzeit hoch aufzulösen, da der Fehler in der Bestimmung von τ (somit auch von w) von der Anzahl der Konzentrationsmessungen abhängt.

Pro Einstellzeit sollten 3 Chromatogramme mindestens möglich

sein, das bedeutet für die Dauer eines Chromatogramms

$$t_{\text{chr.}} \approx 5 \text{ Minuten}$$

4.3.2 Dynamik und Größe der zu messenden Konzentrationen

Bei den geringen Löslichkeiten der Tracer empfiehlt es sich, die Transfargeschwindigkeiten durch Evasionsmessungen zu bestimmen. Dabei ist die Änderung der Luftkonzentrationen maximal, wenn bei Start des Experiments das Luftvolumen tracerfrei ist. Mit den geometrischen Daten des kleinen Wind-Wasser Kanals und bei Löslichkeiten von rund 10^{-2} Vol/Vol sowie 15 % Sättigung des Kanalwassers bei Versuchsbeginn errechnet sich eine Endkonzentration im Luftvolumen von:

$$c_{\text{end}} \approx 150 \text{ ppm}$$

Diese geringe Endkonzentration stellt an die Empfindlichkeit des Detektors und die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung hohe Anforderungen:

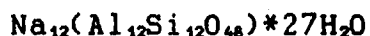
Das Signal-Rauschverhältnis sollte mindestens 40 dB betragen, was es gestatten würde, die Endkonzentration auf 1 Prozent genau aufzulösen. Eine lineare Kennlinie des Detektorsignals in Abhängigkeit von der Konzentration ist dabei wünschenswert.

4.4. Realisation der Trennsäule

4.4.1. Füllen und Aktivieren der Säule

Nach Vorversuchen mit einem Molekularsieb bzw. Aktivkohle als Adsorptionsmittel wurde als Säulenfüllung das Molekularsieb LINDE 5 A 60-80 mesh ausgewählt. Bei der Herstellung der Säule wird mit Stickstoff der Molekularsieb unter hohem Druck aus einem Vorratsbehälter in die Säule gepresst. Die Säule selbst ist ein Messingröhrchen der Länge $L = 1000$ mm und einem inneren Durchmesser $\phi_i = 2$ mm. Das Säulenende ist (wie später auch der Säulenanfang) mit Glaswatte abgeschlossen, welche durch ein feines Drahtnetz fixiert ist. Diese Maßnahme verhindert ein Ausstäuben der Säule. Um eine optimale Packungsdichte zu erreichen, befindet sich die Säule während des Füllens in einem Ultraschallbad.

Vor der Benutzung der Säule im gaschromatographischen System muß noch das Molekularsieb aktiviert werden. Der LINDE 5 A 60-80 mesh ist ein feinkörniges Aluminiumsilikat (60-80 mesh bedeuten Korngrößen zwischen 190 und 250 μm) mit der Grundstruktur:



Bei der Aktivierung verliert diese Substanz ihre Wasseranteile und es bleibt eine Raumbgitterstruktur zurück mit genau definierter Porengröße. Dies wirkt zusätzlich als selektives Filter, denn nur den Molekülen, deren effektiver Durchmesser kleiner ist als die Porenöffnung (hier 5 A), stehen die sehr großen inneren Flächen für die Adsorption zur Verfügung.

Die Aktivierung findet über 6 Stunden bei einer Temperatur von 340 °C und einem Volumenstrom von 40 ml/min Stickstoff

statt. Dieser Vorgang wurde gelegentlich wiederholt, da Restfeuchtigkeit im Trägergas bzw. Wasserdampf aus den Luftproben die Aktivität im Laufe der Zeit minderten.

4.4.2 Trennstufenhöhen und Retentionszeiten

Die Analysezeit eines Chromatogramms soll unter 5 Minuten liegen; das bedingt, daß die Retentionszeit des langsamsten Gases (Methan) noch deutlich kleiner sein muß.

Abb. 4.1 zeigt die bei vier unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten gemessenen Retentionszeiten (in reziproker Auftragung) von Helium, Krypton und Methan.

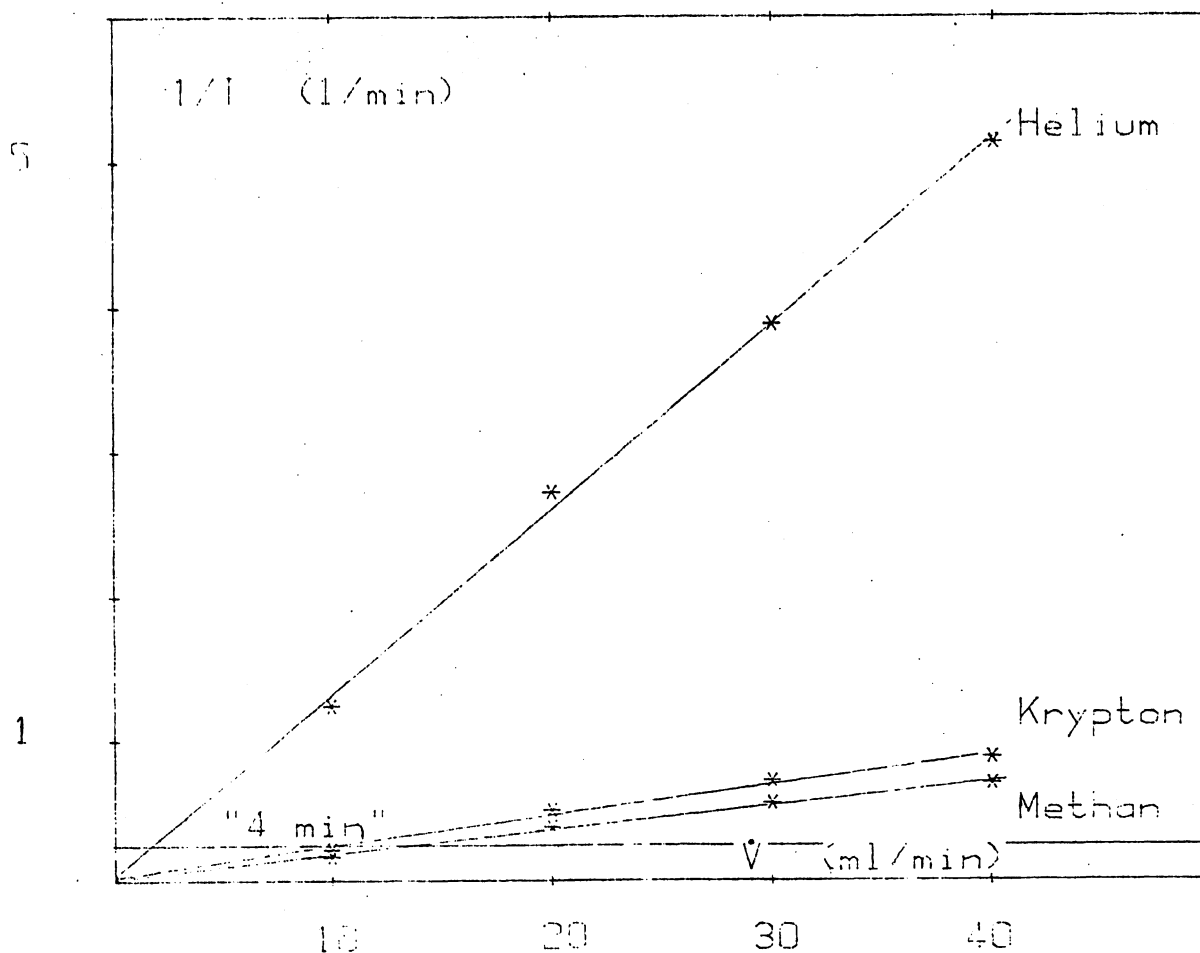


Abb. 4.1 Reziproke Retentionszeit als Funktion des Volumenstroms

Eingezeichnet ist ferner die Linie, welcher eine Retentionszeit von 4 Minuten entspricht. Aus dem Schnittpunkt dieser Linie mit der "Retentionsgeraden" von Methan folgt, daß der Volumenstrom des Trägergases mehr als 15 ml/min betragen muß, um die zeitliche Bedingung zu erfüllen.

Die Trennstufenhöhen von Krypton und Methan sind in Abb. 4.2 dargestellt

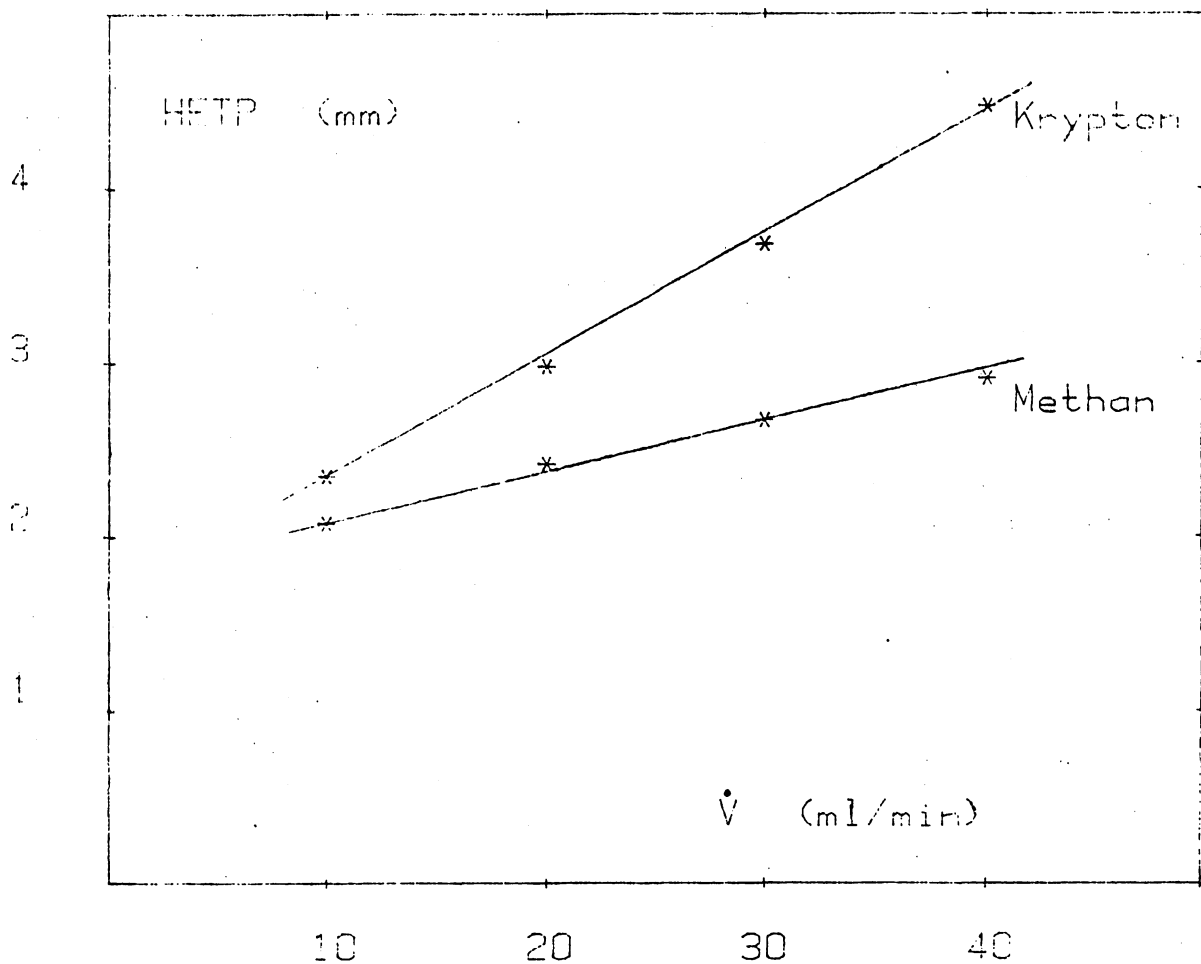


Abb. 4.2 Trennstufenhöhen von Krypton und Methan als Funktion des Volumenstroms.

Der Bereich von 10 ml/min bis 40 ml/min Volumenstrom wird noch vollständig durch den linearen Term der van-Deemter Gleichung beschrieben; demzufolge nimmt die Trennleistung der Säule bei höheren Volumenströmen ab.

Um nun hinreichend schnell und vollständig Krypton und Methan zu trennen, wurde der Volumenstrom der mobilen Phase auf 20 ml/min festgelegt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Trennleistung der Säule ist für Helium in Abb. 4.3 dargestellt.

(Ähnliche Kurven ergeben sich für Krypton und Methan)

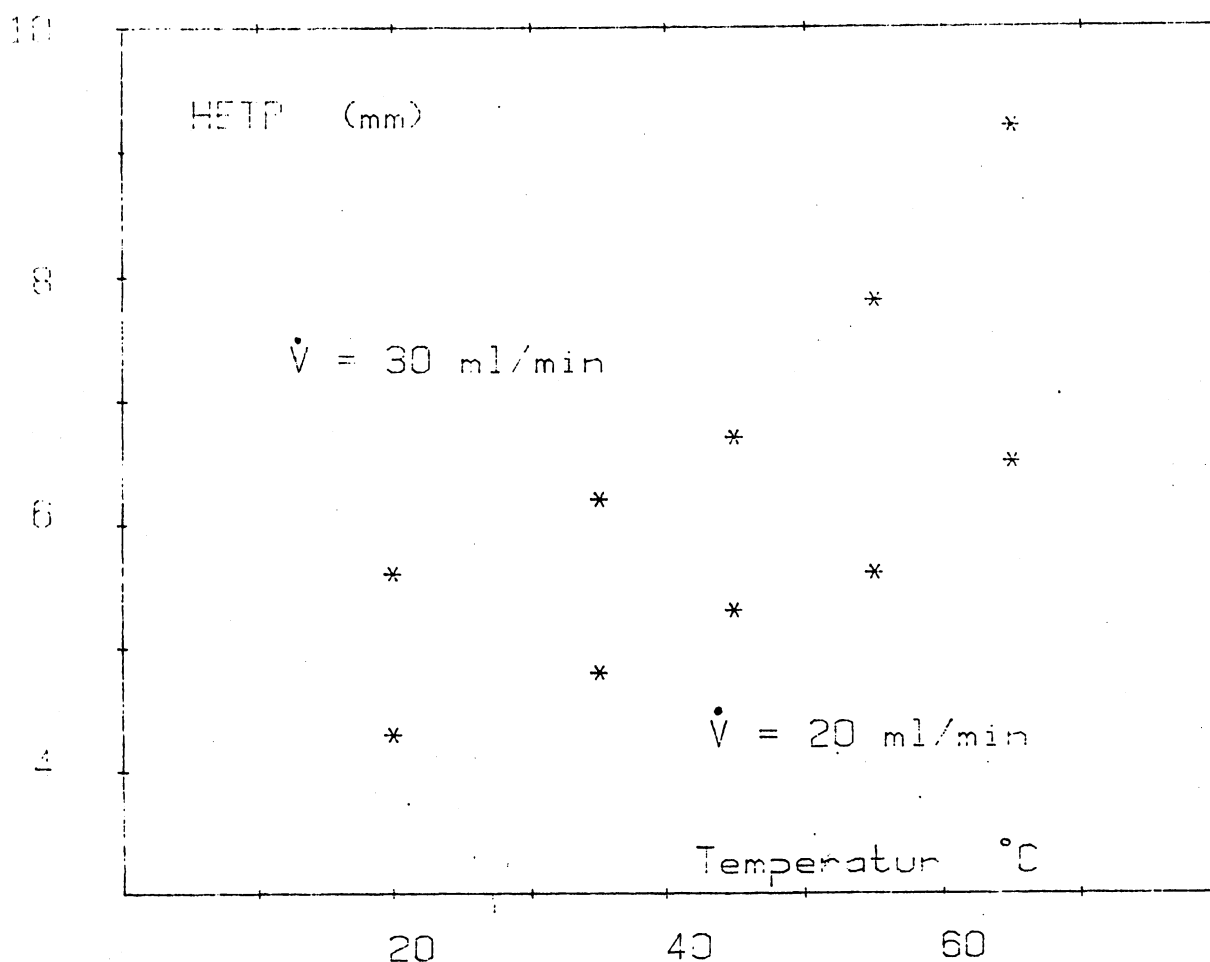


Abb. 4.3 Trennstufenhöhe von Helium bei unterschiedlichen Volumenströmen als Funktion der Temperatur.

Der theoretische Zusammenhang zwischen der Trennstufenhöhe und der Temperatur ist (formal) gleich dem zwischen Trennstufenhöhe und Volumenstrom, der van-Deemter Gleichung also. (siehe Gleichung 4.1)

Bei beiden Volumenströmen werden die Kurven noch von dem nichtlinearen Teil dieser Gleichung beschrieben, sodaß eine Verringerung der Temperatur keine wesentliche Verbesserung der Trennleistung erbringen würde.

Die Analyse des Gasgemischs findet deshalb bei Raumtemperatur statt.

4.4.3 Rauschen und Drift

Ein WLD reagiert auf Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit sehr empfindlich. Um das Grundrauschen der Basislinie niedrig zu halten, wurde der Gasauslaßteil der Meßkammern mit einer Teflonkapillare verlängert sowie auf Rotameter zur Überwachung der Gasströmung verzichtet. Diese Maßnahme verbesserte das Rauschen um einen Faktor 3.

Bei Verwendung der Temperaturregelung des Ofens zeigte sich ein niederfrequentes Rauschen ($\nu \approx 0.1$ Hz), welches auf die periodischen Temperaturschwankungen zurückzuführen ist. Dies erschwert die Peakflächenberechnung erheblich und führt zu Fehlern in der Konzentrationsbestimmung (vergl. Kap. 5.4.2.). Außer einer verbesserten Trennleistung war dies der Grund, auf eine Thermostatisierung zu verzichten. Die Drift der Basislinie folgt im wesentlichen der Tag-Nacht Temperaturänderung und erwies sich als sehr gering.

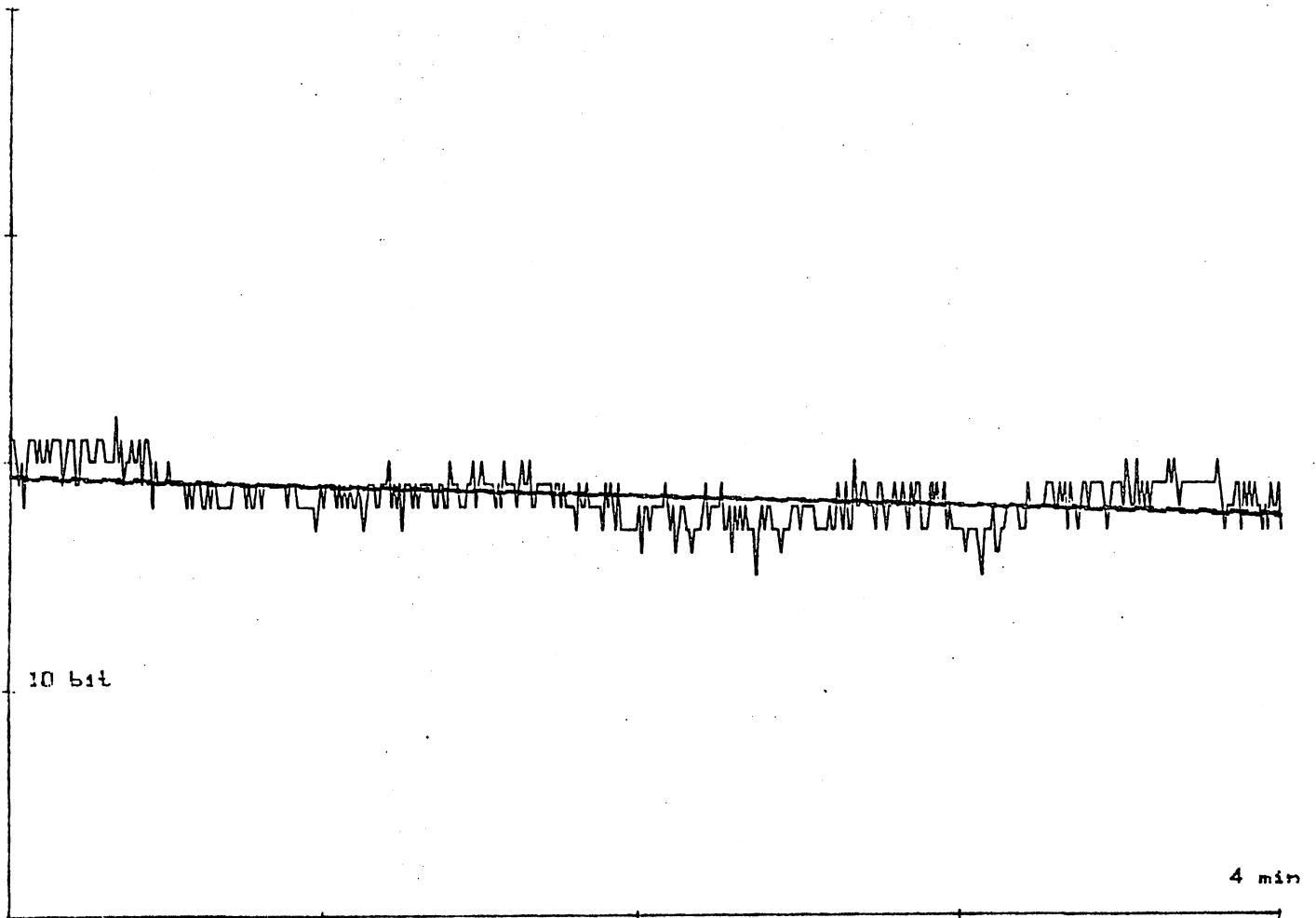


Abb. 4.4 Rauschen der Basislinie mit best-fit Gerade

4.4.4. Kenndaten, Basislinie und Chromatogramm

Die an das gaschromatographische System gestellten Anforderungen führen unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.2. und 4.4.3. zu den folgenden Kenndaten:

Gaschromatograph: Perkin-Elmer F 22

Adsorber: LINDE 5 A 60-80 mesh

Trennsäule: Messing Länge: 1000 mm ϕ_1 : 2 mm

Referenzsäule: Teflon Länge: 1000 mm ϕ_1 : 2 mm (ungefüllt)

Trägergas: Stickstoff

Volumenstrom: 20 ml/min (beide Säulen)

Vordruck: 4.6 bar (an Trägergaskontrolleinheit)

Volumen der Probeschleife: 1 ml

Temperaturen: Injektor-, Ofen-, Detektor-Block: Raumtemperatur

Hitzdrahttemperatur: 300 °C

Aktivierung des Molekularsiebes:

Zeit: 6 Stunden Temperatur: 340 °C

Volumenstrom: 40 ml/min Stickstoff

Abb. 4.4 zeigt das Rauschen und die Drift der vom Minirechnersystem eingelesenen Basislinie des WLD-Signals. (vergl. Kap. 4.5.)

Ein Geradenfit liefert als mittlere quadratische Abweichung 0.99 bit, das heißt, das Rauschen ist deutlich kleiner als 2 μ V. Die Drift (das ist der Absolutbetrag der Steigung der Geraden) liegt bei 0.42 bit/min, dem entsprechen 32 μ V/Stunde.

