

# Messung von Konzentrationsprofilen gelöster Gase in der wasserseitigen Grenzschicht

Diplomarbeit  
von  
Thomas Münsterer

Institut für Umweltphysik  
der  
Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

–Mai 1993–

doi: 10.5281/zenodo.14538

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) Technik zur Messung vertikaler Konzentrationsprofile im Wasser gelöster Gase weiterentwickelt und eingesetzt. Sie erlaubt auch die erstmalige Untersuchung von Turbulenzstrukturen in der wasserseitigen Grenzschicht. Die Messungen wurden am Heidelberger Wind/Wellenkanal zusammen mit klassischen Massenbilanzmessungen durchgeführt. Zur Messung wird ein saures oder alkalisches Gas, z. B. HCl oder NH<sub>3</sub>, in den abgedichteten Luftraum des Kanals in ppm Konzentrationen eingespritzt. Das Gas dissoziiert an der Wasseroberfläche und reagiert instantan mit einem Fluoreszenzindikator im Wasserkörper. Diese Protonierungsreaktion bedingt einen Transport des Neutrals in das Tiefenwasser und einen entgegengesetzten Transport des Anions zur Oberfläche, der völlig analog zum Transport eines inerten Gases durch die Grenzschicht erfolgt. Die Fluoreszenz wird dabei von einem Argon-Ionen Laser angeregt, der die Wasseroberfläche senkrecht von oben durchdringt. Um eine genügend hohe Auflösung der in der Größenordnung von 100 µm dicken Grenzschicht auf einer wellenbewegten Wasseroberfläche zu erreichen, wurde ein optischer Wellenfolger für die Meßoptik einer CCD-Kamera entwickelt. Durch die Verwendung dieser CCD-Kamera im Partial Scanning Modus wurde eine zeitliche Auflösung von  $\frac{1}{600}$  sec realisiert.

Mehrere Zeitserien von vertikalen Konzentrationsprofilen wurden so bei kleinen und mittleren Windstärken aufgenommen. Techniken der digitalen Bildverarbeitung wurden zum Auffinden der Wasseroberfläche im Bild und zur Transformation der Bilder in das Ruhesystem der Wasseroberfläche verwendet. Die mittlere Grenzschichtdicke und damit die Transferringeschwindigkeit wurden bestimmt. Diese Messungen stimmen bei kleinen Windgeschwindigkeiten im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den parallel durchgeführten klassischen Massenbilanzmessungen gut überein, weichen allerdings schon bei mittleren Windgeschwindigkeiten systematisch ab. Grund dafür ist neben der optischen Unschärfe des Systems der fluktuierende luftseitige Fluß und daraus resultierende Fehlsegmentationen. Die Untersuchung der fluktuierenden Eigenschaften der Grenzschicht ergab, daß deren Dicke sehr stark zeitlich variiert. Die Zeitserien zeigten, daß große Wirbel Teile der Grenzschicht in den Wasserkörper schwebten, was Rückschlüsse auf die dominanten Mechanismen des Gasaustausches erlaubt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Betrachtungen zum Gasaustausch</b>	<b>6</b>
2.1	Beschreibungsmodelle für die Grenzschicht . . . . .	8
2.1.1	Oberflächenenerneuerungsmodell . . . . .	8
2.1.2	Diffusionsmodell . . . . .	10
2.2	Parameter des Austauschprozesses . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Fluoreszenz</b>	<b>14</b>
3.1	Allgemeine Betrachtungen zur Fluoreszenz . . . . .	14
3.1.1	Quantitative Betrachtung der Fluoreszenz . . . . .	17
3.1.2	pH-Abhängigkeit . . . . .	18
3.1.3	Fluoreszenzlöschung/Quenchen . . . . .	20
3.2	Untersuchungen an verschiedenen Farbstoffen . . . . .	22
3.2.1	Fluorescein . . . . .	23
3.2.2	Pyrenbuttersäure . . . . .	29
3.2.3	Acridin und Acridinderivate . . . . .	32
3.2.4	Sonstige Fluoreszenzfarbstoffe . . . . .	33
3.2.5	Schlußfolgerung . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Messung eines Konzentrationsgradienten</b>	<b>35</b>
4.1	Ersatz des gelösten Gases durch einen Fluoreszenzindikator . . . . .	35
4.2	Eichung der Fluoreszenzhelligkeit . . . . .	36
4.3	Abschätzung prozeßbedingter Fehler . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>42</b>
5.1	Die Wellennachführung . . . . .	45
5.1.1	Die Auswertung des Zeilensignals . . . . .	46
5.1.2	Verarbeitung der Höheninformation in ein Steuersignal . . . . .	47
5.2	Abbildendes Sytem . . . . .	48
5.3	Auswertung der xt-Bilder . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
6.1	Genauigkeit des Wellenfolgers . . . . .	55
6.2	Grenzschichtdicke und Profilformen . . . . .	57
6.3	Grenzschichtablösungen . . . . .	61

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>3</b>
6.4 Resümee und Ausblick . . . . .	66
<b>A Elektronik</b>	<b>67</b>

## Kapitel 1

# Einleitung

Die Konzentration atmosphärischen  $\text{CO}_2$  hat seit der industriellen Revolution signifikant zugenommen. Der Hauptgrund für diese Zunahme ist die anthropogene Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Zur Vorhersage der weiteren Entwicklungen werden Klimamodelle verwendet, die auf dem quantitativen Verständnis der geochemischen Zyklen der Treibhausgase fußen. Der Ozean dient als riesiges Reservoir an  $\text{CO}_2$ , dessen Einfluß bisher aber nur unvollständig quantifiziert werden kann. Maßgeblich für den Einfluß des Ozeans sind die begrenzenden Geschwindigkeitsfaktoren, die einerseits durch den Transport der Gase durch die Luft/Wasser-Phasengrenze und andererseits durch die begrenzte innere Umwälzung der Ozeane gegeben sind. Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche. Beim Gasaustausch können Vorgänge auf extrem kleinen Skalen, Prozesse auf globaler Skala stark beeinflussen. Die Geschwindigkeit des Transports wird hier durch eine dünne, wenige zehn oder hundert Mikrometer dicke Wasserschicht unmittelbar an der Wasseroberfläche, die sogenannte Grenzschicht, bestimmt. Der sonst viel effizientere Transport durch Turbulenzen kann durch die Phasengrenze nicht hindurchgreifen, und der einzige Transportmechanismus, der über die Grenzfläche hinweg wirksam ist, ist die viel langsamere molekulare Diffusion.

Trotz erheblichen experimentellen und theoretischen Aufwands sind die genauen physikalischen Vorgänge beim Gasaustausch noch nicht verstanden. Zwar sind die Einflüsse des Wind- und Wellenfeldes auf den Gasaustausch in verschiedenen Wind-/Wellenkanälen und im Ozean intensiv untersucht worden, die dahinterstehenden Mechanismen lassen sich aber mit den klassischen Meßmethoden nicht ergründen. Diese sogenannten Massenbilanzmessungen beruhen alle darauf, daß bei einem anfänglichen Konzentrationsgradienten zwischen Luft und Wasser die zeitliche Veränderung der Konzentration eines oder mehrerer Tracergase beobachtet wird; sie muß gleich der Flußdichte durch die Wasseroberfläche sein. Ein Problem solcher Messungen ist, daß man enorm große Einstellzeiten, von Stunden oder gar Tagen, für das System in Kauf nehmen muß. Ein weiteres Problem ist, daß die Massenbilanzmessungen notwendigerweise eine über die gesamte Wasseroberfläche integrierende Messung vornehmen, Wind- und Wellenfelder aber stark lokal veränderlich sind. Schließlich lassen diese Messungen keine Rückschlüsse auf die gängigen, von ihrer Konzeption her recht unterschiedlichen Modellvorstellungen zu, da die Modelle für solch integrierende Messungen das selbe Ergebnis voraussagen. Unterscheiden lassen sich die Modelle durch

eine direkte Beobachtung der Grenzschicht bei gleichzeitiger Messung der Konzentrationsprofile.

Diese Arbeit stellt eine Technik zur Untersuchung der Mechanismen des Gasaustausches vor, die auf laserinduzierter Fluoreszenz beruht. Dabei wird der Konzentrationsgradient des Gases durch den Gradienten eines protonierten bzw. deprotonierten Fluoreszenzindikators ersetzt. Mit dieser Methode werden erstmals Messungen in der wasserseitigen Grenzschicht möglich. Dies bietet neben einer lokalen und kurzzeitigen Messung der Grenzschichtdicke auch die Möglichkeit Mechanismen des Gasaustausches zu untersuchen. Um dieses Ziel auch auf einer wellenbewegten Wasseroberfläche erreichen zu können, wurde ein Wellenfolger in das System integriert. Damit können sowohl mittlere Größen der Grenzschicht, wie die Grenzschichtdicke und die gemittelte Konzentrationsprofilform gemessen, als auch zeitlich hoch aufgelöste einzelne Phänomene studiert werden.

Zum Verständnis des vorliegenden Systems der laserinduzierten Fluoreszenz ist die Kenntnis der physikochemischen Grundlagen der Fluoreszenz notwendig. Die Technik der laserinduzierten Fluoreszenz macht es notwendig nach optimalen Farbstoffen zur Visualisierung der Grenzschicht zu suchen, die sich auch für den Einsatz in Wind/Wellenkanälen eignen.

## Kapitel 2

# Theoretische Betrachtungen zum Gasaustausch

Der Gastransfer durch die Gas-Wasser-Phasengrenze wird durch die Wechselwirkungen zwischen molekularem und turbulentem Transport bestimmt. Für nicht zu stark lösliche und nicht bzw. langsam reagierende Gase wird dieser Transfer durch eine ca. 20 – 300  $\mu\text{m}$  dicke wasserseitige Grenzschicht kontrolliert, in der großräumige Turbulenzen aus energetischen Gründen nicht dauerhaft existieren können [Jähne 1985]. Die Transportvorgänge werden durch zwei Gleichungen beschrieben: durch das zweite Fick'sche Gesetz,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \bar{u}\nabla c = \nabla \vec{j} = D\Delta c, \quad (2.1)$$

in dem  $D$  der molekulare Diffusionskoeffizient ist, und durch die Navier-Stokes-Gleichung, deren Lösung das turbulente Geschwindigkeitsfeld ist:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{u}}{dt} + (\bar{u}\nabla)\vec{u} &= f - \frac{1}{\rho}\nabla p + \nu\Delta\vec{u} & (2.2) \\ \vec{u} &= \vec{u}(x, y, z, t) & \text{Geschwindigkeit} \\ p &= p(x, y, z, t) & \text{Druck} \\ f & & \text{Dichte der äußeren Kräfte} \\ \rho & & \text{Massendichte.} \end{aligned}$$

Für die folgenden Betrachtungen teilt man im Fick'schen Gesetz und in der N.-S.-Gleichung die Komponenten in mittlere und fluktuierende Anteile auf,

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \bar{U} + \vec{u}' \\ c &= C + c', \end{aligned}$$

wobei  $\vec{u}'$  der fluktuierende Anteil des Geschwindigkeitsfeldes und  $c'$  der fluktuierende Anteil der Konzentration ist. Unter der vereinfachenden Annahme eines im zeitlichen Mittel horizontal homogenen Prozesses ergibt sich für die Konzentration folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} - \langle c'w' \rangle \right), \quad (2.3)$$

wobei  $w'$  die fluktuierende Komponente der Geschwindigkeit in vertikaler Richtung ist.

Der Transport von Gasen durch die Phasengrenze wird durch die *Transfargeschwindigkeit* beschrieben, die durch das Verhältnis der Flußdichte  $j$  zum Konzentrationsunterschied  $\Delta C$  zwischen der Wasseroberfläche und einer Referenztiefe gegeben ist:

$$k = \frac{j}{\Delta C}. \quad (2.4)$$

Für den Gasaustausch ist der Transportwiderstand auf die Grenzschicht konzentriert und außerhalb der Grenzschicht vernachlässigbar. Unter dieser Voraussetzung läßt sich unabhängig von Annahmen über Transportmechanismen auch die *Grenzschichtdicke*  $z_*$  definieren. Sie ist gegeben durch den Schnittpunkt der Tangente an das Konzentrationsprofil an der Wasseroberfläche mit der Referenzkonzentration im Wasserkörper.

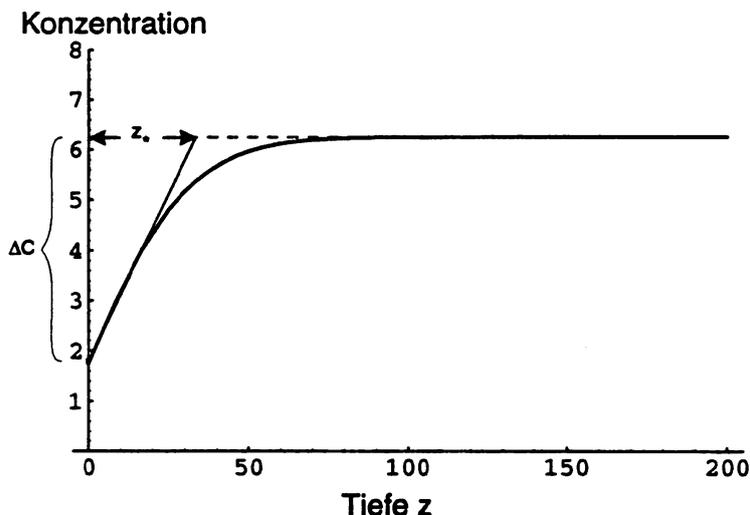


Abb. 1: *Definition der Grenzschichtdicke anhand des Konzentrationsprofils*

Anschaulich gesprochen überwiegt innerhalb der Grenzschicht der molekulare gegenüber dem turbulenten Transport. Der Anteil des turbulenten Transports zum Gesamttransport nimmt in Richtung der Wasseroberfläche ab; an der Wasseroberfläche ist er Null. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die Diffusion mit dem Quadrat der Entfernung skaliert, d. h. daß sich der Anteil der Diffusion bei Halbierung der Entfernung vervierfacht. An der Wasseroberfläche übertrifft die Diffusion im Mittel alle anderen Transport-Mechanismen, auch die Oberflächenenergie. Deshalb

## 8 KAPITEL 2. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ZUM GASAUSTAUSCH

gilt an der Wasseroberfläche das erste Fick'sche Gesetz in der folgenden Form:

$$j = -D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (2.5)$$

Das heißt auch, daß die Flußdichte aus der Steigung des Konzentrationsprofils an der Wasseroberfläche ( $z = 0$ ) berechnet werden kann, wenn die Diffusionskonstante  $D$  bekannt ist. Aus den Gleichungen 2.4 und 2.5 läßt sich für die Grenzschichtdicke folgender Zusammenhang ableiten:

$$z_* = \frac{\Delta C}{\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0}} = \frac{D \Delta C}{j} = \frac{D}{k}. \quad (2.6)$$

Die charakteristische Zeitspanne  $t_*$  für den Transport durch die Grenzschicht berechnet sich aus dem Verhältnis der Grenzschichtdicke zur Transfargeschwindigkeit:

$$t_* = \frac{z_*}{k} = \frac{D}{k^2}. \quad (2.7)$$

An dieser Stelle soll nocheinmal betont werden, daß die oben eingeführten Parameter Transfargeschwindigkeit  $k$ , Grenzschichtdicke  $z_*$  und charakteristische Zeitspanne  $t_*$  nicht unabhängig voneinander sind, sondern über die Gleichungen 2.6 und 2.7 zusammenhängen.

### 2.1 Beschreibungsmodelle für die Grenzschicht

#### 2.1.1 Oberflächenerneuerungsmodell

Das Oberflächenerneuerungsmodell, in der Literatur auch Surface Renewal oder SR-Modell genannt, geht davon aus, daß große Wirbel, durch die statistisch die gesamte Grenzschicht oder ein Teil davon in die Tiefe gespült werden, die dominante Rolle für Turbulenz in der Grenzschicht spielen. Dafür wird eine *Oberflächenerneuerungsrate*  $\lambda$  als Funktion vom Abstand von der Wasseroberfläche angesetzt, mit der die Grenzschicht durch Bereiche des gut durchmischten Bulks<sup>1</sup> ersetzt wird. Meist wird dafür ein Potenzansatz gemacht [Jähne 1985]:

$$\lambda = \gamma_p z^p, \quad \text{mit } p \geq 0. \quad (2.8)$$

Der Fall  $p = 0$  beschreibt dabei das klassische Oberflächenerneuerungsmodell, bei dem die Erneuerungsrate nicht von der Tiefe abhängt ([Higbie 1935], [Danckwerts 1951] und [Münnich and Flothmann 1975]). Für  $p > 0$  geht die Oberflächenerneuerungsrate

---

<sup>1</sup>Als *Bulk* bezeichnet man den durch Turbulenzen gut durchmischten Wasserkörper

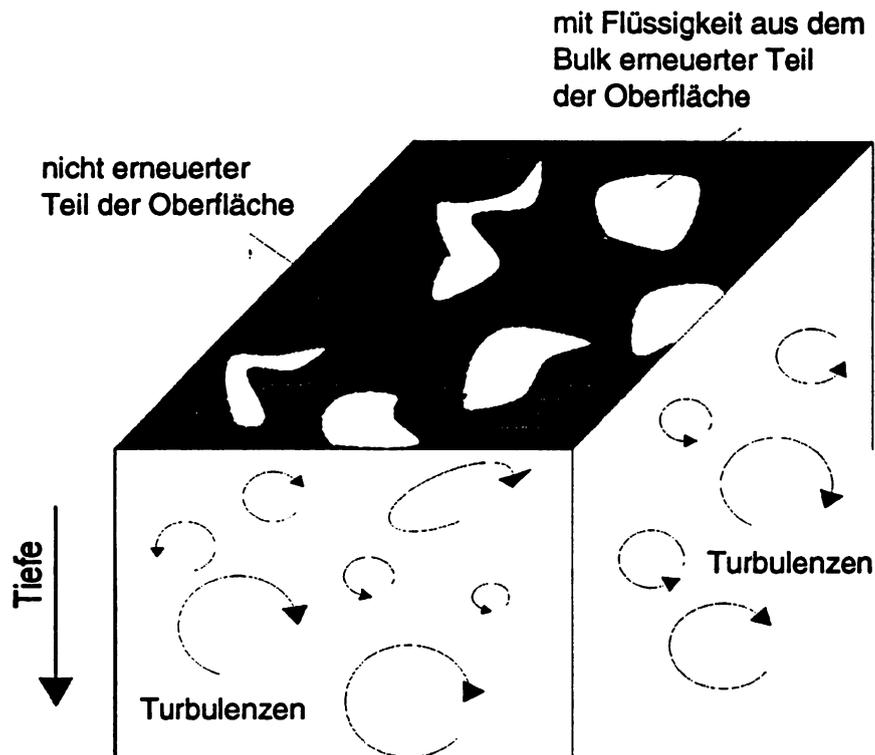


Abb. 2: Stark vereinfachte Darstellung der Oberflächenenerneuerung (nach [Asher and Pankow 1991])

zur Oberfläche hin gegen Null, womit das Konvergenzkriterium bei Oberflächenfilmen erfüllt wird. Die turbulenten Transportterme der Navier-Stokes-Gleichung 2.3 nehmen damit die folgende Form an:

$$\frac{\partial}{\partial z} \langle c'w' \rangle = -\gamma_p z^p C, \quad (2.9)$$

wobei die Konzentration des Gases im Wasserkörper o.B.d.A. als Null angenommen wurde. Somit ist die Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \gamma_p z^p C \quad (2.10)$$

zu lösen. Die Transportgleichung kann jetzt mit Skalierungsparametern dimensionslos gemacht werden. Die erhaltenen dimensionslosen Parameter sind:

$$z_+ = \frac{z}{z_*}, \quad t_+ = t/t_*, \quad C_+ = \frac{C}{\Delta C}. \quad (2.11)$$

## 10 KAPITEL 2. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ZUM GASAUSTAUSCH

Sie reduzieren die Gleichung auf:

$$\frac{\partial C_+}{\partial t_+} = \frac{\partial^2 C_+}{\partial z_+^2} - \gamma_{p+} z_+^p C_+, \quad (2.12)$$

mit  $\gamma_{p+} = \gamma_p z_*^p$ .

Die Grenzbedingungen für die Lösung im stationären Zustand sind

$$j_+ = \begin{cases} \frac{\partial C_+}{\partial z_+} \Big|_{z_+=0} = 1 \\ \lim_{z_+ \rightarrow \infty} C_+ = 0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Nur der klassische Fall  $p = 0$  kann analytisch gelöst werden: das Ergebnis ist ein einfaches exponentielles Profil.

$$C_+(z_+) = \exp(-z_+) \quad (2.14)$$

Für  $p = 1$  ist die zu lösende Gleichung eine Airy'sche Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 C_+}{\partial z_+^2} = \gamma_{p+} z_+^p C_+, \quad (2.15)$$

deren Lösung für das Konzentrationprofil die Airy-Funktion ist:

$$C_+(z_+) = \frac{1}{\text{Ai}(0)} \text{Ai} \left( \frac{\text{Ai}(0)}{\text{Ai}'(0)} z_+ \right). \quad (2.16)$$

Die gestrichelte Größe bedeutet dabei die Ableitung nach  $z$ .  $\text{Ai}(0)$  und  $\text{Ai}(0)/\text{Ai}'(0)$  haben angenähert die Werte 0,3550 bzw. 1,372. Abbildung 3 zeigt die beiden Fälle in einem Plot mit dimensionslosen Variablen (schwarze Kurven).

### 2.1.2 Diffusionsmodell

Im Diffusionsmodell, auch Small Eddy oder K-Modell genannt, wird der turbulente Transport kleinen Wirbeln (small eddies) zugesprochen, die bis in die Grenzschicht hinein existieren und mit einer lokalen *turbulenten Diffusionskonstante*  $K$  beschrieben werden, die tiefenabhängig ist ([Deacon 1977], [Kitaig. 1979], [Hasse and Liss 1980] und [Ledwell 1982]). Wie beim SR-Modell wird auch hier ein Potenzgesetz der Tiefenabhängigkeit angenommen,

$$K(z) = \alpha_m z^m, \quad \text{mit } m \geq 2, \quad (2.17)$$

das in die Transportgleichung für die mittlere Konzentration eingeht:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ (D + K(z)) \frac{\partial C}{\partial z} \right]. \quad (2.18)$$

Verwendet man die in Gleichung 2.11 eingeführten dimensionslosen Parameter, so erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\partial C_+}{\partial t_+} = \frac{Dt_*}{z_*^2} \frac{\partial}{\partial z_+} \left[ \left( 1 + \frac{\alpha_m z_*^m}{D} z_+^m \right) \frac{\partial C_+}{\partial z_+} \right]. \quad (2.19)$$

Aus den Gleichungen 2.6 und 2.7 folgt, daß  $\frac{Dt_*}{z_*^2} = 1$  ist. Substituiert man ferner  $\alpha_{m+} = \frac{\alpha_m z_*^m}{D}$ , so folgt daraus die Gleichung

$$\frac{\partial C_+}{\partial t_+} = \frac{\partial}{\partial z_+} \left[ \left( 1 + \alpha_{m+} z_+^m \right) \frac{\partial C_+}{\partial z_+} \right], \quad (2.20)$$

die für den stationären Zustand direkt integriert werden kann und das Konzentrationsprofil im K-Modell unter den in Glg. 2.13 beschriebenen Randbedingungen wie folgt beschreibt:

$$C_+(z_+) = 1 - \int_0^{z_+} \frac{1}{1 + \alpha_{m+} z_+^m} dz'_+. \quad (2.21)$$

Dabei muß  $\alpha_{m+}$  die Randbedingung

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{1 + \alpha_{m+} z_+^m} dz'_+ = 1 \quad (2.22)$$

erfüllen, woraus die Bedingung für  $\alpha_{m+}$  folgt:

$$\alpha_{m+} = \left( \frac{\pi}{m \sin \pi/m} \right)^m. \quad (2.23)$$

Für den Fall  $m = 2$  ergibt sich für das Konzentrationsprofil die Gleichung

$$C_+(z_+) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arccot} \left( \frac{\pi}{2} z_+ \right). \quad (2.24)$$

Für den Fall  $m = 3$  ergibt sich die Gleichung

$$C_+(z_+) = \left[ 1 + \frac{-6 \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) + 2\sqrt{3} \log(9) - \sqrt{3} \log(81)}{4\pi} \right. \\ \left. - \frac{6 \arctan\left(\frac{-3^{\frac{1}{3}} + 4\pi z}{9}\right) + 2\sqrt{3} \log(9 + 2\sqrt{3}\pi z)}{4\pi} \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{3} \log(81 - 2 \cdot 3^{\frac{5}{3}} \pi z + 12 \pi^2 z^2)}{4\pi} \right] \quad (2.25)$$

Abbildung 3 zeigt die beiden Fälle in einem Plot mit dimensionslosen Variablen (graue Kurven).

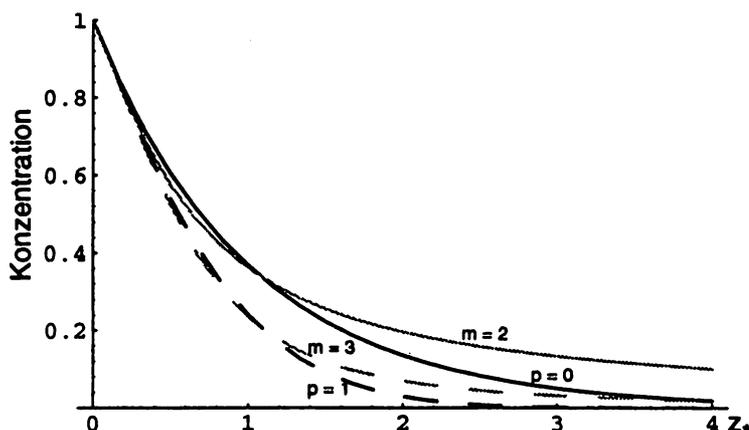


Abb. 3: Vergleich der Konzentrationsprofile beim SR- (schwarz) und K-Modell (grau). Deutlich ist erkennbar, daß die Beschreibung der Turbulenzen beim SR-Modell die Konzentration schneller abfallen läßt als beim korrespondierenden K-Modell.

## 2.2 Parameter des Austauschprozesses

Für die Übertragbarkeit der in Wind/Wellenkanälen gewonnenen Erkenntnisse auf die lokalen und globalen Prozesse in Seen oder im Ozean, aber auch auf technische Prozesse, ist es von großer Bedeutung die Parameter, die die Transfargeschwindigkeit beeinflussen, zu kennen. Beide oben beschriebenen Modelle liefern, trotz unterschiedlicher Ansätze, soweit sie analytisch lösbar sind, eine einheitliche Gleichung für die Transfargeschwindigkeit:

$$k_i = \frac{1}{\beta} u_{*w} Sc_i^{-n}, \quad (2.26)$$

wobei die Potenzterme des Turbulenzansatzes in den Gleichungen 2.8 und 2.17 im Exponenten der Schmidtzahl  $Sc$  zum Ausdruck kommen. Die Terme der Gleichung haben folgende physikalische Bedeutung:

- Die *Schmidtzahl*  $Sc = \frac{\nu}{D}$  verbindet die kinematische Viskosität als Konstante des Mediums mit der Diffusionskonstanten, die eine Eigenschaft des untersuchten Tracers ist. Beide Größen zeigen eine gut erforschte Temperaturabhängigkeit. Die Schmidtzahl und mit ihr Glg. 2.26 sind sowohl für den Gasaustausch, als auch für die Beschreibung von Impuls- und Wärmetransport definiert. Die Größenordnung der Schmidtzahl ist in Luft für alle Tracer etwa 1. In Wasser ist sie deutlich größer und stark tracerabhängig. Für in Wasser gelöste Gase hat die Schmidtzahl Werte zwischen 100 und 2000 [Jähne et. al. 1987].
- Die *Schubspannungsgeschwindigkeit*  $u_{*w}$  beschreibt den windinduzierten Impulsfluß und damit auch den Turbulenzeintrag in den Wasserkörper.

- Der Schmidtzahl exponent  $n$  kann nicht unabhängig ermittelt werden, sondern wird aus Gasaustauschexperimenten mit mehreren Tracern gewonnen. Messungen verschiedener Autoren (siehe bei [Jähne 1990]) ergeben, daß sich  $n$  beim Einsetzen von Wellen von  $2/3$  auf  $1/2$  reduziert. Der Zusammenhang zwischen dem Schmidtzahl exponenten und den Potenztermen ist durch die Gleichungen

$$n = \frac{m-1}{m} \quad \text{und} \quad n = \frac{(p+1)}{(p+2)}$$

gegeben.

- Einen ähnlichen Übergangseffekt zeigt die Konstante  $\beta$ , die ebenfalls vom Wellenfeld abhängig ist.

Das Verhältnis der Grenzschichtdicken zweier verschiedener Gase unter denselben äußeren Bedingungen läßt sich aus den Gleichungen 2.26 und 2.6 berechnen:

$$\frac{z_*(1)}{z_*(2)} = \left( \frac{D(1)}{D(2)} \right)^{1-n} \quad (2.27)$$

Das heißt aber auch, daß man für den Vergleich von Messungen mit unterschiedlichen Tracern die Diffusionskonstanten der beiden Stoffe und den Schmidtzahl exponenten  $n$  für die jeweilige Situation kennen muß.

## Zusammenfassung

Die theoretischen Betrachtungen ergeben, daß sowohl das Oberflächenerneuerungsmodell, als auch das Small Eddy Modell beide die selbe Schmidtzahlabhängigkeit der Transfergeschwindigkeit vorhersagen. Experimente, in denen nur die Transfergeschwindigkeit gemessen wird, wie z.B. die Massenbilanzmethode, erlauben daher keine Unterscheidung der beiden Modelle. Die direkte Messung der Konzentrationsprofile läßt dagegen Rückschlüsse auf die Transportmechanismen in der Grenzschicht zu, da die Modelle unterschiedliche mittlere Profile vorhersagen. Profilmessungen sollten, wenn die Vorhersagen des Oberflächenerneuerungsmodells zutreffen, auch direkt Grenzschichtablösungen sichtbar machen können.

Messungen der Konzentrationsprofile scheiterten bisher an der Schwierigkeit Gaskonzentrationen mit großer räumlicher und zeitlicher Auflösung zu messen. Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz erlauben aber den indirekten Nachweis der Transportvorgänge und können so direkte Konzentrationsmessungen zur Gewinnung von Profilen ersetzen.

## Kapitel 3

# Fluoreszenz

### 3.1 Allgemeine Betrachtungen zur Fluoreszenz

Die in dieser Arbeit verwandte Technik zur Visualisierung der wasserseitigen Grenzschicht beruht auf einem Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz. Die Veränderung der Fluoreszenz zur Untersuchung der Transportmechanismen kann dabei entweder durch den Helligkeitsumschlag eines Fluoreszenzindikators oder durch das Löschen der Fluoreszenz durch Fremdstoffe erreicht werden. Um die Eigenschaften des Systems verstehen zu können, ist es notwendig sich auch mit den Grundlagen der Fluoreszenz zu beschäftigen.

Organische Farbstoffmoleküle zeichnen sich durch ein mehr oder weniger ausgedehntes System konjugierter C-C Bindungen aus, das aromatisch oder linear sein kann. Abbildung 1 zeigt als Beispiele die Farbstoffmoleküle Fluorescein und Fluorescent Brightener 28.

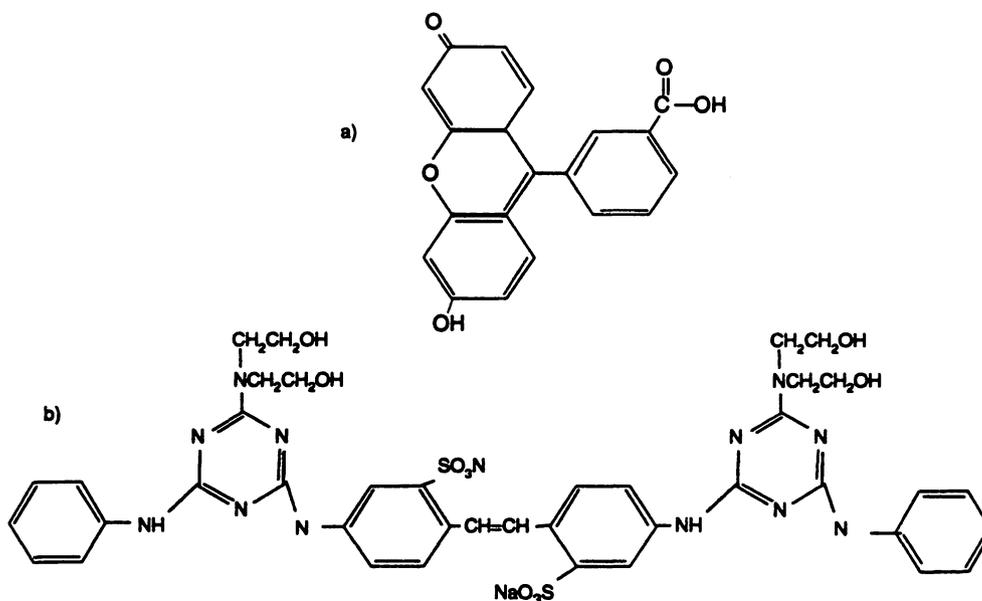


Abb. 1: a) *Fluorescein*, b) *Fluorescent Brightener 28*

Die  $\pi$ -Elektronen sind entlang der konjugierten Doppelbindungen delokalisiert. Mit

Hilfe des Modells quasifreier Elektronen läßt sich zeigen, daß die Übergänge zum ersten angeregten Zustand solcher Moleküle im optischen Bereich liegen. Für die meisten komplexen organischen Moleküle liegen die Linien der Vibrationsübergänge aufgrund der großen Anzahl von Freiheitsgraden so stark verschachtelt, daß alle Übergänge auf Vibrationsniveaus des ersten elektronisch angeregten Niveaus in einem breiten Band liegen. Neben den Energiezuständen des Singulett-Systems (S) gibt es noch die Triplettzustände (T) mit parallelen Spins von angeregten Elektronen und Restmolekül.

Bei Zimmertemperatur befinden sich die meisten Moleküle auf der Unterkante des  $S_0$ -Zustandes und können durch Absorption eines Lichtquants in den  $S_1$  oder einen höher angeregten Zustand des Singulett-Systems überführt werden [Stahl 1985]. Ein angeregtes Molekül kann seine überschüssige Vibrationsenergie sehr schnell über Stöße mit Nachbarmolekülen verlieren. Bei fast allen Substanzen läßt sich auch beobachten, daß sie höhere als die erste elektronische Anregung über einen *innere Konversion* genannten Prozeß abbauen, wobei die Moleküle von einem niedrigen Vibrationsniveau des oberen Zustandes in ein hohes Vibrationsniveau des unteren Zustandes mit gleicher Energie übergehen (Abb. 2).

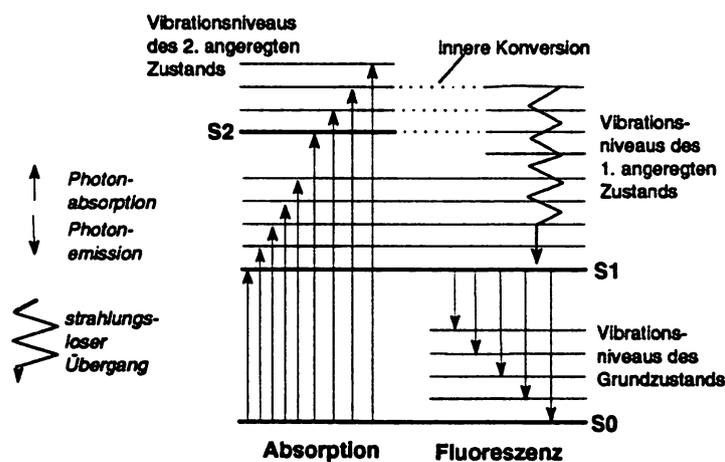


Abb. 2: Vereinfachte Übergänge der Absorption und Emission

Die überschüssige Vibrationsenergie wird bei Fluoreszenzlösungen wiederum in sehr kurzer Zeit über Stöße mit Lösungsmittelmolekülen abgebaut. Alle anderen Prozesse (z. B. Photodissoziation) müssen schneller stattfinden als die interne Konversion um mit dieser konkurrieren zu können [Parker 1968]. Das gilt ebenfalls für die Aussendung eines Photons. Auch dieser Prozess müßte sehr viel schneller ablaufen, als das normalerweise der Fall ist und deshalb ist in Lösungen das Aussenden eines Lichtquants aufgrund eines Übergangs von einem höheren angeregten Vibrationszustand sehr selten. Durch diese schnellen Relaxations-Prozesse ist stets nach wenigen psec das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, d. h. alle angeregten Moleküle befinden sich

im wesentlichen an der Unterkante des  $S_1$ -Zustands. Übergänge vom tiefsten Vibrationsniveau in das Grundniveau können langsamer sein, da der Übergang durch interne Konversion ins Grundniveau typischerweise  $10^{-9}$  sec im Gegensatz zu  $10^{-12}$  sec braucht.

Vom 0-ten Niveau des Zustands  $S_1$  aus können die Moleküle in jedes Vibrations-Rotations-Niveau des Grundzustandes unter Aussendung von *Fluoreszenzstrahlung* übergehen. Wenn alle Moleküle, die vorher ein Lichtquant absorbiert hatten auf diesem Weg in den Grundzustand relaxieren, so fluoresziert die Lösung mit einer *Quantenausbeute* von eins. Ein Teil der Moleküle kann aber auch über andere Mechanismen zum Grundzustand gelangen, so daß die Quantenausbeute der Fluoreszenz kleiner als eins und manchmal sogar fast null sein kann. Die Quantenausbeute  $\Phi_f$  ist der Quotient aus der Ratenkonstante  $k_f$  für den elektromagnetischen Übergang in den Grundzustand durch Strahlung und der Summe der Ratenkonstanten für alle Prozesse, die den  $S_1$ -Zustand entvölkern:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{\sum k_i}$$

Neben den bereits erwähnten Prozessen der inneren Konversion und der Photodissoziation ist ein weiterer entvölkernder Prozess der (eigentlich spinverbotene) Übergang zwischen Singulett und Triplett-System: *Inter-System Crossing*. Moleküle, die nach einem ISC-Prozeß in einen angeregten Triplett-Zustand gelangt sind, können ihrerseits strahlungslos oder aber über Abstrahlung eines Lichtquants (*Phosphoreszenz*) in den Grundzustand übergehen.

Wie oben erwähnt, ist bei Raumtemperatur praktisch nur das unterste Schwingungsniveau angeregt, und somit findet die Absorption praktisch nur vom untersten Niveau des Grundzustandes und die Emission nur vom untersten Niveau des ersten angeregten Zustandes statt. Dies erklärt warum nur ein Übergang, nämlich der 0-0 Übergang, sowohl in der Absorption als auch in der Emission auftritt. Alle anderen Absorptionsübergänge benötigen mehr Energie als die beobachteten Emissionsübergänge. Das Fluoreszenz-Emissions-Spektrum überlappt das Absorptionsband im langen Wellenlängenbereich genau da, wo der 0-0 Übergang liegt. Der Rest des Emissionsspektrums liegt auf der langwelligen Seite des Absorptionsbandes. Häufig ist das Emissionsspektrum ein ungefähres Spiegelbild des Absorptionsspektrums, weil die Verteilung der Vibrationsniveaus des ersten angeregten Zustandes, die das Aussehen des Absorptionsbandes bestimmt, der Verteilung im Grundzustand sehr stark ähnelt. Die Intensität der einzelnen Linien wird durch das *Franck-Condon-Prinzip* bestimmt. Die ähnlichen Potentialhyperflächen im Grund- und angeregten Zustand bedingen ähnliche Frank-Condon-Faktoren für Absorption und Emission [Stahl 1985]. Darauf soll aber hier nicht näher eingegangen werden. Eine ausführliche Darstellung dieser Zusammenhänge findet sich beispielsweise in [Parker 1968].

### 3.1.1 Quantitative Betrachtung der Fluoreszenz

Die absorbierte Intensität des Lichts  $dI_A$ , das eine infinitesimal dünne Schicht  $dl$  des absorbierenden Mediums durchdringt, ist proportional zur ursprünglichen Intensität  $I_0$  und dem totalen effektiven Wirkungsquerschnitt der Moleküle  $\sigma$ .

$$dI_A = -dI = I_0 \sigma c' dl,$$

wobei  $c'$  die Molekülkonzentration und  $I$  die nicht absorbierte Lichtintensität ist. Integration zwischen 0 und der Gesamtdicke  $l$  liefert das bekannte *Lambert-Beer'sche Gesetz*:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma c' l). \quad (3.1)$$

Dieses Gesetz gilt nur, wenn keine Übersättigung des fluoreszierenden Mediums durch eine zu hohe Lichtintensität stattfindet, da sich dann der effektive Wirkungsquerschnitt ändert. Bei einer Anregung mit hochenergetischen Lasern muß dieser Umstand berücksichtigt werden. Das Lambert-Beer'sche Gesetz läßt sich noch in eine eingängigere Form bringen:

$$\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l, \quad (3.2)$$

wobei  $\epsilon$  der *molekulare Extinktionskoeffizient* und  $c$  die molare Molekülkonzentration ist. Dabei hängen  $\epsilon$  und  $\sigma$  über die Gleichung  $\sigma = 2,300\epsilon/N$  zusammen, in der  $N$  die Avogadrozahl ist. Die Größe  $\log \frac{I}{I_0}$  wird als *optische Dichte* des Mediums bezeichnet und ist im Gültigkeitsbereiches des Lambert-Beer'schen Gesetzes proportional zur Konzentration  $c$ .

Da die Emission immer vom untersten Vibrationsniveau aus stattfindet, ist die Form des Emissionsspektrums unabhängig von der anregenden Wellenlänge. Die Emissionsrate der Fluoreszenz, im Folgenden als  $Q$  bezeichnet, ist per Definition gleich der Intensität der absorbierten Strahlung  $I_A$  multipliziert mit der Quantenausbeute der Fluoreszenz,  $\Phi_f$ :

$$Q = I_A \Phi_f = (I_0 - I_T) \Phi_f,$$

wobei  $I_T$  die nicht absorbierte Intensität ist. Daraus folgt aufgrund von Glg. 3.1

$$Q = I_0 (1 - \exp(-\sigma c' l)) \Phi_f. \quad (3.3)$$

Die Stärke einer Absorptionsbande wird durch das zeitliche Verhalten des zugehörigen elektronischen Zustands bestimmt, d. h. durch dessen Übergangswahrscheinlichkeit. Es besteht dabei ein direkter Zusammenhang zwischen der optischen Übergangswahrscheinlichkeit bei der Absorption und bei der Emission. Für die Quantifizierung dieses Zusammenhangs gibt es mehrere Ansätze, die z. B. in [Parker 1968] beschrieben sind. Hier soll nur auf den Begriff der *mittleren Lebensdauer* eingegangen werden. Wählt

man nicht zu hohe Konzentrationen und vernachlässigt strahlungslose Prozesse, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Molekül in einen tieferen Zustand übergeht unabhängig von der Konzentration:

$$\frac{dn}{dt} = -k_f n.$$

Zeitliche Integration liefert dann die Ratengleichung:

$$n = n_0 \exp(-k_f t).$$

Für die Emissionsrate der Fluoreszenz folgt daraus:

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{dn}{dt} = k_f n \exp(-k_f t) \\ &= Q_0 \exp(-k_f t). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Das heißt, daß die Fluoreszenzintensität nach einer kurzzeitigen Belichtung exponentiell mit der Zeit abfällt. Die *mittlere (Strahlungs-) Lebensdauer* ist dabei definiert als:

$$\tau_r = \frac{1}{k_f} \quad (3.5)$$

und ist anschaulich die Zeit, in der die Intensität auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist. In der so berechneten mittleren Lebensdauer sind alle konkurrierenden strahlungslosen Prozesse vernachlässigt. Treten sie trotzdem auf, was fast immer der Fall ist, stellt die so berechnete mittlere Lebensdauer nur eine obere Grenze für die tatsächliche mittlere Lebensdauer dar. Zusätzlich läßt sich sagen, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten strahlungsloser Prozesse selbst abhängig von der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands ist, was vor allem beim *Fluoreszenzquenchen* durch Fremdstoffe eine große Rolle spielt (siehe Seite 20). Die mittlere Lebensdauer bei typischen Farbstoffen liegt bei  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  sec [Förster 1951].

### 3.1.2 pH-Abhängigkeit

Bei der Visualisierung der Grenzschicht wird die pH-abhängige Fluoreszenzintensität des Fluoreszenzindikators Fluorescein verwendet. Unter einem Säure-Base-Indikator versteht man Substanzen, die sowohl in einer protonierten (sauren), als auch in einer deprotonierten (basischen) Form vorliegen können, wobei die beiden Formen stark verschiedene elektronische Absorptions- oder Emissionsspektren haben müssen. Der pK-Wert eines solchen Indikators ist definitionsgemäß gleich dem pH-Wert bei dem die saure und basische Komponente in gleichen Konzentrationen vorliegen.

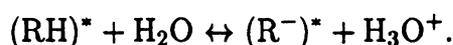
$$K = \frac{[\text{R}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RH}]} \Rightarrow \text{p}K = \text{pH} - \log \left( \frac{[\text{R}^-]}{[\text{RH}]} \right)$$

Gemessen wird dieser  $pK$ -Wert über die sogenannte *Spektrophotometrie*. Falls beispielsweise die basische Form in einem bestimmten Wellenlängenbereich absorbiert und die saure Komponente nicht, so sucht man den pH-Wert für die halbe maximale Absorption zu finden. Der Emissions  $pK$ -Wert ist im allgemeinen nicht gleich dem Absorptions  $pK$ -Wert, der meist höher liegt. Beispielsweise beträgt der Absorptions  $pK$ -Wert für 2-Naphtol 9.5, während der Emissions  $pK$ -Wert 3.1 beträgt [Jackson & Porter 1961]. Der Grund dafür ist, daß der Emissions  $pK$  für den angeregten Singulett Zustand gilt und somit eigentlich als  $pK^*$  geschrieben werden sollte. Der Absorptions  $pK$  bezieht sich dagegen auf den Singulett Grundzustand [Crooks 1978]. Dabei ist die Rate mit der das angeregte Molekül ein Proton verliert größer als die Rate, mit der der angeregte Singulettzustand in den Grundzustand relaxiert. Das heißt, daß ausreichend Zeit für das Einstellen des Säure-Base-Gleichgewichts zur Verfügung steht. In diesem Zusammenhang ist es sogar sinnvoll, das angeregte Molekül als ein metastabiles „Isomer“ des Moleküls im Grundzustand zu betrachten [Parker 1968].

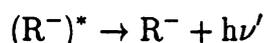
Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz muß man die protolytischen Gleichgewichte sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand betrachten. Sei beispielsweise der Gleichgewichtszustand zwischen der Säure RH und ihrer konjugierten Base  $R^-$  erreicht, für die der  $pK$ -Wert im Grundzustand 7 ist,



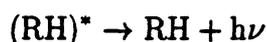
und der  $pK^*$ -Wert des angeregten Zustands 3 ist:



Im stark basischen Medium wäre nur  $R^-$  vorhanden und die Fluoreszenz würde nur von dem folgenden Übergang herrühren:



Im stark sauren Medium dagegen wäre nur RH vorhanden und die Lösung würde nur Fluoreszenz aufgrund des Übergangs



aussenden. Bei dazwischenliegenden pH Werten muß von einer Überlagerung der beiden Prozesse ausgegangen werden, die meist auch stark unterschiedliche Quantenausbeuten zeigen.

Verallgemeinernd läßt sich sagen, daß eine pH-Wert Änderung sowohl eine Veränderung des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums, als auch eine veränderte Quantenausbeute bewirken kann. Im vorliegenden Fall müssen zur quantitativen

Auswertung von Fluoreszenzdaten daher beide  $pK$ -Werte herangezogen werden: das Verhältnis der für die Absorption verantwortlichen protonierten und nicht protonierten Formen in der Gleichung:

$$K = \frac{[R^-]}{[RH]} 10^{pH}$$

ist gegeben durch die Gleichgewichtskonstante  $K$ ; für die Emission sind die unterschiedlichen Quantenausbeuten der beiden Ionensorten verantwortlich, deren Verhältnis durch die Gleichung im angelegten Zustand

$$K^* = \frac{[(R^-)^*]}{[(RH)^*]} 10^{pH}$$

mit der Gleichgewichtskonstanten  $K^*$  gegeben ist. Betrachtet man die Fluoreszenz, so sieht man eine Überlagerung der beiden Effekte:  $K$  bestimmt das Verhältnis von Anionen zu Neutralkmolekülen für die Absorption,  $K^*$  für die Emission.

### 3.1.3 Fluoreszenzlöschung/Quenchen

Eine Fluoreszenzverringerng, die weder durch optische Filterwirkung noch durch chemische Umwandlung durch einen Fremdstoff zustande kommt, wird als *Fluoreszenzlöschung* oder *Quenchen* bezeichnet. Im weiteren wird der aus dem amerikanischen Sprachraum übernommene Begriff Quenchen verwendet, da er sich in der neueren Literatur durchgesetzt hat.

Bei fast allen fluoreszierenden Stoffen treten solche Quencheffekte unter Einwirkung zahlreicher Fremdstoffe, wie z. B. Halogenionen, Schwermetallen, aromatischen Verbindungen und molekularem Sauerstoff auf. In der Mehrzahl der Fälle bleibt das Fluoreszenzspektrum der gequenchten Moleküle das Gleiche. Die Löschung der Fluoreszenz beruht auf einer Änderung der Quantenausbeute infolge der Anwesenheit des Fremdstoffes, wobei die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands verringert wird. Die Wirkung eines bestimmten Fremdstoffes ist bei verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen stark unterschiedlich, was zu einer gewissenhaften Untersuchung der Farbstoffe für bestimmte Anwendungen zwingt. [Förster 1951] gibt das Quenchverhalten von Halogenionen auf wäßrige alkalische Fluoresceinlösungen wie folgt an:

Löschstoff	Halbwertskonzentration der Löschung in [mol/l]
KCl	> 1
KBr	> 1
KJ	0,08
Na <sub>2</sub> S	0,11
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,25

Auf derartige unerwünschte Effekte muß man beispielsweise beim Entgasen eines Wasserkörpers mit Natriumsulfit achten.

Andererseits werden Quencheffekte auch zu Untersuchungen der Grenzschicht herangezogen [Wolff 1991]. Dabei wird ausgenutzt, daß durch die Grenzschicht transportierter molekularer Sauerstoff die Fluoreszenz von Pyrenbuttersäure stört und somit das Grenzschichtprofil sichtbar wird. Das Quenchen beruht hier auf der Tatsache, daß dem Molekül durch Stöße ein weiterer Pfad eröffnet wird, auf dem es vom angeregten in den Grundzustand übergehen kann. Stoß-Quenchen geschieht, wenn angeregte Moleküle ihre Energie an ein Fremdatom abgeben können. Über einen ähnlichen Effekt kann sich auch jeder Fluoreszenzfarbstoff bei extrem hohen Konzentrationen selbst löschen. Beim Quenchen mit Sauerstoff ist das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung proportional zur Konzentration der stoßenden  $O_2$  Moleküle [Vaughan and Weber 1970]. Mit steigender Zahl der Stoßpartner sinkt die Fluoreszenzlebensdauer. Diese Beziehung wird durch die *Stern-Volmer Gleichung* beschrieben:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K c$$

wobei  $I$  die Fluoreszenzintensität,  $\tau$  die Lebensdauer,  $K$  die Quenchrage und  $c$  die Konzentration des Quenchers, z. B. molekularen Sauerstoffs bedeuten. In die Quenchrage  $K$  gehen die Löslichkeit  $S$  des Quenchers, sein Partialdruck  $p$  und seine Lebensdauer im angeregten nicht gequenchten Zustand  $\tau_0$  ein.

$$K c \propto \tau_0 S p$$

Formt man die Gleichung nach dem prozentualen Quenchanteil um, so sieht man, daß die Kurvenform für alle Parameterwerte gleich ist, wenn man die x-Achse in Vielfachen von  $Kc$  skaliert (Abbildung 3).