Es ergibt sich also typischerweise:

Rauschen: 2 μ V

Drift: 30 μ V/Stunde

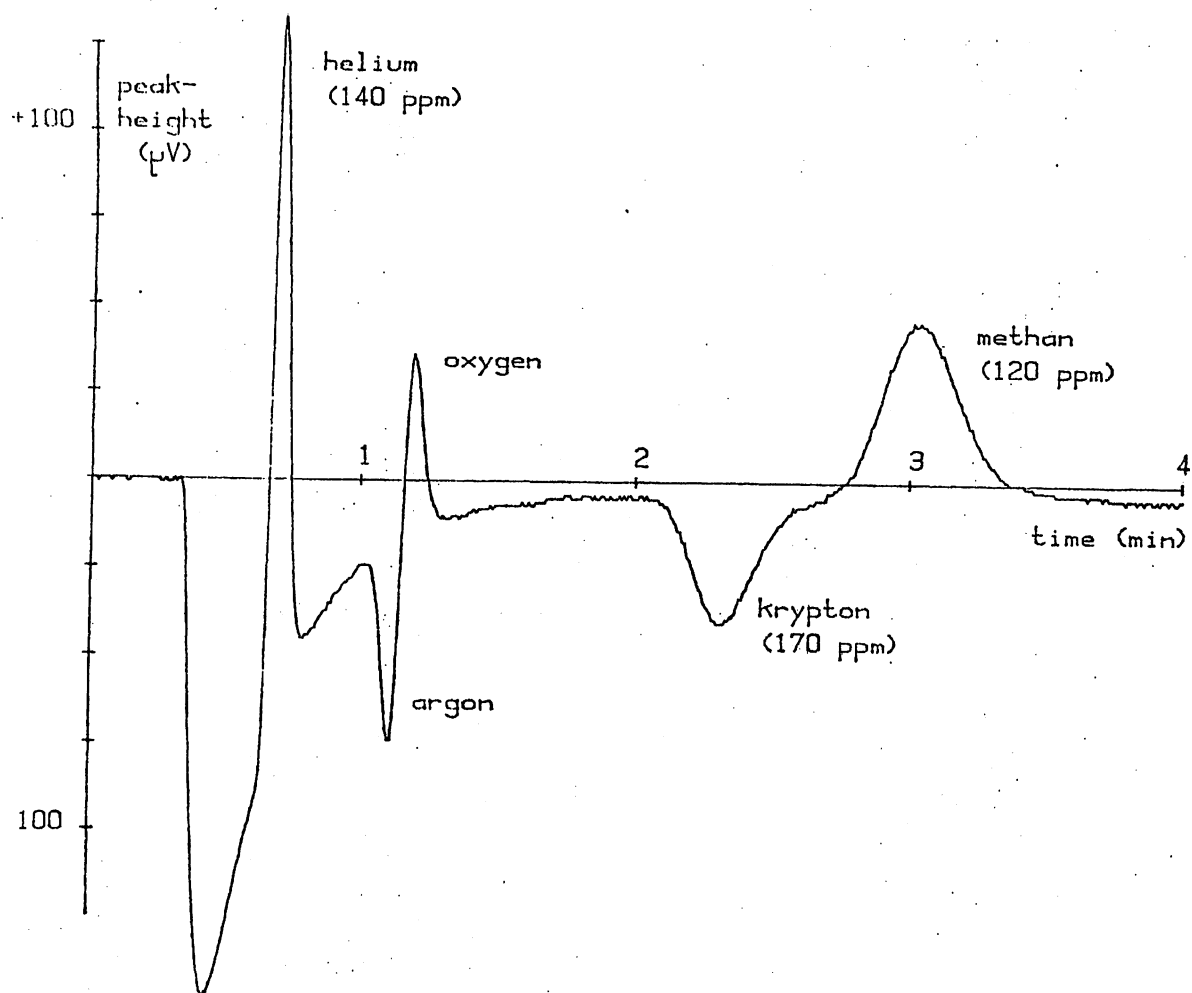


Abb. 4.5 Chromatogramm

Abb. 4.5 zeigt ein repräsentatives Chromatogramm.

Zum Zeitpunkt $t=0$ wurde das Einlesen des WLD-Signals gestartet und knapp 20 sec. später eine aktuelle Luftprobe aus dem kleinen Wind-Wasser Kanal in den Trägergasstrom der Trennsäule eingeschleift. Dabei fällt der Einlaßdruck kurzfristig ab und schafft ein Ungleichgewicht zwischen Trenn- und Referenzsäule: es bildet sich ein "Druck"peak aus, der erst nach rund zwei Minuten wieder ausgeglichen ist.

Mit einer Retentionszeit von 22 sec. erscheint Helium gefolgt vom (ungetrennten) Argon/Sauerstoff Doppelpeak. Die Konzentrationen der beiden Permanentgase sind äußerst gering, da die Experimente mit einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Nach 120 sec. folgt Krypton, ausreichend gut (3σ) von Methan getrennt, das eine um 40 sec. größere Retentionszeit aufweist.

Helium, Sauerstoff und Methan besitzen relativ zum Trägergas Stickstoff eine bessere Wärmeleitfähigkeit, die Polarität des WLD-Signals ist entgegengesetzt zum schlechter leitenden Argon und Krypton. Die Auswertung der Chromatogramme, das heißt die Bestimmung der jeweiligen Peakflächen, ist in Kapitel (5.4.) beschrieben.

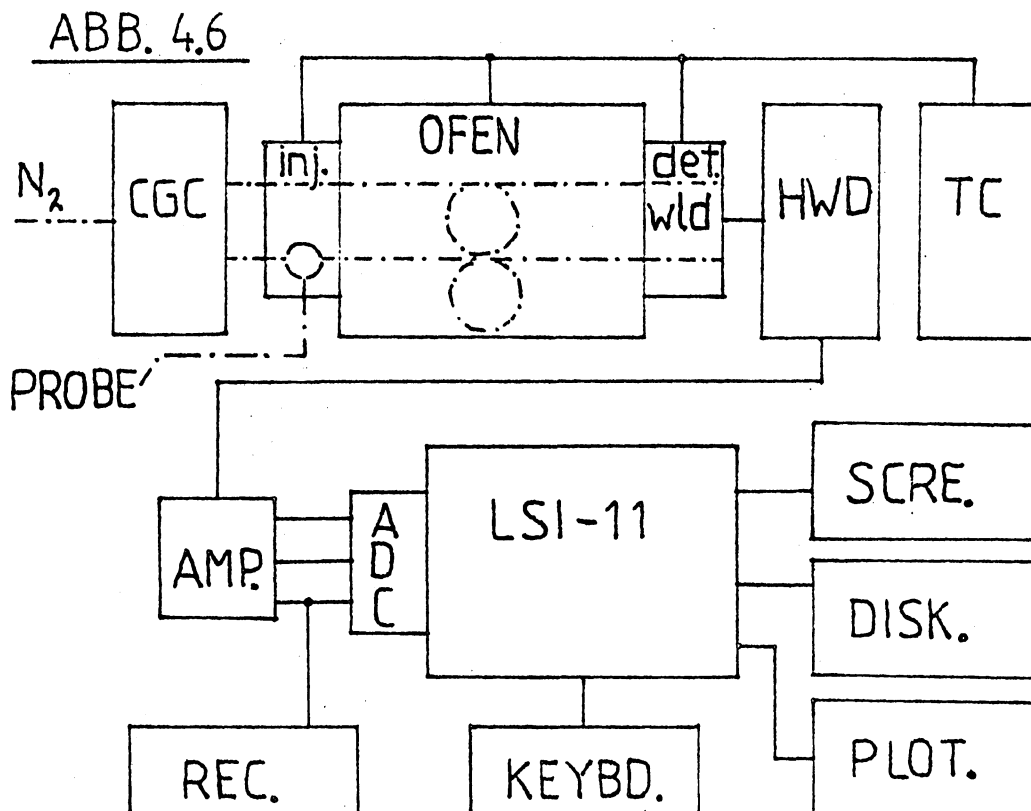
Abb. 4.6 Gaschromatograph in Verbindung mit dem
Minicomputersystem.

Elektrische Leitungen: _____

Gasleitungen: _____

4.5. Apparativer Aufbau des
gaschromatographischen Systems

Den kompletten Aufbau des Gaschromatographen, sowie die Ankopplung an das Minirechnersystem LSI-11 zeigt schematisch Abb. 4.6



Mithilfe der Trägergaskontrolleinheit (CGC) werden Säulenvordruck sowie die Volumenströme für die Trenn- bzw. Referenzsäule eingestellt. Der Injektor-Block besteht im wesentlichen aus einem totvolumenarmen 6-Wege Ventil, das es gestattet, Konzentrationsproben in das Trägergas einzuschleifen. Im Ofen sind die beiden Säulen untergebracht, daran schließt sich der Detektorblock mit der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLD) an.

Injektor-, Ofen- und Detektorblock sind wärmeisoliert und können mit der Temperaturkontrolleinheit (TC) thermostatisiert werden. Mit der WLD-Kontrolleinheit (HWD) wird die Hitzedrahttemperatur geregelt und der Abgleich der Widerstände in Meß- und Referenzkammer vorgenommen. Von hier aus wird das WLD-Signal über einen rauscharmen Verstärker zum Minirechnersystem geleitet. Zum Offset-Abgleich dient ein 10-mV Schreiber.

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Komponenten des Gaschromatographen Perkin-Elmer F 22 kann der Betriebsanleitung des Gerätes entnommen werden.

Das (analoge) WLD-Signal wird im ADC konvertiert und vom Rechner eingelesen. Die Einlesefrequenz des ADC ist frei wählbar und wurde bei genügender Genauigkeit der Signalauflösung auf 2 Hz festgelegt. Die so erhaltenen Chromatogramme lassen sich auf einem Monitor darstellen bzw. als Hardcopy ausplotten. Zur Speicherung der Daten steht ein Diskettenlaufwerk zur Verfügung.

Der Verstärker übernimmt die Anpassung des im allgemeinen sehr kleinen WLD-Signals (Peakhöhen $< 130 \mu\text{V}$) an den Eingang des ADC. Der Einsatz eines Verstärkers ist notwendig, da der ADC Spannungen von -10 bis +10 Volt mit 12 bit Genauigkeit umwandelt, was einer Auflösung von 4.88 mV/bit entspricht. Eine Erhöhung der Dynamik auf 16 bit wurde durch die Verwendung des in Abb. 4.7 dargestellten Verstärkers erreicht.

Über die Vorstufe gelangt das Signal zu den drei Verstärkern der zweiten Stufe, deren Verstärkungen sich jeweils um einen Faktor 4 unterscheiden. Zwei Zenerdioden im Rückkopplungsteil begrenzen den Spannungshub am Ausgang auf 10 Volt. Die Leuchtdioden zeigen den Überlaufstatus und die Polarität des Signals an.

Der Rechner liest solange das WLD-Signal über den (empfindlichsten) Kanal 1 ein, bis der ADC überläuft. Nach Überlauf des Kanal 1 wird über Kanal 2 weitergelesen und das

Signal durch die Software um den Faktor 4 korrigiert. Analoges geschieht bei Überlauf von Kanal 2. Diese Schaltung erlaubt also eine hohe Dynamik des WLD-Signals, wie es z. B. für die Analyse unverdünnter Standards notwendig ist.

Bei einer Verstärkung um einen Faktor 3864 am empfindlichsten Ausgang errechnet sich die Auflösung des ADC jetzt zu:

$$1 \text{ bit} \approx 1.26 \mu\text{V}$$

Alle Peakhöhen bzw. Peakflächen sind mit diesem Faktor von bit (bitsec) auf Volt (Voltsec) umgerechnet.

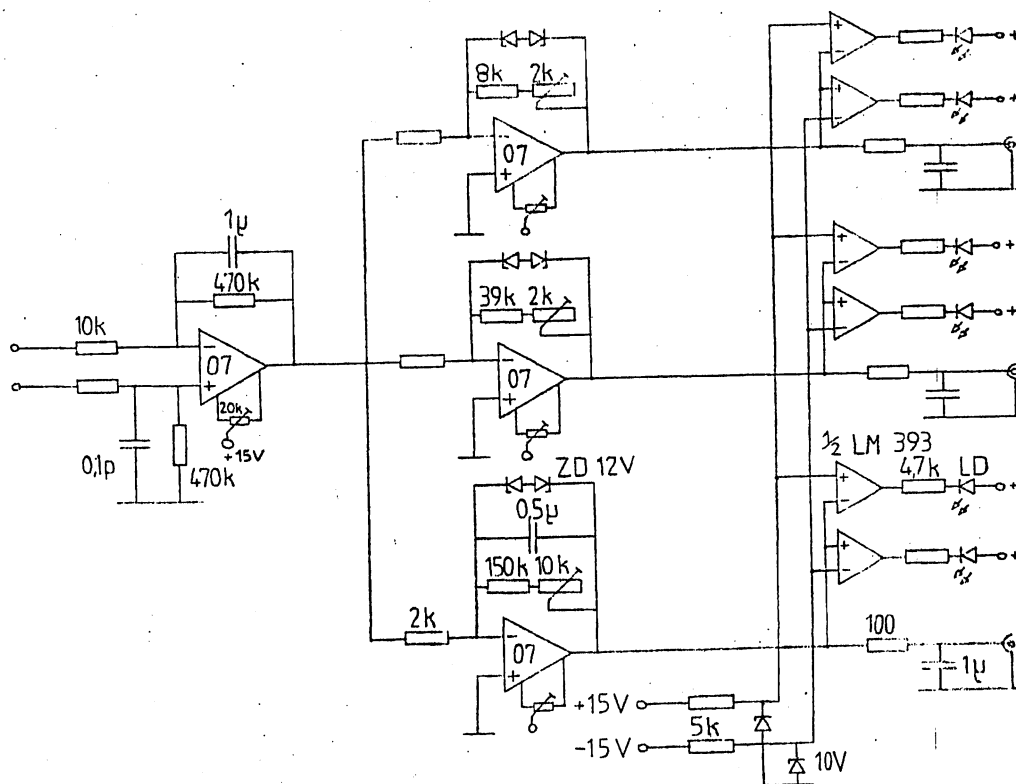


Abb. 4.7 Verstärker zur Anpassung des WLD-Systems an das Minicomputersystem.

4.6. Eichungen und Empfindlichkeiten

Die Fläche unter einem Peak entspricht der Konzentration der Komponente.

$$F = pc$$

F: Fläche in μVsec

p: Proportionalitätsfaktor in $\mu\text{Vsec/ppm}$

c: Konzentration in ppm

Zur absoluten Eichung wurden Standards bekannter Zusammensetzung (gravimetrisch) hergestellt, chromatographiert und ausgewertet.

Die Eichkurven zeigt Abb. 4.8

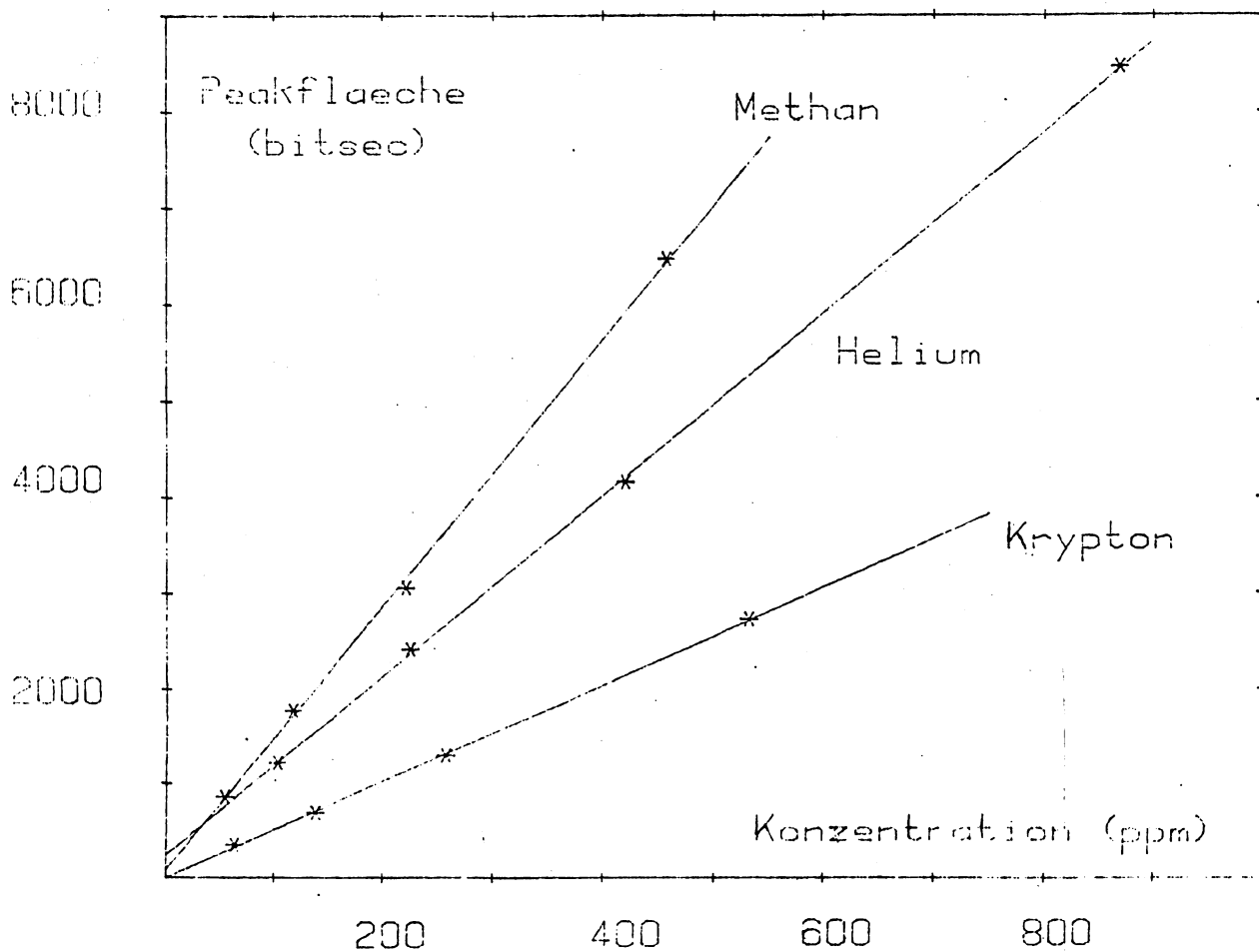


Abb. 4.8 Peakfläche als Funktion der Konzentration

Im Gegensatz zu Methan und Krypton hat die Eichgerade von Helium einen Achsenabschnitt, der vermutlich aus einem Wäge- bzw. Handhabungsfehler resultiert. Im Bereich von 0 ppm bis 150 ppm wurde trotzdem eine konzentrationsunabhängige Empfindlichkeit von Helium angenommen, da sämtliche gemessenen Heliumkonzentrationen auf einen linearen Verlauf der Eichgeraden hinwiesen.

Der Proportionalitätsfaktor p errechnet sich aus den Steigungen der Geraden zu:

p_{Helium}	12.0 $\mu\text{Vsec/ppm}$
p_{Krypton}	6.5 $\mu\text{Vsec/ppm}$
p_{Methan}	17.7 $\mu\text{Vsec/ppm}$

p ist gleichbedeutend mit einer Empfindlichkeit, allerdings ist die Angabe von p nur zusammen mit den Betriebsdaten des gaschromatographischen Systems sinnvoll.

Die gebräuchliche Definition der Empfindlichkeit bezieht sich auf die Peakhöhe: Sie ist das Verhältnis aus der resultierenden Signalgröße zur verursachenden Gewichtskonzentration (Dichte) der Substanz.

$$\epsilon = U/\rho$$

ϵ : Empfindlichkeit mVml/mg

U: Spannung in mV

ρ : Dichte in mg/ml

mit den angegebenen Betriebsdaten und den Dichten der jeweiligen Gase errechnet sich die Empfindlichkeit ϵ zu:

ϵ (Helium)	12000 mVmg/ml
ϵ (Krypton)	300 mVmg/ml
ϵ (Methan)	4000 mVmg/ml

5. Versuchsaufbau und Meßtechniken

5.1. Wind-Wasser Kanal

5.2. u. Messung

5.3. Messung der mittleren quadratischen Neigung

5.4. Messung der Einstellzeit τ

5.1. Wind-Wasser Kanal

Die Gasaustauschexperimente wurden am kleinen zirkularen Wind-Wasser Kanal des Instituts für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Kanals findet sich bei Weißer 1980, bzw. Dutzi 1984.

Eine schematische Darstellung des Kanals zeigt Abb. 5.1

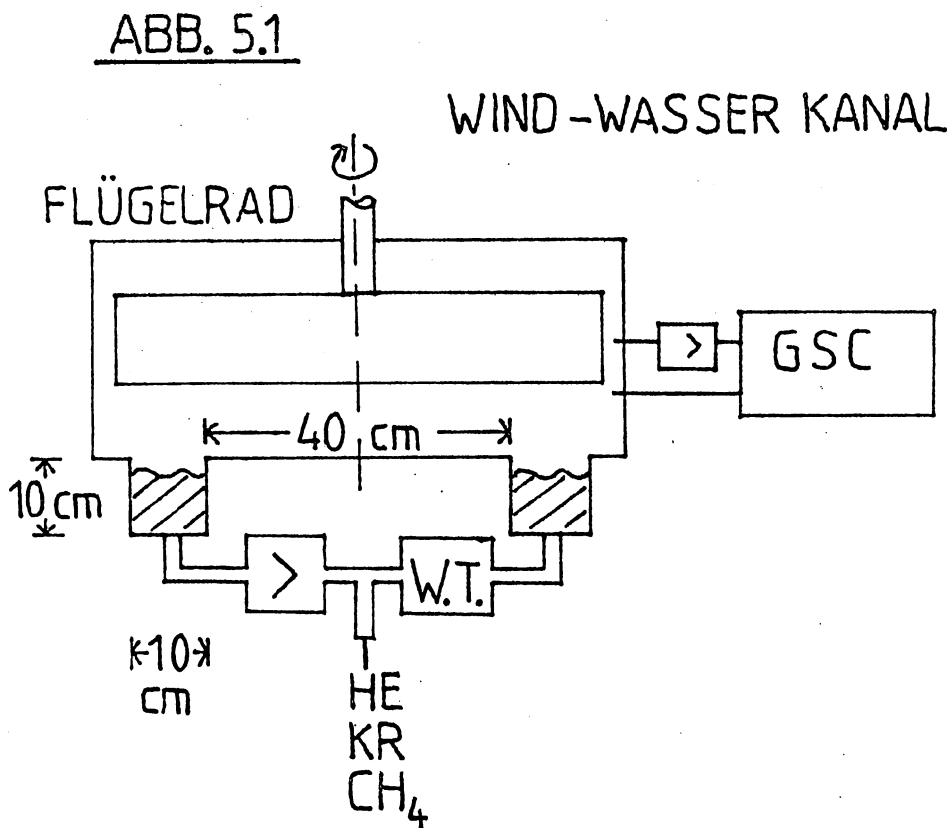


Abb. 5.1 Kleiner Wind-Wasser Kanal. GSC ist das Gaschromatographische System, W.T. der Wärmetauscher. Das Flügelrad befindet sich 12 cm über der Wasseroberfläche

Die Rinne des Kanals faßt 15 l Wasser, welches durch eine Pumpe umgewälzt werden kann; an einem T-Stück des Wasserkreislaufes kann das Gasgemisch zugeführt werden, welches in kleine Blasen aufgelöst das Kanalwasser mit guter Ausbeute begast.

Vor Beginn eines Evasionsexperimentes wird das 150 l große Luftvolumen des gasdichten Kanals mit Stickstoff gespült. In dieser Atmosphäre wird die Anwesenheit (bzw. Abwesenheit) von Sauerstoff zum Lecktest benutzt.

Mit Teflonkapillaren und einer kleinen Gaspumpe wird in einem geschlossenen Kreislauf kontinuierlich die Kanalatmosphäre der Probeschleife des Gaschromatographen zugeführt.

Nach der Vorbereitung des Kanals (Begasen des Wassers und Spülen des Luftraumes mit Stickstoff) wird bei Beginn des Experiments der Wind eingeschaltet; gleichzeitig werden die Messungen der Wasser- und Lufttemperatur, der Leitfähigkeit des Wassers, sowie der Windgeschwindigkeit durch Software gestartet. Mit unterschiedlichen, den Bedürfnissen angepaßten Einleseraten, werden diese Parameter während des gesamten Experiments aufgezeichnet.

Der gesamte Kanal ist mit einer wärmeisolierenden Box umbaut und kann in einem weiten Temperaturbereich thermostatisiert werden.

Mit wenigen Ausnahmen wurden die Experimente bei einer Temperatur von 5 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist das Verhältnis der Diffusionskonstanten von Helium zu Methan um rund 30 % höher als bei 20 °C. Wie die Gleichungen 4.2 und 4.3 nahelegen, verbessert ein größeres Verhältnis der Diffusionskonstanten die Bestimmung und Auflösung des Schmidtzahl exponenten n .

(Zugrundegelegt sind die im Anhang A1 gelisteten Werte)

5.2. u. Messung

Zur Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit u_s wurde die von Ilmberger angegebene Beziehung

$$u_s = k v_{\text{WASSER}} \quad k=0.135 \quad (5.1)$$

benutzt, worin v_{WASSER} die Wassergeschwindigkeit darstellt und k eine Konstante ist, die sich aus der Geometrie der impulsabsorbierenden Flächen der Kanalrinne bestimmen läßt. Die Messung von u_s ist demnach der Messung der Wassergeschwindigkeit gleichbedeutend. (Ilmberger 1980)
Dazu wurden mit einer Spritze wenige Milliliter KMnO_4 -Lösung durch eine Membran am Kanalboden dem Wasser beigemischt und dadurch das Wasser an einer Stelle durch die höhere Leitfähigkeit des gelösten Kaliumpermanganats "markiert". Strömt nun der Bulk ideal wie ein starrer Ring, so werden jeweils nach Zeiten T

$$T = 2\pi r / v_{\text{WASSER}}$$

mit dem mittleren Kanalradius r Maxima und Minima der Leitfähigkeit an der senkrecht im Wasser positionierten Leitfähigkeitsmeßsonde nachgewiesen.

Das Signal der Sonde zeigt Abb. 5.2

Aufgrund der Regelmäßigkeit des zeitlichen Abstandes der Maxima bzw. Minima kann die Wassergeschwindigkeit und damit nach Gleichung 5.1 die Schubspannungsgeschwindigkeit auf rund 3 Prozent genau bestimmt werden. Zwei weitere Charakteristika der Kanalströmung können der Abb. 5.2 entnommen werden:

Da die Einspritzstelle knapp vor der Leitfähigkeitsmeßsonde liegt, ist das erste Maximum schwach ausgeprägt (obwohl die höchste Konzentration an KMnO_4 -Lösung vorliegt), da die Lösung als "Fahne" nur einen kleinen Teil der Sonde überstreicht. Nach einem Umlauf ist der Bulk aber vertikal vollständig durchmischt. Aus dem Abfallen der Maxima (bez. Ansteigen der Minima) auf den Leitfähigkeitsendwert kann zumindest qualitativ die "Einstell"zeit der horizontalen Durchmischung abgeschätzt werden.