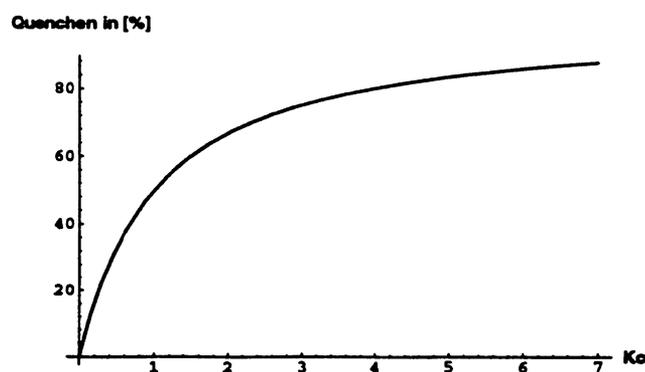


Abb. 3: Masterkurve für Fluoreszenzquenchen

$$\begin{aligned} \text{Quenchen [\%]} &= 100\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \\ &= 100\left(1 - \frac{1}{1 + Kc}\right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Pyrenbuttersäure hat eine fünf bis zehnmal höhere Lebensdauer im angeregten Zustand als die meisten anderen Fluoreszenzmoleküle in einer luftgesättigten wässrigen Lösung und ist daher ein besonders geeigneter Stoff um das Quenchverhalten von Sauerstoff zu sehen.

### 3.2 Untersuchungen an verschiedenen Farbstoffen

Nach einer Vorauswahl durch Literaturrecherche (Übersichtsartikel in [Green 1990] und [Förster 1951], sowie verschiedene darin aufgeführte Originalveröffentlichungen) wurden während eines Forschungsaufenthaltes am Scripps Institution of Oceanography in La Jolla, Kalifornien mit dem in Abbildung 4 gezeigten Aufbau Versuche zur pH-Abhängigkeit und zum Quenchverhalten von verschiedenen Farbstoffen durchgeführt. Das Ziel war dabei, einen idealen Fluoreszenzindikator im Umschlagsbereich von pH 7

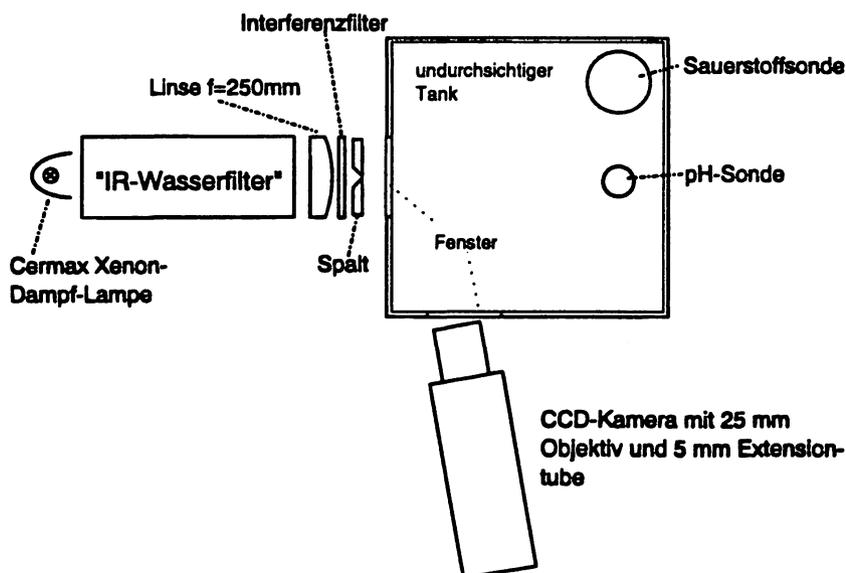


Abb. 4: Versuchsaufbau für Fluoreszenzversuche

und einen möglichst stark durch  $O_2$  quencheden Farbstoff zur Grenzschichtvisualisierung zu finden. Die Fluoreszenz wurde mit einer Cemax Xenon Bogenlampe mit 50 W Strahlleistung angeregt, deren Strahl zur Ausfilterung des IR-Anteils durch

einen Wasserkörper geleitet wurde. Der resultierende Strahl wurde mit einer Linse der Brennweite 250 mm weitestgehend parallelisiert und mit verschiedenen Farbfiltern bandgefiltert, bevor er von einem Spalt begrenzt wurde. Der fluoreszierende Lichtschacht wurde von einer CCD-Kamera unter einem Winkel von etwa  $80^\circ$  aufgenommen. Über die relevanten Zeilen im Bildbereich wurde zur Rauschverminderung gemittelt und aus den resultierenden Zeilen ein xt-Bild<sup>1</sup> aufgebaut. Da man an relativ langsamen Veränderungen der Fluoreszenz interessiert ist, wurde nur die erste Pyramidenstufe<sup>2</sup> des gemessenen xt-Bildes für die Auswertung verwendet, was zu einer Datenreduktion um den Faktor 4 und einer weiteren Rauschunterdrückung führt.

In den gerührten Tank konnten mit einer Schlauchpumpe<sup>3</sup> Lösungen mit einer Genauigkeit von 0,5% hineintitriert werden. Der relative Fehler der gepumpten Lösungsmengen lag dabei noch eine Größenordnung niedriger. Durch das Titrieren selbst tritt ein Verdünnungsfehler auf, der linear korrigiert wurde. Schwankungen der Lampenleistung ließen sich durch ein Durchfahren der Meßreihe in beiden Richtungen ausgleichen; d. h. daß beispielsweise bei den Quenchversuchen mit PBA in einer Meßreihe der Sauerstoffgehalt zuerst erhöht und dann wieder erniedrigt wurde. Gleichzeitig mit der Fluoreszenzmessung konnte auch der pH-Wert der Lösung und deren Sauerstoffgehalt aufgezeichnet werden. Dabei zeigte sich, daß die Glaselektrode der Firma Corning bei den verwendeten sehr geringen Ionenkonzentrationen eine zu lange Einstellzeit hatte. Eine Verbesserung brachte das Einbringen von wenigen ml gesättigter KCl-Lösung, wobei das auf Seite 20 zu möglichen Quencheffekten Gesagte berücksichtigt werden muß. Bei den aufgeführten Experimenten kann von einem Fehler der pH-Messungen in der Größenordnung 0,1 pH ausgegangen werden<sup>4</sup>. Bei der Sauerstoffmessung liegt der Fehler bei 1%.

### 3.2.1 Fluorescein

Fluorescein ist ein aromatischer Fluoreszenzfarbstoff, dessen Empfindlichkeit als Indikator bereits im Jahr 1904 von [Salessky 1904] untersucht wurde. Erwähnung findet in der Literatur außerdem die extrem starke Fluoreszenz, die selbst noch in kleinsten Konzentrationen nachweisbar ist. Für die Verwendung in den Umweltwissenschaften ist außerdem die leichte Handhabbarkeit zu erwähnen:

- Das Natriumsalz von Fluorescein *Uranin* ist hervorragend in Wasser löslich.

---

<sup>1</sup>Erläuterungen zu xt-Bildern finden sich auf Seite 43

<sup>2</sup>Erläuterungen zum Begriff der Pyramide in der Bildverarbeitung finden sich z. B. bei [Jähne 1992b]

<sup>3</sup>Cole-Palmer Masterflex

<sup>4</sup>Der Fehler liegt deshalb so hoch, weil die Messungen leider durch zwei defekte pH-Glassonden zusätzlich verfälscht wurden. Der Defekt bewirkte eine starke Drift und eine weiter vergrößerte Einstellzeit des pH-Werts.

- Fluorescein selbst läßt sich in verdünnter NaOH-Lösung in Wasser sehr gut lösen.
- Fluorescein gilt als nur sehr schwach toxisch [Pincussen 1925].
- Fluorescein ist auch noch in kleinsten Konzentrationen stark fluoreszierend.
- Fluoresceinlösungen geringer Konzentration bilden keine oberflächenaktiven Filme [Billen 1985]. Die dort gemessenen Oberflächenspannungen betragen bei einer  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M Lösung:

$$- \text{pH } 11: 7,18 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$- \text{pH } 6: 7,23 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$- \text{Vergleichsmessung in destilliertem Wasser } 7,26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}}.$$

Bei höheren Konzentrationen tritt die Bildung von Oberflächenfilmen auf.

### pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz

Fluorescein kann als Dianion, Monoanion, neutrales Molekül und sogar als Kation vorliegen. In dem hier interessierenden pH-Bereich treten nur die beiden Anionformen und das neutrale Molekül auf. Abb. 5 zeigt die drei Zustände in der Chinoid Form. Deutlich zu erkennen sind die aromatischen Ringe und die Ansatzpunkte für die Protonierungs-Reaktionen an den  $\text{O}^-$  Atomen. Die absorptionsspektrometrisch ermittelten Dissoziationskoeffizienten in Wasser werden bei [Zanker und Peter 1958] wie folgt angegeben:

- (Neutramolekül  $\leftrightarrow$  Anion)  $\text{p}K_1 = 5,05$
- (Anion  $\leftrightarrow$  Dianion)  $\text{p}K_2 = 7,00$

Die Deprotonierung der Carboxylgruppe produziert sowohl Veränderungen im Absorptions- und im Fluoreszenzspektrum, als auch in der vom Absorptionsspektrum unabhängigen Quantenausbeute.

In der Literatur findet man verschiedene Quellen für die Absorptions- und Emissionsspektren von wäßrigen Fluoresceinlösungen bei unterschiedlichen pH-Werten (siehe [Emmart 1958] und [Kantardzhyan 1959]). Abbildung 6 zeigt das Absorptionsspektrum über den gesamten UV/VIS-Bereich bei sauren und neutralen pH-Werten. Das Absorptionsmaximum liegt im Sichtbaren bei  $\lambda_{max} = 490$  nm, was eine Anregung mit einem Argon-Ionen Laser ( $\text{TEM}_{00}$  491 nm) als ideal erscheinen läßt.

Abbildung 7 zeigt das Fluoreszenzspektrum bei pH 8 in Wasser. Das Emissionsmaximum liegt gegenüber dem Absorptionsmaximum zum langwelligen Spektralbereich hin verschoben bei  $\lambda'_{max} = 515$  nm. Der Literatur [Kantardzhyan 1959] sind auch

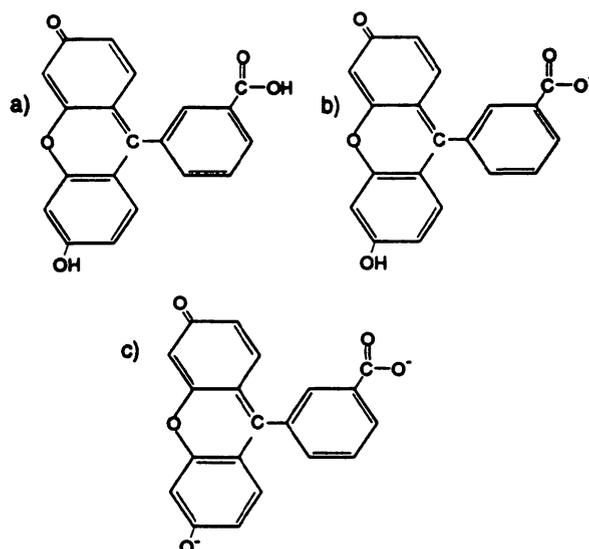


Abb. 5: a) Neutalmolekül, b) Anion, c) Dianion (Es ist jeweils nur eine der möglichen mesomeren Grenzstrukturen dargestellt.)

Verschiebungen innerhalb des Emissionsspektrums mit verändertem pH-Wert zu entnehmen.

Die Anregung erfolgte mit einem Interferenzfilter der Wellenlänge 492 nm. In dem Bereich zwischen pH 7 und 6 fällt der pH-Wert auch linear mit geringer Steigung mit der HCl-Zugabe ab, d. h. man befindet sich in einem Pufferbereich des Systems (Abbildung 8). In diesem Bereich ist die Fluoreszenz sehr gut linear vom pH-Wert abhängig. Innerhalb eines pH-Werts findet eine Halbierung der gemessenen Fluoreszenz statt (Abbildung 9).

Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen protonierten Formen des Fluoresceins ist allerdings die stark veränderte Quantenausbeute  $\Phi_f$ .

- Neutalmolekül  $\Phi_f = 0,31$  [Weber and Teale 1958]
- Anion  $\Phi_f = 0,69$  [Zanker et. al. 1958]
- Dianion  $\Phi_f = 0,93$  [Weber and Teale 1958]

Die Verringerung der Quantenausbeute ist nur einer von zwei Effekten bei der Veränderung des pH-Wertes. Neben der Quantenausbeute verändert sich bei festgehaltener monochromatischer Anregung mit 490 nm die Absorption ebenfalls dramatisch. Abbildung 10 zeigt die Veränderung der e-Wertlänge der  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung mit dem pH-Wert. Dabei fällt auf, daß die Veränderung zwischen pH 9 und pH 6 nicht so stark ist, wie für stärker im Sauren liegende pH-Werte, wo die Absorption bei 490 nm völlig

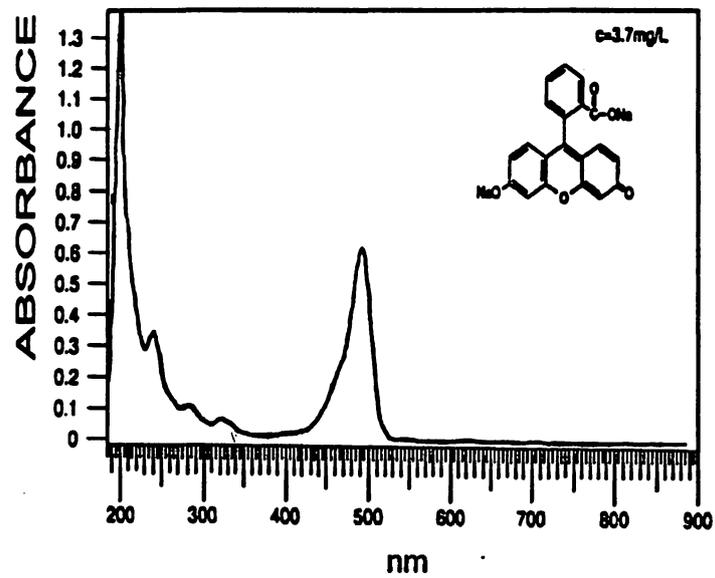


Abb. 6: *Absorptionsspektrum von Uranin nach [Green 1990]*

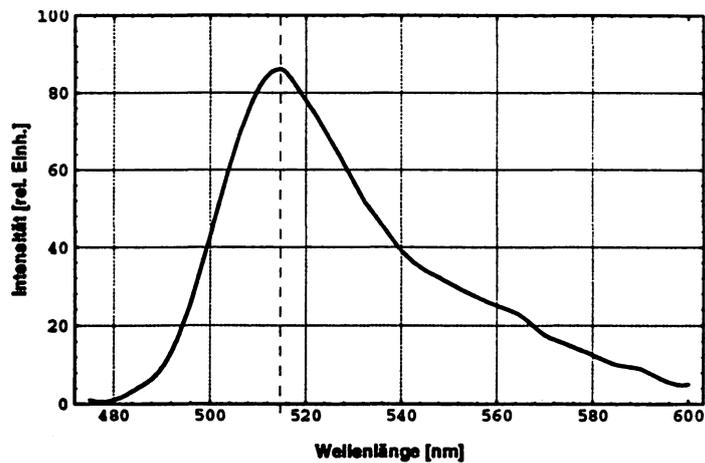


Abb. 7: *Fluoreszenzspektrum von Uranin bei pH 8 nach [Kantardzhyan 1959] (Anregung mit der Hg 365 nm Linie).*

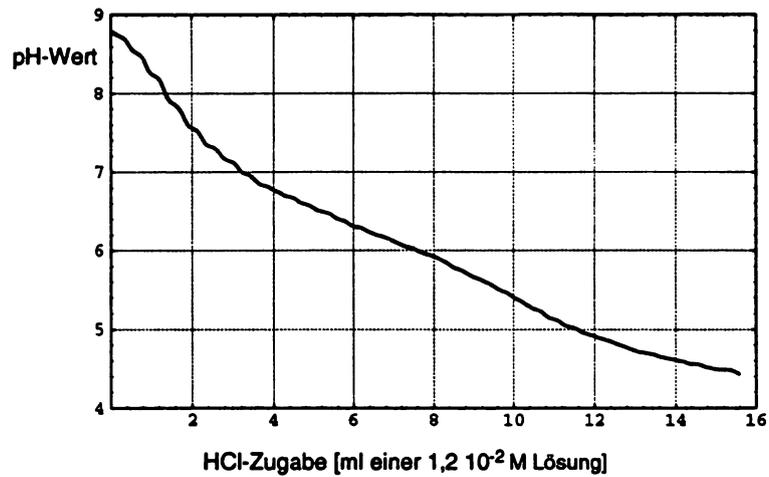


Abb. 8: Titration von 1300 ml einer  $5 \cdot 10^{-5} M$  Uraninlösung mit HCl

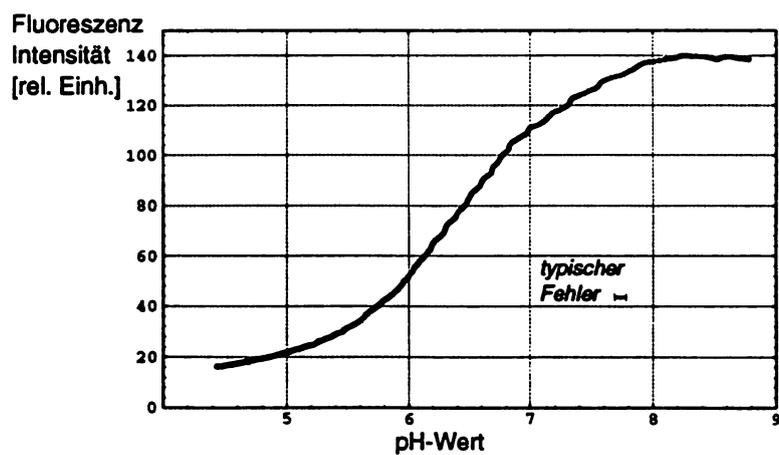


Abb. 9: pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Fluorescein

verlorenzugehen scheint. Aus diesen Daten und der Kenntnis der  $pK$ -Werte lassen sich die molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  für das Dianion und das Monoanion berechnen:

$$\epsilon_{Dianion} = 8,7 \cdot 10^9 \frac{\text{mm}^2}{\text{mol}}, \quad \epsilon_{Monoanion} = 7,0 \cdot 10^9 \frac{\text{mm}^2}{\text{mol}}.$$

Es finden sich in der Literatur leider keine Vergleichswerte bei monochromatischer Anregung.

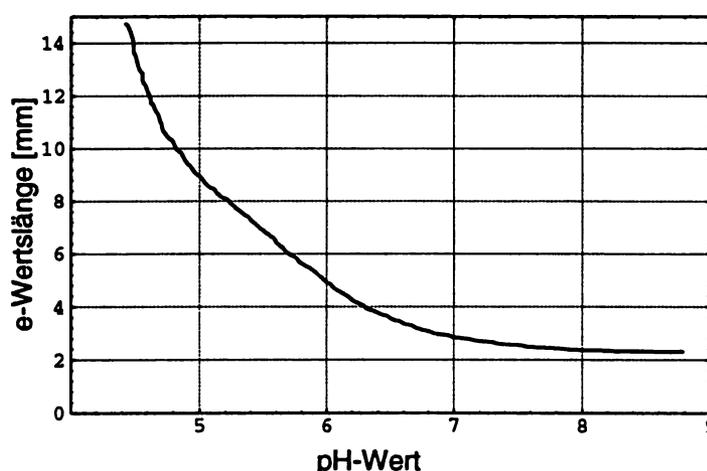


Abb. 10:  $e$ -Wertlänge der Absorption einer  $5 \cdot 10^{-5} M$  Fluoresceinlösung in Abhängigkeit vom  $pH$ -Wert.

Integriert man bei den Titrationsversuchen die Fluoreszenzhelligkeit über den gesamten eindringenden Strahlbereich, so ist die Intensität unabhängig von der absorbierten Lichtmenge. Aus dieser kann man relative Quantenausbeute für die unterschiedlichen  $pH$ -Werte errechnen. Normiert man bei einem solchen Vorgehen die Anfangsintensität im alkalischen auf eine Quantenausbeute von 0,93, so erhält man als Quantenausbeute im sauren einen Wert von  $0,25 \pm 0,03$ , was in Anbetracht des vergleichsweise einfachen Versuchsaufbaus in guter Übereinstimmung mit dem oben aufgeführten Literaturwert von 0,31 liegt. Aus den so gewonnenen Werten der Quantenausbeute läßt sich auch eine Abschätzung für die Gleichgewichtskonstanten des angeregten Zustands  $pK^*$  finden. Trägt man die Werte mit dem  $pH$ -Wert als Abszisse und  $\log\left(\frac{\Phi - \Phi_2}{\Phi_1 - \Phi}\right)$  als Ordinate auf, so schneidet die Funktion die  $pH$ -Achse beim  $pK^*$ -Wert.  $\Phi$  ist dabei die gemessene Quantenausbeute der Mischung und  $\Phi_1$  bzw.  $\Phi_2$  diejenigen der Reinformen.

Die so ermittelten Werte sind:

- (Neutramolekül  $\leftrightarrow$  Anion)  $pK_1^* = 5,6 \pm 0,1$  (zum Vergleich  $pK_1 = 5,05$ )

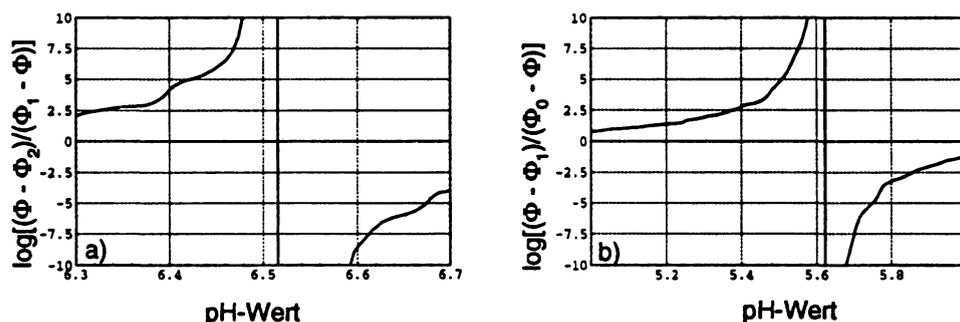


Abb. 11: Ermittlung des  $pK^*$ -Wertes für den Übergang zwischen Dianion und Monoanion (a) bzw. Monoanion und Neutalmolekül (b). Der Schnittpunkt der Kurve mit der pH-Achse ist identisch mit dem jeweiligen  $pK^*$ -Wert.

- (Anion  $\leftrightarrow$  Dianion)  $pK_2^* = 6,5 \pm 0,1$  (zum Vergleich  $pK_2 = 7,00$ )

### 3.2.2 Pyrenbuttersäure

Abbildung 12 zeigt das Pyrenbuttersäuremolekül (im Folgenden nach der englischen Bezeichnung Pyrenebutyric Acid mit PBA abgekürzt). Von [Vaughan and Weber 1970] wurde festgestellt, daß Lösungen von PBA eine Fluoreszenzlebensdauer von 135 nsec in deoxygeniertem Wasser und von 100 nsec in einem mit der Luft im Gleichgewicht stehenden Wasserkörper haben. Die Autoren konnten dabei die Veränderung der Fluores-

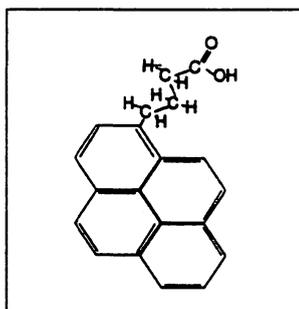


Abb. 12: Struktur von Pyrenbuttersäure

zenzlebensdauer und somit der Quantenausbeute auf einen reversiblen Quenchprozess durch  $O_2$  zurückzuführen. Diese Erkenntnisse wurden von [Wolff 1991] zur direkten Untersuchung der Grenzschicht eingesetzt. Im Folgenden soll anhand von eigenen Versuchen noch einmal die Quenchfähigkeit und das Verhalten von PBA verifiziert und quantifiziert werden.

## Physikalische und chemische Eigenschaften

PBA hat eine starke Absorptionsbande im Ultravioletten mit einem starken Absorptionspeak bei 340 nm, was eine Anregung der Fluoreszenz mit einem N<sub>2</sub>-Laser bei 337 nm nahelegt (siehe Abb. 13).

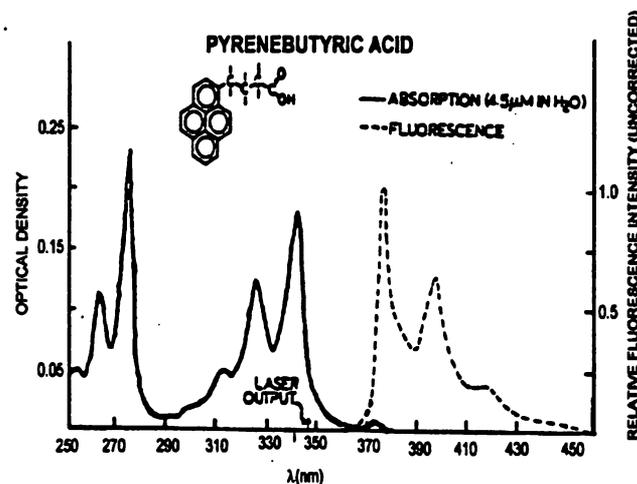


Abb. 13: *Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyrenbuttersäure* [Vaughan and Weber 1970]

Das Fluoreszenzlicht gibt der ansonsten farblosen PBA-Lösung ein blaues Leuchten. [Wolff 1991] verwendete für ihre Versuche eine Stammlösung von PBA in dem organischen Lösungsmittel Dimethylformamid (DMFA), da PBA selbst in Wasser nur schwer löslich ist. Die Verwendung von DMFA als Lösungsvermittler hat gewisse Nachteile: zum einen macht es eine Verwendung von PBA-Lösungen in größeren Wind-Wellenkanälen praktisch unmöglich, da große Mengen des toxischen DMFA (im Bereich mehrerer Liter) freigesetzt werden würden. Zum anderen zeigte es sich, daß Natriumsulfit, ein Mittel zur chemischen Austreibung von Sauerstoff, mit DMFA reagiert und somit die Verwendung dieser Methode zum Deoxygenieren ausschließt. Eigene Versuche zeigten, daß sich PBA auch ohne Verwendung von DMFA in Wasser lösen läßt, wenn man eine 10<sup>-2</sup> M PBA-Stammlösung in 0.05 M NaOH-Lösung unter Erwärmung und Rühren anfertigt. Die darauf basierenden Lösungen zeigten keine Nebenreaktionen mehr. NaOH ist leichter zu handhaben und weniger toxisch als DMFA, was für den geplanten Einsatz der Methode im Heidelberger Wind/Wellenkanal wichtig ist.

## Quenchverhalten

Abbildung 14 zeigt die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Die Sauerstoffkonzentration wurde in diesem Experiment durch Durchfluten des Luftraums über dem in Abb. 4 gezeigten Probenbehältnis mit  $N_2$  bzw.  $O_2$  verändert. Dadurch verringert sich der Partialdruck von  $O_2$  über der Lösung auf Null, bzw. erhöht sich auf fast 100%. Durch anfängliches Erhöhen und darauffolgendes Erniedrigen der Sauerstoffkonzentration lassen sich Effekte, die durch eine Drift der Lampenleistung hervorgerufen werden größtenteils vermeiden bzw. korrigieren.

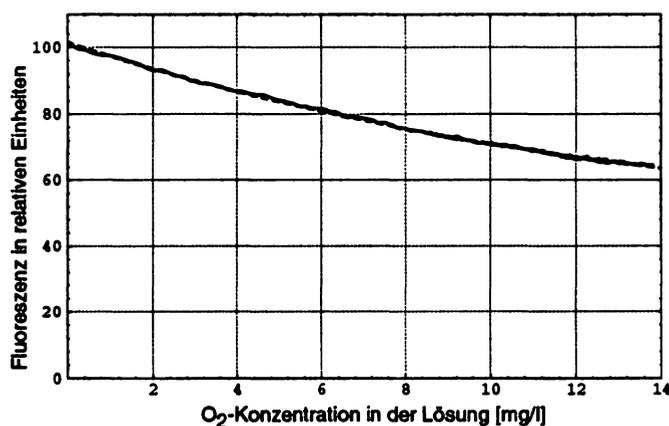


Abb. 14: Quenchverhalten einer  $5 \cdot 10^{-5} M$  PBA Lösung bei 298 K

Quenchen verringert die Fluoreszenzausbeute von PBA zwischen vollständig deoxygenierter (0 mg/l) und mit der Umgebung im Gleichgewicht stehender Lösung (8.4 mg/l) um ca. 25%. Daraus resultiert eine Quenchrage  $K = 6831/\text{mol}$ . Der Fehler bei dieser Messung liegt ca. bei 10% bedingt durch eine mögliche Lampendrift. In [Vaughan and Weber 1970] ist ein Wert von  $(645 \pm 79) \text{ l/mol}$  für die Quenchrage angegeben, was in guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert ist. Erhöht man die Temperatur der Lösung um 15 K, so verringert sich die ungequenchte Fluoreszenz um 10%, während sich die Quenchrage um fast 40% erhöht.

PBA ist, wie die folgenden Untersuchungen anderer mit Sauerstoff quencher Farbstoffe belegen werden, der Farbstoff mit der höchsten Quenchrage<sup>5</sup>. Sie liegt etwa eine Größenordnung über der anderer Stoffe, wie z. B. Acridin.

<sup>5</sup>Die Quenchrage wurde mit Hilfe eines nichtlinearen least square Fits der gemessenen Daten mit der Stern-Volmer-Gleichung (Glg. 3.1.3) ermittelt.

Fluoreszenzfarbstoff	Quenchrage K aus Datenfit in [1 / (mol/l)]
PBA bei 313 K	944
PBA bei 298 K	683
Acridin	54
Phloxine B	< 45
Benzoflavin	< 32

Die e-Wertslänge der Absorption<sup>6</sup> der Lösung beträgt bei einer  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung gleichbleibend ( $24 \pm 0,2$ ) mm, was einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon = 8,33 \cdot 10^8$  mm<sup>2</sup>/mol entspricht. Dies bestätigt deutlich, daß die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff ein Prozess ist, der nur auf die Quantenausbeute der Moleküle Einfluß nimmt und nicht etwa die Absorptionsquerschnitte verändert.

### 3.2.3 Acridin und Acridinderivate

Neben dem im folgenden Experiment verwendeten Fluorescein und dem ebenfalls bereits für die Untersuchung der Grenzschicht eingesetzten PBA, wurden auch eine Reihe anderer Fluoreszenzfarbstoffe auf ihre Verwendbarkeit in solchen Experimenten untersucht.

#### Acridin

Der Fluoreszenzfarbstoff Acridin wurde bereits in den 70er Jahren von verschiedenen Autoren zur Untersuchungen von Grenzflächenphänomenen herangezogen [Fahlenkamp]. Acridin hat sein Absorptionsmaximum bei 360 nm. Die verwendeten Lösungen wurden durch Herstellen einer Stammlösung in Alkohol erzeugt, die dann mit Wasser verdünnt wurde. Da die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Acridin gut bekannt ist [Fahlenkamp], wurde nur das Quenchverhalten untersucht. Acridin liegt bei alkalischem Medium als hell bläulich fluoreszierende Flüssigkeit vor. Diese zeigt ein schwaches Quenchen durch Sauerstoff mit einer Quenchrage  $K = 541/\text{mol}$ . Im sauren Medium fluoresziert Acridin im grün-blauen und zeigt keinen meßbaren Quencheffekt. Der  $pK$ -Wert für den Übergang der einen in die andere Modifikation ist 5,5.

#### Acridin Orange

Acridin Orange ist ein leicht wasserlösliches Derivat des Acridins. Es hat ein Absorptionsmaximum bei 489 nm und erscheint als orange-rote Flüssigkeit. Sie färbt Kunststoffe orange ein, was bei Verwendung in Wind/Wellenkanälen von Nachteil wäre. Die Titration von Acridin Orange zeigt einen reproduzierbaren Abfall der Fluoreszenz

<sup>6</sup>Durch einen nichtlinearen least square Fit mit einer Exponentialfunktion (Glg. 3.1) errechnet

zwischen pH 7 und pH 8 um einen Faktor 2. Darüber und darunter ist die Fluoreszenzintensität konstant. Die Lösung zeigt kein meßbares Quenchverhalten mit Sauerstoff. Bemerkenswert ist dabei noch die Tatsache, daß Acridin Orange als Katalysatorgift für das Entgasungsmittel Natriumsulfit mit dem Katalysator Kobalt zu wirken scheint.

### Benzoflavin

Benzoflavin wird in der Literatur als *stark sauerstoffquenchend* auf Silicagel beschrieben [Kautsky 1931]. Das Absorptionsmaximum von Benzoflavin liegt bei 465 nm und die Lösung zeigt eine stark grüne Fluoreszenz. Die Lösung wurde mit Ethanol als Lösungsvermittler hergestellt. Leider zeigte das Quenchverhalten in H<sub>2</sub>O nicht die selbe Stärke wie auf Silicagel: die Quenchrate liegt bei  $K = 321/\text{mol}$ . Dies ist die niedrigste gemessene Quenchrate bei den untersuchten Stoffen, die überhaupt Fluoreszenzlöschung zeigen.

### 3.2.4 Sonstige Fluoreszenzfarbstoffe

#### Phloxin B

Phloxin B löst sich leicht in Wasser und ergibt dabei eine rote, stark färbende Flüssigkeit. Das Absorptionsmaximum liegt bei 553 nm. Die Fluoreszenz liegt im Gelben, außer bei stark saurem pH, wo die Lösung rosafarben fluoresziert. Dieser Farbumschlag läßt Phloxin B als Indikator im Bereich pH 2–3 Verwendung finden. Zwischen pH 3,5 und pH 7,5 findet keine Veränderung der Fluoreszenz statt. Phloxin B zeigt ein leichtes Quenchen durch Sauerstoff mit einer Quenchrate  $K < 451/\text{mol}$ .

### 3.2.5 Schlußfolgerung

Als optimaler pH-Indikator im pH-Bereich von 7 ist Fluorescein gefunden worden. Folgende Daten der Messungen haben dies bestätigt:

- Absorptionsmaximum bei 490 nm
- extrem gute Löslichkeit in Wasser
- $pK_1 = 5,05$ ,  $pK_1^* = 5,6$ ;  $pK_2 = 7,0$ ,  $pK_2^* = 6,5$
- Quantenausbeute Neutrale Molekül 0.31, Quantenausbeute Anion 0.69, Quantenausbeute Dianion 0.93
- Temperaturabhängigkeit bei pH 10  $(0,28 \pm 0,1)\%/K$ , bei pH 6,4  $(0,14 \pm 0,05)\%/K$ <sup>7</sup>

---

<sup>7</sup>siehe Kapitel 4.3

- Fluoreszenz wird nicht durch Sauerstoff gequench<sup>8</sup>
- linearer Intensitätsabfall zwischen pH 7 und pH 6

Von allen untersuchten Farbstoffen, die Quenchverhalten gegenüber Sauerstoff zeigten, scheint Pyrenbuttersäure am geeignetsten zur Messung von Konzentrationsprofilen zu sein.

- Absorptionsmaximum bei 340 nm
- Quenchrage  $K = 683 \text{ l/mol}$  bei  $25^\circ\text{C}$
- mit NaOH in Wasser löslich
- keine pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz

Beide Farbstoffe lassen sich in Wind/Wellenkanälen für die Untersuchung der wasserseitigen Grenzschicht einsetzen.

---

<sup>8</sup>siehe Kapitel 4.3

## Kapitel 4

# Messung eines Konzentrationsgradienten

### 4.1 Ersatz des gelösten Gases durch einen Fluoreszenzindikator

Die direkte Messung eines Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht mit einer laserinduzierten Fluoreszenz-Methode setzt voraus, daß das meßbare Fluoreszenzlicht direkt proportional zu einem durch die wasserseitige Grenzschicht transportierten Tracer ist. Die einfachste chemische Reaktion, die einen solchen Zusammenhang liefern kann, ist die Protonierung, bzw. Deprotonierung eines Fluoreszenzindikators. Der Fluoreszenzindikator wird dabei auf seinen Pufferpunkt eingestellt, an dem gleiche Mengen der protonierten und deprotonierten Form vorhanden sind, die hier als HR und R<sup>-</sup> bezeichnet sind. Vereinfachend seien im Folgenden die Beziehungen für eine einwertige Säure dargestellt; für eine zweiwertige Säure, wie es etwa Fluorescein ist, gilt das Gesagte analog. Das Massenwirkungsgesetz ergibt folgende Gleichung:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = K_i, \quad (4.1)$$

wobei  $K_i$  die Gleichgewichtskonstante für die Protonierungsreaktion des Fluoreszenzindikators ist. Das System befindet sich am Pufferpunkt, wenn der pH-Wert gleich dem  $\text{p}K_i$ -Wert ist, der dem negativen dekadischen Logarithmus von  $K_i$  entspricht. Wenn der  $\text{p}K_i$ -Wert beispielsweise wie bei Fluorescein 7 ist, und das System sich am Pufferpunkt befindet, dann ist die Konzentration der OH<sup>-</sup> und der H<sup>+</sup> Ionen um etwa 2 Größenordnungen kleiner als die Konzentration des Indiktors ( $[\text{HR} + \text{R}^-]$ ). Der eigentliche Transfer wird durch Zugabe von Spuren eines alkalischen oder sauren Gases (zB. NH<sub>3</sub> oder HCl) in den Luftraum des Wind/Wellenkanals angestoßen. Betrachten wir hier exemplarisch das Verhalten von HCl. Das Gas wird zur Luft-Wasser-Grenze transportiert, wo es (für die betrachteten relevanten Zeiträume) instantan in H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> Ionen dissoziiert. Deshalb ist die HCl-Konzentration an der Wasseroberfläche Null, wodurch für den luftseitigen Transport des HCl-Gases ins Wasser die folgende Gleichung gilt:

$$j_a = k_a [\text{HCl}], \quad (4.2)$$

wo  $k_a$  die luftseitige Transfargeschwindigkeit und  $[HCl]$  die HCl-Konzentration im Luftkörper beschreibt.

Die produzierten  $Cl^-$  Ionen beginnen in den Wasserkörper zu wandern, während die  $H^+$  Ionen eine ebenfalls quasi-instantane Protonierungsreaktion mit dem Fluoreszenzindikator eingehen, um  $RH$  aus  $R^-$  zu bilden. Dieser Prozess liefert also eine Senke für  $R^-$  und eine Quelle für  $HR$ . Die resultierenden Flußdichten müssen aufgrund der Massen- und Ladungserhaltung gleich der Flußdichte für HCl sein. Die Flußdichten sind dabei gegeben durch die Konzentrationsunterschiede über die Grenzschicht und die wasserseitige Transfargeschwindigkeit  $k_w$ :

$$j_w = k_w \Delta[HR] = -k_w \Delta[R^-]. \quad (4.3)$$

Die Konzentration der  $H^+$  Ionen bzw. der  $H_3O^+$  Ionen ist natürlich an jedem Ort so, daß Gleichung 4.1 erfüllt ist. Da aber  $HR$  und  $R^-$  gegenüber  $H^+$  im Überschuß vorliegen, und der Anteil der elektronisch angeregten Fluoreszenzmoleküle nur ca. 0.1 Promille beträgt, finden für  $HR$  und  $R^-$  keine signifikanten Konzentrationsänderungen aufgrund dieser Reaktion statt.

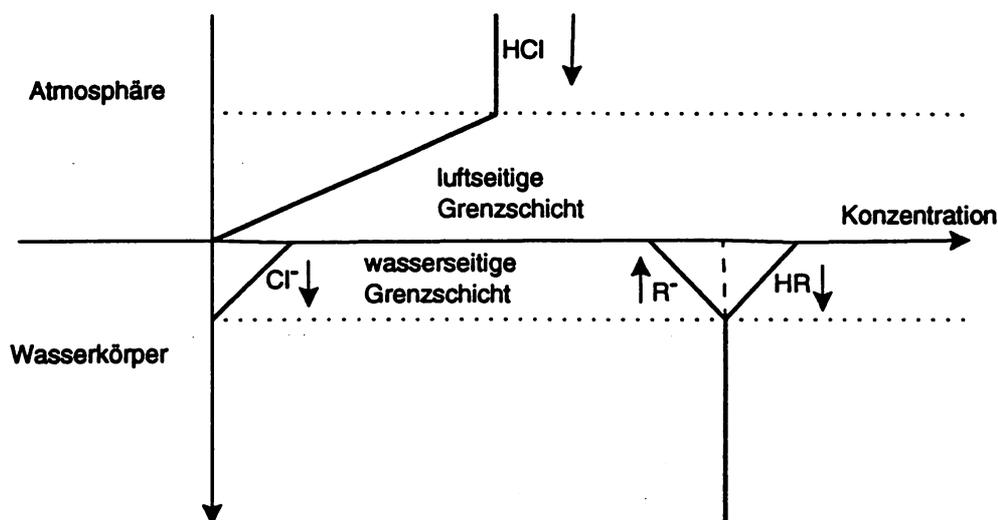


Abb. 1: Schematische Darstellung der vertikalen Konzentrationsprofile an der Luft-Wasser-Phasengrenze, wenn HCl als Tracergas von einer Pufferlösung absorbiert wird.

## 4.2 Eichung der Fluoreszenzhelligkeit

Um eine quantitative Aussage über die Profilform zu gewinnen, muß man die gemessene Fluoreszenzhelligkeit auf die Konzentration einer einzelnen Ionensorte umeichen. Fluorescein ist eine zweiwertige Säure und man wählt das Dianion als Referenz. Aus

der Kenntnis der Protonierungskonstanten läßt sich eine Formel für die Umrechnung finden. Die Gleichgewichtskonstanten sind gegeben durch:

$$K_1 = \frac{[H^+][R^{2-}]}{[HR^-]}, \quad (4.4)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HR^-]}{[H_2R]}. \quad (4.5)$$

Aus den Gleichungen 4.4 und 4.5 folgt:

$$\frac{K_1 [H_2R]}{[H^+]} = \frac{[H^+][R^{2-}]}{K_2},$$

woraus eine Gleichung für die Dianionenkonzentration folgt,

$$[R^{2-}] = K_1 K_2 \frac{[H_2R]}{[H^+]^2}, \quad (4.6)$$

in der die  $H^+$  Konzentration durch den pH-Wert substituiert werden kann.

$$[R^{2-}] = K_1 K_2 [H_2R] 10^{2pH} \quad (4.7)$$

Drückt man jetzt die Konzentration der freien Säure  $H_2R$  durch die Gesamtkonzentration an Fluorescein  $c$  aus:

$$[H_2R] = c - [R^{2-}] - [HR^-],$$

und setzt für die Monoanionenkonzentration wieder Glg. 4.5 ein, so erhält man nach Umformung eine Beziehung zwischen der Dianionenkonzentration und dem pH-Wert.

$$[R^{2-}] = \frac{K_1 K_2 10^{2pH} c}{1 + K_1 K_2 10^{2pH} + K_1 10^{pH}} \quad (4.8)$$

Ersetzt man die Dianionenkonzentration durch Gleichung 4.5, so erhält man eine analoge Gleichung für die Monoanionkonzentration vom pH-Wert.

$$[R^-] = \frac{K_1 10^{pH} c}{1 + K_1 K_2 10^{2pH} + K_1 10^{pH}} \quad (4.9)$$

Abbildung 2 zeigt die so berechnete Abhängigkeit der Anionenkonzentrationen  $[R^-]$  und  $[R^{2-}]$  vom pH-Wert. Man erkennt, daß wie zu erwarten ist für keinen pH-Wert eine Lösung rein mit Monoanionen existiert, sondern immer in Mischung mit Neutralmolekülen oder Dianionen vorliegt. Dies macht es unmöglich direkt Quantenausbeute und Absorptionslänge für das Monoanion  $R^-$  zu ermitteln.

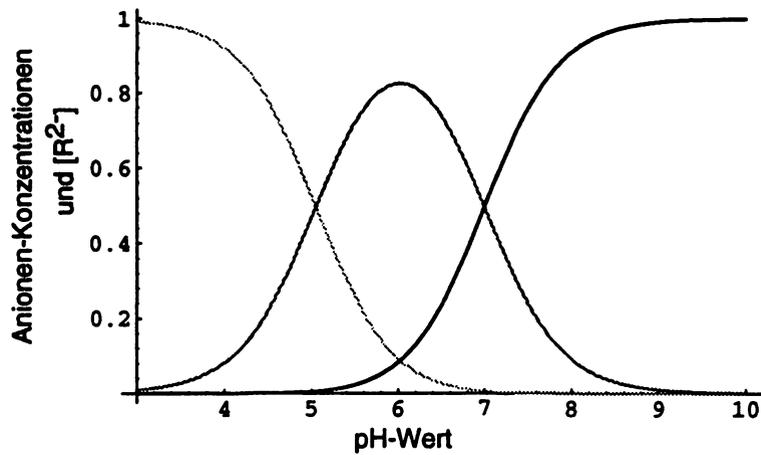


Abb. 2: Abhängigkeit der Konzentration von  $[H_2R]$  (hellgraue Kurve)  $[HR^-]$  (graue Kurve) und  $[R^{2-}]$  (schwarze Kurve) vom pH-Wert

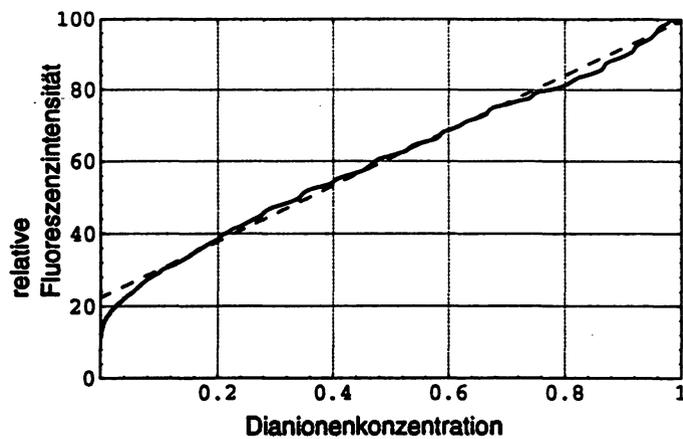


Abb. 3: Gemessene Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von der Dianionkonzentration. Die gestrichelte Gerade zeigt den Verlauf bei völlig linearem Zusammenhang an.

Aus den in Kapitel 3.2.1 dargestellten Ergebnissen der Fluoreszenzintensität als Funktion des pH-Werts, läßt sich mit Hilfe der Beziehung 4.8 zwischen Dianionkonzentration und pH-Wert, eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Dianionkonzentration finden, indem man den pH-Wert durch die Dianionkonzentration substituiert. Abbildung 3 zeigt diese Eichkurve für die Umrechnung der Fluoreszenzhelligkeit in Dianionkonzentration. Über einen weiten Bereich zwischen 30% und 100% Fluoreszenzintensität besteht ein quasi linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Dianionkonzentration. Die Abweichungen von der Linearität betragen deutlich weniger als 5% und können zum Teil auf die Meßungenauigkeit der pH-Messung zurückgeführt werden. Damit läßt sich ohne Korrektur, der Intensitätsunterschied als Konzentrationsdifferenz  $\Delta C$  zur Berechnung der Grenzschichtdicke nach den Gleichungen 2.6 und 4.3 heranziehen.

### 4.3 Abschätzung prozeßbedingter Fehler

Zu den systematischen Meßfehlern, die bei der vorgestellten Fluoreszenzmethode auftreten zählt ein Fehler durch Reabsorption der Photonen des Fluoreszenzlichtes und eine erneute Aussendung dieser Photonen von einem anderen als dem ursprünglichen Ort. Die Größe dieses Fehlers wird dabei einerseits von der Extinktion im Lösungskörper der Fluoresceinlösung für Fluoreszenzlicht und andererseits von der jeweiligen Quantenausbeute bestimmt. Die Extinktionsrate läßt sich dabei vom Überlapp der Emissions- und Absorptionsspektren abschätzen. Da die Fluoreszenzstrahlung isotrop ist, bewirkt eine Reemission keine direkte Verfälschung der gemessenen Konzentrationsprofile sondern nur eine Verschlechterung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses durch einen erhöhten Untergrund. Außerdem wird bei einem längeren optischen Weg durch das fluoreszierende (und somit auch absorbierende) Medium ein Teil des Fluoreszenzspektrums vollständig absorbiert.

Eine mögliche Fehlerquelle, die ausgeschlossen werden muß, ist das Quenchen der Fluoreszenz durch Sauerstoff oder Halogenionen. Versuche mit einer  $5 \cdot 10^{-5}$  M Fluoresceinlösung ergaben, daß eine Variation des Sauerstoffgehalts zwischen 0 und 25 mg/l keine über dem Rauschen liegende Veränderung der Fluoreszenz bewirkte, d. h. daß der durch Sauerstoffquenchen verursachte Fehler bei parallelen klassischen Massenbilanzversuchen mit Sauerstoff deutlich unter 1% liegt. Dies wird qualitativ auch durch Messungen von [Chéchan 1946] zum Quenchverhalten von Fluorescein bestätigt.

Desweiteren muß eine Übersättigung der Fluoresceinmoleküle mit einem zu starken Laser vermieden werden. Eine Abschätzung unter Berücksichtigung der durch den Versuchsaufbau bedingten Gegebenheiten ergibt, daß zu jedem Zeitpunkt nur etwa 0.01% der Fluoresceinmoleküle angeregt sind und daß deshalb das Lambert-Beer'sche Gesetz voll seine Gültigkeit behält.

Gemessen wurde außerdem die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz. Dabei

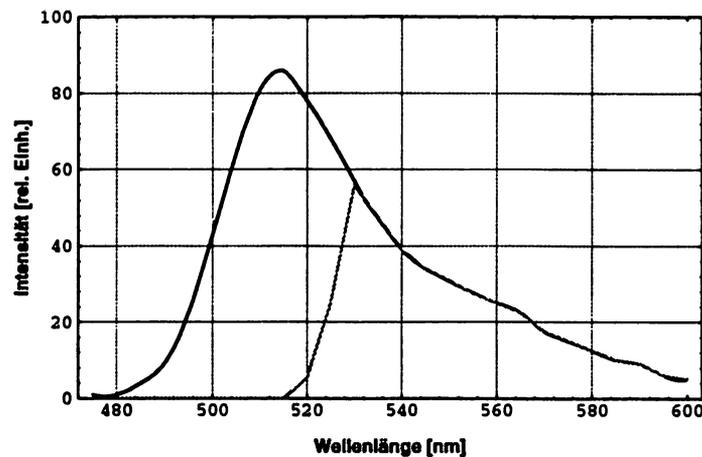


Abb. 4: Fluoreszenzspektrum von Uranin bei pH 8 nach [Kantardzhyan 1959] (Anregung mit der Hg 365 nm Linie). Die graue Kurve zeigt das Fluoreszenzspektrum bei Reabsorption in einem 206 mm langen Lösungskörper, wie er bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen vorlag.

wurde eine alkalische  $10^{-5}$  M Fluorescein-Lösung in zwei Schüben erhitzt. Abbildung 5 zeigt das Ergebnis der Messungen.