Diese Einstellzeit hängt stark von der Wassergeschwindigkeit ab.

Bei jedem Experiment wurde mit dieser Methode die Schubspannungsgeschwindigkeit ermittelt. Damit die durch das Einbringen der KMnO_4 -Lösung bedingte Manipulation der Wasserqualität (Verschmutzung, Oberflächenfilme) keine Auswirkungen auf andere Versuchsdaten (mittlere quadratische Neigung) hat, wurde diese Messung jeweils erst vor Abschluß eines Experiments durchgeführt.

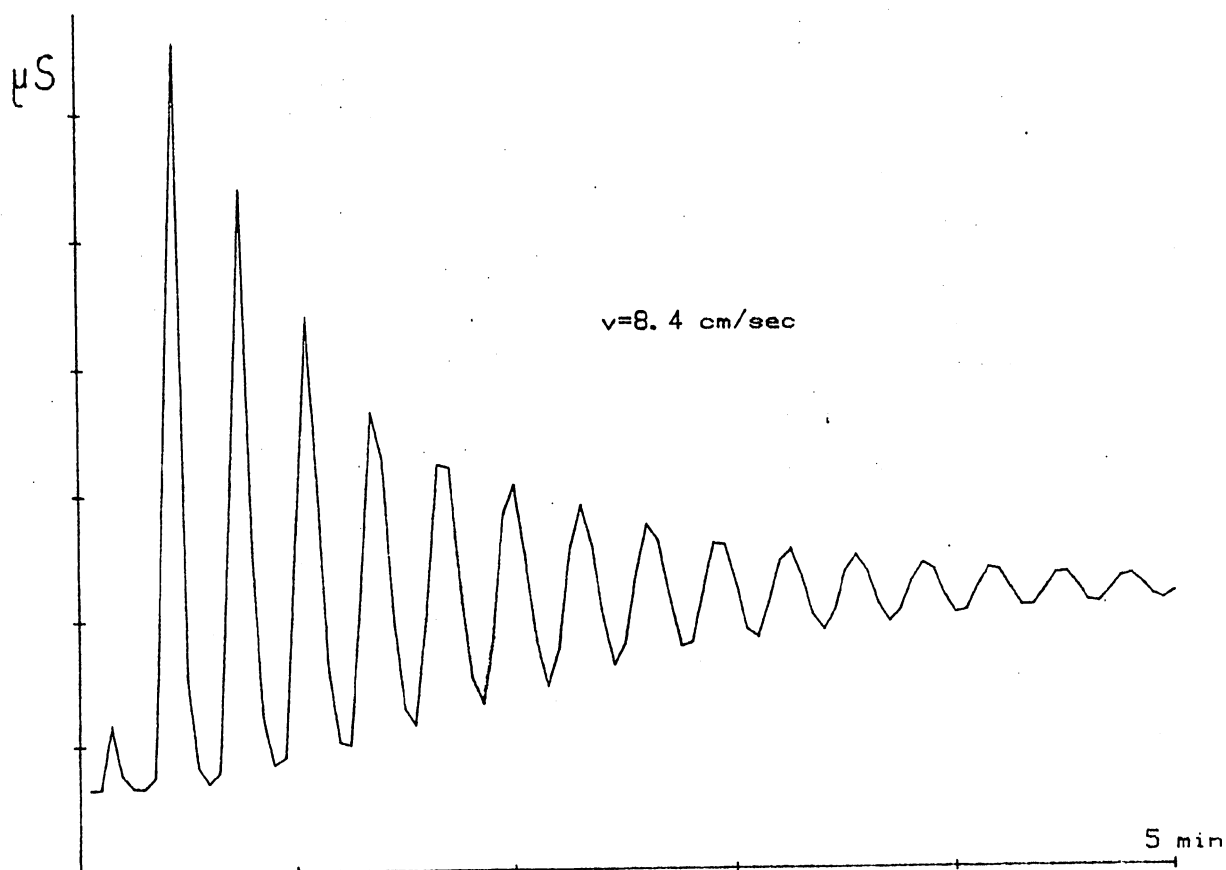


Abb. 5.2 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit des Kanalwassers.

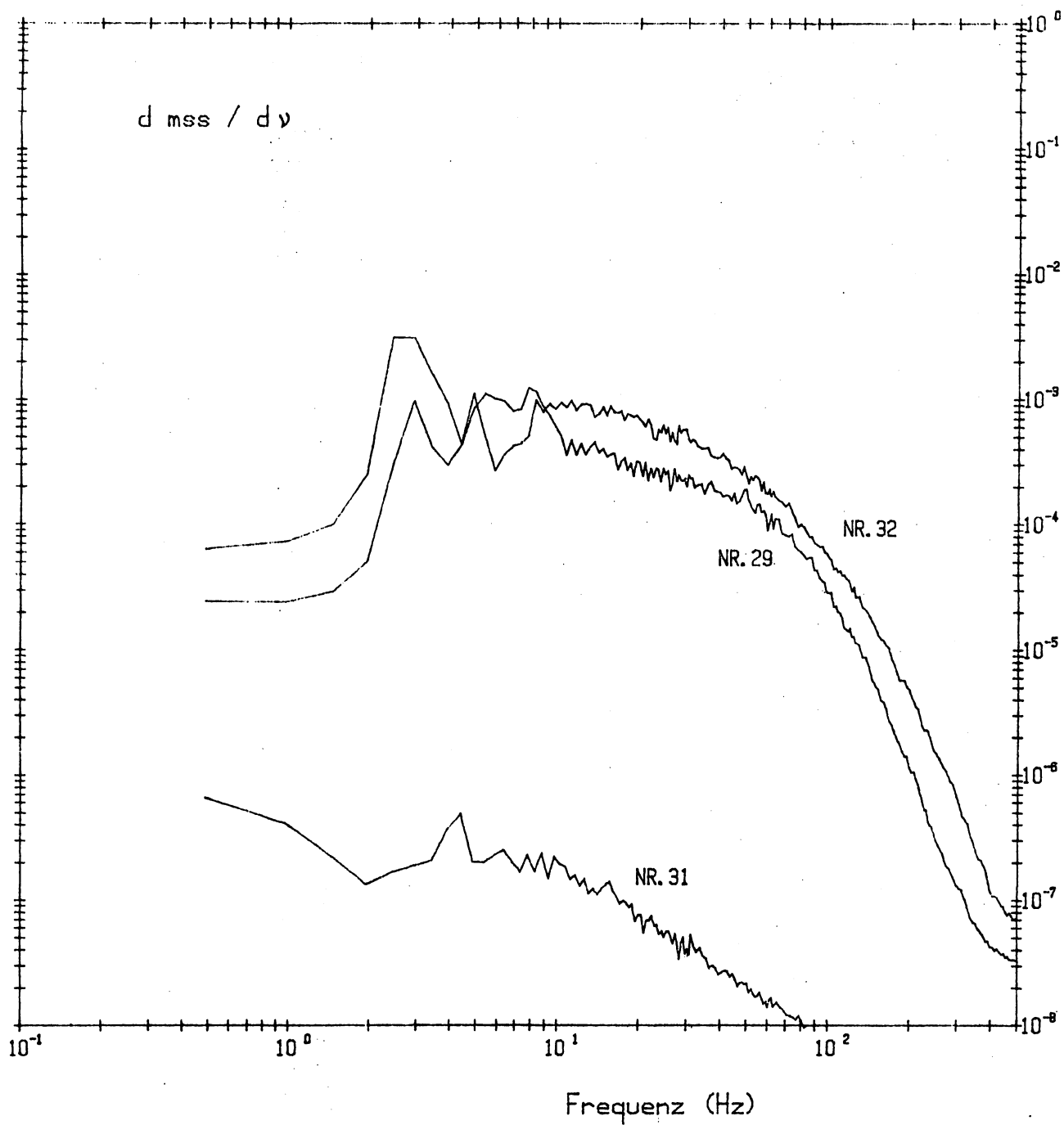


Abb. 5.3 Mittlere quadratische Neigung pro Frequenzintervall als Funktion der Frequenz. Oberhalb von 13 Hz liegt der Kapillarwellenanteil.

5.3. Messung der mittleren quadratischen Neigung

Die mittlere quadratische Neigung der Wellen wurde als Parameter zur Beschreibung des Wellenbildes ausgewählt.

Bei der Messung der mittleren quadratischen Neigung bildet ein Laserstrahl einen Punkt der Wasseroberfläche gemäß seiner Neigung über ein optisches System auf eine positionsempfindliche Photodiode ab. Dieses Signal wird als Zeitserie vom Minirechnersystem eingelesen und fouriertransformiert. Aus den so erhaltenen Daten kann die mittlere quadratische Neigung des Wellenbildes innerhalb vorgewählter Frequenzgrenzen bestimmt werden.

In Abb. 5.3 ist die mittlere quadratische Neigung (mean square slope) pro Frequenzintervall über der Frequenz doppeltlogarithmisch für die Experimente Nr.29, Nr.31 und Nr.32 aufgetragen.

Dem Integral über einer solchen Kurve entspricht gerade die mittlere quadratische Neigung innerhalb der Integrationsgrenzen.

Wie die Abbildung zeigt, können unterschiedliche Neigungen resultieren, obwohl gleiche äußere Bedingungen vorliegen (Windgeschwindigkeit 5.04 m/sec)

Neigungsspektren wurden zu Beginn und kurz vor Ende eines Experiments sowie mindestens noch einmal während dieser Zeitspanne aufgenommen, um die Konstanz des Wellenbildes zu überprüfen.

5.4. Messung der Einstellzeit τ

5.4.1. Boxmodell des Gasaustausches

Die Berechnung der Transfergeschwindigkeit setzt die Messung der Einstellzeit τ voraus. Zwischen beiden Größen besteht der Zusammenhang

$$w = h/\tau$$

h ist hier die mittlere Wasserhöhe.

Die zeitliche Veränderung der Konzentration eines Gases im Wasser bzw. in der Luft ist, ausgehend vom 1. Fick'schen Gesetz, durch ein System linearer Differentialgleichungen gegeben:

$$\partial c_w / \partial t = -wF/V_w (c_w - \alpha c_l)$$

$$\partial c_l / \partial t = +wF/V_l (c_w - \alpha c_l)$$

Diese Gleichungen beschreiben die in Abb. 5.4 dargestellte Evasion eines Tracers aus dem Wasservolumen V_{wasser} in das abgeschlossene Luftvolumen V_{luft} ; F ist die Wasseroberfläche, die Luftkonzentration c_l ist mit der Löslichkeit α gewichtet, um einen stetigen Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze zu gewährleisten. Mit den Anfangsbedingungen

$$c_w(0) = c_0$$

$$c_l(0) = 0$$

errechnet sich als Lösung (siehe Anhang A3):

$$c_w(t) = c_0/\kappa (\alpha + V_1/V_w \exp(-t/\tau_a))$$

$$c_1(t) = c_0/\kappa (1 - \exp(-t/\tau_a)) \quad (5.2)$$

$$\kappa = \alpha + V_1/V_w$$

ABB. 5.4

BOXMODELL GASAUSTAUSCH

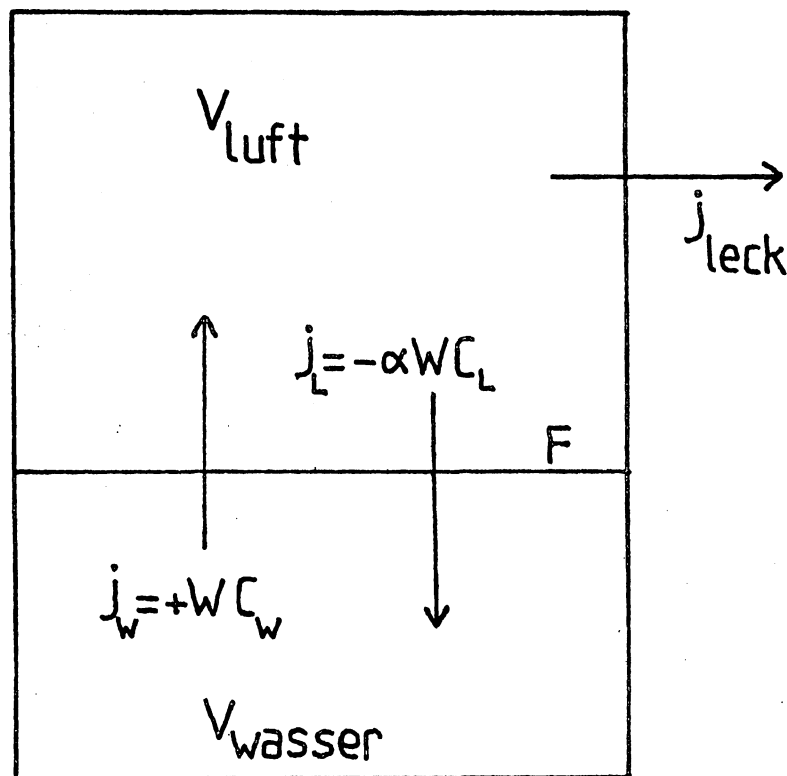


Abb. 5.4 Boxmodell des Gasaustausches. Die Änderung der Luftkonzentration c_1 wird von den drei Stromdichten j_w , j_L und j_{leck} bestimmt.

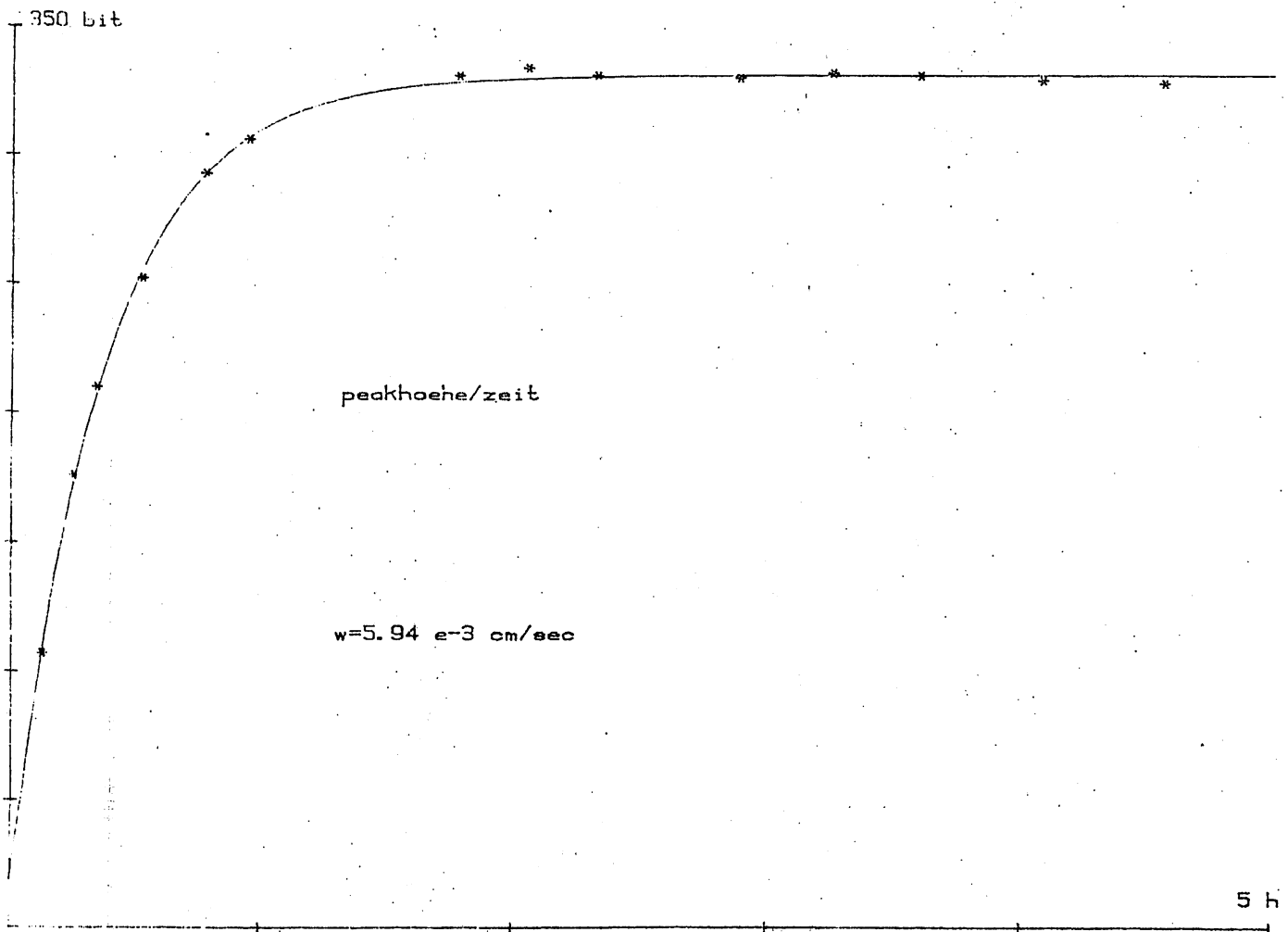


Abb. 5.5 Luftkonzentration von Helium (Exp. Nr.29) als Funktion der Zeit. Gemessene Konzentrationen und best-fit Funktion.

τ_a unterscheidet sich von der Einstellzeit τ , welche für die Evasion eines Gases in ein beliebig großes Luftvolumen ($c_1(t)=0$) maßgebend ist, durch den Faktor

$$\tau_a/\tau = V_1/(\alpha V_w + V_1)$$

Bei Berücksichtigung der Geometrie des Wind-Wasser Kanals ($V_1=150l, V_w=15l$) sowie der Löslichkeiten ($\alpha < 0.1$) errechnet sich der Unterschied dieser beiden Einstellzeiten als kleiner ein Promille. Diese Korrektur ist vernachlässigbar und es gilt hier:

$$\tau = \tau_a$$

5.4.2. Berechnung der Einstellzeit τ

Das durch Gleichung 5.2 beschriebene exponentielle Ansteigen der Luftkonzentration eines Gases wird (diskret) durch Ermittlung der Konzentrationen $c(t_i)$ zu den Zeiten t_i gemessen.

Dieser Datensatz kann graphisch dargestellt und nach der Methode der kleinsten mittleren quadratischen Abweichung mit der Funktion 5.2 gefittet werden. Dies ist für die Heliumkonzentration des Experiments Nr.29 in Abb. 5.5 dargestellt.

Die Symbole * repräsentieren die $c(t_i)-t_i$ Daten, die durchgezogene Linie ist die Fitfunktion.

Bei einer mittleren quadratischen Abweichung der gemessenen zu den daraus gerechneten Konzentrationen von 1.5 ppm wird der Konzentrationsendwert von 150 ppm auf 3.5 Promille, die Einstellzeit τ auf 2.8 Prozent genau ermittelt.

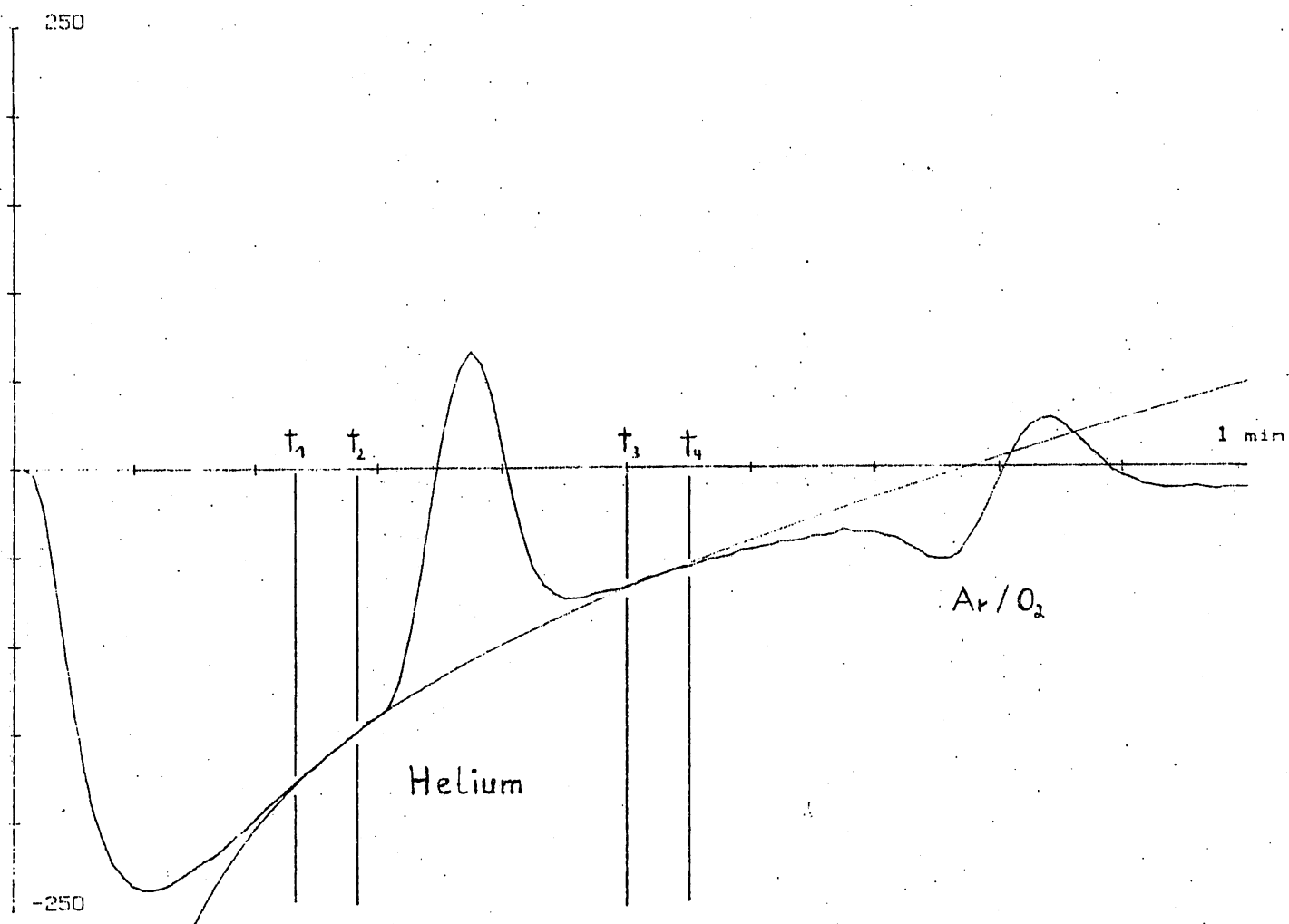


Abb. 5.6 Heliumpeak mit Basislinie (best-fit: Hyperbel)

Dazu ist es zum einen notwendig, möglichst oft die Konzentrationen $c(t_i)$ während eines Experiments zu messen (vergl. Kap. 4.3.1), und zum anderen, da die genaue Errechnung der Einstellzeit τ sehr stark von der exakten Kenntnis der Endkonzentration $c(\infty)$ abhängt, die Versuchsdauer auf mindestens 2.5 Einstellzeiten des "langsamsten" Gases (Methan) festzulegen.

5.4.3. Auswertung der Chromatogramme

Die Fläche unter einem Peak ist proportional zur Konzentration des Gases.

Bei der Auswertung eines Peaks kommt es deshalb entscheidend darauf an, die (hypothetische) Basislinie unter dem Peak so exakt als möglich zu simulieren, denn die Differenz des Detektorsignals zu dieser Linie ist gerade die Peakfläche. Am Beispiel des Heliums soll die Peakflächenberechnung erläutert werden:

Abb. 5.6 zeigt die erste Minute eines Chromatogramms: Der Druckpeak fällt in weniger als 10 Sekunden auf sein Minimum, um dann allmählich wieder auf die Null-Linie zurückzukehren. Auf dieser ansteigenden Flanke sitzt der Heliumpeak, weiter rechts erkennt man den Argon-Sauerstoff Doppelpeak. Links und rechts des Heliumpeaks werden zwei Bereiche durch die Zeitmarken t_1, t_2, t_3 und t_4 ausgewählt, in denen das Detektorsignal eindeutig mit der Basislinie identisch ist. Diese beiden Bereiche werden durch den Fit einer geeigneten Funktion miteinander verbunden. Bei der nichtlinearen Basislinie unter dem Heliumpeak zeigt eine Hyperbel von allen getesteten Funktionen die geringste mittlere quadratische Abweichung innerhalb der Fitbereiche. Bei der Peakflächenbestimmung von Krypton und Methan ist der Druckpeak soweit wieder ausgeglichen, daß die Basislinie mit einer Geraden simuliert werden kann.

Die Fläche des Peaks errechnet sich nun durch Aufsummieren der Differenz zwischen Signal und Fitfunktion innerhalb der Grenzen t_2 und t_3 .

Diese Berechnung sowie die gleichzeitige Bestimmung der Peakhöhe, der Retentionszeit sowie der Halbwertsbreite wird interaktiv durch Software ausgeführt.

Die auf diese Weise bestimmten Peakflächen sind bei nicht zu großer Variation der Zeitmarken t_i , welche ja neben dem Fitbereich für die Basislinie vor allem die Integrationsgrenzen festlegen, gut reproduzierbar. Dies bestätigt letztendlich die richtige Wahl der Zeitmarken.

Durch die kleinen Konzentrationen, die in den Experimenten auftreten und Messungen in der Nähe des Detektorrauschens erforderlich machen, sind der Genauigkeit der Peakflächenberechnung systematische Grenzen gesetzt. Als prinzipielle Unsicherheit der Peakflächen geht die durch das Rauschen der Basislinie verursachte endliche Basisfläche ein.

Der absolute Fehler einer Konzentrationsmessung ist dann:

$$\Delta c_i = \sigma_r b_i / p_i$$

σ_r : Rauschbreite

b_i : Basisbreite des i -ten Peaks

p_i : Nachweisempfindlichkeit des i -ten Gases

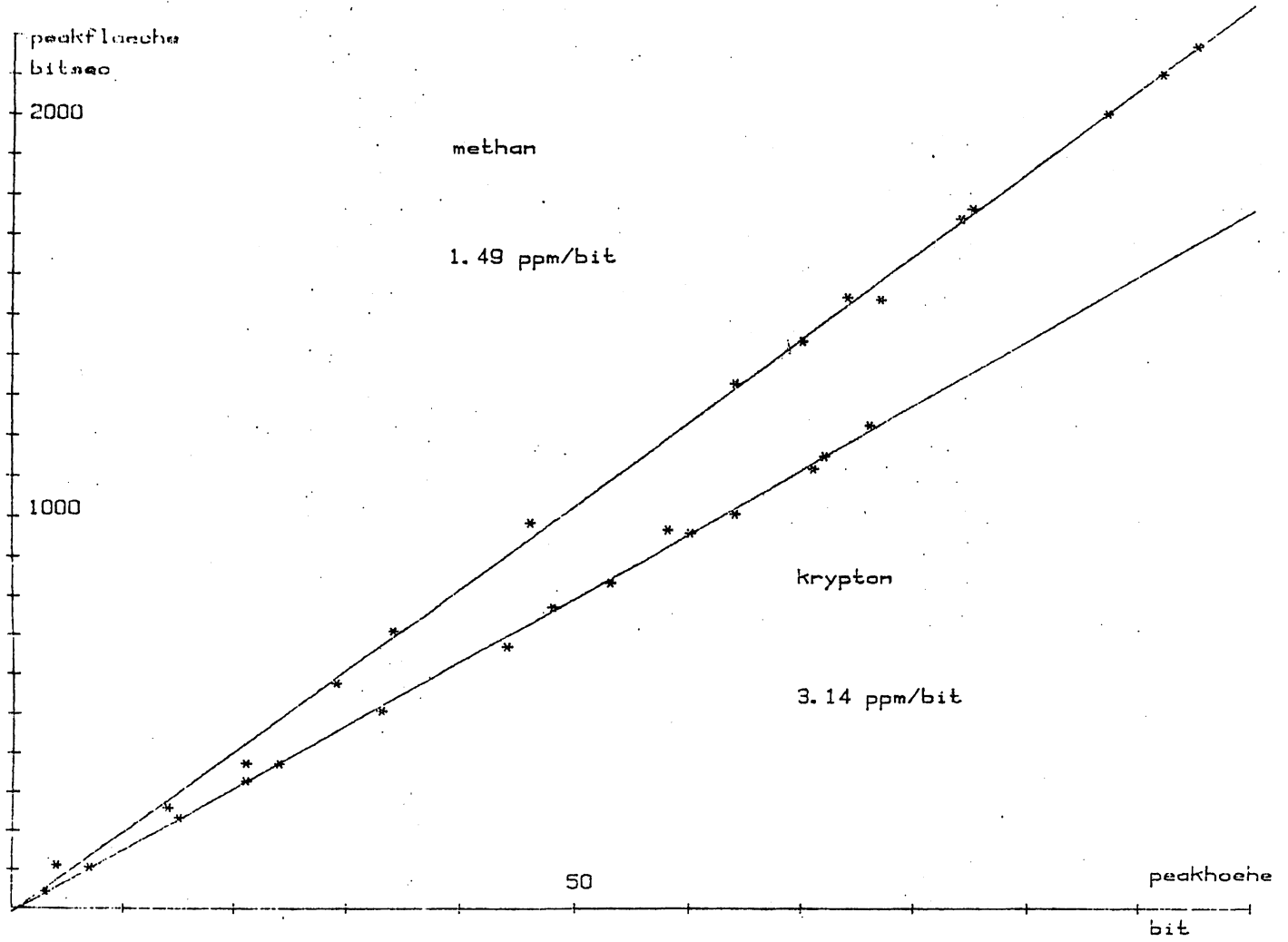
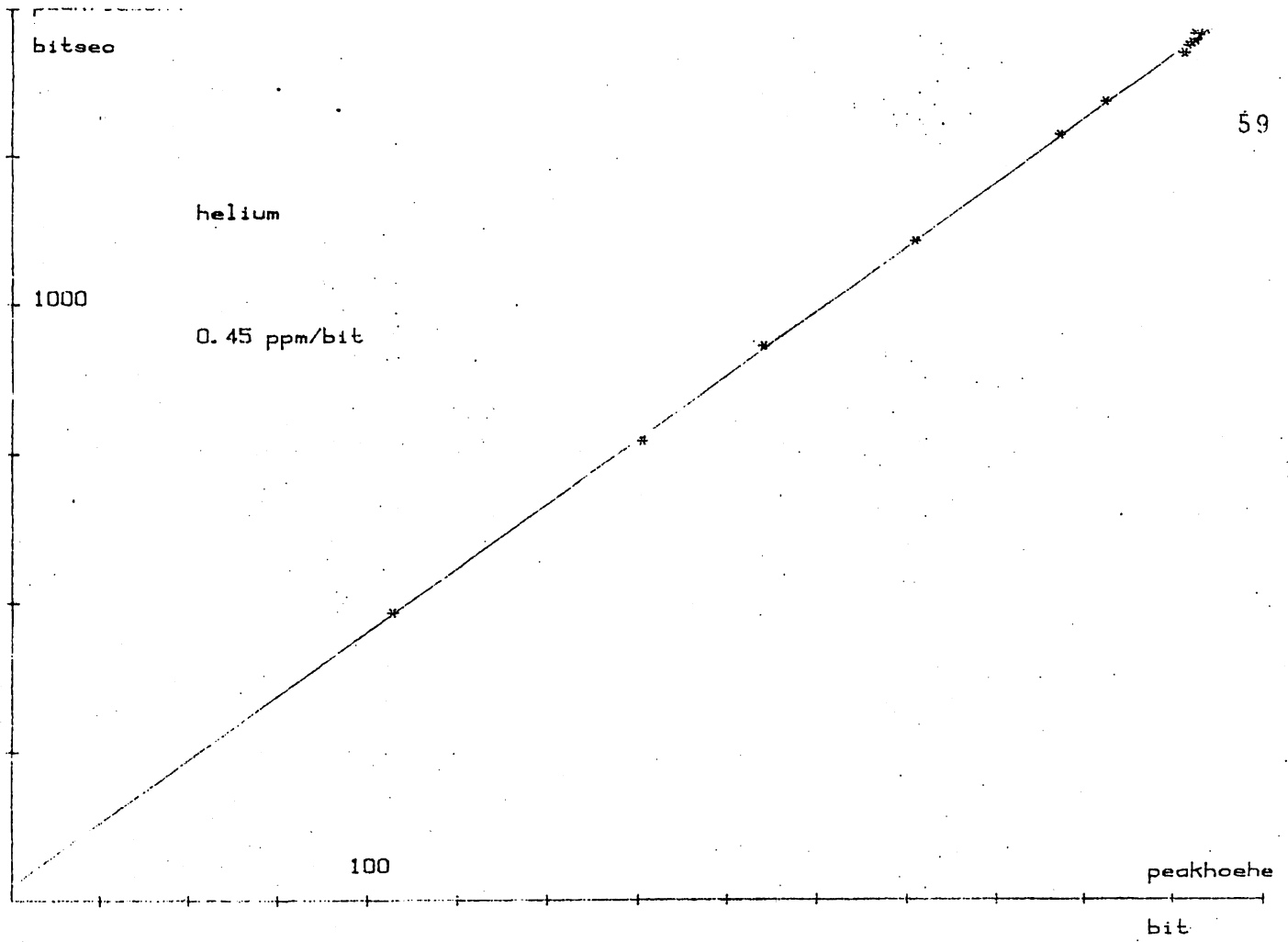


Abb. 5.7 a und b Peakflächen als Funktion der Peakhöhen

Unter Berücksichtigung der Werte aus Kapitel 4.6 und Kapitel 4.4.4 läßt sich Helium auf 1 ppm, Krypton auf 8 ppm und Methan auf 4 ppm genau messen.

Während das im wesentlichen hochfrequente Rauschen der Basislinie einen konstanten Fehler der Konzentrationsmessung hervorruft, verursacht es bei der Integration des Detektorsignals praktisch keinen Fehler. Das Aufsummieren zwischen den Zeitmarken t_2 und t_3 bewirkt eine Filterung des Signals, welche durch die lange "Integrationszeit" $t_3 - t_2$ die schnell fluktuierenden Anteile des Rauschens herausmittelt. Der absolute Fehler einer Konzentrationsmessung Δc_i bestimmt nun auch die Nachweisgrenzen des gaschromatographischen Systems:

Ein Gas gilt als nachgewiesen, falls die Peakhöhe dreimal größer als das Rauschen ist.

Nähert man den Peak durch ein Dreieck an, so ist die kleinste noch nachweisbare Konzentration eines Gases gegeben durch:

$$c_{min} = 0.5b_i h / p_i \quad h = 3\sigma_r$$

Diese (theoretische) Nachweisgrenze ist für Helium 1.5 ppm, für Krypton 12 ppm und für Methan 6 ppm. Für die Praxis ist es sinnvoll, die Werte mindestens doppelt so groß anzusetzen.

Eine Folge der fast idealen Gaußform der Peaks ist der lineare Zusammenhang zwischen Peakfläche und Peakhöhe.

Abb. 5.7a und 5.7b zeigen diesen Sachverhalt.

Messungen

- 6.1. Zusammenfassung der Messungen
- 6.2. w, u_s und m_{ss} als Funktion der Windgeschwindigkeit
- 6.3. w als Funktion von u_s
- 6.4. Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches
- 6.5. Einfluß der Wellen auf den Gasaustausch
- 6.6. Vergleich mit früheren Messungen

6.1 Zusammenfassung der Messungen

Die Messungen zur Wellenbild- und Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches wurden am kleinen thermostatisierbaren Wind-Wasser Kanal des Instituts für Umweltphysik Heidelberg durchgeführt.

Die Temperaturen betragen bei den meisten Messungen 5 °C, um eine bessere Auflösung des Schmidtzahlexponenten n zu erreichen, wenige Messungen wurden bei höheren Temperaturen erstellt (12 °C und 31 °C).

Die Windgeschwindigkeit (\cong Geschwindigkeit des Flügelrades) wurde zwischen 2.20 m/sec und 5.85 m/sec variiert.

Die Schubspannungsgeschwindigkeit u_s wurde nach der von Ilmberger angegebenen Beziehung aus der Bulkgeschwindigkeit errechnet (Ilmberger 1980).

Die mittlere quadratische Neigung der Wasserwellen wurde mit einem optischen System gemessen, welches bei Dutzi beschrieben ist. (Dutzi 1984, Tschiersch 1980)

Alle Messungen wurden mit vollentsalztem Wasser durchgeführt, welches vor Beginn des Experiments durch eine Absaugvorrichtung von Oberflächenfilmen gereinigt wurde. Die Variation der Wasserqualität (siehe Abb. 6.3) resultierte offensichtlich durch mehr oder weniger vollständiges Reinigen; bei insgesamt drei Experimenten (Nr.29 - Nr.31) wurde das Wasser nicht erneuert und auf eine Reinigung verzichtet, um den glatten Fall (ohne Wellen) zu realisieren. Bei einem dieser Experimente (Nr.29) trat während der gesamten Versuchsdauer als Wellenform ein Soliton auf, welches die Hälfte der Wasseroberfläche bedeckte. Die ansonsten auftretenden Wellenbilder entsprechen denen bei Jähne 1980 für diese Windgeschwindigkeiten beschriebenen.

Die Meßergebnisse sind im Anhang A2 aufgeführt.

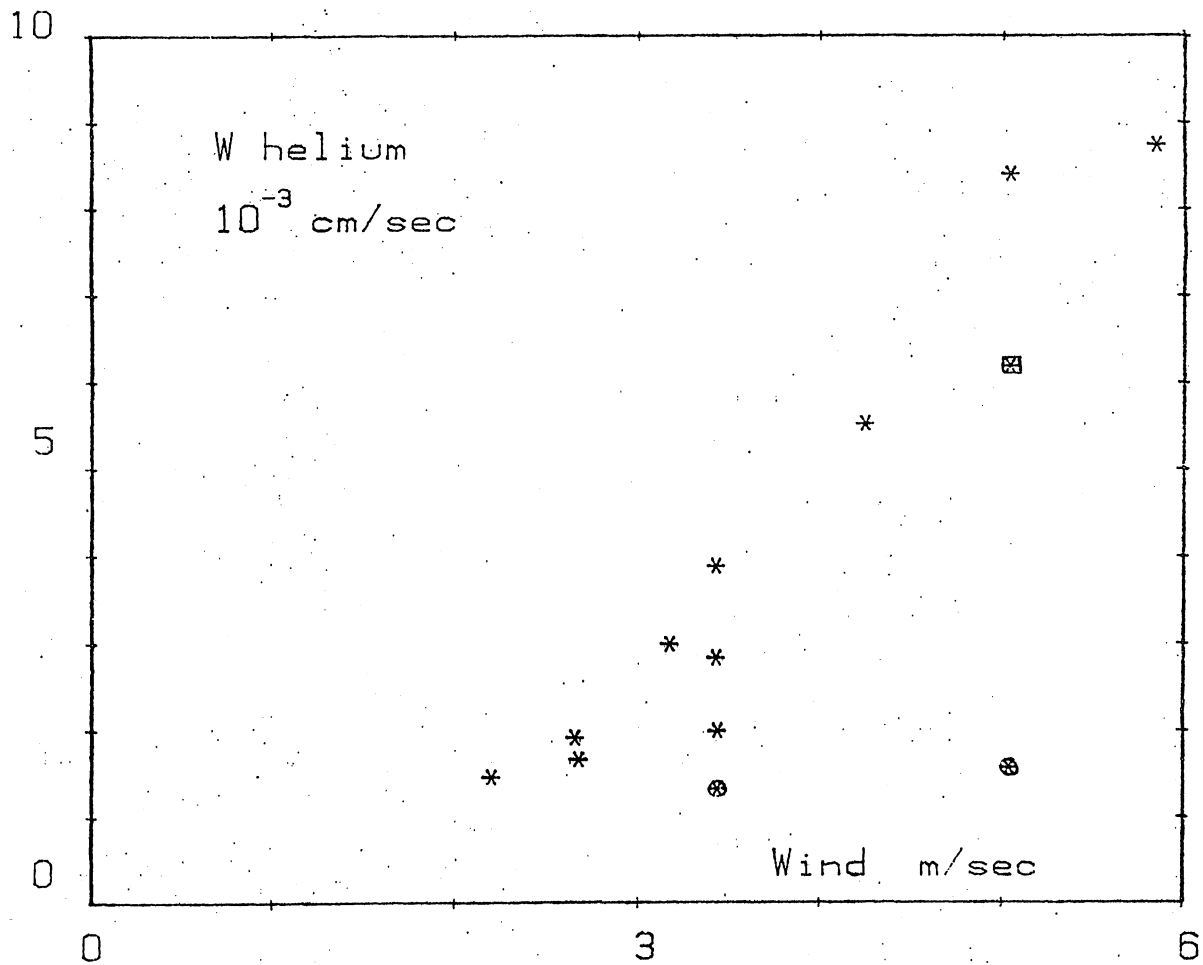


Abb. 6.1 Transfervgeschwindigkeit von Helium ($Sc=286$) als Funktion der Windgeschwindigkeit. Für alle Plots gelten die Symbole:

- ⊗ : glatter Fall
- ⊠ : Soliton

6.2 Abhängigkeit von w , u , und m_{ss} von der Windgeschwindigkeit

6.2.1 Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit

In Abb. 6.1 ist die Transfergeschwindigkeit von Helium bei 5 °Celsius in Einheiten von 10^{-3} cm/sec über der Windgeschwindigkeit aufgetragen.

Zwischen 2 m/sec und 6 m/sec Wind steigt die obere Grenze der gemessenen Transfergeschwindigkeiten nahezu linear an, darunter gibt es aber einen weiten Bereich, in dem die Transfergeschwindigkeit variiert. Der typische Fehler einer solchen Messung liegt bei 4 Prozent, ist also viel zu klein, um diese Streuung der Werte erklären zu können. Das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Transfergeschwindigkeit bei demselben Wind ist rund 3 für die Werte bei 3.44 m/sec Wind und rund 5 für die Windgeschwindigkeit von 5.04 m/sec.

Daraus wird noch einmal deutlich, daß sich der Gasaustausch nur durch Angabe der Windgeschwindigkeit nicht parametrisieren läßt.

6.2.2 Schubspannungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit

Nach Gleichung 3.7 : $w = \beta^{-1} Sc^{-m} u$. wäre es denkbar, daß die hohe Streuung der Transfergeschwindigkeit w bei gleichem Wind durch einen entsprechend unterschiedlichen

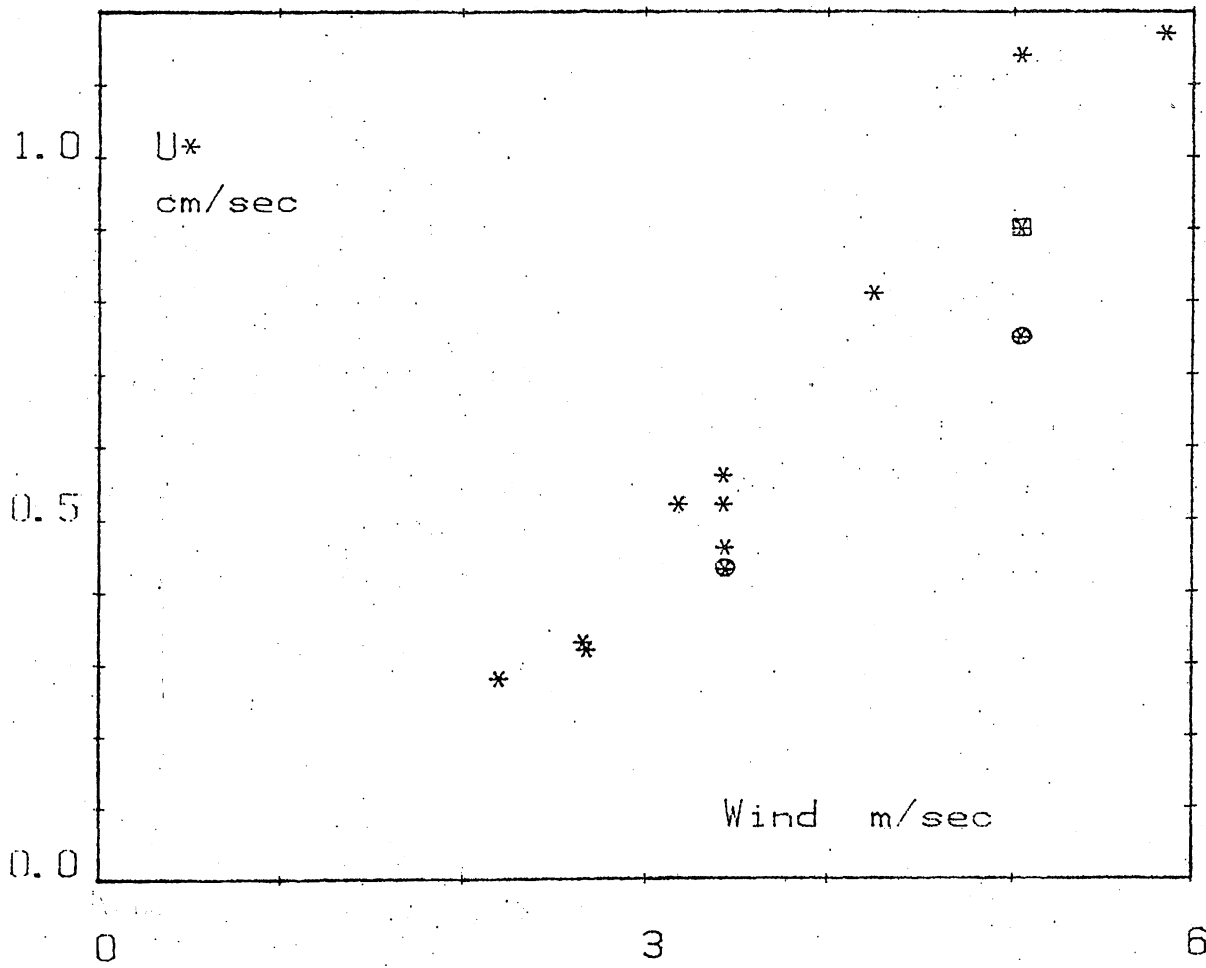


Abb. 6.2 Schubspannungsgeschwindigkeit als Funktion der Windgeschwindigkeit

Impulseintrag (u) zustandekommt.

In Abb. 6.2 ist deshalb die Schubspannungsgeschwindigkeit u gegen die Windgeschwindigkeit aufgetragen.

Qualitativ ergibt sich hier ein ganz ähnliches Bild wie in Abb. 6.1:

Bei ein und demselben Wind finden sich unterschiedliche Schubspannungsgeschwindigkeiten, der wesentliche Unterschied besteht aber darin, daß diese Werte nicht so stark variieren.

Bei 3.44 m/sec Wind ist das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Schubspannungsgeschwindigkeit rund 1.3, bei 5.04 m/sec Wind ist dieser Faktor rund 1.5 .

Eine unterschiedliche Meßsituation (Wellenbild) bei gleichen antreibenden Kräften (Wind) macht sich also im stofflichen Transport (w) wesentlich stärker bemerkbar als im Impulseintrag (u).

6.2.3 Mittlere quadratische Neigung in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit

Zur Charakterisierung des Wellenbildes wurden Neigungsspektren aufgenommen, und daraus die mittlere quadratische Neigung (m_{ss}) berechnet.

Abb. 6.3 zeigt die mittlere quadratische Neigung aufgetragen gegen die Windgeschwindigkeit. (Siehe auch Abb. 5.3.)