Wenn man eine mögliche Lampendrift neben den statistischen Fehlern in die Rechnung mit einbezieht, so findet man eine lineare Veränderung der Fluoreszenz mit der Temperatur von  $(0,28 \pm 0,1)\%/K$ . Die Linearität deckt sich recht gut mit den Angaben zur Temperaturabhängigkeit in der Literatur [Bouchard 1936]. Neben der Temperaturabhängigkeit der maximalen Fluoreszenz ist natürlich auch der  $pK^*$  Wert selbst temperaturabhängig. Stellt man die Lösung auf den Wert für die halbe Fluoreszenz ein, so bewirkt eine Temperaturerhöhung wegen der gegenläufigen Temperaturabhängigkeiten von Fluoreszenz und  $pK^*$  Wert eine deutlich schwächere Fluoreszenzabnahme; sie lag bei  $(0,14 \pm 0,1)\%/K$ . Dadurch liegt der temperaturbedingte Fehler in den Grenzschichtvisualisierungs-Experimenten, die nahe des Pufferpunktes von Fluorescein durchgeführt werden unter  $0,28\%/K$ .

Das an der Wasseroberfläche dissoziierende HCl bzw.  $NH_3$  Gas darf selbst keine Turbulenzen in der Grenzschicht anregen. Dies könnte beispielsweise durch die Erwärmung der Wasseroberfläche beim Dissoziieren und Lösen der Gase entstehen. Eine Abschätzung des maximalen Wärmeflusses in den Wasserkörper durch die Lösungswärme von HCl ergibt einen Wert von nur  $0,01 W/m^2$ . Dieser Wert ist mindestens vier Größenordnungen kleiner als durch Wasserverdunstung auftretende Wärmeflüsse.

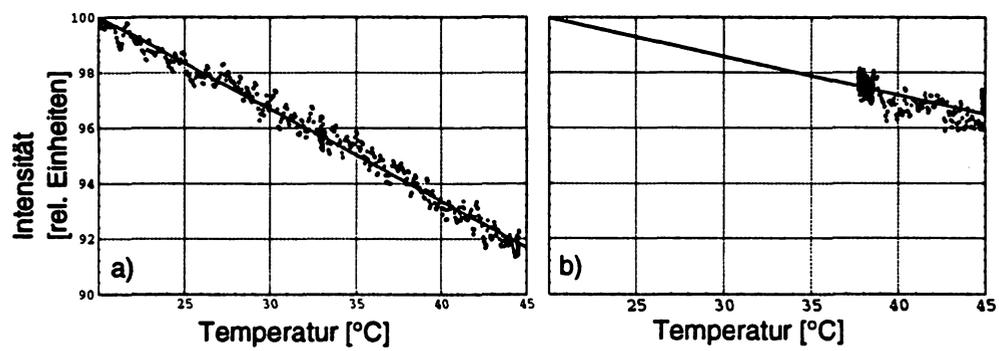


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz einer  $10^{-5}M$  alkalischen Uranin Lösung bei pH 10 (a) und bei pH 6,4  $\approx pK^*$  (b).

## Kapitel 5

# Experimentelle Durchführung

Mit dem im Folgenden beschriebenen Verfahren ist es möglich, Konzentrationsprofile in der Grenzschicht direkt zu messen und daraus die Transfergeschwindigkeit  $k$  und die Zeitkonstante  $t_*$  zu berechnen. Zusätzlich kann man die momentane und mittlere Flußdichte durch die Grenzschicht  $j$  bestimmen. Neben der Bestimmung dieser wichtigen mittleren Parameter hat die Grenzschichtvisualisierung noch den Vorteil, daß man durch die Aufnahme der Konzentrationsprofile in der Grenzschicht verschiedene Beschreibungsmodelle für die Grenzschicht unterscheiden kann. In der Arbeit von [Jähne et. al. 1989] wurde gezeigt, daß eine solche Unterscheidung mit den konventionellen Massenbilanzmessungen nicht möglich ist.

Die Visualisierung des Gasaustausches durch die Gas/Wasser Grenzschicht wurde am großen zirkularen Wind/Wellenkanal des Instituts für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt. Der Kanal ist 30 cm breit, 70 cm hoch und hat einen äußeren Durchmesser von 4 m. Der Windantrieb erfolgt über einen rotierenden Paddelring im oberen Luftraum des Kanals. Details zum Aufbau des Kanals finden sich bei [Jähne 1985]. Die Vorteile dieses Kanals für die durchgeführten Messungen liegen zum einen im homogenen Wellenbild, das durch den quasi unendlichen Fetch<sup>1</sup> zustande kommt und zum anderen in der Abgeschlossenheit des Laborsystems, verbunden mit einer großen chemischen Stabilität. Der Heidelberger Kanal ist, neben dem linearen Kanal im Canada Center for Inland Waters, der einzige große Wind/Wellenkanal, der eine solche Abgeschlossenheit des Luftraums gegenüber Teilchenaustausch bietet. Außerdem erlaubt der zirkulare Kanal parallele Massenbilanzmessungen, die nicht durch Strand- und Fetteffekte verfälscht werden. Dies erlaubt einen Vergleich zwischen der lokalen Messung der Transfergeschwindigkeit mit der vorgestellten LIF-Methode und der integrierenden Messung der Transfergeschwindigkeit mit der klassischen Massenbilanzmethode, der in einem linearen Kanal nicht möglich wäre.

Der Wasserkörper bestand aus 880 l deionisiertem Wasser<sup>2</sup>, dem  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l Uranin<sup>3</sup> beigegeben wurde. Eine Uraninlösung hat einen stark im alkalischen liegenden pH-Wert, der durch Titration mit HCl in den Pufferbereich von Fluorescein bei pH 7 verschoben wurde. Zu Beginn jeder Messung wurden ca. 2,5 – 3,5 Ncm<sup>3</sup> HCl-Gas, bzw. 2,5 Ncm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>-Gas in den Luftraum injiziert. Bei dem vorhandenen Luftvolumen

---

<sup>1</sup>Als Fetch bezeichnet man die windüberstrichene Fläche

<sup>2</sup>Leitfähigkeit  $< 1 \mu\text{S}$

<sup>3</sup>Das Dinatriumsalz von Fluorescein

von  $1,6 \text{ m}^3$  entspricht das einer anfänglichen Konzentration von 2 ppm im Luftraum. Die Fluoreszenz wurde durch einen Argon-Ionen Laser mit einer Leistung von 20 mW angeregt, dessen Strahl durch eine Linse auf die Wasseroberfläche fokussiert wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde von einer CCD-Kamera im sogenannten *Partial Scanning* Modus durch ein Fenster unterhalb der Wasseroberfläche aufgenommen. In dieser Betriebsart wird nur ein bestimmter Teil des CCD-Chips ausgelesen, dieser dafür öfter pro Videotakt. Stellt man beispielsweise die Kamera so ein, daß die räumliche Breite des Videobildes um den Faktor 10 eingeschränkt ist, so erhält man dafür eine zehnfach höhere zeitliche Auflösung. Die verbleibende Breite pro Sektor beträgt in dieser Einstellung 21 Zeilen. Dies hat den Vorteil, daß man ohne von der Videonorm abzuweichen eine wesentlich höhere zeitliche Auflösung erreichen kann als durch Aufnahme von Vollbildern. Der Verlust der Bildbreite ist im vorliegenden Aufbau irrelevant, da die Breite des fokussierten Laserstrahls nur wenige Pixel beträgt. Das Videosignal wird mit einer Bildverarbeitungskarte<sup>4</sup> digitalisiert und in den Rechner eingelesen. Auf einem i860-Zusatzboard der Firma Hyperspeed wird in Echtzeit eine Mittelung über die Breite des Laserstrahls (entsprechend 16 Zeilen) vorgenommen und aus den resultierenden zeitlich aufeinanderfolgenden Videozeilen ohne Geschwindigkeitsverlust ein sogenanntes xt-Bild aufgebaut. Diese Darstellung ist geeignet zur Visualisierung eindimensionaler zeitlich variierender Vorgänge. Eine Achse des Bildes ist die Zeitachse, während die andere Achse eine räumliche Achse, d. h. hier die Tiefe  $z$  darstellt. Die Mittelung über die Breite des Laserstrahls verbessert zudem das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Abbildung 1 verdeutlicht nochmals den Aufbau eines xt-Bildes aus den aufgenommenen Videobildern. Bei den im Versuch gewählten Einstellungen ergibt sich bei Verwendung konventioneller Videotechnik, durch den Einsatz einer Kamera mit Partial Scanning Modus eine zeitliche Auflösung in den xt-Bildern von  $\frac{1}{600}$  sec. Um Auflösungseinbußen durch den halbbildweisen Zeilenwechsel eines Standard-Videobildes (Interlace Mode) zu vermeiden, wird die Kamera um  $90^\circ$  gedreht, so daß der Laserstrahl waagrecht im Bild verläuft. Die interessierenden Strukturen, z. B. die Profilform der Grenzschicht, werden so in jedem Halbbild vollständig abgetastet.

Die wasserseitige Grenzschicht wird nach dem Einspritzen des Tracergases HCl als dünne dunkle Schicht, bzw. bei Verwendung von  $\text{NH}_3$  als dünne helle Schicht im Bild sichtbar. Da die Beobachtung unter einem flachen Winkel von unterhalb der Wasseroberfläche aus erfolgt, sieht man neben dem eigentlichen Strahlprofil auch eine durch die wellenbewegte Wasseroberfläche verzerrte Totalreflexion des Strahls. Dieser Effekt macht eine etwas aufwendigere Bildverarbeitung zur Auswertung der Aufnahmen notwendig.

Um das System auch bei höheren Windgeschwindigkeiten einsetzen zu können, als die von [Jähne 1992a] in Voruntersuchungen verwendeten, war es nötig einen Wellenfolge-mechanismus zu entwerfen. Nur dieser Wellenfolger gewährleistet auch bei Wellen-

---

<sup>4</sup>Variable Frame Grabber der Firma ITI

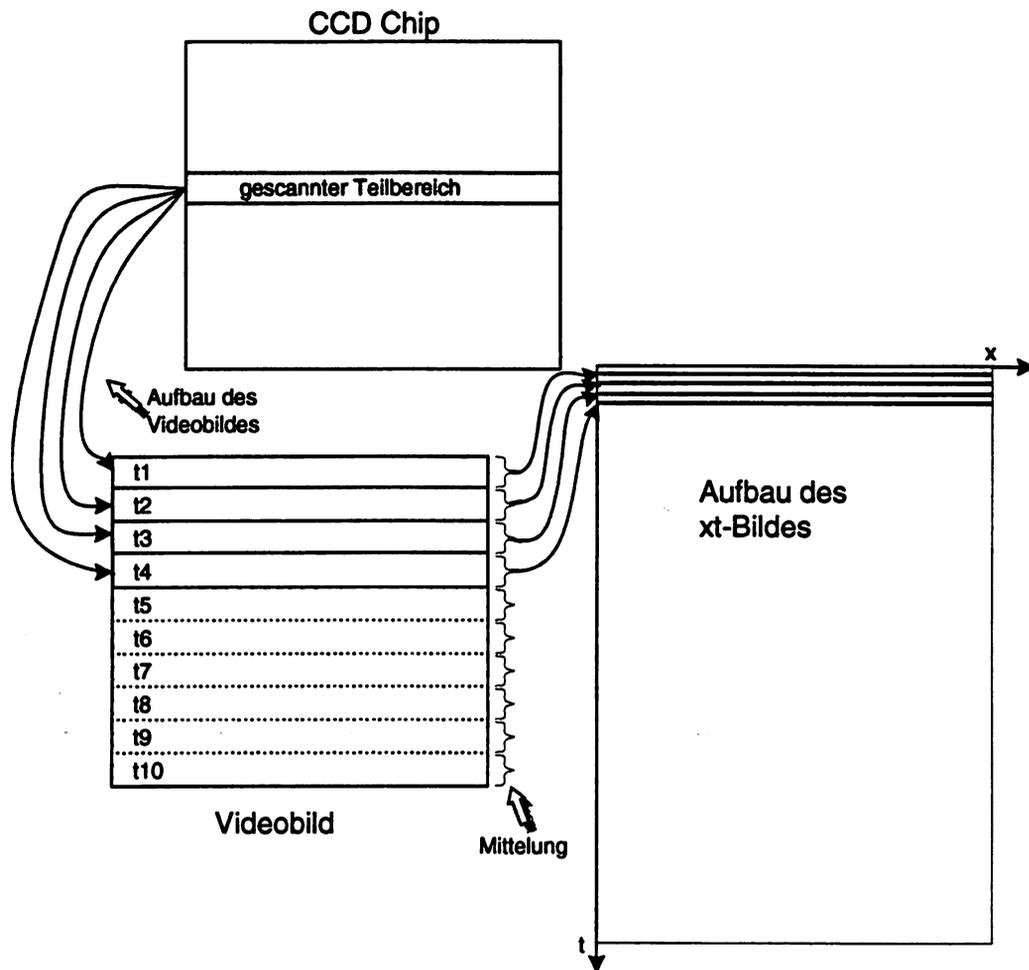


Abb. 1: Aufbau eines  $xt$ -Bildes aus dem Videobild einer Kamera mit Partial Scanning Mode

gang eine Auflösung  $< 50\mu\text{m}$ , die mit einer Abbildung der Grenzschicht auf den CCD-Chip im Maßstab von mindestens 1:1 verbunden ist. Ohne Wellenfolger müßte die Wellenamplitude um die Ruhelage kleiner als 4 mm sein, was bereits bei Windgeschwindigkeiten von knapp 3 m/s überschritten wird. Neben dem Verfolgen der Wellen um die Grenzschicht im Sichtbereich zu behalten, dient der Wellenfolger auch noch dazu ein Verschmieren der aufgenommenen Grenzschicht durch die Wellenbewegung während der endlichen Belichtungszeit zu verhindern. Man erhält so eine Verringerung der Relativgeschwindigkeit des aufzunehmenden Objekts, was aus der Photographie als Mitzieheffekt bekannt ist. Selbstverständlich kann der Wellenfolger die Grenzschicht nicht mit derselben Genauigkeit im Bild halten, mit der optisch aufgelöst wird. Dies ist aber auch nicht notwendig und es genügt vollständig, wenn der Wellenfolger die

zu beobachtende Grenzschicht in der mittleren Hälfte des Beobachtungsfeldes halten kann. Bei bei der eingesetzten 1:1 Abbildung würde das einer Nachfolge-Genauigkeit von ca.  $\pm 2$  mm entsprechen.

## 5.1 Die Wellennachführung

Oberhalb der Wasseroberfläche sieht man den Eindringpunkt des Laserstrahls in den Wasserkörper als hellen Punkt. Die momentane Änderung der Wasserhöhe durch eine Welle wird als Veränderung der Position des hellen Fluoreszenzpunktes gesehen und ist eine rein eindimensionale Information. Daher ist es ausreichend eine Zeilenkamera zur Messung der Wasserhöhe eine Zeilenkamera einzusetzen. Dies bietet auch den Vorteil der höheren Geschwindigkeit und der besseren elektronischen Auswertbarkeit

Abbildung 2 zeigt schematisch den gesamten Versuchsaufbau mit der Zeilenkamera zur Beobachtung der momentanen Wellenhöhe, deren Signal den optischen Wellenfolger für die eigentliche Meßkamera steuert. Beide Kameras sehen auf den Punkt, an dem der Laserstrahl in den Wasserkörper eindringt, die Beobachtungskamera sieht aber wegen der Totalreflektion nur ihre Seite der Gas/Wasser Phasengrenze.

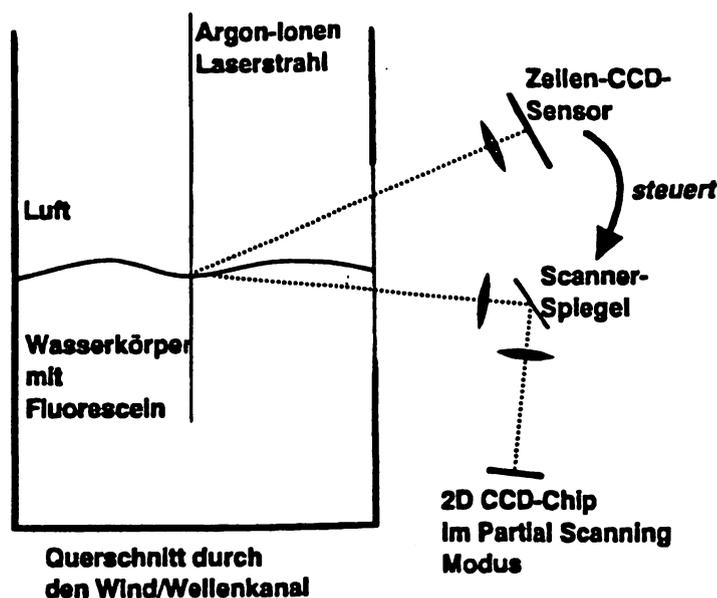


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Wellenfolger und aufnehmender CCD-Kamera

### 5.1.1 Die Auswertung des Zeilensignals

Um die Bildinformation der Zeilenkamera auszuwerten, muß zunächst die Helligkeitsschwelle, die den Auftreffpunkt des Laserstrahls auf der Wasseroberfläche charakterisiert, erkannt werden. Abb. 3 zeigt den Spannungsverlauf eines Zeilenbildes.

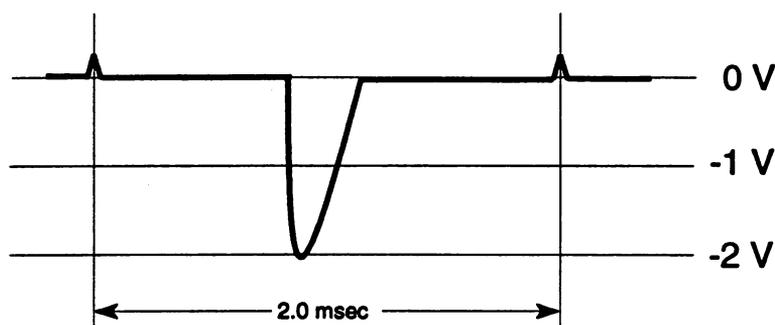


Abb. 3: *Spannungsverlauf eines typischen Zeilenbildes*<sup>5</sup>

Der Dunkel-Hell-Übergang an der Wasseroberfläche ist als steiler Spannungsabfall sichtbar. Im Wasserkörper nimmt die Fluoreszenzlichtintensität dann exponentiell gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ab. Die durch das Videosignal repräsentierte Bildzeile wird zuerst verstärkt und dann in eine Folge von normierten TTL-Spannungspulsen umgewandelt, deren Längen direkt proportional zur Kantenposition sind. Dazu schaltet ein Spannungskomparator den Ausgangsspannungswert von logisch low (0 V) auf logisch high (+5 V), sobald das eingehende Spannungssignal einen bestimmten, vorher eingestellten Referenzwert unterschreitet. Dieses Unterschreiten entspricht dem Hell-Dunkel-Übergang an der Wasseroberfläche. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, werden wie bei [Grosser 1989] beschrieben, zwei Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Schwellwerten parallel vorgenommen. Somit werden pro Bild zwei TTL-Pulse erzeugt. Die nachgeschaltete digitale Auswertung beruht auf einem leicht modifizierten Nachbau der, bei [Grosser 1989] beschriebenen Zählvorrichtung, die er als „Uhr“ bezeichnet. Der Zähler bestimmt die Breite der beiden eingehenden TTL-Impulse, indem die Anzahl der bis zum jeweiligen TTL-Pulsanfang eingegangenen Taktimpulse (Clocks) aufsummiert und addiert werden. Das Resultat wird dann als Binärzahl über ein Interface vom Computer zur weiteren Verarbeitung (d. h. der Extrapolation zur Ansteuerung des Scannerspiegels) eingelesen. Man erhält so alle 2 msec eine Höheninformation zur Steuerung des Wellenfolgers.

### 5.1.2 Verarbeitung der Höheninformation in ein Steuersignal

Das binär anliegende Höhensignal wird über einen Digital-Port<sup>6</sup> in einen AT-386 Personal Computer eingelesen und dort softwaremäßig bearbeitet. Zuerst wird überprüft, ob der eingelesene Wert plausibel ist, indem er mit dem vorhergehenden Wert verglichen wird. Falls der Verdacht besteht, daß ein fehlerhafter Wert eingelesen wurde, wird der vorherige extrapolierte Wert an dessen Stelle eingesetzt. Dieser Wert wird jetzt mit einem rekursiven Tiefpaßfilter gewichtet [Haußecker 1993]. Der Filter verbindet den aktuellen Wert mit dem vorherigen Wert, der natürlich seinerseits mit dem vorherigen verbunden war, usw. Die Formel für diese Berechnung:  $g_0 = (1 - \alpha)g_0 + \alpha g_{-1}$  ist sehr einfach und schnell berechenbar, was wegen der Echtzeitanwendung der Nachführung von entscheidender Bedeutung ist. Der Faktor  $\alpha$  bestimmt dabei die Dämpfungsstärke. Abb. 4 zeigt die Wichtungsfaktoren des aktuellen Wertes mit den vorhergehenden Werten für zwei verschiedene Dämpfungsfaktoren  $\alpha$ .

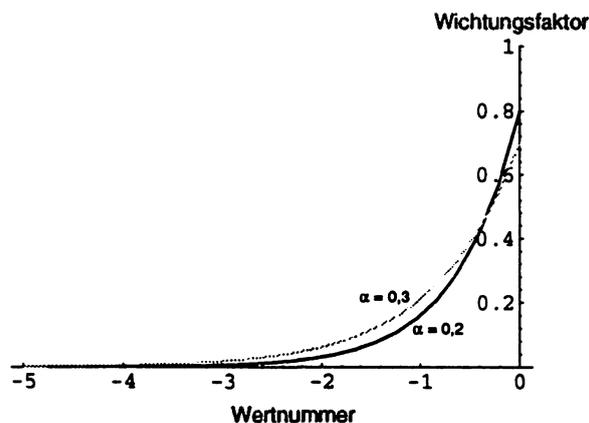


Abb. 4: Wichtungsfaktoren des aktuellen Wertes mit den vorherigen Werten bei dem verwendeten rekursiven Tiefpaßfilter

Eine Tiefpaßfilterung ist notwendig, da die Elektromotoren des Windantriebs ein hochfrequentes Störsignal aussenden, das so hervorragend unterdrückt werden konnte. Der so gefilterte Wert kann jetzt an verschiedene Extrapolationsalgorithmen übergeben werden. Dabei haben sich neben der direkten Ansteuerung die lineare Extrapolation und eine quadratische Extrapolation als sinnvoll erwiesen. Extrapolationen höherer Ordnung waren bei Versuchen entweder zu rauschanfällig oder benötigten eine zu lange Rechenzeit, die durch die Folgefrequenz der Höhensignale (etwa 2 msec) zwingend vorgegeben ist.

<sup>6</sup>Data Translation DT2821

Der extrapolierte Wert wird über einen Digital-Analog-Wandler<sup>7</sup> auf die serienmäßige Steuerelektronik eines Scannerspiegels<sup>8</sup> gegeben, dessen Torsionswinkel in erster Näherung proportional zur anliegenden Spannung ist. Von dieser Steuerelektronik wiederum läßt sich ein Spannungssignal abgreifen, das proportional zum tatsächlichen Auslenkungswinkel ist. Dieses Signal wird neben dem Steuersignal für die Scannerelektronik abgespeichert, was eine Bewertungsmöglichkeit für die Genauigkeit des Wellenfolgers gibt. Zur Beurteilung des Phasenverschubs zwischen Amplituden- und Steuersignal berechnet man die *Korrelation*. Die Korrelation zweier Zeitserien  $g$  und  $h$  ist definiert als:

$$\text{Corr}(g(t), h(t)) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau + t) h(\tau) d\tau.$$

Das *Korrelationstheorem* sagt aus, daß das Produkt der Fouriertransformierten der Funktion  $g$  mit dem konjugiert komplexen der Fouriertransformierten von  $h$  gleich der Fouriertransformierten der Korrelation der beiden Funktionen ist.

$$\text{Corr}(g(t), h(t)) \iff G(f) H^*(f)$$

Um die Korrelation zu erhalten, muß man nur noch eine inverse Fouriertransformation anwenden. Das Maximum der Korrelationsfunktion sitzt an der Stelle des Phasenverschubs zwischen den beiden Zeitserien  $g$  und  $h$ .

## 5.2 Abbildendes System

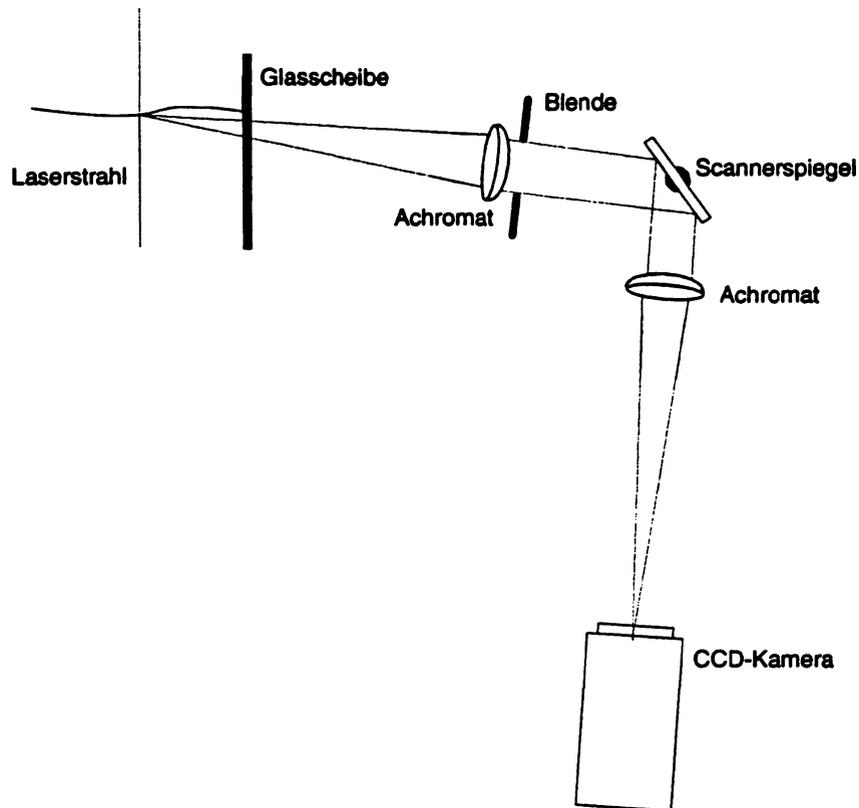
Die Optik der CCD-Kamera wurde aus zwei Achromaten mit Brennweiten von je 400 mm aufgebaut. Achromate minimieren bei bestimmungsgemäßer Anwendung sowohl sphärische als auch chromatische Fehler. Für Abbildungsmaßstäbe  $|m| < 5$  empfiehlt sich eine Anordnung von zwei Achromaten, bei denen das Brennweitenverhältnis  $f_1/f_2 = |m|$  wird. Dies bedingt hier einen Abbildungsmaßstab zwischen Objekt- und Bildebene von 1:1. Achromaten sind vom Hersteller auf Strahlengänge optimiert, die beim Aufbau mit zwei Achromaten das Objekt im Brennpunkt der einen Linse und die Bildebene im Brennpunkt der anderen Linse haben<sup>9</sup>. Der Scannerspiegel für die Wellennachführung ist zwischen den beiden Achromaten, also im Bereich des parallelen Strahlengangs angebracht. Ein Drehen des Spiegels bewirkt eine Verschiebung des Blickfeldes. Dies ist aufgrund der Linsenoptimierung nur bis zu einem extraaxialen Strahlengang von 2,5° zulässig.