Es ist zu erkennen, daß sich am kleinen Wind-Wasser Kanal erst ab einer Windgeschwindigkeit von 2 m/sec Wellen ausbilden, deren mittlere quadratische Neigung bei sauberstem Wasser dann linear mit der Windgeschwindigkeit anwächst. Die Variation in m_{ss} bei der jeweiligen

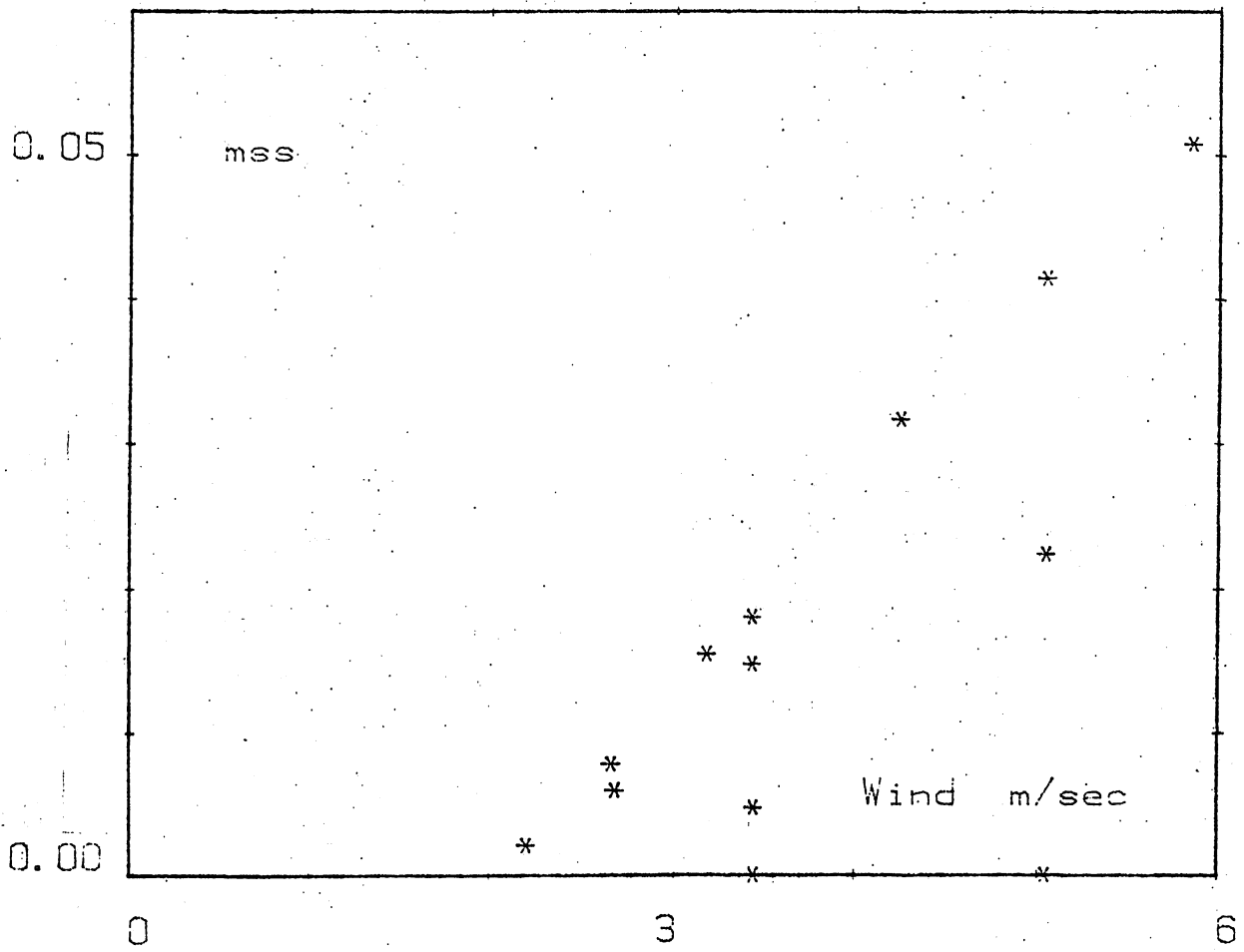


Abb. 6.3 Mittlere quadratische Neigung als Funktion der Windgeschwindigkeit

Windgeschwindigkeit ist, ähnlich wie in Abb. 6.1 für die Transfergeschwindigkeit zu sehen, recht hoch und ist nur durch den unterschiedlichen Sauberkeitsgrad des VE-Wassers zu erklären.

6.3 Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit

In Abb. 6.4 sind die Abbildungen 6.1 und 6.2 zusammengefaßt.

In Einheiten von 10^{-3} cm/sec ist die Transfergeschwindigkeit für Helium gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade entspricht den nach dem Dreischichten-Modell zu erwartenden theoretischen Werten für den glatten Fall (ohne Wellen). Die Schmidtzahl für Helium bei 5 °C wurde zu $Sc=286$ angenommen (siehe auch Anhang A1) und es folgt als Zusammenhang zwischen Transfergeschwindigkeit und Schubspannungsgeschwindigkeit:

$$w = 1.92 \cdot 10^{-3} u. \text{ (cm/sec)}$$

Diese Gerade kennzeichnet die Austauschraten, die mindestens zu erwarten sind.

Die Messungen Nr.31 und Nr.30, bei denen keine Wellen auftraten, bestätigen diese Vorhersage nach dem Dreischichten-Modell. Die Transfergeschwindigkeit der Messung Nr.30 ist etwas überhöht, dies resultiert aus dem Einfluß der Zentrifugalkraft bei kleinen Schubspannungsgeschwindigkeiten im Wind-Wasser Kanal.

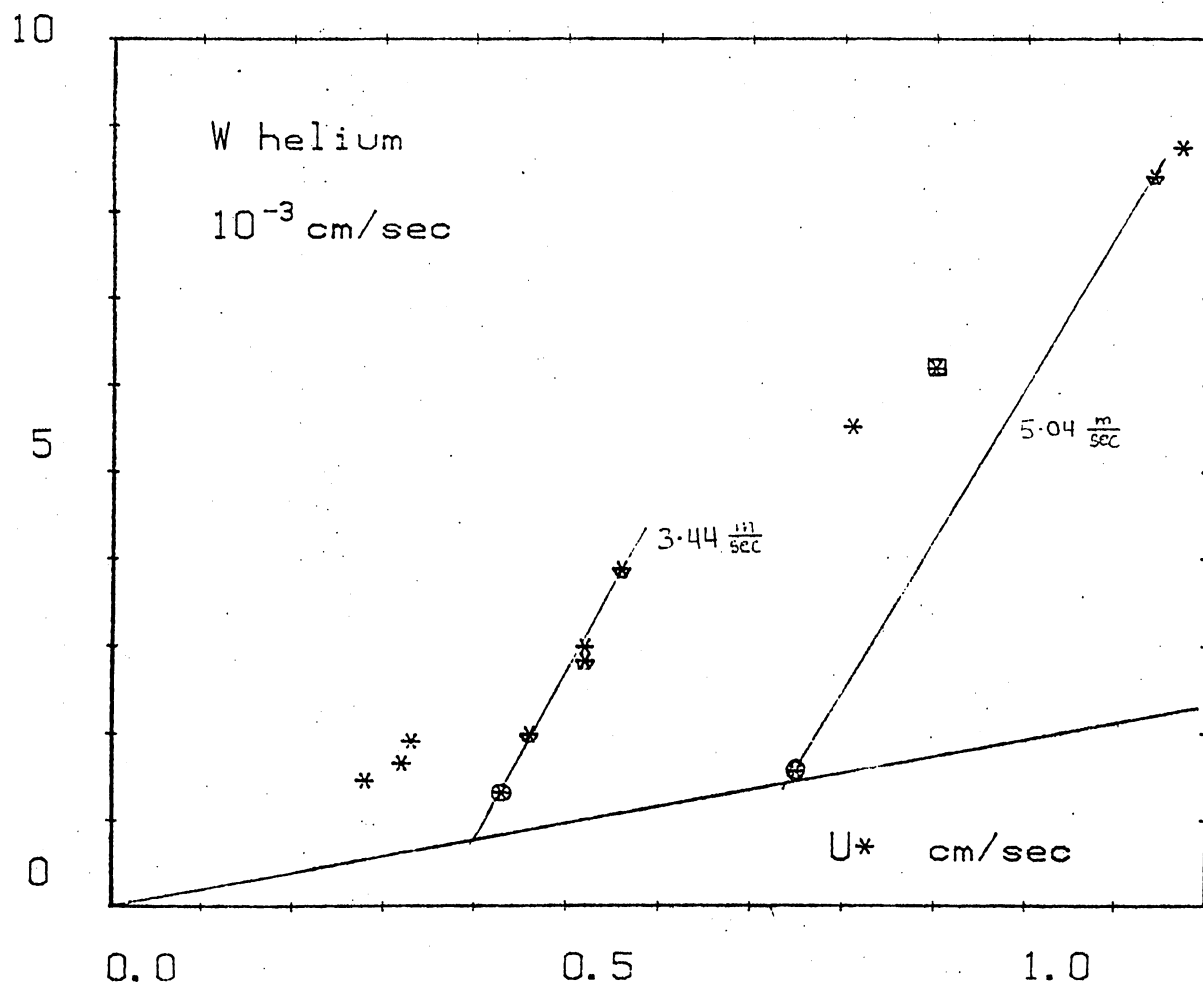


Abb. 6.4 Transfervgeschwindigkeit von Helium als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit mit den Linien gleicher Windgeschwindigkeiten. Die Gerade ist nach dem Dreischichten-Modell berechnet

Eingezeichnet sind ferner die Isolinien für die Windgeschwindigkeiten 3.44 m/sec und 5.04 m/sec (die zugehörigen Messpunkte sind gekennzeichnet).

Hier ist noch einmal zu erkennen, daß die Variation der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* (Faktor 1.5) die Variation der Transfargeschwindigkeit w (Faktor 5) nicht erklären kann. Auch hier (vergl. Abb. 6.1) liegen die maximalen Transfargeschwindigkeiten in Abhängigkeit von u_* beim jeweiligen Wind nahezu auf einer Geraden. Für alle diese Punkte ist kennzeichnend, daß das Wellenbild (nach sorgfältiger Reinigung des VE-Wassers) stark ausgeprägt war und somit der Situation entspricht, welche bei linearen Wind-Wasser Kanälen meistens anzutreffen ist, wo Oberflächenfilme durch den Einfluß des Windes weggeschoben werden.

Die ungenügende Korrelation von w mit u_* legt es nahe, entweder einen zusätzlichen (dritten) Parameter zu bestimmen, der dann zusammen mit dem Einfluß der Scherströmung (u_*) den Gasaustausch beschreibt (also z.B.: $w=w(u_*, mss)$), oder aber einen alternativen (alleinigen) Parameter zu finden, welcher zum einen das Wellenbild beschreibt und zum anderen die Wechselwirkung zwischen den Wellen und turbulenten Prozessen nahe der Phasengrenze (zumindest empirisch) erfassen kann (also $w=w(mss)$). Die mittlere quadratische Neigung der Wellen ist dafür deshalb geeignet, weil sie nicht nur die Rauigkeit der Oberfläche sondern auch deren Stabilität beschreibt.

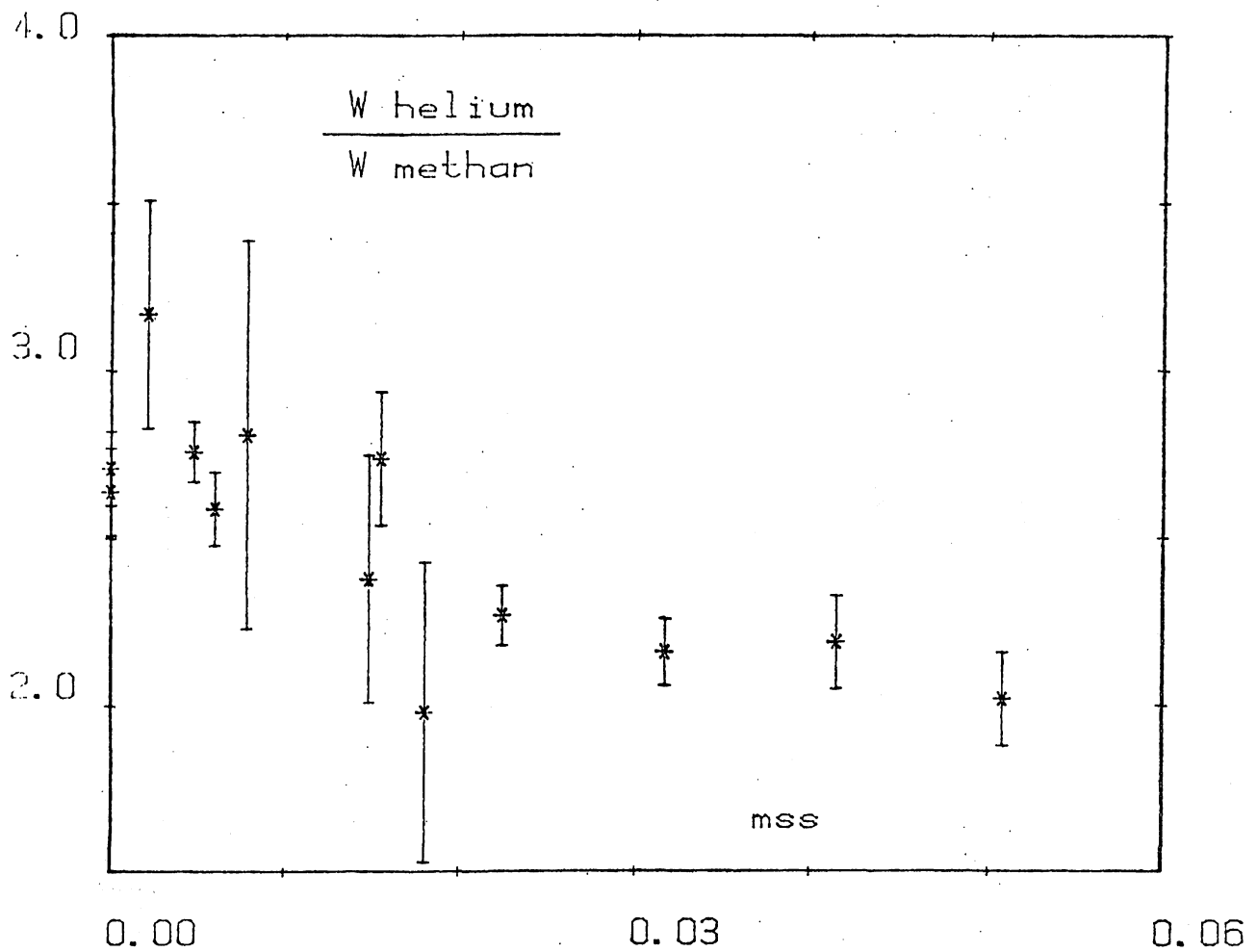


Abb. 6.5 $W_{\text{helium}}/W_{\text{methan}}$ als Funktion der mittleren quadratischen Neigung. ($Sc_{\text{he}}=286$ $Sc_{\text{me}}=1337$)

6.4. Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches

Das Verhältnis der Transfargeschwindigkeiten zweier simultan gemessener Gase ist ein Maß für die Abhängigkeit des Gasaustausches von der Schmidtzahl.

In Abb. 6.5 ist w_{ha} / w_{sa} gegen die mittlere quadratische Neigung aufgetragen.

Mit dem Auftreten von Wellen sinkt dieses Verhältnis von rund 3.0 auf 2.0 ; dies bedeutet, daß sich die Transfargeschwindigkeiten der beiden Gase einander angleichen und die molekularen Transporteigenschaften hinter turbulenten Mechanismen zurücktreten, welche die Tracer unabhängig von ihren Diffusionskonstanten transportieren.

Ein ganz ähnlicher Sachverhalt ist in Abb. 6.6 dargestellt. Der nach Gleichung 4.2 berechnete Schmidtzahlexponent n

$$n = \ln(w_{ha}/w_{sa})/\ln(D_{ha}/D_{sa})$$

ist hier ebenfalls gegen die mittlere quadratische Neigung aufgetragen.

Das Verhältnis der Diffusionskonstanten bei 5 °Celsius ist hier mit

$$D_{ha}/D_{sa} = 4.67$$

angenommen.

Wie in Kapitel 3.6 ausgeführt wurde steht der Schmidtzahlexponent n für die Intensität grenzflächennaher Wirbel.

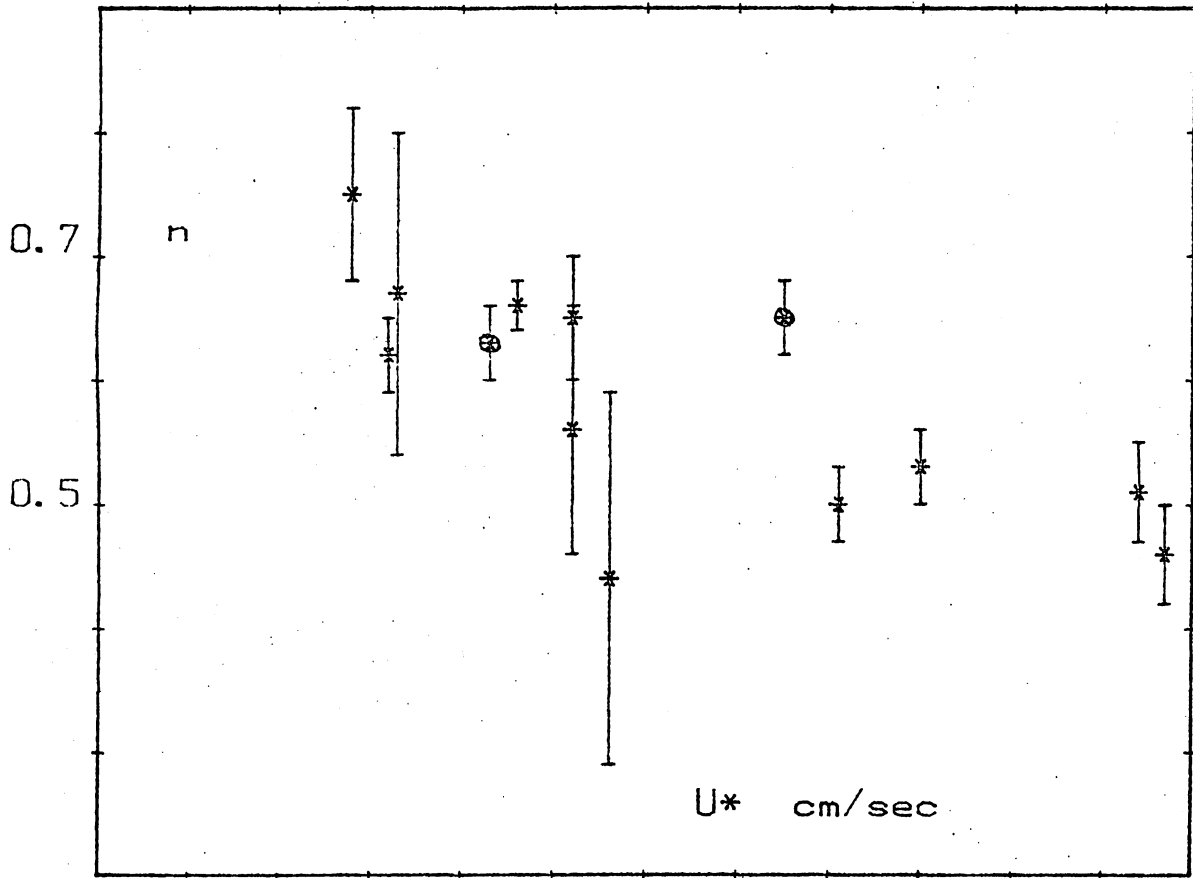


Abb. 6.7 Schmidtzahlexponent n als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit

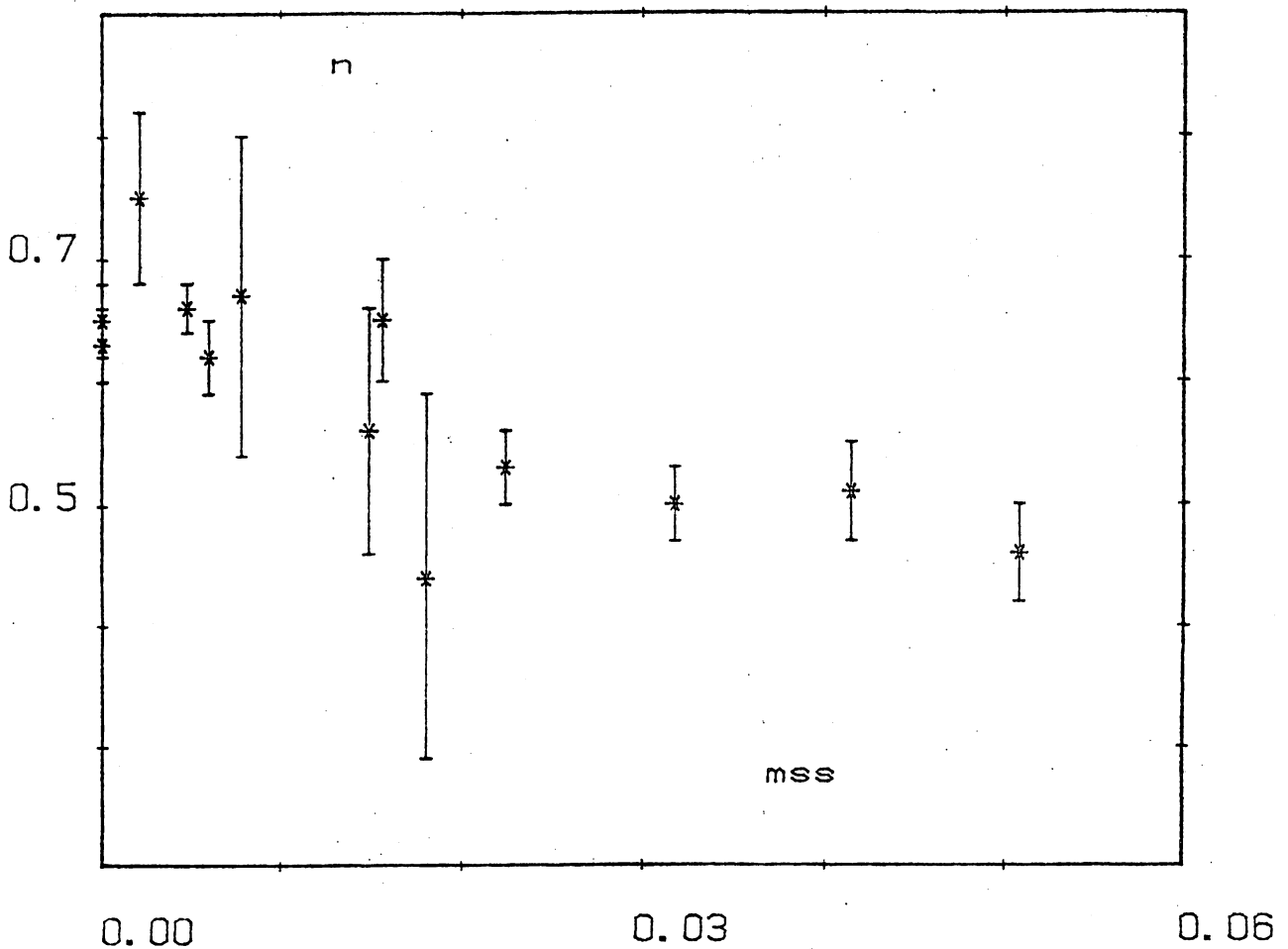


Abb. 6.6 Schmidtzahlexponent n als Funktion der mittleren quadratischen Neigung

Für den glatten Fall sind turbulente Strukturen zu erwarten, wie sie durch das Dreischichtenmodell beschrieben werden ($Sc^{-2/3}$ Abhängigkeit) und, gekoppelt mit der Neigung der Wellen, ändert sich die turbulente Struktur nahe der Phasengrenze kontinuierlich, bis für mittlere quadratische Neigungen größer 0.02 ein Exponent von $n=1/2$ erreicht ist, wo die Turbulenzen in der Grenzschicht durch das Oberflächenerneuerungsmodell charakterisiert werden.

Durch die Fehler An kann dieser Umschlag der Schmidtzahlabhängigkeit von $Sc^{-2/3}$ auf $Sc^{-1/2}$ nicht im Detail aufgelöst, sicher jedoch in der Tendenz bestätigt werden.

Die Fehler An wurden nach Gleichung 4.3 berechnet unter der Voraussetzung, daß die Schmidtzahlen für Helium und Methan beliebig genau bekannt sind.

In Abb. 6.7 ist der Schmidtzahlexponent n gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit u aufgetragen.

Auch hier läßt sich noch das Umschlagen der Schmidtzahlabhängigkeit von $n=1/2$ auf $n=2/3$ erkennen, allerdings weniger signifikant wie in der vorangegangenen Abbildung, da u selbst, wie Abb. 6.10 zeigt, mit der mittleren quadratischen Neigung nur ungenügend korreliert ist.