Bei der verwendeten großen Brennweite von 400 mm ist bereits die beugungsbegrenzte Auflösung, d. h. die sogenannte Abbé'sche Auflösung zu berücksichtigen. Der

<sup>7</sup>Data Translation DT2821

<sup>8</sup>General Scanning E00-7015001

<sup>9</sup>Spindler & Hoyer Produktbeschreibung

Abb. 5: *Aufnehmende Optik des Experiments*

kleinste Abstand  $d$  von zwei Objekten, die noch getrennt gesehen werden, ist dann

$$d \approx \frac{2 \lambda x}{D}$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts,  $x$  der Abstand Objekt-Linse und  $D$  der effektive Linsendurchmesser (hier: 20 mm) ist. Bei dem verwendeten Aufbau liegt das beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen bei  $20 \mu\text{m}$ .

Eine weitere entscheidende Größe des optischen Systems ist die Tiefenschärfe. Sie ist deshalb von Bedeutung, weil die Beobachtungen der Grenzschicht auf einer wellenbewegten Wasseroberfläche stattfinden. Das heißt, daß sich das abzubildende Objekt nach oben und unten bewegt. Die ideale Fokusebene liegt bei den verwendeten Achromaten aber auf einer Kugelschale, die einen wesentlich kleineren Radius als die axial gemessene Brennweite hat. Abbildung 6 verdeutlicht nocheinmal diesen Zusammenhang.

Die sogenannte *Bildfeldkrümmung* beträgt nach Herstellerangaben für Achromaten der Brennweite 400 mm  $s = 152,5 \text{ mm}$ . Bei Auslenkungen, die der maximal zulässigen

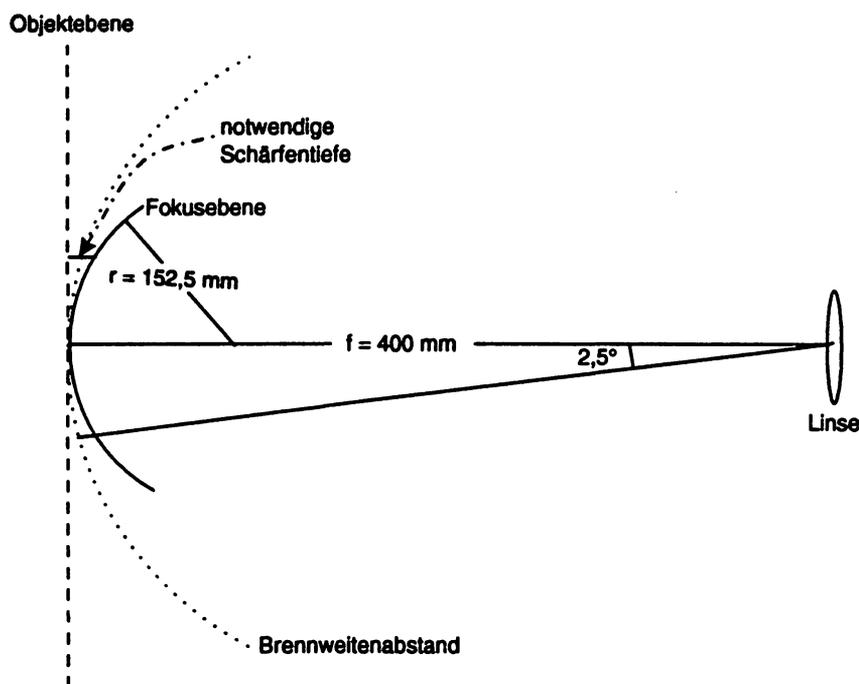


Abb. 6: Veranschaulichung der Schärfenebene des eingesetzten Linsensystems (nicht maßstäblich). Die Fokusebene des Linsensystems hat eine wesentlich stärkere Krümmung als es der Brennweitenradius vermuten ließe. Die Schärfentiefe des Systems muß mindestens so groß sein wie der Abstand zwischen Objekt- und Fokusebene

Winkelveränderung von  $2,5^\circ$  entspricht, muß die Optik somit eine Schärfentiefe von ca. 1 mm haben. Bei einer verwendeten Blendenöffnung von  $r = 10$  mm und einer Brennweite von  $f = 400$  mm, was einer Blende  $O = \frac{f}{2r} = 20$  entspricht, errechnet sich die Schärfentiefe zu:

$$\Delta g = 2O \frac{1}{V} \frac{g'}{f} \epsilon$$

wobei  $V$  der Abbildungsmaßstab,  $g'$  der Objektastand und  $\epsilon$  der Durchmesser des noch zulässigen Unschärfekreises sind. Gibt man einen Unschärfekreis von  $\epsilon = 20 \mu\text{m}$  vor, so ist die Schärfentiefe  $\Delta g = 0,8$  mm. Dies bedeutet andererseits, daß man bei voller Ausnutzung des Scannbereichs eine Unschärfe von ca.  $25 \mu\text{m}$  in Kauf nehmen muß.

Nimmt man diese Effekte zusammen, so muß man von einer effektiven Auflösung des

optischen Systems von etwa  $30\ \mu\text{m}$  ausgehen. In diese Auflösung sind Effekte, wie sie durch die Digitalisierung und technische Spezifikationen der Bildverarbeitungskarte zustandekommen noch nicht mit einbezogen. Auf diese Effekte soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Die eingesetzte Kamera<sup>10</sup> hat quadratische Pixel der Kantenlänge  $13,5\ \mu\text{m}$  auf einem  $649\ (\text{H}) \times 491\ (\text{V})$  Pixel großen CCD-Chip. Mit dieser Auflösung werden die Bilder zunächst aufgenommen, in ein analoges Videosignal umgesetzt und von einer Bildverarbeitungskarte<sup>11</sup> mit einer Auflösung von  $512\ (\text{H}) \times 480\ (\text{V})$  Pixel wieder digitalisiert. Bereits dieser Schritt legt den Abstand benachbarter Pixel auf dem digitalisierten Bild auf  $17,1\ \mu\text{m}$  fest. Die für den Auslesevorgang vom Hersteller angegebene maximale Frequenz liegt bei  $9,4\ \text{MHz}$ . Die Elektronik der Bildverarbeitungskarte hat aber zur Unterdrückung von Aliasing-Effekten einen Tiefpaßfilter, der Signale über  $4,3\ \text{MHz}$  um mindestens  $3\text{dB}$ <sup>12</sup> und Signale über  $8\ \text{MHz}$  um  $12\text{dB}$  dämpft. Dies bedingt eine erneute Verschlechterung der Auflösung um mindestens  $40\%$ . Da zwei nebeneinander belichtete Pixel noch kein getrenntes Wahrnehmen von zwei Objekten erlauben, muß mindestens ein dazwischenliegendes Pixel unbelichtet sein. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen können vertikale Strukturen, wie z. B. die Grenzschicht, im Bild nur mit einer Auflösung von etwa  $50\ \mu\text{m}$  aufgelöst werden. Die zu untersuchenden Strukturen der Grenzschicht liegen aber bei höheren Windstärken ebenfalls in dieser Größenordnung, was zu einer starken Verfälschung der Profile mit kleiner Grenzschichtdicke führt.

### 5.3 Auswertung der xt-Bilder

Um die aufgenommenen xt-Bilder auswerten zu können, ist deren Bearbeitung mit Techniken der digitalen Bildverarbeitung notwendig. Aus den Aufnahmen muß zuerst die Lage der Grenzschicht zu jedem Zeitpunkt  $t$  ermittelt werden, um dann eine Normalisierung der z-Koordinate vornehmen zu können. Alle weiteren Auswertungsschritte werden von diesem normalisierten Bild aus vorgenommen. Eine solche normalisierte Darstellung hat den Vorteil, daß Effekte wie die momentane Grenzschichtdicke unabhängig von der jeweiligen Bildposition beurteilt werden können und daß Steigungen in diesem Bild der Phasengeschwindigkeit des jeweiligen Objekts entsprechen.

Das Auffinden der Grenzschicht ist bei Messungen mit  $\text{NH}_3$  einfach: für jede Zeile, d. h. für jeden Zeitpunkt  $t$ , wird das absolute Helligkeitsmaximum gesucht, das an der Wasseroberfläche liegen muß.

Bei Messungen, bei denen  $\text{HCl}$  als Gas verwendet wurde, ist die Segmentierung schwieriger, da die Grenzschicht jetzt als dünne dunkle Schicht erscheint. Die Probleme sind, daß der Laserstrahl erstens bei stärkerer Wellenneigung im unteren Bildteil aus

---

<sup>10</sup>Pulnix TM-640

<sup>11</sup>ITI Variable Frame Grabber

<sup>12</sup> $3\text{dB}$  entsprechen einer Dämpfung um einen Faktor  $\sqrt{2}$ ,  $12\ \text{dB}$  einem Faktor 4.

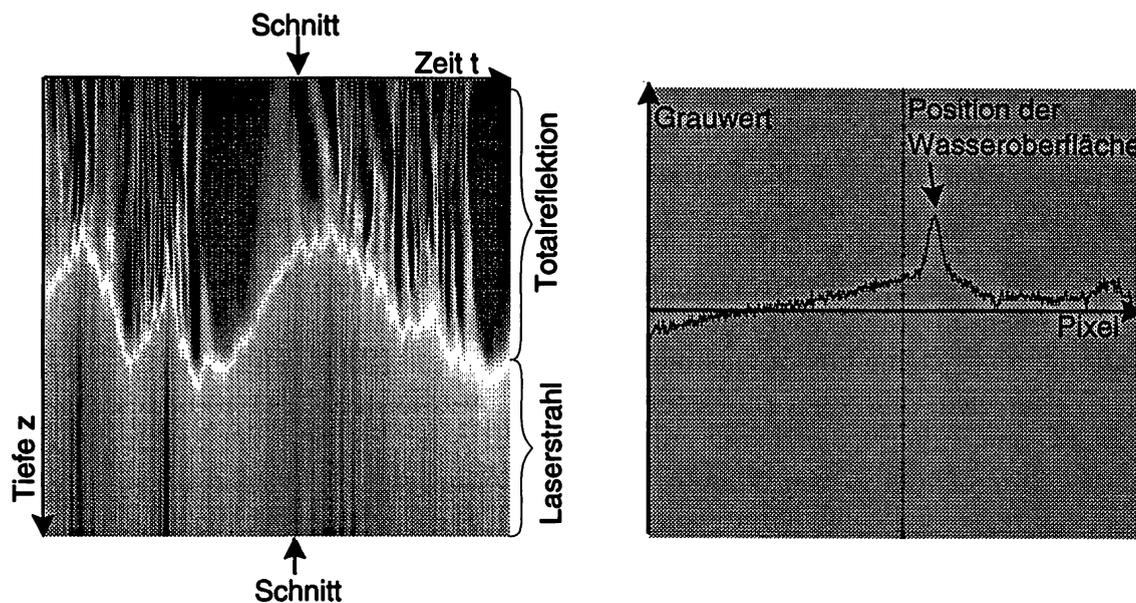


Abb. 7: Ausschnitt eines  $xt$ -Bilds bei Verwendung von  $NH_3$  als anregendes Gas und Schnitt durch die gekennzeichnete Position

dem Bildsegment läuft und zweitens im oberen Bildteil ein völlig verzerrtes Spiegelbild des Laserstrahls zu sehen ist. Beide Effekte können dunklere Grauwerte als die der Grenzschicht erzeugen.

Die Technik mit der die Bilder segmentiert werden geht in mehreren Schritten vor:

1. Bilden der 2. Ableitung des Bildes mit einem sogenannten Cannyfilter.
2. Suche nach der Grenzschicht in positiver Zeitrichtung.
3. Suche nach der Grenzschicht in negativer Zeitrichtung
4. Vergleich der beiden Verfahren zum Auffinden der tatsächlichen Position.

An der Wasseroberfläche findet wegen des flachen Beobachtungswinkels eine Totalreflexion des Laserstrahls und damit auch des Grenzschichtprofils statt. Vernachlässigt man Unschärfefeffekte, so müßte am Übergang vom reellen Bild zum Spiegelbild ein spitzer Winkel sein, dessen 2. Ableitung maximal ist. Um die 2. Ableitung zu erhalten, wird ein Filter verwendet, der auch als idealer Kantenfilter verwendet wird: der Cannyfilter [Canny 1986]. Implementiert ist dieser Filter in einer von [Deriche 1990] vorgestellten rekursiven Form, die die enorme Maskengröße des Originalfilters vermeidet und gleichzeitig die sonst bei 2. Ableitungen übliche Rauschanfälligkeit durch eine Glättung verringert. Segmentiert wird auf dem so bearbeiteten Bild. Die Algorithmen suchen in dem Bild der zeilenweisen 2. Ableitung absolute und relative Minima.

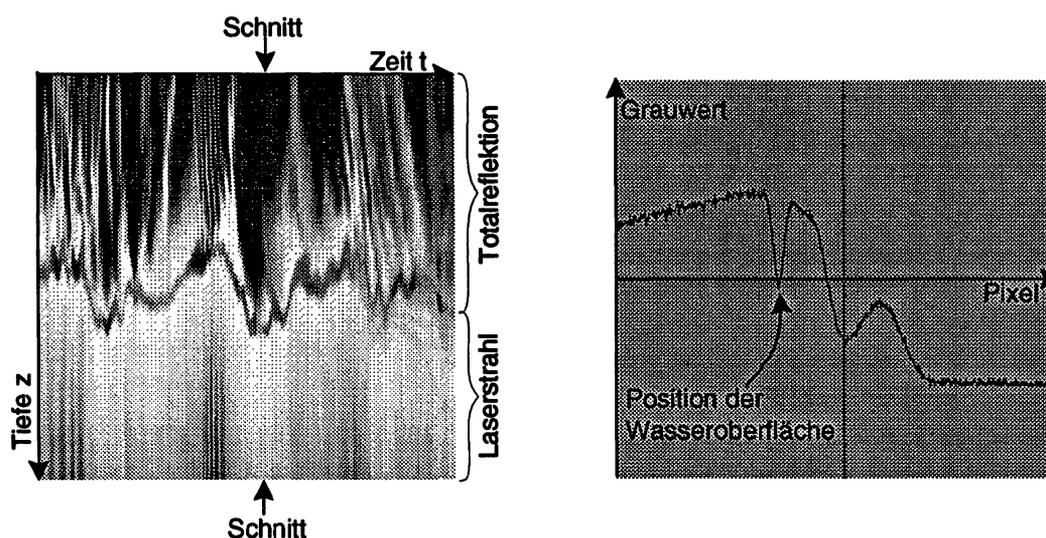


Abb. 8: Ausschnitt eines  $xt$ -Bilds bei Verwendung von  $HCl$  als anregendes Gas und Schnitt durch die gekennzeichnete Position

Von einer Anfangsposition aus wird das absolute Minimum in der folgenden Zeile, d. h. zum nächsten Zeitpunkt  $t$ , gesucht. Liegt dieses Minimum zu weit vom Wert der vorherigen Zeile entfernt, wird untersucht, ob ein lokales Minimum in der Nähe des vorherigen Wertes liegt. Wenn dem so ist, wird das lokale Minimum als Grenzschichtposition akzeptiert und die Suche geht von diesem Wert aus weiter. Dieser Algorithmus birgt die Gefahr in sich, daß er bei Effekten wie einer Grenzschichtablösung divergiert, d. h. dem abgelösten Grenzschichtteil statt der eigentlichen Grenzschicht folgt.

Dieser Fehler läßt sich durch zwei Methoden verhindern: zum einen ist eine Bedingung eingebaut, die bei einer längeren zusammenhängenden Kette von absoluten Minima die Segmentierung wieder auf das absolute Minimum zurückzwingt, zum anderen treten bei einem Lauf in negativer Zeitrichtung keine Grenzschichtablösungen auf, d. h. der Algorithmus wird stabiler. Trotzdem treten auch dabei noch Fehlsegmentierungen auf, die erst durch die in der Aufzählung beschriebene Kombination des Laufs in positiver **und** negativer Zeitrichtung über das gesamte Bild von 8000 Zeilen Ergebnisse liefert, die zufriedenstellend sind.

Die so gewonnene Information über die Position der Wasseroberfläche wird jetzt dazu benutzt das Bild zu normalisieren, d. h. ins Ruhesystem der Wasseroberfläche zu transformieren. Dabei wird jede Zeile bis zur jeweils segmentierten Wasseroberfläche verschoben, so daß nur noch das tatsächliche Profil im Bild ist und die verzerrte Totalreflektion aus dem Bildbereich geschoben wird. Um jetzt ein mittleres Profil zu erhalten muß man nur noch über alle Zeilen, d. h. über alle Zeiten aufaddieren.

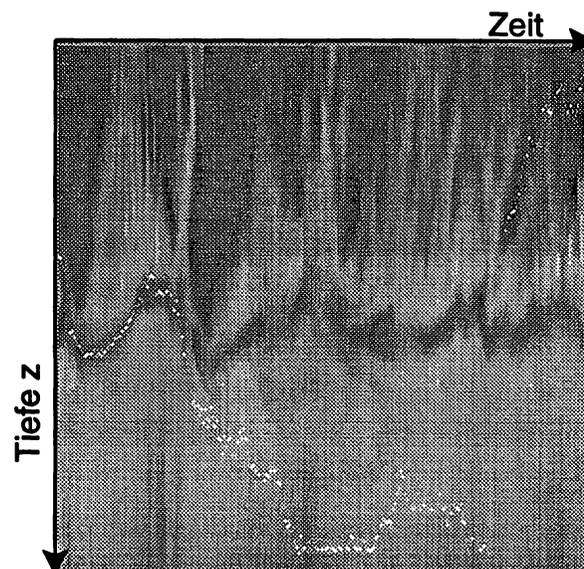


Abb. 9: Fehlerhaft segmentiertes  $xt$ -Bild bei Durchlauf in positiver Zeitrichtung. Die gefundene Wasseroberfläche ist weiß markiert

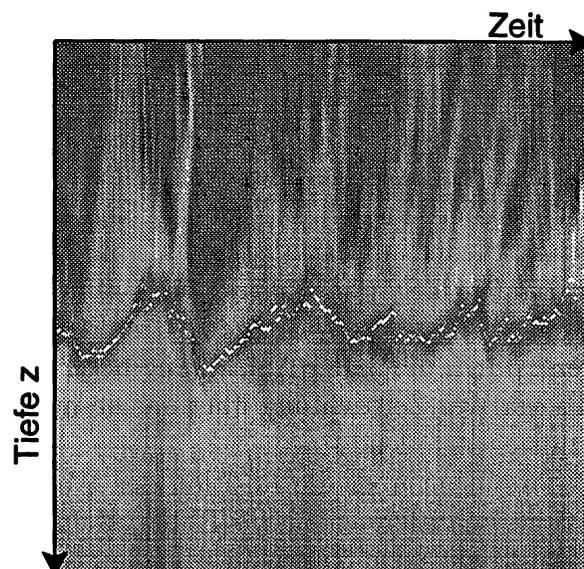


Abb. 10: Segmentiertes  $xt$ -Bild bei Durchlauf in negativer Zeitrichtung. Die gefundene Wasseroberfläche ist weiß markiert

## Kapitel 6

# Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Genauigkeit des Wellenfolgers

Es gelingt dem Wellenfolger die Grenzschicht bei jeder der verwendeten Windgeschwindigkeiten im Bildbereich der CCD-Kamera zu halten. Wie notwendig eine solche Nachführung ist, sieht man in Abbildung 1, die eine Messung ohne Nachführung bei nur  $2,4 \frac{m}{s}$  Windgeschwindigkeit zeigt. Bereits bei dieser Windgeschwindigkeit bricht die Grenzschicht aus dem Bildbereich aus. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ist eine Messung ohne Wellenfolger nicht durchführbar.

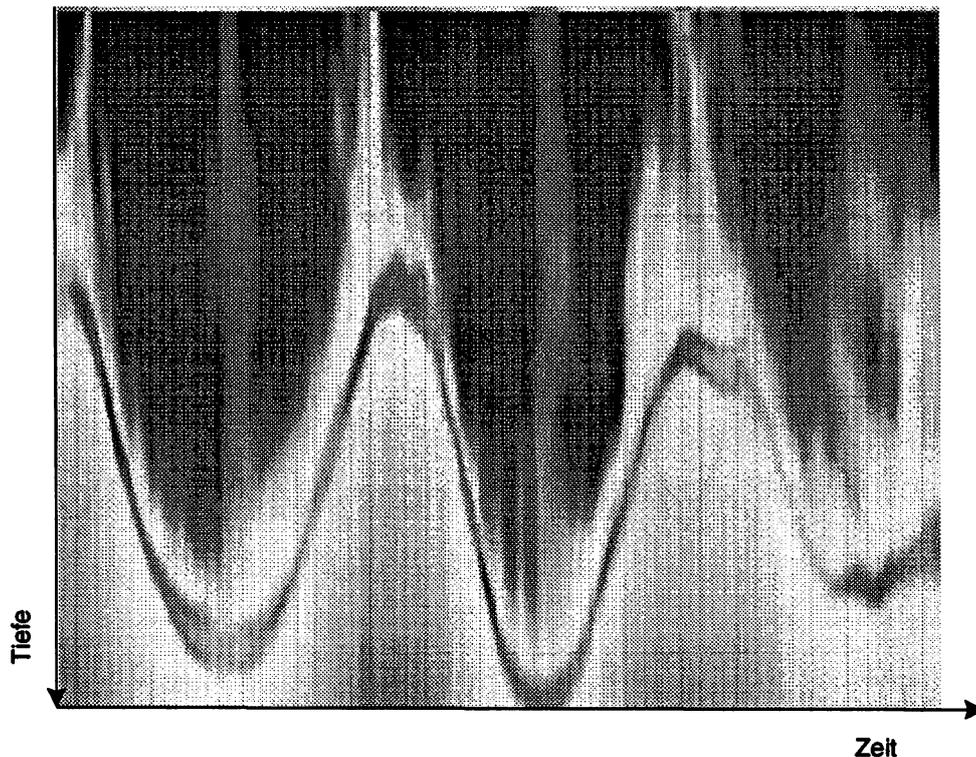


Abb. 1: *Messung bei einer Windgeschwindigkeit von  $2,4 \frac{m}{s}$  ohne Wellenfolger.*

Die Güte des Wellenfolgers wird anhand der Auslenkungen von der Bildmitte ermittelt, in der der Scanner die Grenzschicht im Idealfall halten sollte. Die Standardabweichung

der Schwankungen um die Bildmitte liegt zwischen 0,3 mm bei einer Windgeschwindigkeit von  $2,4 \frac{m}{s}$  und 0,8 mm bei einer Windgeschwindigkeit von  $4,6 \frac{m}{s}$ . Die maximalen Schwankungen betragen zwischen 1,5 mm und 3 mm. Auffallend ist, daß weder die Standardabweichung noch der Maximalausschlag in irgendeiner Weise mit dem jeweils verwendeten Extrapolationsalgorithmus korreliert sind. Sowohl die Rechenzeitunterschiede zur Berechnung des Ansteuerungswertes, als auch die Extrapolationsfähigkeit des Algorithmus scheinen vernachlässigbar gegenüber der Ansprechzeit des Scanners zu sein. Die Extrapolation der Werte mit dem Computer kann deshalb für zukünftige Anwendungen durch eine direkte elektronische Ansteuerung ersetzt werden. Bildet man die Korrelation zwischen eingelesenem Amplitudensignal und ausgehendem Steuersignal, so kann man Rückschlüsse über den Phasenverschub der beiden Signale ziehen. Der Phasenverschub kann auf diese Weise nur als ganzzahliges Vielfaches der Belichtungszeit von 1,66 msec ermittelt werden. Er schwankt zwischen 1,66 msec bei  $2,4 \frac{m}{s}$  und bis zu 8,3 msec bei den höheren Windgeschwindigkeiten. Abbildung 2 zeigt die aufgenommene Wellenamplitude bei  $4,6 \frac{m}{s}$  zusammen mit der tatsächlichen Auslenkung des Scanners.