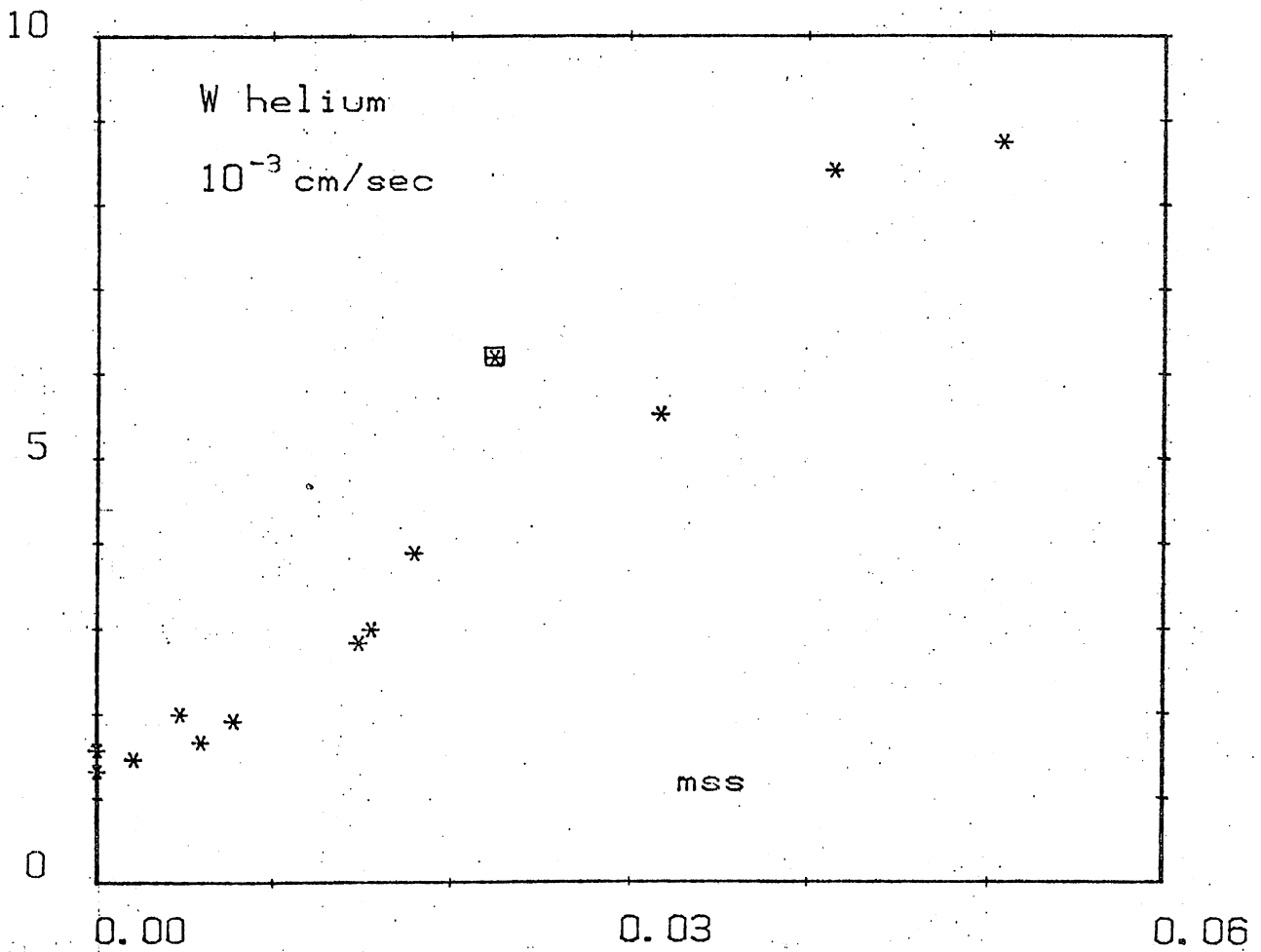


Abb. 6.8 Transfervgeschwindigkeit von Helium als Funktion der mittleren quadratischen Neigung

6.5 Einfluß der Wellen auf den Gasaustausch

6.5.1 Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit der mittleren quadratischen Neigung

Der Einfluß der Scherströmung (u.) kann die gemessenen absoluten Gasaustauschraten nicht vollständig beschreiben; Mit dem Auftreten von Wellen muß ein Mechanismus verbunden sein, der sehr effizient grenzflächennahe Turbulenzen erzeugt. Verdoppelt sich z.B. die Transfergeschwindigkeit durch die Einwirkung der Wellen, so bedeutet dies (nach $w = \sqrt{D/\tau_e}$) eine Verringerung der mittleren Erneuerungszeit τ_e der grenzflächennahen Volumina auf ein Viertel.

Abbildung 6.8 zeigt die Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches.

Dort ist die Transfergeschwindigkeit w von Helium in Einheiten von 10^{-3} cm/sec gegen die mittlere quadratische Neigung der Wasserwellen aufgetragen. Die kleinsten Austauschraten wurden im glatten Fall gemessen und mit dem Auftreten von Wellen steigt die Transfergeschwindigkeit w überproportional zur mittleren quadratischen Neigung an.

Die gute Korrelation zwischen diesen beiden Größen weist auf die Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches hin.

Zusammen mit Abbildungen 6.1 und 6.4 ist ersichtlich, daß die "klassischen" Parameter Wind und Schubspannungsgeschwindigkeit den Gasaustausch nur unvollständig beschreiben; hierzu ist die Kenntnis der Struktur der Wasseroberfläche notwendig.

Die Korrelation der Transfergeschwindigkeit mit der mittleren quadratischen Neigung ist deutlich besser als mit der Schubspannungsgeschwindigkeit. Windkanalmessungen, bei denen die Wellen durch künstliche Oberflächenfilme gedämpft wurden, belegen ebenfalls die starke Wellenbildabhängigkeit

des Gasaustausches. Siems zeigte an einem linearen Wind-Wasser Kanal, daß sich die Transfergeschwindigkeit von CO_2 zwischen 30 und 70 Prozent gegenüber Messungen bei sauberem Wasser reduziert, wenn ein Film aus Oleylalkohol aufgebracht wird. (Siems 1980)

Der vorgestellte Datensatz belegt allerdings lediglich die enge Kopplung zwischen Wellen und Gasaustausch; der mit den Wellen verbundene turbulenz erzeugende Mechanismus kann mit diesem empirischen Zusammenhang Transfergeschwindigkeit - mittlere quadratische Neigung nicht identifiziert werden.

Abb. 6.9

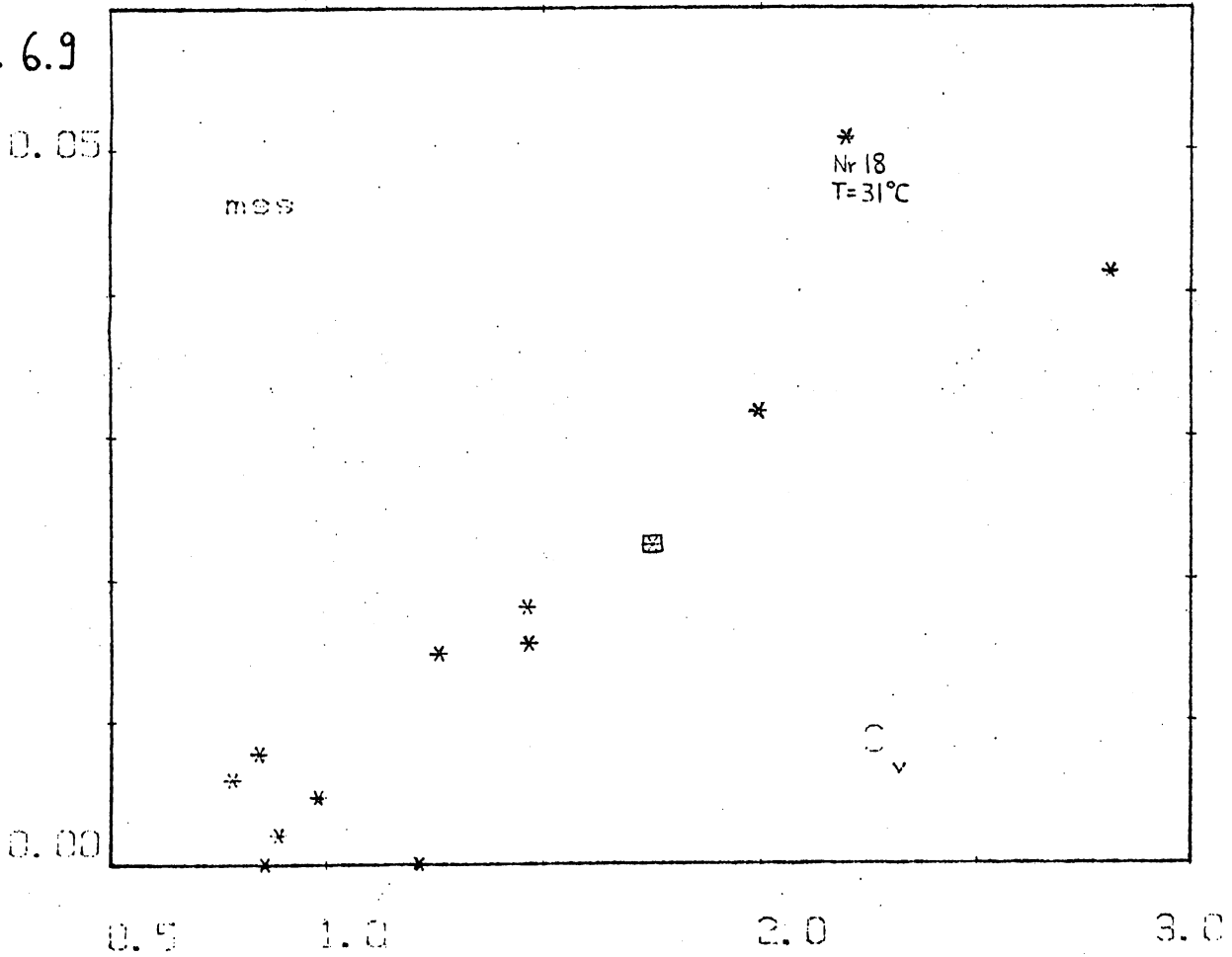
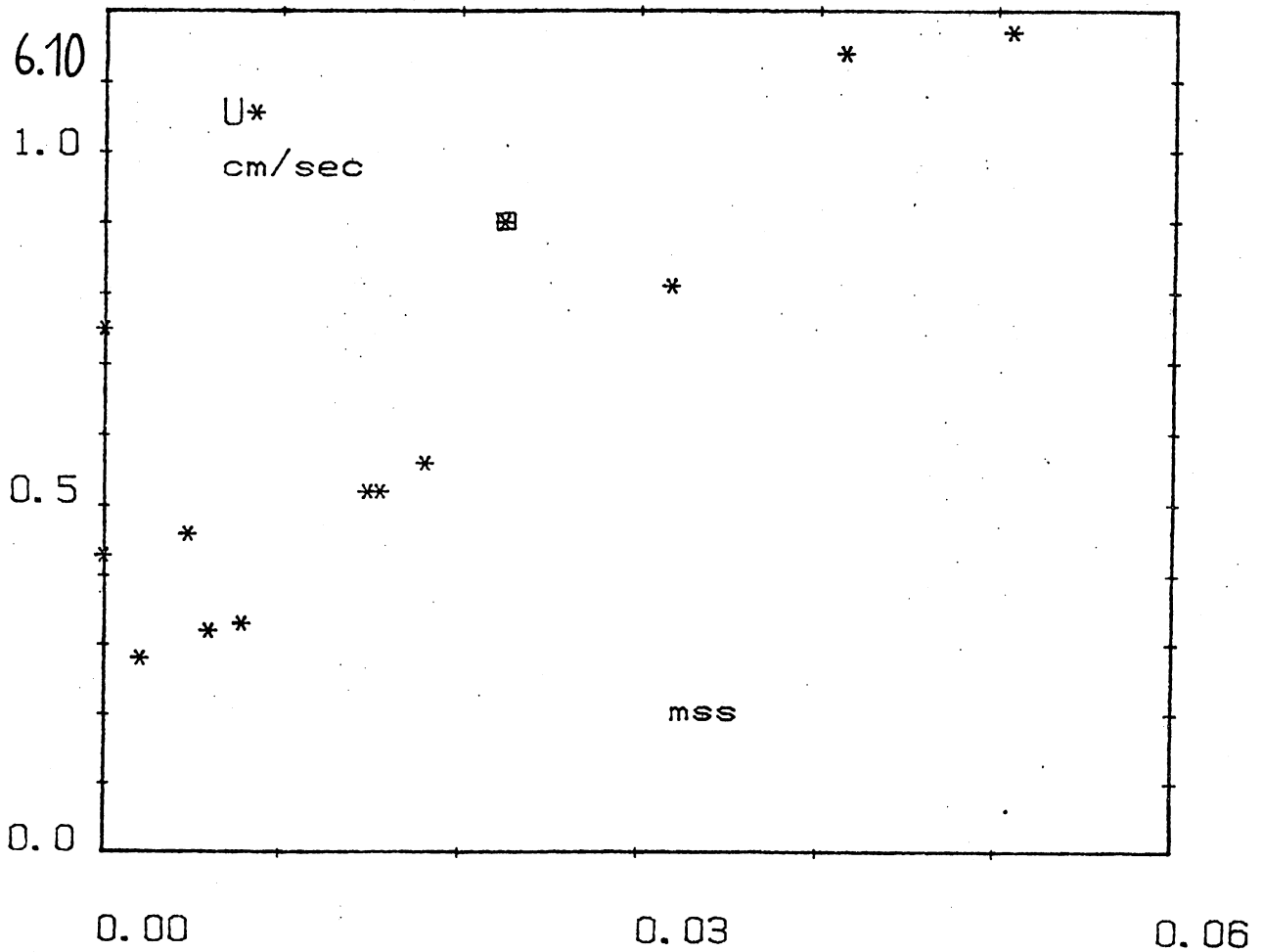


Abb. 6.10



6.5.2 Gasaustausch eines Solitons

Die Abbildungen 6.4 und 6.8 zeigen, daß die Transfergeschwindigkeit des Solitons deutlich über dem Wert liegt, den ein homogenes Wellenfeld erzeugen würde.

Definiert man in Analogie zum Drag-Koeffizienten das Quadrat des Verhältnisses von (resultierender) Bulkgeschwindigkeit zu (antreibender) Windgeschwindigkeit:

$$C_v = (v_{\text{bulk}} / v_{\text{wind}})^2$$

so hat man eine Größe zur Hand, welche die Effizienz des Impulseintrags über die Phasengrenze beschreibt. Abb. 6.9 zeigt die enge Verknüpfung zwischen diesem Koeffizienten und der mittleren quadratischen Neigung, welche ein Maß für die Rauigkeit der Wasseroberfläche ist.

Das Soliton verhält sich hier wie ein homogenes Wellenfeld. In der Abb. 6.10 allerdings ist der Unterschied zu sehen: Gemessenen an der mittleren quadratischen Neigung ist der Gesamtimpuls des Bulks deutlich erhöht.

Die signifikant höhere Transfergeschwindigkeit dieser Wellenform kann möglicherweise damit erklärt werden, daß ein Soliton durch seine aerodynamischen Besonderheiten eine Bulkgeschwindigkeit verursacht, die größer ist als seiner Neigung zukäme. Damit wäre der Impulseintrag als ursächliche Quelle der Turbulenzen diejenige Größe, welche den Gasaustausch entscheidend beeinflusst. Möglich ist aber auch, daß Wellen Turbulenzen erzeugen, die hinter dem Ort ihrer Entstehung zurückbleiben (die Welle läuft schneller als die von ihr erzeugte Störung), und die im glatten Teil der Wasseroberfläche die Grenzschichtdicke und damit den Transferwiderstand herabsetzen.

Abb. 6.9 Mittlere quadratische Neigung als Funktion von C_v .
* : Experiment Nr.18 : Das abweichende Verhalten erklärt sich möglicherweise durch die vergleichsweise recht hohe Temperatur von 31 °Celsius.

Abb. 6.10 Schubspannungsgeschwindigkeit u_s als Funktion der mittleren quadratischen Neigung

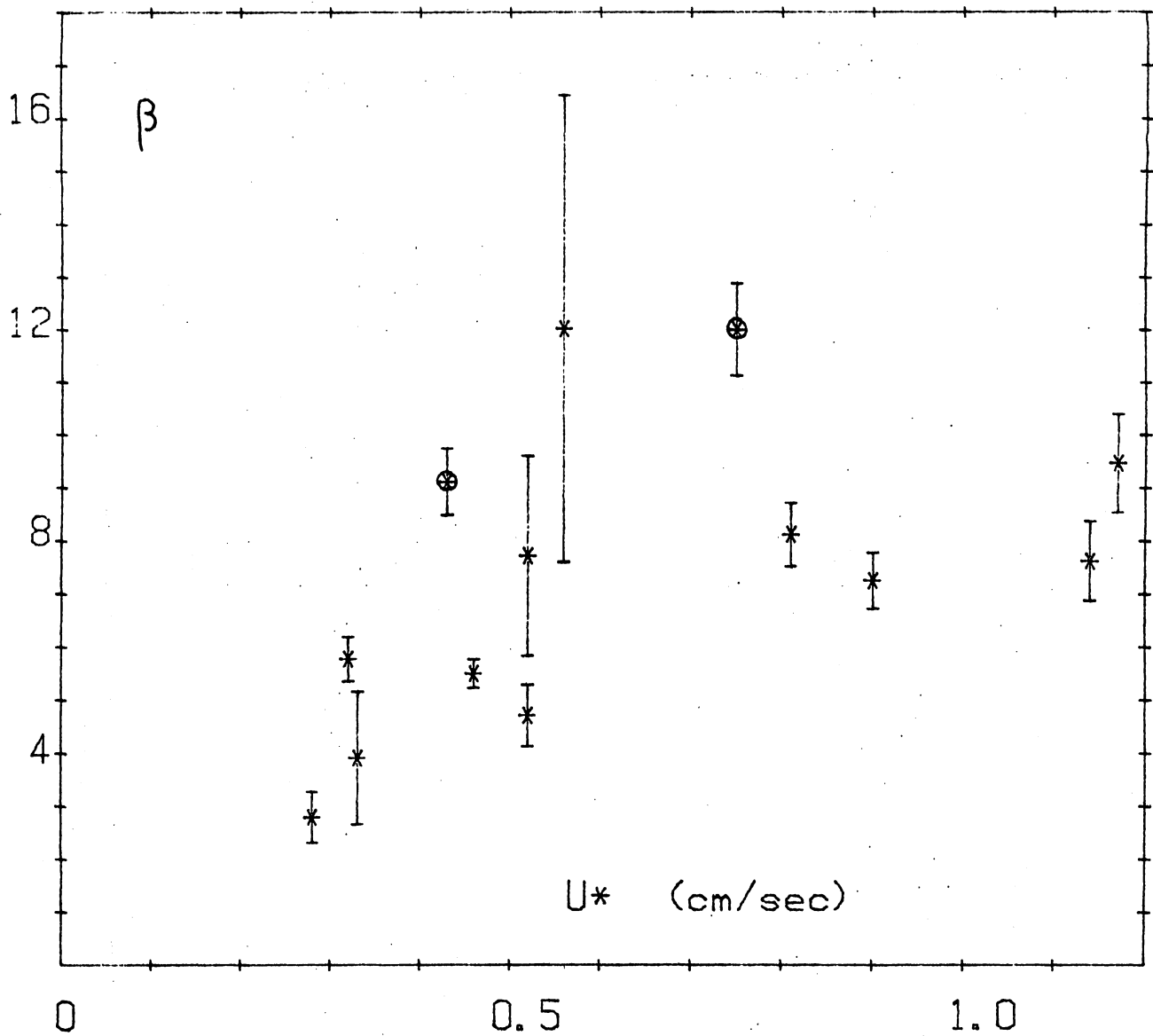


Abb. 6.11 Dimensionsloser Impulstransferwiderstand β als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit

6.5.3 Einfluß der Wellen auf den Transferwiderstand β

Keine der bislang für den Gasaustausch entwickelten Modellvorstellungen enthält explizit den Einfluß der Wellen. Während nun im glatten Fall die Austauschraten gut mit der Theorie übereinstimmen (Abb. 6.4) liegen die Werte für Bereiche, in denen das Oberflächenerneuerungsmodell Anwendung findet, ungefähr einen Faktor zwei über den theoretischen Werten.

Um die Überhöhung des Gasaustausches zu erfassen, ist in Abb. 6.11 der dimensionslose Impulstransferwiderstand β gegen die Schubspannungsgeschwindigkeit aufgetragen.

Im glatten Fall ist β für kleines u_* durch den Einfluß der Zentrifugalkräfte erniedrigt und erreicht erst für $u_* \geq 0.7$ cm/sec den theoretischen Wert ($\beta_0 = 12$) für eine glatte Oberfläche. Im rauhen Fall ist β für $u_* \geq 0.5$ cm/sec konstant und nur etwa halb so groß wie nach dem τ -Modell zu erwarten wäre.

Der Impulstransferwiderstand einer rauhen Grenzfläche erhöht sich in Abhängigkeit von u_* , sofern die Wellen nur als statische Rauigkeiten wirken.

(Liu, Katsaros und Businger 1979)

Während dieses Verhalten für die Luftseite zutrifft, kann der Einfluß der Wellen wasserseitig in dieser Weise nicht erklärt werden; vielmehr muß ein turbulenter Mechanismus einsetzen, der die Austauschraten bis um einen Faktor zwei erhöht (Jähne 1980). Für das Verhalten von β bei kleinem u_* (< 0.5 cm/sec) steht eine befriedigende Erklärung noch aus, da die Zentrifugalkräfte den Welleneinfluß möglicherweise vollständig überdecken.

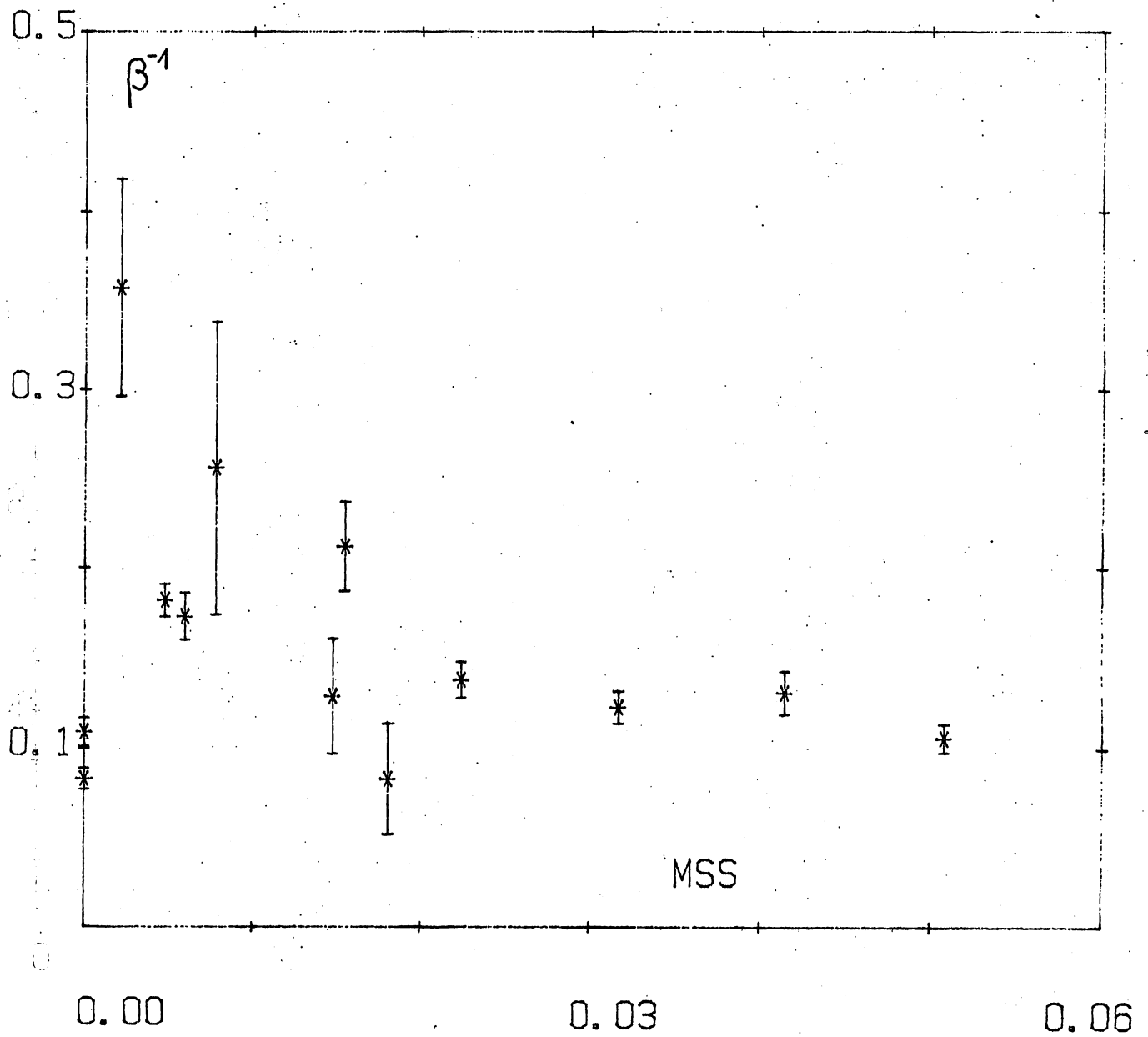


Abb. 6.12 Transferwiderstand β^{-1} als Funktion der mittleren quadratischen Neigung

In Abb. 6.12 ist β^{-1} gegen die mittlere quadratische Neigung aufgetragen.

Bei einsetzenden Wellen wird eine starke Überhöhung erreicht, welche (wie oben ausgeführt) möglicherweise kanalspezifisch ist. Diese Überhöhung geht für mittlere quadratische Neigungen größer 0.02 in einen konstanten Wert über. Sollte das Anwachsen von β^{-1} bei kleinen m_{ss} aber einen echten Effekt darstellen, so bedeutet dies für den mit dem Einsetzen der Wellen einhergehenden turbulenz erzeugenden Mechanismus, daß er dann am effektivsten wirkt, wenn er gerade erzeugt wird.

Der kombinierte Einfluß der Wellen auf den Schmidtzahlexponenten n sowie auf den dimensionslosen Transferwiderstand β^{-1} ist in Abbildung 6.13 zu sehen.

Die mittlere quadratische Neigung der eingezeichneten Experimente steigt von großem n und großem β^{-1} zu kleinem n und kleinem β^{-1} an.

Wellen erhöhen also den Gasaustausch durch den Übergang von $Sc^{-2/3}$ auf $Sc^{-1/2}$, wobei die Stärke dieses Effektes mit stärker werdendem Wellenbild abnimmt.

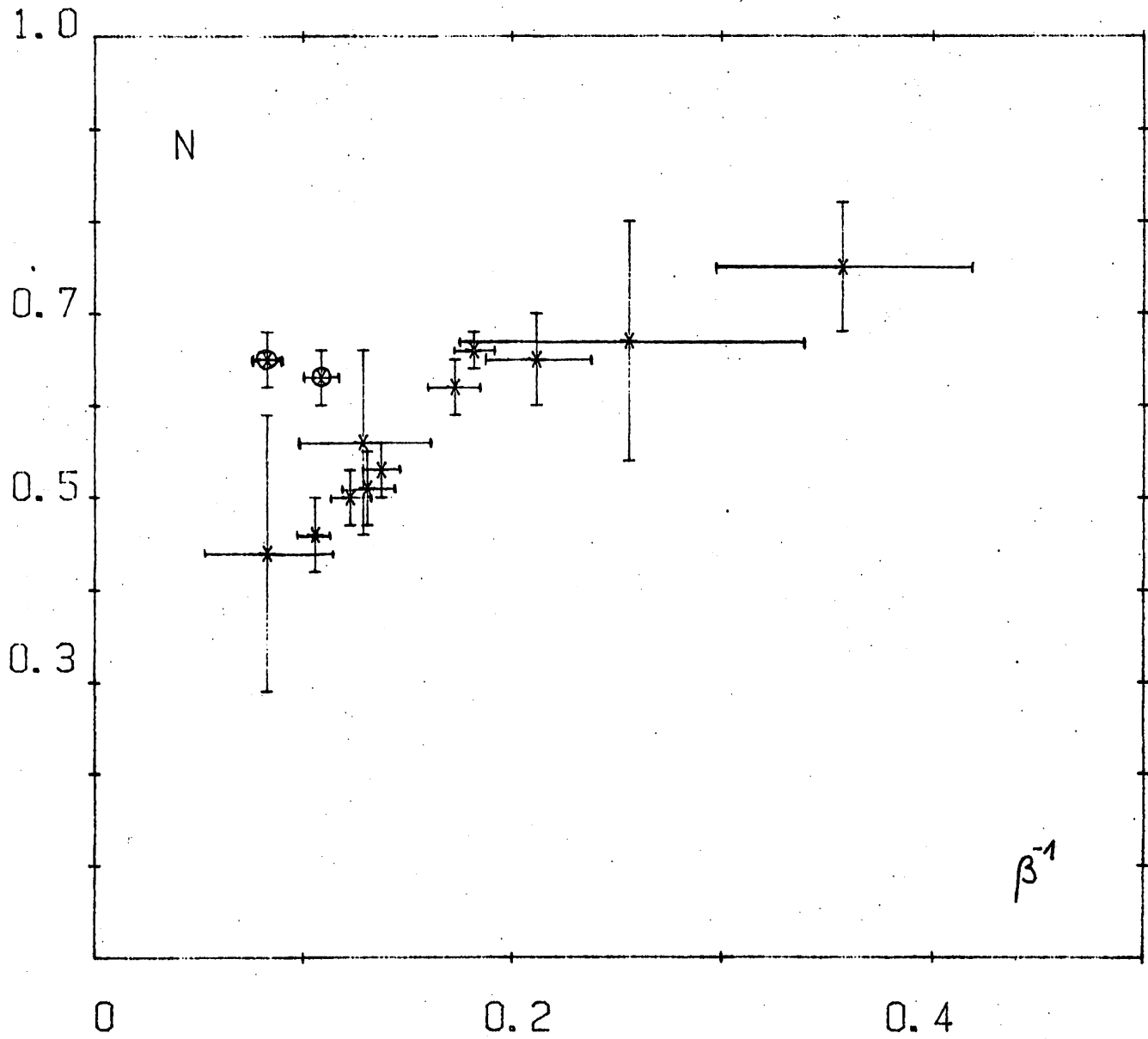


Abb. 6.13 Schmidtzahlexponent n als Funktion von β^{-1}

6.6 Vergleich mit früheren Messungen

Am gleichen Wind-Wasser Kanal wurden von Jähne Messungen zur Parametrisierung des Gasaustausches durchgeführt (Jähne 1980).

Bei Temperaturen um 20 °C wurde die Schmidtzahlabhängigkeit durch den Vergleich von Wärmetransfer und Gasaustausch (CO₂) bestimmt. Der große Unterschied in der Diffusionskonstante beider Transportprozesse gewährleistet eine genaue Bestimmung des Schmidtzahlexponenten, obwohl aus prinzipiellen Gründen die simultane Messung zweier gleichartiger Tracer vorzuziehen ist. Beide Datensätze sind zusammen in den Abb. 6.14 und 6.15 dargestellt.

Die Meßergebnisse stimmen recht gut überein und belegen den Übergang der Schmidtzahlabhängigkeit von $Sc^{-2/3}$ im glatten Fall auf $Sc^{-1/2}$ im rauhen Fall.

Die absoluten Austauschraten sind in den Abb. 6.16 und 6.17 dargestellt. Die Transfargeschwindigkeiten sind mit der $Sc^{-1/2}$ -Abhängigkeit auf $Sc=600$ (CO₂ bei 20 °C) umgerechnet.

Zusätzlich zu den Messungen am kleinen Wind-Wasser Kanal sind Ergebnisse vom großen zirkularen Wind-Wasser Kanal des Instituts sowie des großen linearen Kanals des IMST in Marseille eingezeichnet.

Die Ergebnisse differieren nicht all zu sehr und bestätigen auch für unterschiedliche Kanäle die Eignung der mittleren quadratischen Neigung zur Parametrisierung des Gasaustausches.

Abb. 6.14 Schmidtzahlexponent n als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit.

0 : glatter Fall X : rauher Fall (Jähne 1980)

Abb. 6.15 Schmidtzahlexponent n als Funktion der mittleren quadratischen Neigung (Symbole wie zuvor)

Abb. 6.16 Transfargeschwindigkeit ($Sc=600$) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit. Die Gerade ist nach dem Deacon Modell berechnet.

* : kleiner W-W Kanal (CO_2) glatter Fall,
0 : großer W-W Kanal (CO_2), + und x : kleiner W-W Kanal (CO_2), m : großer W-W Kanal Marseille (Rn), o : eigene Daten

Abb. 6.17 Transfargeschwindigkeit als Funktion der mittleren quadratischen Neigung. Symbole wie in Abb. 6.16

Abb 6.14

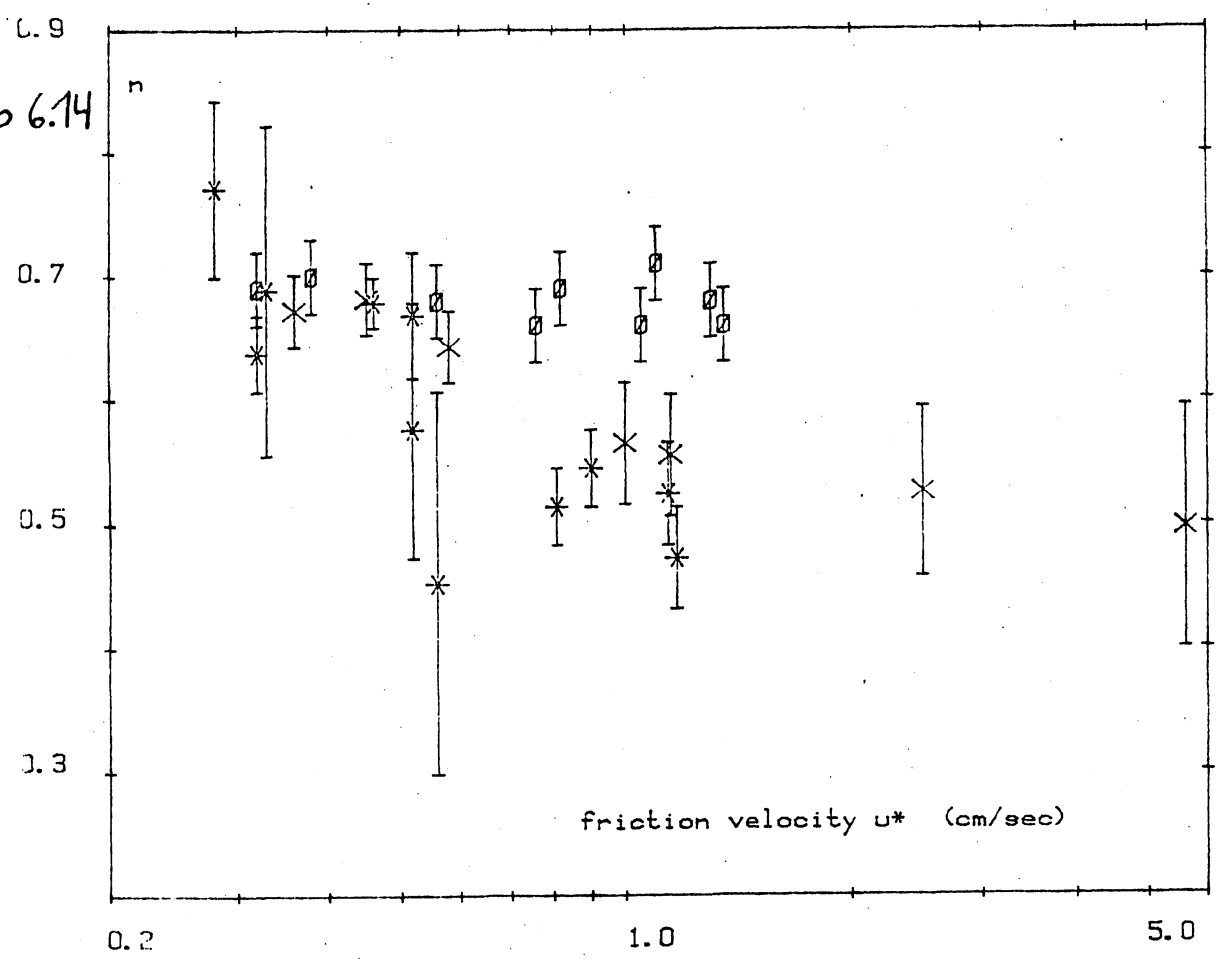


Abb 6.15

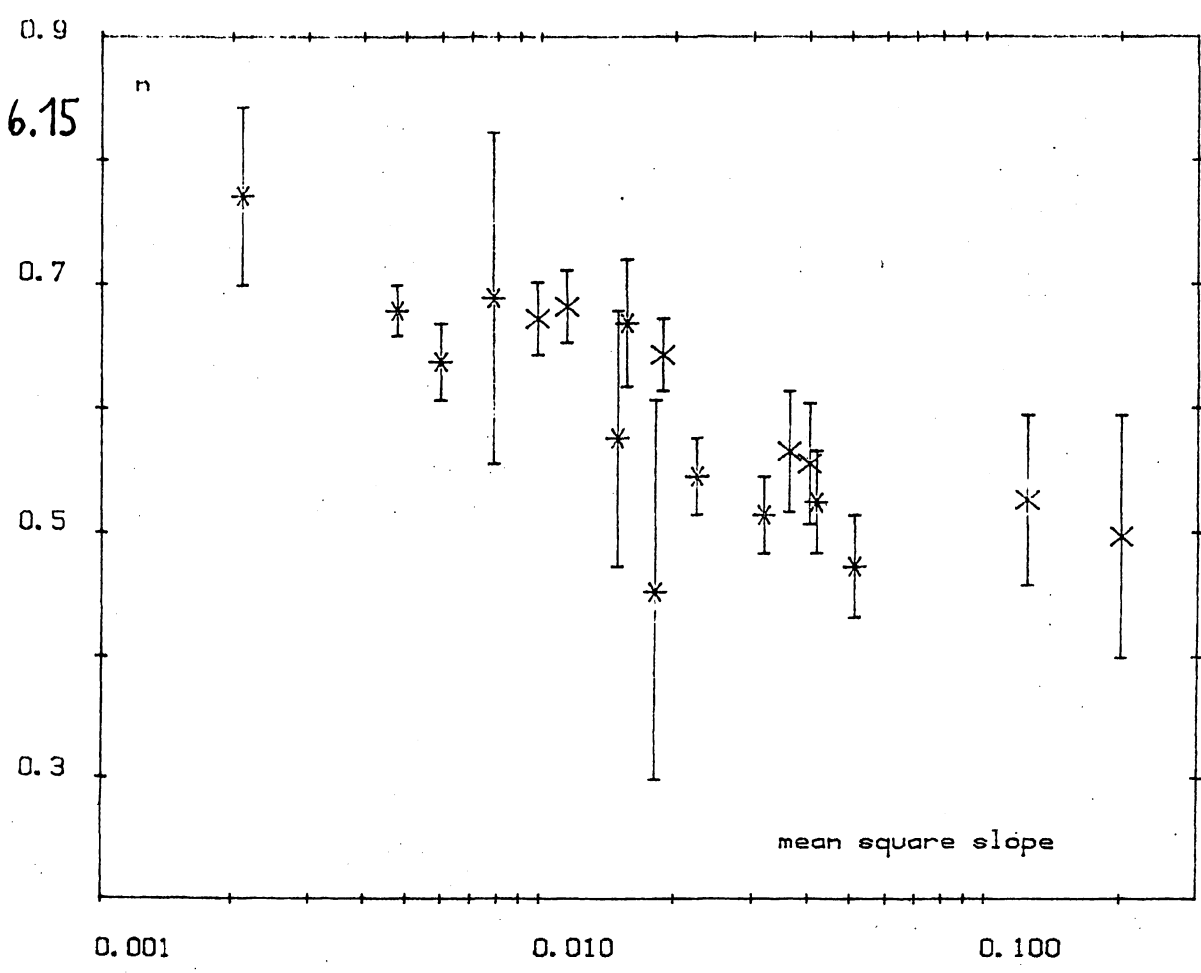
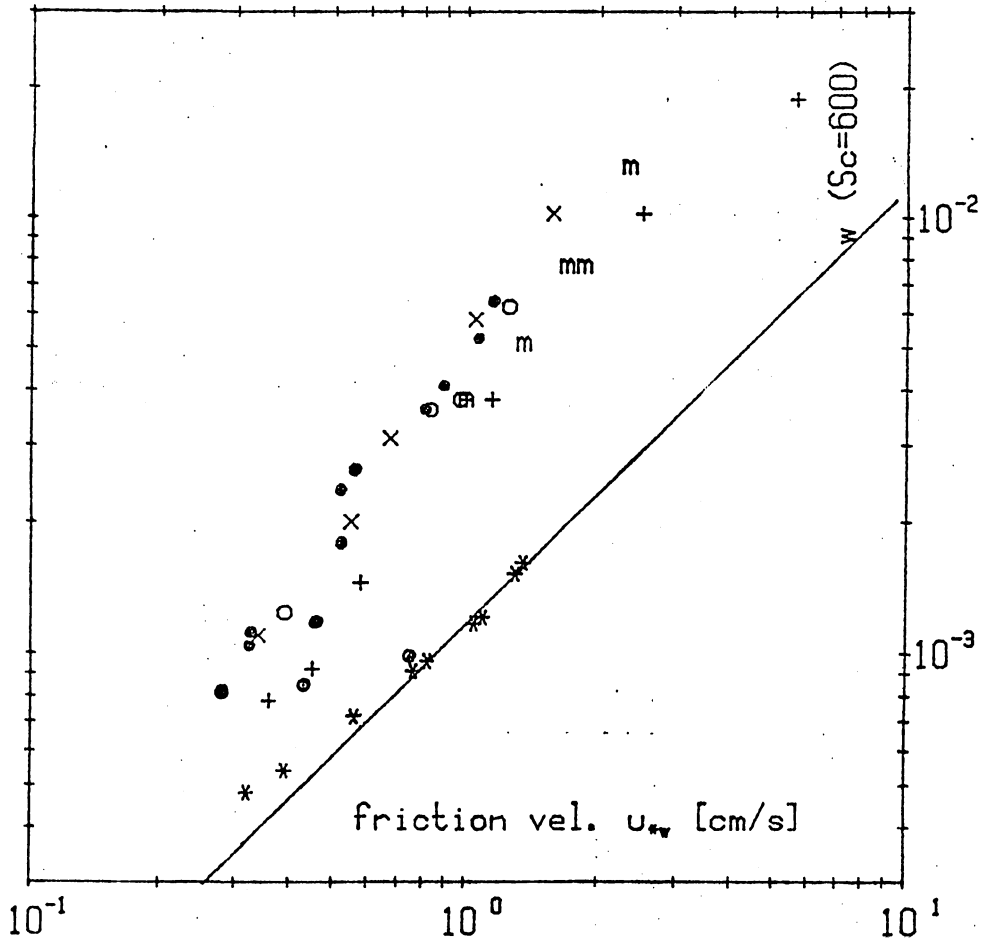
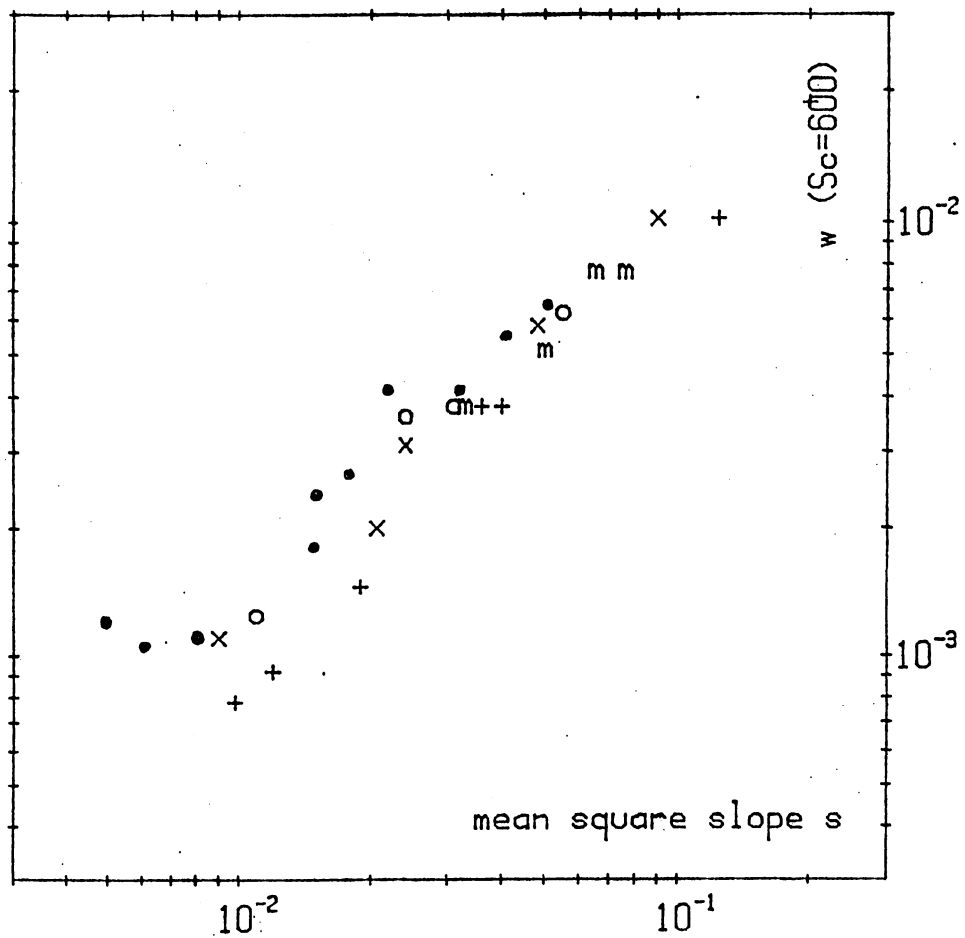


Abb. 6.16



74 c

Abb. 6.17



Ledwell beschreibt für einen linearen Kanal (NASA Wallops Island Base) simultane Gasaustauschmessungen zur Schmidtzahl- und Wellenbildabhängigkeit. (Ledwell 1982) Mit einem gaschromatographischen System wurden die Transfergeschwindigkeiten von Helium, Methan und Stickstoffdioxid gemessen. Während der Experimente ($T=23.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde das Wasser im Kanal (Länge 18.92 m, Breite 0.91 m, Höhe 1.12 m, Wassertiefe 0.75 m) nicht umgepumpt, sodaß sich ausgeprägte Konzentrationsunterschiede horizontal und vertikal im Bulk einstellten und das Wasser nur unvollständig durchmischt war. Die (fetchabhängigen) gemessenen Transfergeschwindigkeiten ergeben ein Verhältnis $w_{\text{he}}/w_{\text{me}}$ von:

$$w_{\text{he}}/w_{\text{me}} = 2.58$$

Dies liegt im Bereich der hier vorgestellten Daten und mit $D_{\text{he}}/D_{\text{me}}=3.9$ (Dietrich 1983) ist der Schmidtzahlexponent

$$n = 0.69$$

Ledwell selbst gibt für n den Wert $n=0.49$ an und benutzte dabei das (unrealistisch) kleine Verhältnis $D_{\text{he}}/D_{\text{me}}=2.64$, außerdem ist die Korrektur der Fetchabhängigkeit der gemessenen Transfergeschwindigkeiten nicht explizit ausgeführt, sodaß seine Daten nur schwer zu beurteilen sind. Darüberhinaus lässt der mittlere Fehler $\Delta n=0.14$ seiner Messungen eine exakte Unterscheidung der Gasaustauschmodelle nicht zu. Die simultan aufgenommenen mittleren quadratischen Neigungen seiner Experimente können aufgrund dieser Unsicherheiten deshalb auch nicht zum Vergleich mit den vorliegenden Daten benutzt werden.

Siems hat an einem linearen Wind-Wasser Kanal (Länge 20 m, Wassertiefe 0.5 m) die Schmidtzahlabhängigkeit durch Desorption von Sauerstoff und Kohlendioxid gemessen. (Siems 1980)

Die Austauschraten von CO_2 und O_2 variieren bei seinen Messungen linear mit der Windgeschwindigkeit und der Schubspannungsgeschwindigkeit. Bei einer um 26 Prozent größeren Diffusionskonstanten des Sauerstoffs im Vergleich zu Kohlendioxid (bei einer Temperatur von $12.5 \text{ }^\circ\text{C}$) erhält Siems für das Verhältnis der Transfargeschwindigkeiten:

$$w_{\text{O}_2}/w_{\text{CO}_2}=1.15$$

Der Schmidtzahlexponent n ist dann:

$$n=0.60$$

Auch in dieser Arbeit ist die Streuung der Meßwerte zu groß, um die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches genau genug aufzulösen.

Andere Arbeiten zur Schmidtzahlabhängigkeit an Wind-Wasser Kanälen sind bislang nicht vorhanden; somit belegt die vorliegende Arbeit zum ersten Mal mit genügender Genauigkeit die Schmidtzahl- und Wellenbildabhängigkeit des Gasaustausches.