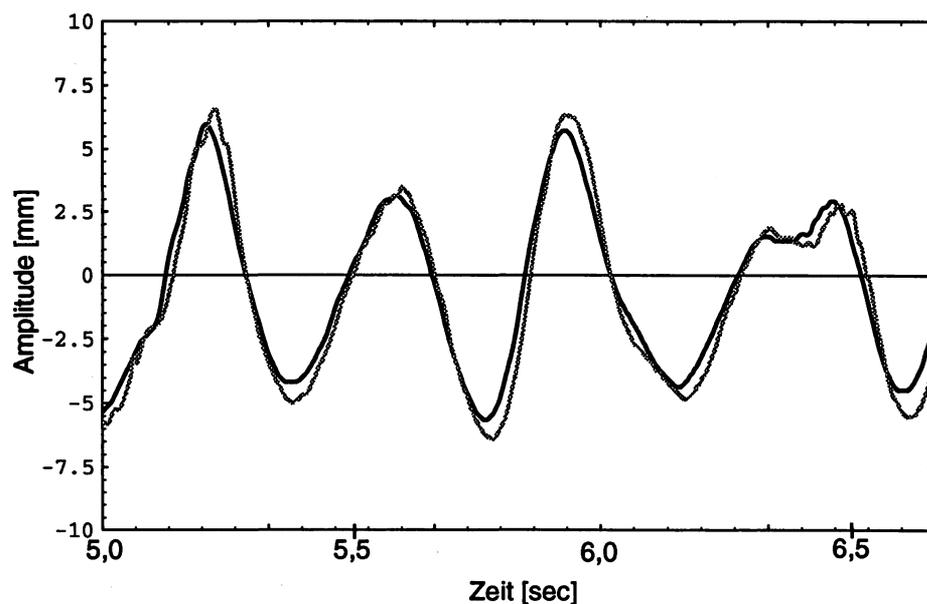


Abb. 2: Wellenamplitude und tatsächliche Auslenkung des Scanners bei  $4,6 \frac{m}{s}$  zusammen aufgetragen.

## 6.2 Grenzschichtdicke und Profilformen

Die Messungen fanden bei vier verschiedenen Windgeschwindigkeiten statt; bei 2.4, 3.0, 3.9 und 4.5  $\frac{m}{s}$  Paddelringgeschwindigkeit. Diese Paddelringgeschwindigkeit wird als Windgeschwindigkeit angenommen. Die mittleren Profile werden durch die im Kapitel 5.3 beschriebenen Methoden der digitalen Bildverarbeitung ermittelt. Abbildung 3 zeigt mehrere mittlere Profile für die Windgeschwindigkeit 3,0  $\frac{m}{s}$ .

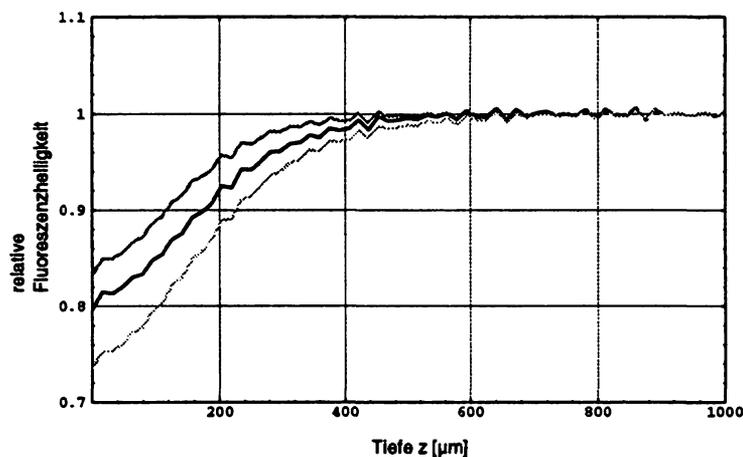


Abb. 3: Drei mittlere Profile bei einer Windgeschwindigkeit von 3,0  $\frac{m}{s}$ . Der Abfall nach Lambert-Beer im Wasserkörper ist bereits auskorrigiert.

Man erkennt, daß die mittlere Grenzschichtdicke innerhalb einer Windgeschwindigkeit stark schwankt. Außerdem sieht man, daß die Profilform direkt an der Wasseroberfläche verfälscht ist, wo die theoretischen Überlegungen ein spitz mündendes Profil voraussagen. Teilweise wird dieser Effekt durch die bereits beschriebene Unschärfe des bildaufnehmenden Systems bedingt. Weitere Faktoren für diese Verfälschung sind, daß die Unschärfe des Systems zum Teil von der Wellenamplitude abhängt<sup>1</sup>, was zu einem stark nichtlinearen Unschärfeoperator führt. Bei maximalen Auslenkungen des Scannerspiegels ist die Fokusebene maximal von der Objektebene entfernt. Profile im Wellental und am Wellenberg werden also stärker unscharf als Profile dazwischen. Eine Voraussetzung zur Gültigkeit der Annahmen über die mittleren Profilformen ist, daß die luftseitigen Flüsse näherungsweise konstant und unabhängig von wasserseitigen Effekten wie Grenzschichtablösungen sind. Auf die Frage, ob dies der Fall ist, oder ob hierdurch eine weitere Verfälschung eingeht, wird im Kapitel 6.3 näher eingegangen.

Um trotz der Verfälschung der Profilform eine Grenzschichtdicke berechnen zu können, wird ein nichtlinearer least square Fit mit einer Airy-Funktion bzw. einer Exponentialfunktion durch die Kurve gelegt, wobei die letzten vier Meßpunkte direkt

<sup>1</sup>siehe dazu Abbildung 6 in Kapitel 5.2

an der Wasseroberfläche als zu sehr verzerrt weggelassen werden. Simulationen eines solchen Fits, angewandt auf Profile einer Exponentialkurve, die mit einem gaussförmigen Unschärfeoperator gefaltet wurden, zeigen, daß der Fit auch bei einer Unschärfe, wie sie das vorliegende optische System liefert, die echten Grenzschichtdicken auf 5% genau wiedergeben kann. Dies trifft allerdings nur solange zu, wie die Profile nicht noch mit Rauschen oder Effekten durch Linsenverunreinigungen belastet sind. Rauschen von nur 2,5 Grauwerten, was auch für das vorliegende System realistisch ist, kann die errechnete Grenzschichtdicke bei der höchsten Windgeschwindigkeit um 100% verfälschen. Der Effekt geht mit sinkender Windgeschwindigkeit, d. h. steigender Grenzschichtdicke soweit zurück, bis er bei  $2,4 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  nur noch bei zusätzlichen 2–3% liegt.

Parallel zu den Grenzschichtmessungen wurden von [Kandlbinder 1993] klassische Gasaustauschmessungen mit Sauerstoff durchgeführt. Es besteht also die Möglichkeit die Ergebnisse der Grenzschichtvisualisierung mit Massenbilanzmessungen direkt zu vergleichen. Folgende Transfargeschwindigkeiten wurden gemessen:

Windgeschwindigkeit $\frac{\text{m}}{\text{sec}}$	Transfargeschwindigkeit $k$ $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
2,4	$5,8 \cdot 10^{-4}$
3,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3,9	$1,8 \cdot 10^{-3}$
4,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Abbildung 4 zeigt die gemessenen Grenzschichtdicken der Grenzschichtvisualisierung zusammen mit denen der Sauerstoffinvasions-Messungen. Fünf der fünfzehn Werte bei der Windgeschwindigkeit von  $3,9 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$  wurden mit  $\text{NH}_3$  statt  $\text{HCl}$  gemessen. Diese Messungen zeigen keine Abweichungen von den mit  $\text{HCl}$  ermittelten Werten. Die Grenzschichtdicke für die Sauerstoffmessungen wurde mit Formel 2.27 ermittelt. Als mögliche Fehler gehen in die Rechnung die Unsicherheit der gemessenen Transfargeschwindigkeit mit  $\Delta k/k = 10\%$ , und die Fehler in den Diffusionskonstanten von Sauerstoff und Fluorescein in Wasser ein. Als Diffusionskonstante von  $\text{O}_2$  in Wasser wurde der Wert  $D = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  [St.-Denis and Fell 1971] verwendet, für Fluorescein der Wert  $D = 3,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  [Hodges and La Mer 1948]. Beide Fehler werden mit jeweils 10% abgeschätzt. Es ergibt sich so ein Gesamtfehler von 20%. Problematisch ist bei dieser Abschätzung, daß der Fehler der Transfargeschwindigkeit als statistisch angenommen werden kann, während die Fehler der Diffusionskonstanten als systematische Fehler in das Ergebnis eingehen.

Die mit der Grenzschichtvisualisierung errechnete Grenzschichtdicke weicht mit zunehmender Windgeschwindigkeit von der durch Massenbilanzmessung ermittelten ab. Die Abweichung beträgt bei einer Windgeschwindigkeit von  $4,6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  fast einen Faktor vier. Die Unschärfe kann aber, wie oben ausgeführt, nur etwa die Hälfte davon erklären. Es muß also noch andere Effekte geben, die die Profilformen abflachen. Dies können

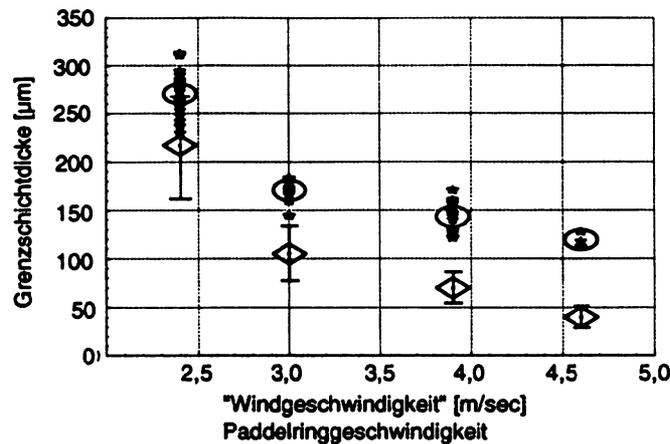


Abb. 4: Ermittelte Grenzschichtdicken bei den gemessenen Windgeschwindigkeiten. Die Sterne stehen für die Einzelmessungen, als Mittel über 8000 Zeilen, was 13,3 sec entspricht. Die Ellipsen bezeichnen den Mittelwert über alle Messungen bei einer Windgeschwindigkeit und die Rauten die Ergebnisse der parallelen Massenbilanzmessungen.

einerseits die amplitudenabhängige Unschärfe und andererseits eine fehlende Konstanz des luftseitigen Flusses sein.

Um trotz der Verfälschung Aussagen über die vorliegenden Profilformen machen zu können, werden diese mit den in Kapitel 2.1 eingeführten dimensionslosen Parametern aufgetragen. Als Grenzschichtdicke und als Konzentration an der Oberfläche wurden die gefitteten Werte angenommen. In das gleiche Diagramm wurden die theoretischen Profilverläufe aus den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 gezeichnet. Abbildung 5 zeigt zwei so dargestellte Profile bei Windgeschwindigkeiten von  $2,4 \frac{m}{s}$  und  $3,0 \frac{m}{s}$ . Es fällt auf, daß die Profilformen wesentlich näher am Oberflächenenerneuerungsmodell liegen. Der Konzentrationsabfall in die Tiefe beim Small Eddy Modell scheint langsamer zu sein als es die vorgestellten Messungen ergeben.

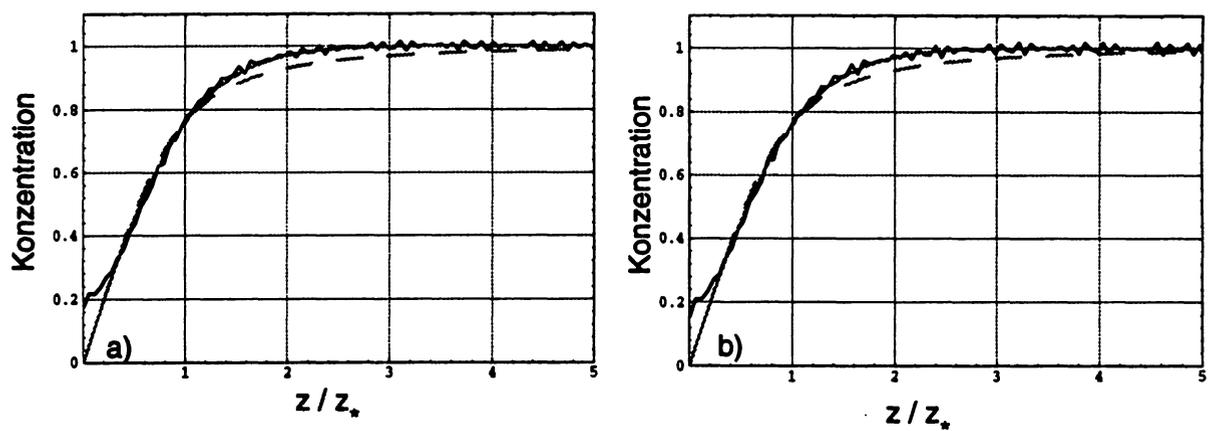


Abb. 5: Vergleich der gemessenen mittleren Grenzschichtprofile (schwarz durchgezogen) mit den theoretischen Profilen, die in Kapitel 2.1 für das Oberflächenenerneuerungsmodell (grau durchgezogen) und das Small Eddy Modell (grau gestrichelt) berechnet wurden: a)  $2,4 \frac{m}{s}$  b)  $3,0 \frac{m}{s}$ .

### 6.3 Grenzschichtablösungen

Die verwendete Technik bietet neben der Messung von mittleren Eigenschaften der Grenzschicht auch die Möglichkeit direkt Turbulenzstrukturen nahe der Oberfläche zu beobachten, wie sie beispielsweise das Oberflächenerneuerungsmodell postuliert. Die Messungen lassen in statistischen Abständen Ereignisse erkennen, bei denen sich Teile der Grenzschicht, bzw. die gesamte Grenzschicht ablösen und in den Bulk abtauchen. Die große zeitliche Auflösung und die hohe Fluoreszenzintensität machen diese Oberflächenerneuerungseffekte erstmals der Beobachtung zugänglich. Bei allen beobachteten Windgeschwindigkeiten sind solche Ereignisse zu erkennen. Die Stärke der Ablösungen scheint allerdings mit der Windgeschwindigkeit zuzunehmen. Eine quantitative Auswertung dieser Aussage war allerdings bisher nicht möglich. Der Grund liegt unter anderem darin, daß die vorliegenden Messungen nur eine eindimensionale Beobachtung zulassen, zur Quantifizierung aber mindestens eine zweidimensionale Messung mit einem Lichtschnitt notwendig wäre.

Die Häufigkeit der Grenzschichtablösungen konnte auch noch nicht genau quantifiziert werden. Sie scheint für den subjektiven Beobachter aber nicht signifikant mit der Windstärke zuzunehmen. Pro Beobachtungsperiode von 13,3 sec waren zwischen einer und drei größeren Ablösungen zu beobachten. Die Ablösungen scheinen mit einer bestimmten Wellenlage verbunden zu sein: sie geschehen immer entweder im Wellental oder zumindest im abschwingenden Teil der Wellenbewegung. Dabei fällt auf, daß nicht in jedem Wellental, sondern erst nach mehreren Wellendurchgängen eine solche Ablösung stattfindet. Die exakte Phasenlage der Ablösung ist aber nur schwer zu bestimmen, da die Strömung und mit ihr vermutlich auch der abgelöste Grenzschichtteil wesentlich langsamer ist als die Phasengeschwindigkeit der Welle. Bei einer Punktmessung, wie sie hier vorliegt, führt deshalb ein nur leicht zu spätes Erkennen der Ablösung zu einer relativ starken Fehlinterpretation der Phasenlage.

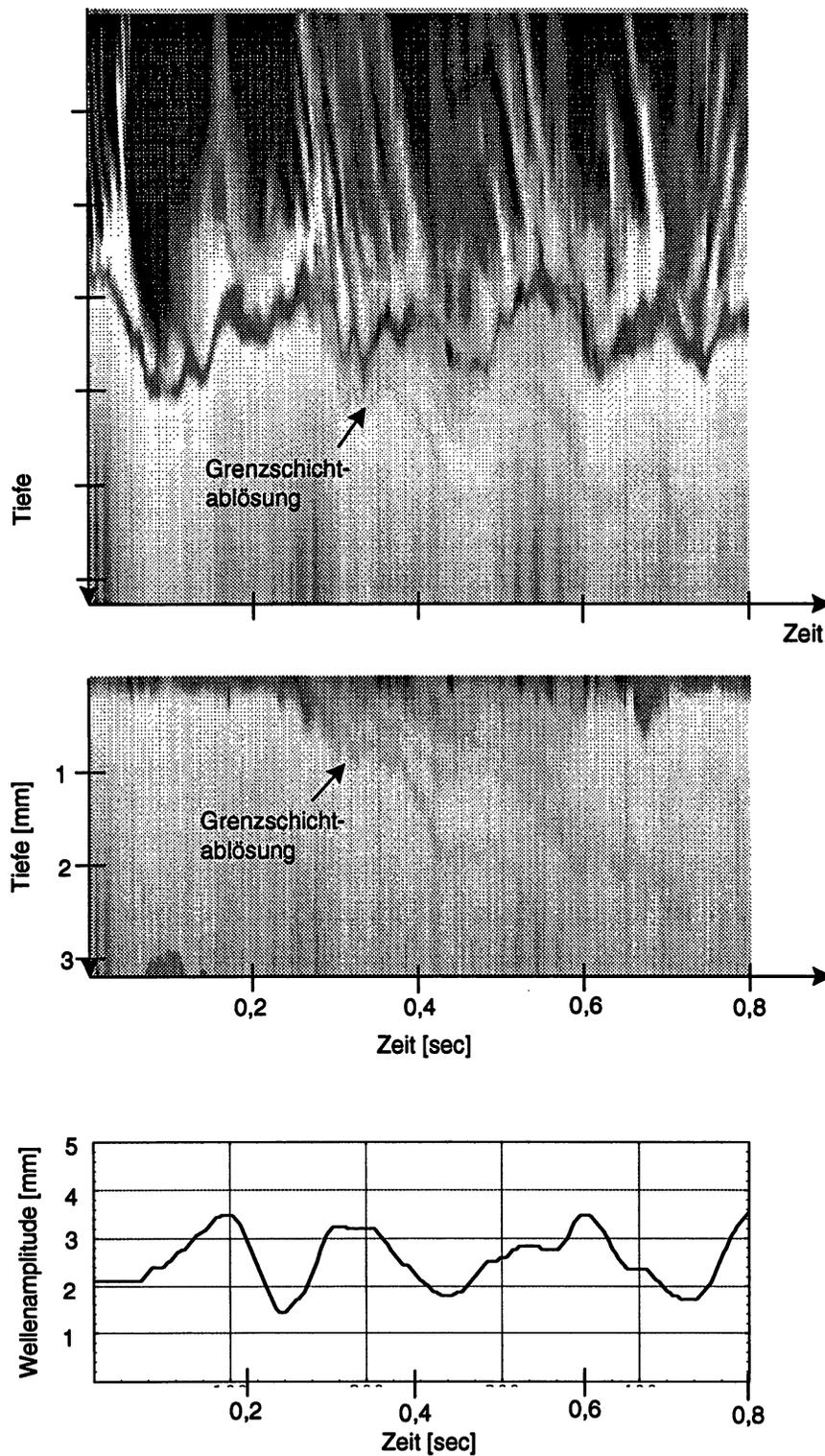


Abb. 6: Aufnahme einer Grenzschichtablösung bei einer Windgeschwindigkeit von  $2,4 \frac{m}{s}$ . Oben ist ein unbearbeitetes  $x-t$ -Bild. In der Mitte steht das selbe Bild normalisiert und unten sind die parallel aufgenommenen Wellenamplituden zu sehen.

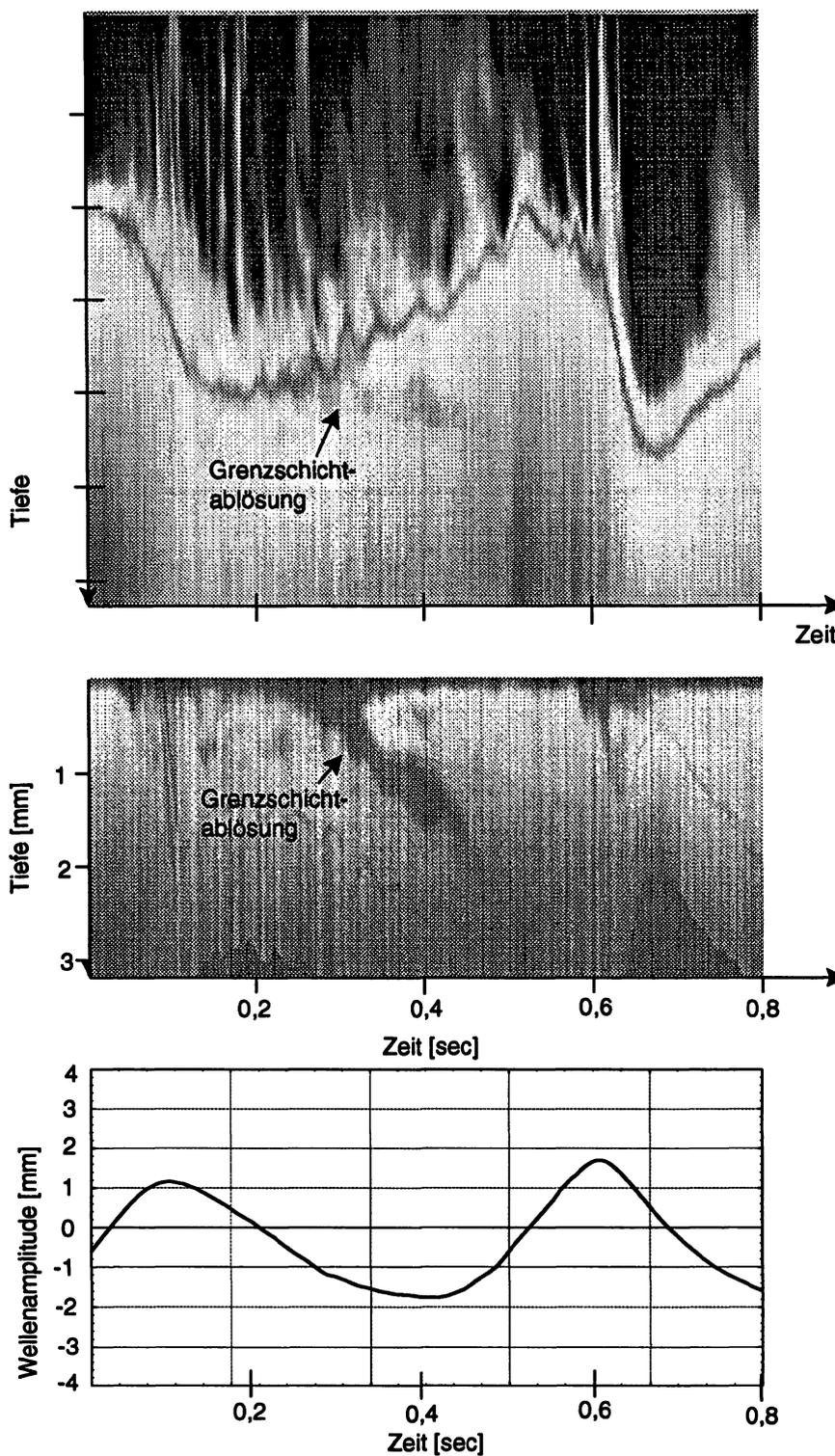


Abb. 7: Aufnahme einer Grenzschichtablösung bei einer Windgeschwindigkeit von  $4,6 \frac{m}{s}$ . Oben ist ein unbearbeitetes  $x-t$ -Bild. In der Mitte steht das selbe Bild normalisiert und unten sind die parallel aufgenommenen Wellenamplituden zu sehen.

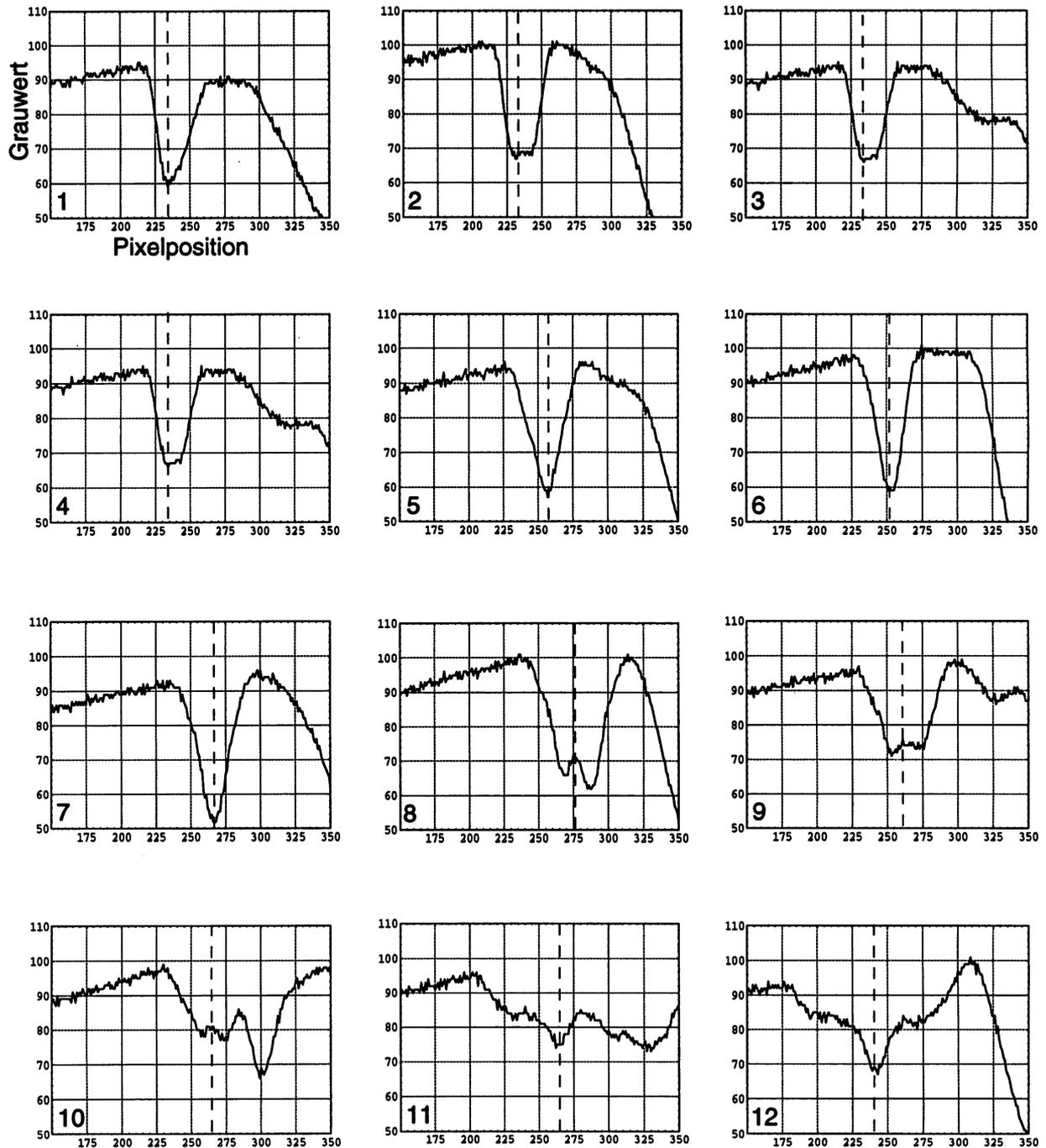


Abb. 8: Zwölf im Abstand von 8,3msec aufgenommene Profile. Man sieht deutlich die Veränderungen der Profilform und das Auswachsen einer Grenzschichtablösung ab dem 8. Profil. Die gestrichelte Linie zeigt die vom Auge vermutete Position der Wasseroberfläche an: links davon ist das Profil, rechts davon die verzerrte Totalreflektion.

Interessante Aufschlüsse über die Mechanik des Gasaustauschs kann die genauere Betrachtung der nicht gemittelten Grenzschichtprofile liefern. Abbildung 8 zeigt zwölf im Abstand von ca. 8,3 msec aufgenommene Meßzeilen. Diese Grauwertschnitte entstammen Bild 6 kurz vor der Grenzschichtablösung. Die gestrichelte Linie zeigt die Position der Wasseroberfläche an. Links von dieser Linie befindet sich in dieser Darstellung das eigentliche Grenzschichtprofil, rechts davon die verzerrte Totalreflektion an der wellenbewegten Wasseroberfläche. Von links kommend sieht man den Anstieg der Fluoreszenz durch das Lambert-Beer'sche Gesetz, bis man in den Bereich der Grenzschicht kommt, in dem die Fluoreszenz steil bis zur Wasseroberfläche abfällt. Deutlich ist die starke zeitliche Fluktuation der Grenzschichtdicke zu erkennen. Kurz vor der beginnenden Ablösung in Teilbild 8 hat der luftseitige Fluß an HCl, der durch die Tiefe des Profils gekennzeichnet ist, ein Maximum. Danach sieht man, wie sich ein Teil der Grenzschicht ablöst und langsam in die Tiefe wandert. Der luftseitige Fluß kann erst nach über 30 msec in Teilbild 12 wieder ein charakteristisch geformtes wasserseitiges Grenzschichtprofil ausbilden, auf dessen linker Seite, noch ein Teil der Ablösung zu sehen ist. Dieser Effekt des maximalen luftseitigen Flusses vor einer Grenzschichtablösung ließ sich auch bei mehreren anderen Ablösungen bei höheren Windstärken beobachten. Er ist ein Hinweis auf eine mögliche Koppelung zwischen luftseitigem Fluß und Ablösung einer wasserseitigen Grenzschicht. Für eine Interpretation dieser Ergebnisse muß man allerdings beachten, daß die Beobachtungen punktuell an einem festen Ort stattfinden, während sich die Strömung und mit ihr die Grenzschicht an diesem Ort vorbeibewegt. Man mißt zwar zeitlich hoch aufgelöste Profile, diese allerdings nicht an einem festen Ort im Ruhesystem der Wasseroberfläche, was für genauere Aussagen notwendig wäre. Abhilfe könnte hier eine zweidimensionale Messung und ein Folgemechanismus in Strömungsrichtung schaffen. Effekte, wie sie in den Teilbildern 8 bis 10 auftreten, können nicht von den in Kapitel 5.3 vorgestellten Algorithmen erfaßt werden und führen zu einer Fehlsegmentierung und nicht unerheblichen Verfälschung der gewonnenen Profilformen. Die Segmentierung der Wasseroberfläche aus den gewonnenen xt-Bildern gestaltet sich so komplizierter, als dies anfänglich angenommen wurde. Um eine fehlerfreie Segmentierung zu gewährleisten müßte man, ähnlich wie es das menschliche Auge bei den in Abbildung 8 dargestellten Profilen macht, eine Segmentierung anhand der Symmetrieeigenschaften durch die Totalreflektion vornehmen. Die einzelnen Profilformen machen auch deutlich, daß die Annahme des konstanten luftseitigen Flusses und somit der Gleichgewichtssituation, die auch in die Berechnungen in Kapitel 2.1 eingeht, fragwürdig ist.

## 6.4 Resümee und Ausblick

Die Ergebnisse der Messungen lassen Rückschlüsse auf mögliche Mechanismen des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Wasser zu. Am signifikantesten ist, daß man erstmals direkt Oberflächenerneuerungsprozesse beobachten konnte. Eine Quantifizierung ihres Einflusses auf den Gasaustausch muß allerdings weiteren Messungen vorbehalten bleiben. Trotz ihrer Verfälschung durch mehrere oben ausgeführte Effekte, stützen die gemessenen mittleren Grenzschichtprofile ebenfalls das Oberflächenerneuerungsmodell. Die nicht gemittelten Profile zeigen, daß der luftseitige Fluß möglicherweise mit wasserseitigen Ablösungen der Grenzschicht korreliert ist.

Die Übertragbarkeit der im Heidelberger Wind/Wellenkanal gewonnenen Ergebnisse auf die Transportmechanismen auf dem Ozean, muß sehr vorsichtig beurteilt werden. Möglicherweise bevorzugen Messungen in Wind/Wellenkanälen allein durch deren Geometrie das Oberflächenerneuerungsmodell [Hasse 1990]. Um die hier gewonnenen Erkenntnisse auf den Ozean übertragen zu können müssen noch weitere Experimente mit einer verfeinerten Technik auch in größeren Wind/Wellenkanälen und vielleicht mit einer Modifikation der von [Wolff 1991] angewandten Methode im Ozean durchgeführt werden. Eine Verbesserung der Ergebnisse läßt auch die Optimierung des optischen Aufbaus und eine Modifikation des Wellenfolgers erhoffen. Dabei soll der Scanner Spiegel durch einen linearen Verschiebetisch ersetzt werden, was die Abweichung der Objekt- von der Schärfeebene, wie sie Abbildung 6 in Kapitel 5.2 zeigt, verringern würde. Ein solcher Verschiebetisch ermöglicht auch das Verfolgen größerer Wellenamplituden.

## Anhang A

# Elektronik

### Die Steuerelektronik der Zeilenkamera

Die serienmäßige Steuerelektronik der verwendeten Zeilenkamera<sup>1</sup> stellt dem CCD-Zeilensensor alle logischen Steuersignale (Clocks) und eine Verstärkungseinheit zur Verfügung. Dies sind im einzelnen der eigentliche Pixel-Takt (Pixel-Clock), das Null-Signal (Blank-Signal), das die Wartezeit zwischen zwei Belichtungsperioden anzeigt, und das Startsignal für eine neue Belichtungsperiode. Vom Hersteller sind zwei unterschiedliche Versorgungsspannungen für die verwendeten TTL-Bausteine (+5 V), bzw. die Operationsverstärker (+5 V und -15 V) vorgesehen. Die maximal zulässige Frequenz der Pixel-Clock ist 1,5 MHz. In der vorliegenden Version wurde eine Frequenz von 1,029 MHz eingestellt. Dies führt bei der gewählten Einstellung von 2057 Intervallen zwischen zwei Startpulsen zu einer Belichtungszeit von 1,68 msec und einer Dauer des Blank-Signals von 0,32 msec. Der Video-Output der CCD-Zeile liegt ohne Lichteinfall bei einer Gleichspannung von 0 V (Zero Reference Level); der maximale Output beträgt bei voller Lichtsättigung -8 V. Weiterreichende Angaben, vor allem zur Einstellung, sind dem Datenblatt des Herstellers [EG & G Manual] zu entnehmen.

Für die Signalauswertung werden an der Zeilenkamera neben dem quasianalogen Videosignal die Clock und das Blank-Signal ausgelesen.

### Die Erzeugung der TTL-Signale

Das Signal der Zeilenkamera wird auf den in Abb. 1 dargestellten Eingang eines logarithmischen Verstärkers gelegt, was zu einer Aufsteilung der Flanke führt. Die Schaltung nutzt, wie in [Horowitz and Hill 1991] beschrieben, die exponentielle Abhängigkeit der Basis-Emitter-Spannung eines Transistors vom Kollektorstrom aus. Dadurch werden kleine Signale stärker verstärkt als große. Der Ausgang wird an zwei getrennte Komparatoren (LM311) gelegt, die die eingehende Spannung mit vorher eingestellten Referenzspannungen vergleichen. Sie sind so beschaltet, daß beim Unterschreiten der eingestellten Referenzspannung der Ausgang des Komparators über einen sog. Pull-up Widerstand auf 5 V gelegt wird. Um diese Werte bis zum zeitlichen Ende des Zeilenbildes zu halten, werden sie mittels einer monostabilen Kippstufe (SN74LS123)

---

<sup>1</sup>EG & G Reticon Zeilenkamera mit RC0100 Motherboard und RC0108 H CCD-Array

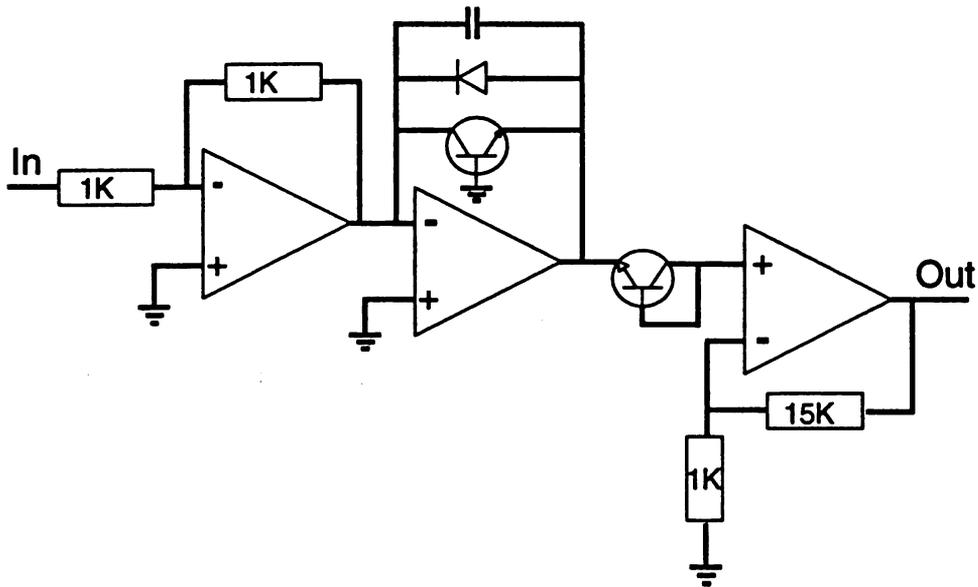


Abb. 1: *Logarithmischer Eingangsverstärker*

solange auf high gehalten, bis der Blank-Period Impuls von der Zeilenkamera eintrifft.

## Breitenbestimmung der Impulse

Die beiden logischen Höhsignale werden auf den Eingang eines dualen NAND-Gatters geführt. Auf den zweiten Eingang wird die Clock-Frequenz gelegt. Liegen beide Eingangspegel auf logisch 1 (high), so liefert dieses Gatter den Ausgangspegel 0 (low). Insgesamt bewirkt die Operation, daß während die logischen Höhsignale auf low liegen, die Zählfrequenz durchgelassen wird und an dem nachgeschalteten Zählern anliegt. Diese Komponente wirkt also wie ein Schalter, der die Auszählung startet und stoppt (siehe Abb. 2).

Die Zählinheit besteht aus zwei Paaren asynchroner 12-Bit Zähler, die jeweils zu 24-Bit Zählern zusammengeschaltet sind. Das Ergebnis wird nun von Addierern aufsummiert. Das Ergebnis der Kantendetektion liegt jetzt als Binärzahl am Ausgang an.

Parallel hierzu werden die Höhsignale auf ein NOR-Gatter gelegt, das ausgangsseitig nur dann auf logisch 1 schaltet, wenn beide Signale logisch 0 aufweisen. Das Ergebnis wird seinerseits mit der Zählfrequenz an ein weiteres NAND-Gatter angelegt. Im Endeffekt bewirkt diese Operation, daß eine Zählfrequenz zur Verfügung steht, die startet, wenn der eigentliche Zählvorgang abgeschlossen ist und die die Triggerfolge steuern kann (siehe Abb. 2).

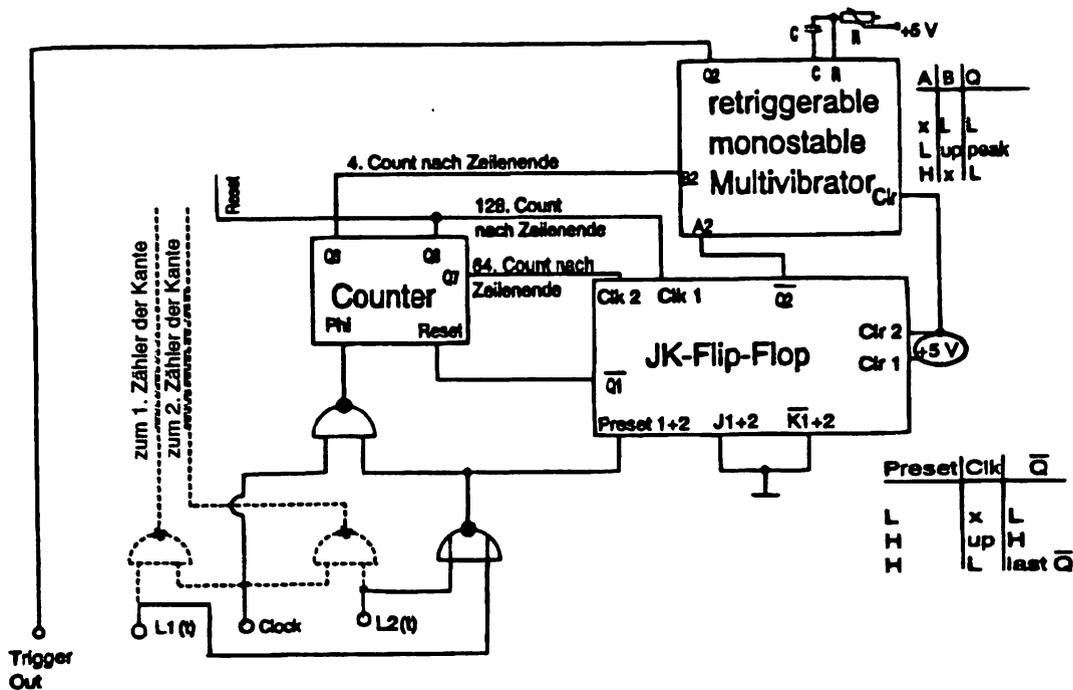


Abb. 2: Schaltplan der Zählerstufe. Der Triggerteil der Schaltung ist mit durchgezogenen Linien, der Auswerteteil mit gestrichelten Linien dargestellt

Die Zählfrequenz wird auf einen Zähler gegeben, der bei der positiven Flanke des vierten Counts nach Abschluß des eigentlichen Zählvorgangs die Triggerung auslöst. Das Triggersignal liegt noch einmal an einer monostabilen Kippstufe an, die es ausreichend lange auf logisch 1 hält, auch wenn der vierte Zählerausgang schon wieder auf low steht. Jeder weitere vierte Count wird zum retriggeren der Kippstufe verwendet. Das Triggersignal bleibt nun solange auf logisch 1, bis der 64. Count über einen J-K-Flip-Flop die Kippstufe auf logisch 0 setzt und sie dort hält. Erst beim 128. Count werden die eigentlichen Zähler und Addierer zurückgesetzt. Um eine weitere Triggerung nach dem Rücksetzen zu verhindern, wird das Reset-Signal von einem Flip-Flop solange auf logisch high gehalten, bis wieder eine neue Messung beginnt. Abb. 3 verdeutlicht noch einmal die zeitliche Signalabfolge.

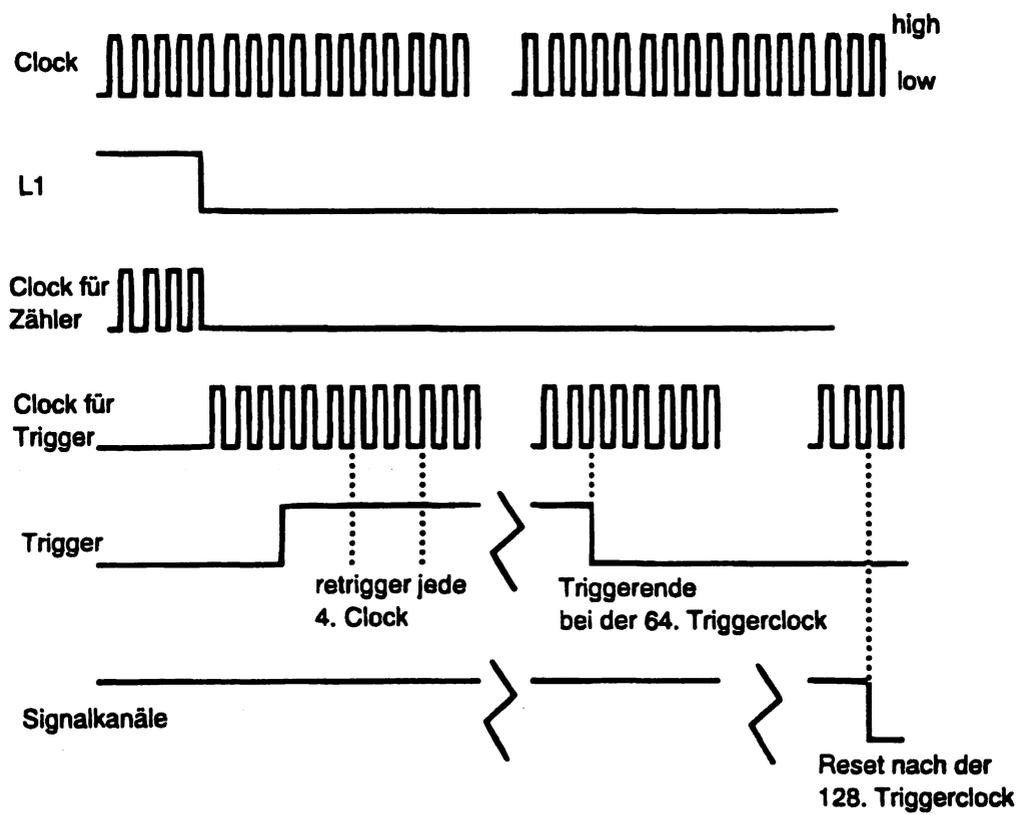


Abb. 3: zeitliche Signalabfolge

# Literaturverzeichnis

- [Asher and Pankow 1991] W.E. Asher and J.F. Pankow, *Prediction of gas water mass transport coefficients by a surface renewal model*, Environmental Science & Technology, **25** [1991] 1294–1300
- [Billen 1985] T. Billen, nicht veröffentlichte Messungen der Oberflächenspannung von Fluoresceinlösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen
- [Bouchard 1936] Bouchard, *Influence de [...] la température sur le pouvoir fluorescent*, Jour. Chim. Phys., **33** [1936] 242
- [Canny 1986] J. Canny, *A Computational Approach to Edge Detection*, IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence, Vol. PAMI 8, No. 6, November 1986
- [Chéchan 1946] Ch. Chéchan, *De l'effect inhibiteur exercé par l'oxygène sur la fluorescence des solutions*, Comptes rendus Hebdom. des Sc. de l'Acad. des Sc., **222** [1946] 80
- [Crooks 1978] J.E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*, Academic Press, London 1978
- [Danckwerts 1951] P.V. Danckwerts, *Significance of liquid-film coefficients in gas absorption*, Industrial and Engineering Chemistry, **43** [1951] 1460–1467
- [Deacon 1977] E.L. Deacon, *Gas transfer to and across an air-water interface*, Tellus **29** [1977] 363–374
- [Deriche 1990] R. Deriche, *Fast Algorithms for Low-Level Vision*, IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence, Vol. 12, No. 1, January 1990
- [EG & G Manual] EG & G Reticon Circuit Board Alignment Procedures zur Zeilenkamera mit RC0100 Motherboard und RC0108 H CCD-Array, EG & G Reticon, Sunnyvale, California, 7. 4. 1986

- [Emmart 1958] E.W. Emmart, *Observations on the Absorption Spectra of Fluorescein [...]*, Arch. biochem. biophys., **73** [1958] 1
- [Fahlenkamp] H. Fahlenkamp, *Zum Mechanismus des Stofftransports im laminar-welligen Rieselfilm*, Dissertation, RWTH Aachen, 1979
- [Förster 1951] Th. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951
- [Green 1990] F.L. Green, *The Sigma Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Co., Milwaukee 1990
- [Grosser 1989] K. H. Grosser, *Entwicklung eines Verfahrens zur optischen Messung der Wellenhöhe von Wasseroberflächenwellen*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, 1989
- [Hasse and Liss 1980] L. Hasse and P. Liss, *Gas exchange across the air-sea interface*, Tellus **32** [1980] 470–481
- [Hasse 1990] L. Hasse, *On the mechanism of gas exchange at the air-sea interface*, Tellus **42B** [1990] 250–253
- [Haußecker 1993] H. Haußecker: persönliche Mitteilung über den von ihm verwendeten rekursiven Filter.
- [Higbie 1935] R. Higbie, *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*, Trans. A. I. Ch. E., **31** [1935] 365–389
- [Hodges and La Mer 1948] K.C. Hodges and V.K. La Mer, *Solvent Effects of the Quenching of the Fluorescence of Uranin and Aniline*, Am. Soc., **70** [1948] 724
- [Horowitz and Hill 1991] P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd Ed., Cambridge University Press, 1991
- [Jackson & Porter 1961] G. Jackson and G. Porter, Proc. Roy. Soc., A **260** [1961] 13
- [Jähne 1985] B. Jähne, *Transfer processes across the free water surface*, Habilitationsarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg, 1985

- [Jähne et. al. 1987] B. Jähne, G. Heinz, W. Dietrich, *Measurements of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water*, J. Geophys. Res., **92** [1987] 10767–10776
- [Jähne et. al. 1989] B. Jähne, P. Libner, R. Fischer, T. Billen and E.J. Plate, *Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method*, Tellus **41B** [1989] 177–195
- [Jähne 1990] B. Jähne, *New Experimental Results on the Parameters Influencing Air-Sea Gas Exchange*, Proceedings from Air-Water Mass Transfer 2nd International Symposium, Minneapolis, MN, Sept. 11–14, 1990
- [Jähne 1992a] B. Jähne, *Imaging of Gas Transfer across Gas/Liquid Interfaces*, Proceedings of the International Seminar on Imaging in transport Processes, May 25–29, Athens, Greece, IMCHMT, Belgrade
- [Jähne 1992b] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Verlag, Heidelberg, 1992
- [Kandlbinder 1993] T. Kandlbinder, *Gasaustauschmessungen mit Sauerstoff in Salzwasser*, Diplomarbeit in Vorbereitung, Institut für Umweltp Physik der Universität Heidelberg, voraussichtlich 1994
- [Kantardzhyan 1959] L.T. Kantardzhyan, *Variation of the Luminescence Spectrum of Uranin with the pH of the Solution*, Bull. Acad. Sc. U.S.S.R. (Phys. Ser.), **23** [1959] 125
- [Kautsky 1931] H. Kautsky, *Energieumwandlungen an Grenzflächen IV*. Mitteil. Ber. dtsh. chem. Ges., **64** [1931] 2677
- [Kitaig. 1979] S.A. Kitaigorodskii and P. Mälkki, *Note on the parameterization of turbulent gas transfer across an air-water interface*, Finnish Mar. Res. **246** [1979] 111–124
- [Ledwell 1982] J.R. Ledwell, *Gas exchange across the air-water interface*, Ph.D. thesis, Harvard University, Cambridge, 1982
- [Münnich and Flothmann 1975] K.O. Münnich and D. Flothmann, *Gas exchange in relation to other air-sea interaction phenomena*,

- SCOR Workshop on 'Air/Sea Interaction Phenomena', Miami, Dec. 8-12, 1975
- [Parker 1968] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1968
- [Pincussen 1925] L. Pincussen und P. Harteck, *Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere*, 2. Aufl., Bd. II, Jena 1925
- [Salessky 1904] W. Salessky, *Über Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie I*, Z. für Elektrochemie, **13** [1904] 204
- [Stahl 1985] W. Stahl und A. Zastrow, *Fluoreszenzkollektoren*, Physik in unserer Zeit, **6** [1985] 167
- [St.-Denis and Fell 1971] C.E. St.-Denis and C.J.D. Fell, *Diffusivity of Oxygen in Water*, Can. J. Chem. Eng., **49** [1971] 885
- [Vaughan and Weber 1970] W.M. Vaughan and G. Weber, *Oxygen Quenching of Pyrenebutyric Acid Fluorescence in Water*, Biochemistry, **9** [1970] 464
- [Weber and Teale 1958] G. Weber and F.W.J. Teale, *Fluorescence Excitation Spectrum of Organic Compounds in Solution*, Trans. Faraday soc., **54** [1958] 644
- [Wolff 1991] Leslie M. Wolff, *The Study of Gas Absorption at a Wavy Air-Water Interface*, Ph.D. Thesis, University of Illinois, Champaign 1991
- [Zanker und Peter 1958] V. Zanker und W. Peter, *Die prototropen Formen des Fluoresceins*, Ber. chem. Ges., **91** [1958] 572
- [Zanker et. al. 1958] V. Zanker, H. Rammensee und T. Haibach, *Relative Lumineszenz-Quantenausbeutemessungen an Acridin- und Fluoresceinfarbstoffen*, Z. angew. Physik, **10** [1958] 361