Anhang A1Diffusionskonstanten und Schmidtzahlen

Um Gasaustauschmessungen miteinander vergleichen zu können, ist die genaue Kenntnis der Schmidtzahl des jeweiligen Gases in einem weiten Temperaturbereich notwendig. Leider stehen trotz der Wichtigkeit des Problems nur ungenügende und zum Teil weit streuende Daten in der Literatur zur Verfügung. Nach dem von Dietrich zusammengestellten Datensatz (Dietrich 1983) wurden in dieser Arbeit für Temperaturen in der Nähe von 5 °Celsius für die Diffusionskonstanten der drei Gase die linearen Ansätze gemacht:

$$\text{HELIUM } D=4.593+0.143*T$$

$$\text{KRYPTON } D=0.809+0.038*T$$

$$\text{METHAN } D=0.851+0.057*T$$

Die Temperatur ist in °Celsius, die Diffusionskonstanten in Einheiten von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ angegeben. Speziell ergeben sich bei 5 °Celsius:

$$D_{\text{he}} = 5.308 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{ne}} = 1.136 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{kr}} = 0.999 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

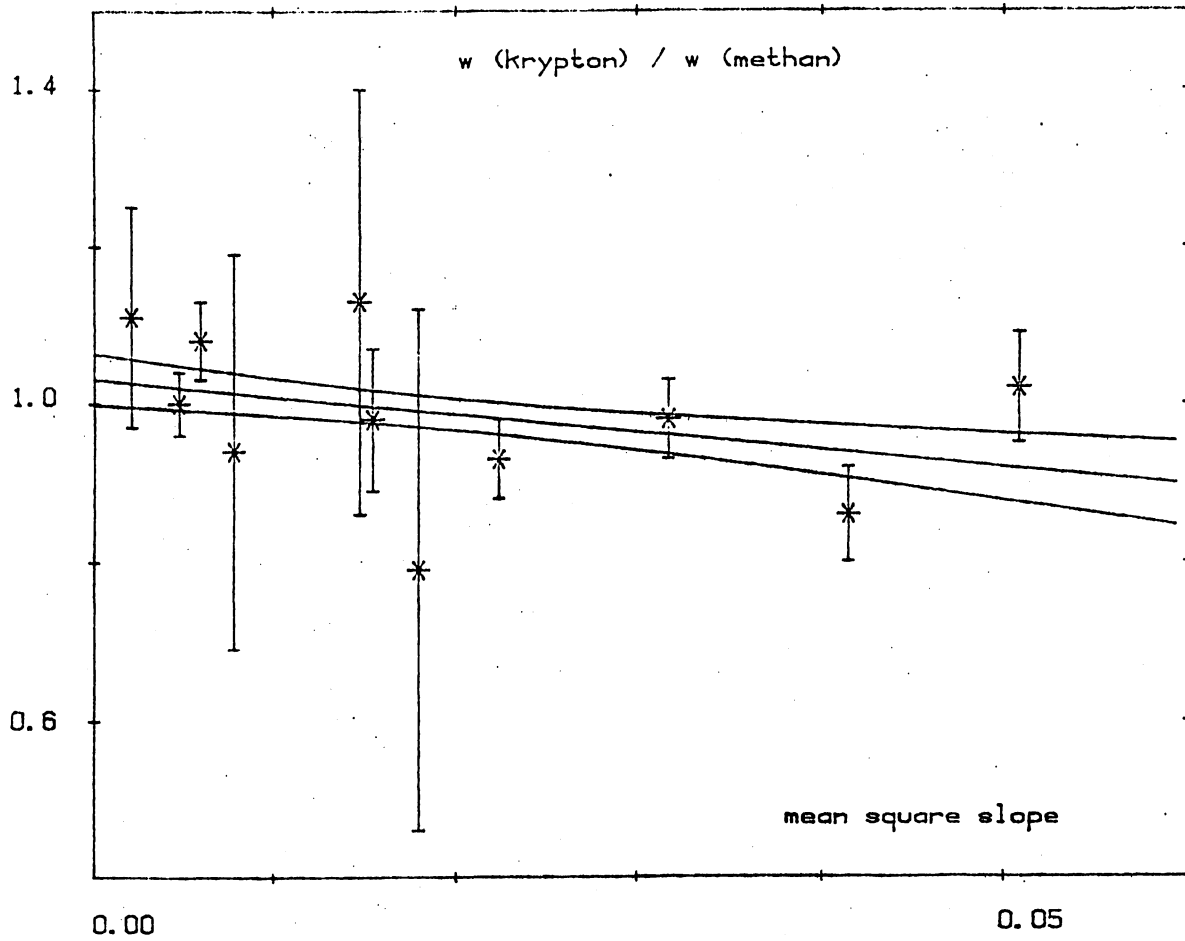


Abb. A1 Verhältnis der Transfervgeschwindigkeiten von Krypton und Methan. best-fit Gerade $\pm 1\sigma$ Abweichung

(Die Diffusionskonstanten sind aus Gründen der Reproduzierbarkeit auf drei Stellen "genau" angegeben, die Unsicherheit der absoluten Werte beträgt mindestens zehn Prozent).

Die kinematische Zähigkeit des Wassers ist nach D'Ans Lax berechnet:

$$\log \eta = 1301 / (998.3 + 8.2(T-20) + 0.006(T-20)^2) - 3.3 \quad 0-20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\log(\eta/\eta_{20}) = (1.3(20-T) - 0.001(T-20)^2) / (T+105) \quad 20-100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

und

$$\nu = \eta / \rho$$

Die Schmidtzahlen sind also (5 °C) :

$$Sc_{he} = 286$$

$$Sc_{me} = 1337$$

$$Sc_{kr} = 1520$$

Aus den Messungen zur Schmidtzahlabhängigkeit geht durch Vergleich der Transfergeschwindigkeiten von Krypton und Methan hervor, daß die beiden Gase Diffusionskonstanten haben, welche nicht mehr als 10 Prozent voneinander abweichen können.

Abb. A1 zeigt diesen Sachverhalt.

Anhang A2: Datensatz

NR	WIND	W_{hs}		W_{kr}		W_{nc}		V_{bulk}	TEMP	MSS	MSS _k
18	5.85	15.84	6.4	8.66	6.6	9.14	2.3	8.55	31.0	5.1	3.5
19	3.43	3.81	8.1	1.52	36.7	1.92	21.0	4.12	4.5	1.8	1.0
20	3.43	2.79	7.8	1.33	19.3	1.17	13.5	3.84	4.6	1.5	0.7
21	2.66	1.91	5.2	0.64	17.9	0.68	20.1	2.41	5.1	0.8	0.3
22	4.25	5.61	1.9	2.52	2.6	2.55	4.4	5.99	3.4	3.2	2.1
24	2.20	1.51	3.1	0.53	8.3	0.48	10.1	2.07	6.2	0.2	0.0
25	2.68	1.67	2.9	0.69	3.2	0.64	3.1	2.39	5.2	0.6	0.2
26	3.44	1.94	1.5	0.70	2.5	0.70	2.9	3.38	4.3	0.5	0.2
27	3.18	3.32	3.1	1.21	7.0	1.26	6.7	3.84	8.8	1.5	0.8
29	5.04	5.99	2.9	2.45	4.3	2.61	2.9	6.58	4.0	2.2	1.5
30	3.44	1.63	4.1	0.63	2.5	0.66	2.4	3.17	10.7	-.-	-.-
31	5.04	2.07	2.4	0.78	2.8	0.84	3.2	5.51	12.7	-.-	-.-
32	5.04	10.25	1.8	4.15	4.1	5.02	6.0	8.39	12.4	4.1	3.0

m/s 10^{-3} cm/s Index: $\Delta w/w$ in % cm/s °C 10^{-2}

MSS_k: Kapillarwellenanteil (>13 Hz)

Nr.29: Soliton

Nr.30 und Nr.31: glatter Fall

Der Fehler $\partial\beta/\beta$ ist :

$$\partial\beta/\beta = \sqrt{(\partial w/w)^2 + (\partial u_*/u_*)^2 + (\log Sc \partial n)^2 + (n \partial Sc/Sc)^2}$$

Da die Fehler in w und u_* klein sind gegen den Fehler in ∂n (∂Sc ist Null gesetzt) ergibt sich als gute Näherung:

$$\partial\beta/\beta \cong 2.45 \partial n$$

Dieselbe Argumentation liefert für $\partial\beta^{-1}/\beta^{-1}$ den gleichen relativen Fehler.

NR	w_{ha}	w_{kr}	w_{so}	U_s	n	Δn	w_{600}	β	$\Delta \beta$	
18	8.74	4.40	4.32	1.17	0.46	0.04	6.49	0.49	9.47	0.93
19	3.88	1.55	1.96	0.56	0.44	0.15	2.69	0.23	12.02	4.42
20	2.83	1.35	1.19	0.52	0.56	0.10	2.40	0.40	7.72	1.89
21	1.91	0.64	0.68	0.33	0.67	0.13	1.12	0.18	3.91	1.25
22	5.52	2.49	2.55	0.81	0.50	0.03	4.13	0.11	8.12	0.60
24	1.46	0.51	0.46	0.28	0.75	0.07	0.83	0.17	2.79	0.48
25	1.66	0.69	0.64	0.32	0.62	0.03	1.06	0.10	5.77	0.42
26	1.99	0.72	0.72	0.46	0.66	0.02	1.20	0.15	5.49	0.27
27	2.99	1.07	1.09	0.52	0.65	0.05	1.80	0.23	4.71	0.58
29	6.19	2.55	2.73	0.90	0.53	0.03	4.14	0.12	7.25	0.53
30	1.32	0.49	0.50	0.43	0.63	0.03	0.86	0.06	9.11	0.63
31	1.57	0.56	0.58	0.75	0.65	0.03	1.00	0.05	12.00	0.88
32	8.40	3.29	3.84	1.14	0.51	0.04	5.58	0.31	7.62	0.75

10^{-3} cm/s 5 °C cm/s 10^{-3} cm/s

Die Transfergeschwindigkeit w_{600} ist für $Sc=600$ mit der $Sc^{-1/2}$ Abhängigkeit aus dem Mittelwert von w_{ha} , w_{kr} und w_{so} berechnet.

Der Index ist der absolute Fehler von w_{600} .

Anhang A3

Laplace Transformation

Die Laplace Transformation ist die durch

$$L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt = f^L(s)$$

definierte Integraltransformation. Ihr Kern wird durch die Funktion e^{-st} gebildet mit komplexwertigem s :

$$s = \sigma + i\omega$$

Diese Transformation eignet sich aufgrund ihrer Eigenschaften besonders zur Lösung von Differentialgleichungen: Im Bildraum wird die ursprüngliche Differentialgleichung zu einer algebraischen Gleichung, deren Lösung leicht anzugeben ist.

Die Rücktransformation erfolgt über

$$L^{-1}\{f^L(s)\} = (2\pi i)^{-1} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} f^L(s) e^{st} ds = f(t)$$

In den meisten Fällen muß diese Integration nicht ausgeführt werden, da es in der Literatur vielzählige Beispiellösungen (Transformationspaare $f^L(s) \leftrightarrow f(t)$) gibt.

Boxmodell Gasaustausch

Die zeitliche Änderung der Wasser- bzw. Luftkonzentrationen eines Gasgemischs wird durch

$$\partial c_w / \partial t = -\lambda_w (c_w - \alpha c_l) \quad \lambda_w = wF/V_w$$

$$\partial c_l / \partial t = +\lambda_l (c_w - \alpha c_l) \quad \lambda_l = wF/V_l$$

beschrieben.

(Es gelten dieselben Bezeichnungen wie in Kap. 5)

Dieses System zweier gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung wird in eine Gleichung für c_l von zweiter Ordnung übergeführt.

$$\partial^2 c_l / \partial t^2 + a \partial c_l / \partial t = 0 \quad a = \alpha \lambda_l + \lambda_w \quad (L1)$$

Die Laplacetransformierte einer ersten bzw. zweiten Ableitung ist:

$$\partial / \partial t f(t) \leftrightarrow -f(0) + s f^L(s)$$

$$\partial^2 / \partial t^2 f(t) \leftrightarrow -\partial f_0 / \partial t - s f(0) + s^2 f^L(s)$$

Mit $\partial c_l(0) / \partial t = \lambda_l c_w(0)$ und $c_l(0) = 0$ (also Evasion) wird Gleichung L1 transformiert zu:

$$-\lambda_l c_w(0) + s^2 c_l^L(s) + a s c_l^L(s) = 0$$

mit der Lösung im Bildraum:

$$c_l^L(s) = \lambda_l c_w(0) / s(s+a)$$

Mit dem Transformationspaar

$$f(t) = (e^{bt} - e^{at}) / (b - a) \leftrightarrow f^L(s) = 1 / ((s - a)(s - b)) \quad a \neq b$$

erhält man als Lösung im Originalraum:

$$c_1(t) = c_w(0) / \kappa (1 - \exp(-\omega F \kappa V_1^{-1} t))$$

Da ferner zu jeder Zeit $c_w(0)V_w = c_w(t)V_w + c_1(t)V_1$ gilt, errechnet sich die Wasserkonzentration $c_w(t)$ zu:

$$c_w(t) = c_w(0) (\alpha V_w + V_1)^{-1} (\alpha V_w + V_1 \exp(-\omega F \kappa V_1^{-1} t))$$

Boxmodell Gasaustausch mit Leck

Die durch ein Leck im Luftvolumen zusätzlich hervorgerufene zeitliche Änderung von c_1 ist proportional zur Konzentration selbst.

$$\partial c_w / \partial t = -\lambda_w (c_w - \alpha c_1)$$

$$\partial c_1 / \partial t = +\lambda_1 (c_w - \alpha c_1) - k c_1$$

k ist die reziproke Leckeinstellzeit.

In Termen von c_1 wird das obige System zu:

$$\partial^2 c_1 / \partial t^2 + m \partial c_1 / \partial t + n c_1 = 0$$

$$m = \lambda_w + \alpha \lambda_1 + k$$

$$n = k \lambda_w$$

mit denselben Anfangsbedingungen wie oben erhält man als Laplacetransformierte:

$$s^2c^L(s) + msc^L(s) + nc^L(s) = \lambda_1 c_w(0)$$

mit der Lösung:

$$c^L(s) = \lambda_1 c_w(0) (s^2 + ms + n)^{-1}$$

Die Rücktransformation erfolgt mit demselben Funktionenpaar wie oben unter Beachtung, daß

$$m = -(a+b)$$

$$n = ab$$

gilt.

Der nichttriviale Eigenwert von b ist:

$$b = -(m + \sqrt{m^2 - 4n})/2$$

daraus folgt:

$$a = -2n / (m + \sqrt{m^2 - 4n})$$

und als Lösung für $c_1(t)$:

$$c_1(t) = be^{bt}(b^2 - n)^{-1}(1 - \exp((n - b^2)t/b))$$

d.h.: $c_1(t)$ steigt exponentiell an und ist von einer abfallenden Funktion (e^{bt}) überlagert, sodaß für $t \rightarrow \infty$ die Luftkonzentration gegen Null geht.

Anhang A4

Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeitsanforderungen an die Messung der Transfergeschwindigkeit bei der Bestimmung der Schmidtzahlabhängigkeit werden durch die Gleichung 4.4 vorgegeben.

$$\Delta w/w \cong \Delta n$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Transfergeschwindigkeit über die Dauer des Experiments konstant bleibt. Außer einem Meßfehler, der bei der Auswertung der Chromatogramme entstehen kann, können systematische Fehler auftreten.

Zum einen kann ein "kippendes" Wellenbild durch die Abhängigkeit $w=w(mss)$ einen Fehler hervorrufen, zum anderen kann eine Temperaturdrift die Messung beeinflussen, da die Schmidtzahl stark temperaturabhängig ist.

Diese möglichen Fehlerquellen sollen im folgenden in ihrer Wirkung auf $\Delta w/w$ abgeschätzt werden.

Kippendes Wellenbild

Wie Abb. 6.6 zeigt, ist die Transfergeschwindigkeit w eines Gases eng mit der mittleren quadratischen Neigung mss korreliert. Ein möglicher Fehler bei der Bestimmung von w resultiert daraus, daß sich durch lösliche Verunreinigungen des Wassers während des Experiments ein Oberflächenfilm aufbaut, welcher die Wellen dämpft und mit der mittleren quadratischen Neigung auch die Transfergeschwindigkeit

reduziert.

In diesem Falle werden die Eigenwerte des Gleichungssystems zeitabhängig:

$$\partial c_w / \partial t = -\lambda_w(t) (c_w - \alpha c_1) \quad \lambda_w(t) = w(t)F/V_w \quad (5.3)$$

$$\partial c_1 / \partial t = +\lambda_1(t) (c_w - \alpha c_1) \quad \lambda_1(t) = w(t)F/V_1 \quad (5.4)$$

denn für kleine Änderungen in mss gilt:

$$\partial w / \partial (mss) = w_0 / mss_0 \quad (5.5)$$

"Kippt" nun das Wellenbild exponentiell (dies ist für eine Verunreinigung der Oberfläche durch Rücklösung eine sicher berechnete Annahme), also:

$$mss(t) = mss_0 e^{-t/\xi}$$

so folgt mit Gleichung 5.5

$$w(t) = w_0 e^{-t/\xi}$$

bezw.

$$\lambda(t) = \lambda_0 e^{-t/\xi}$$

mit ξ als reziproker Zeitkonstante und $\lambda_0 = w_0 F / V_1$.

In einem gasdichten Kanal ist die Zahl der Mole eines Tracers konstant und die Gleichungen 5.3 und 5.4 reduzieren sich auf:

$$\partial c_1 / \partial t = \lambda_1(t) (c_w(0) - \kappa c_1) \quad \kappa = \alpha + V_1 / V_w$$

Die homogene Differentialgleichung liefert durch direkte Integration das Zeitverhalten der Luftkonzentration:

$$c_1(t) \cong \exp(\kappa \lambda_1(t)/\xi)$$

Die Nebenbedingungen $c_1(0)=0$ und $\partial c_1(0)/\partial t = \lambda_0 c_w(0)$ führen zu:

$$c_1(t) = c_w(0)/\kappa (1 - \exp(\kappa/\xi (\lambda_1(t) - \lambda_0)))$$

mit der zeitabhängigen Transfargeschwindigkeit $w^*(t)$:

$$w^*(t) = -\kappa h/\xi t (\lambda_1(t) - \lambda_0) \quad h = V_1/F$$

Die mittlere Transfargeschwindigkeit \bar{w}^* während eines Experiments der Dauer t_{ex} ist definiert als:

$$\bar{w}^*(t) = 1/t_{ex} \int_0^{t_{ex}} w^*(t) dt$$

Die Integration wird ausgeführt, indem die Exponentialfunktion reihenentwickelt und die Summation mit der Integration vertauscht wird:

$$\bar{w}^*(t) = \kappa h \lambda_0 / t_{ex} \sum_{r=0}^{\infty} \int_0^{t_{ex}} (-\xi t)^r / (r+1)! dt$$

dies führt schließlich zu:

$$\bar{w}^*(t) = \kappa h \lambda_0 \sum_{r=0}^{\infty} (-\xi t_{ex})^r / r! (r+1)^2$$

der relative Fehler einer Gasaustauschmessung (bezogen auf die Transfargeschwindigkeit w_0 des ungestörten Wellenbildes), der durch ein exponentiell kippendes Wellenbild entsteht, ist dann:

$$\Delta w/w_0 = 1 - \bar{w}^*/w_0$$

bzw.

$$\Delta w/w_0 = \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (\xi t_{\text{ex}})^{r+1} / (r+1)! (r+2)^2$$

Für ein langsames Kippen ($\xi \cong 0.03$) bei einer Dauer des Experiments von 3 Stunden ist $\xi t_{\text{ex}} \cong 0.1$ und daraus resultiert ein typischer Fehler von

$$\Delta w/w_0 \cong 0.03$$

Eine Verunreinigung der Wasseroberfläche kann also einen Fehler erzeugen, der ähnlich dem ist, welcher durch die Berechnung der Einstellzeit τ entsteht. Die Konstanz des Wellenbildes muß also unbedingt gewährleistet sein, um (neben der exakten Bestimmung der Transfargeschwindigkeit) den Schmidtzahlexponenten n hinreichend gut auflösen zu können. (vergl. Gleichung 4.4)

Temperaturschwankungen

Die Transfargeschwindigkeit w ist durch ihre Abhängigkeit von der Schmidtzahl Sc auch temperaturabhängig. Ändert sich während eines Experiments die Temperatur, so führt das ähnlich wie bei einem kippenden Wellenbild zu Fehlern bei der Berechnung der Einstellzeit. Das Gleichungssystem 5.3, 5.4 bekommt dann aber recht komplizierte Eigenwerte, je nach der Zeitabhängigkeit des Temperaturverlaufs und durch den exponentiellen Zusammenhang

$$w(T) = \beta^{-1} Sc(T)^{-n_u}$$

Deshalb soll hier für die realen Meßsituationen nur eine obere Fehlergrenze abgeschätzt werden.

Voranstehende Gleichung nach T differenziert liefert:

$$\partial w/w = nT/D (\partial D/\partial T - (D/\nu)\partial \nu/\partial T) \partial T/T$$

Mit den Werten für die Temperaturabhängigkeit von D und ν (Anhang A1) wird $\partial w/w$ bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$, $n=0.5$ sowie $\partial T=1 \text{ }^\circ\text{C}$ (die mittlere Temperaturänderung aller Experimente lag bei $0.3 \text{ }^\circ\text{C/h}$)

$$\Delta w/w = 0.032$$

Dieser relative Fehler überschätzt den tatsächlichen Fehler der Transfergeschwindigkeit, da (wie oben) über die Versuchsdauer gemittelt werden müßte und sich die Temperatur nur langsam mit der Zeit ändern kann.

Literaturverzeichnis

- Broecker, W.S. 1965: An application of natural radon to problems in ocean circulation. Symposium on Diffusion in Oceans and Fresh Waters, Lamont and Doherty Geological Observatory (1964), Palisades N.Y.
- Broecker, W.S. Takahashi, Simpson, Peng 1979: Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. Science 206, 409-418
- Broecker, H.C., Petermann, Siems 1978: The influence of wind on CO₂-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. J. Marine Res. 36, 595-610
- Danckwerts, P.: Gas-Liquid Reactions. McGraw Hill N.Y. 1970
- D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Herausg. Dr. E. Lax 3. Aufl. Springer Verlag Heidelberg 1979
- Deacon, E.L. 1976: Gas transfer to and across an air-water interface. Tellus 29, 363-374
- Dietrich, W. 1983: Aufbau und Erprobung eines neuartigen Diaphragmaverfahrens zur Messung der Diffusionskonstanten von in Wasser gelösten Gasen. Staatsexamensarbeit Inst. f. Umweltphysik Universität Heidelberg
- Dreszer: Mathematik-Handbuch. Verlag Harri Deutsch
- Dutzi, A. 1984: Labormessungen zum Einfluß von Wasserwellen auf den Gasaustausch. Diplomarbeit Inst. f. Umweltphysik Universität Heidelberg
- Flothmann, Lohse, Münnich 1979: Gas exchange in a circular wind-water tunnel. Naturwissenschaften 66, 49-50
- Grubner, Jiru, Malek: Molekularsiebe. VEB Deutscher Verlag der Naturwissenschaften Berlin 1968
- Ilmberger, J. 1980: Impulsübertrag und Strömungsverhältnisse in einem runden Wind-Wasser Kanal. Diplomarbeit Inst. f. Umweltphysik Universität Heidelberg

- Jähne, B., Münnich, K.O. 1979: Momentum induced gas exchange through a smooth water surface; models and experimental results from linear and circular wind-water tunnels. Symposium on "Capillary waves and gas exchange". Trier 2.-6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- Jähne, Münnich, Siegenthaler 1979: Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus* 31, 321-329
- Jähne, B. 1980: Zur Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten. Dissertation Universität Heidelberg
- Jähne, B. Huber, W. Dutzi, A. Wais, T. Ilmberger, J. 1983: Wind-wave tunnel experiments on the Schmidt number- and wave field dependence of air-water gas exchange. Publ. in: *Gas Transfer At Water Surfaces - Brutsaert and Jirka (ed.)* D. Reidel Publishing Company Dordrecht
- Kaiser, R.: *Chromatographie in der Gasphase I, II, III.* BI-Hochschultaschenbücher
- Kanwisher, J. 1963: On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep-Sea Res.* 10 195-207
- Kromer, B. and Roether, W. 1980: Wind dependence of gas exchange - Field measurements with the radon-method during JASIN and FGGE. paper presented to American Meteorological Society 3rd Conference on the Interaction of Atmosphere and Ocean, Los Angeles, 30-Jan. - 1-Feb. 1980
- Ledwell, J.R. 1982: *Gas exchange Across The Air-Water Interface.* Harvard University, Cambridge Massachusetts
- Liss, P. 1973: Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-Sea Res.* 20 221-238

- Liu, Katsaros and Businger 1979: Bulk Parametrization of Air-Sea Exchanges of Heat and Water Vapor Including the Molecular Constraints at the Interface. Journal of Atmosph. Sciences Vol. 36 1722-1735
- Merlivat, L. and Memery, L. 1983: Gas Exchange Across an Air-Water Interface: Experimental Results and Modelling of Bubble Contribution to Transfer. Journal of Geophysical Res. Vol. 88 707-724
- Monin and Yaglom 1973: Statistical Fluid Mechanics, Vol. 1. The MIT Press, Cambridge, 2. edition.
- Munnich, K.O. and Flothmann, D. 1975: Gas exchange in relation to other air-sea interaction phenomena. SCOR workshop on "Air-Sea Interaction Phenomena" Miami 8-12 Dec. 1975
- Munnich, K.O. et al. 1977: Gasexchange and evaporation studies in a circular wind-tunnel, continuous radon 222 measurements at sea, and tritium-helium 3 measurement in a lake. NATO Symposium on Turbulent Fluxes through the Sea Surface, Wave Dynamics and Prediction, Marseille 12.-16. Sep. 1977 Plenum Press, N.Y. 1977
- Purnell, H.: Gas-Chromatography. John Wiley and Sons N.Y., London
- Roedel, W.: Einführung in die Physik der Atmosphäre und die Umweltmeteorologie. Vorlesungsskript WS 1982/83 Inst. f. Umweltp Physik Universität Heidelberg.
- Schwedt, G.: Chromatographische Trennmethoden. Georg Thieme Verlag Stuttgart
- Siems, W. 1980: Modelluntersuchungen zur Verdunstung und zum Gasaustausch zwischen Wasser und Luft. Der Einfluß von Wellen und Oberflächenverunreinigungen. Dissertation Hamburg 1980.
- Spiegel (ed.): Mathematical Handbook. by M.R. Spiegel Schaum's outline series McGraw-Hill
- Tschiersch, J. 1980: Optische Messungen von Kapillarwellen im Hinblick auf den Gasaustausch. Diplomarbeit Inst. f. Umweltp Physik Universität Heidelberg
- Weber, H.: Laplace-Transformation für Ingenieure der Elektrotechnik. Teubner Studienskripte

Weißer, F. 1980: Verdunstungsmessungen in einem ringförmigen
Wind-Wasser Kanal mit Hilfe von Psychrometern und einem
WLD-System. Staatsexamensarbeit Inst. f. Umweltphysik
Universität Heidelberg

Whitman and Lewis, Ind. Engng Chem. 1924 16 1215