

Fachhochschule Lübeck
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

Diplomarbeit

Optimierung eines neuartigen in situ Massenspektrometers
zur Analyse von Spurengasen wie Methan
in aquatischen Systemen.

vorgelegt von

Torben Gentz

Diese Arbeit wurde durchgeführt am:



Aufgabensteller:

Prof. Dr. Michael Schlüter, AWI-Bremerhaven

Betreuer:

Prof. Dr. Birgit Grahl, Fachhochschule Lübeck

Prof. Dr. Manfred Spiekermann, Fachhochschule Lübeck

Eingereicht am:

Angenommen als Diplomarbeit

Lübeck, den

(Prof. Dr. B. Grahl)

Hiermit versichere ich, dass diese Arbeit selbstständig durchgeführt wurde und die benutzten Hilfsmittel angegeben wurden.

.....
Torben Gentz

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde am Alfred Wegener Institut für Meeres- und Polarforschung in Bremerhaven durchgeführt.

Ende 2005 hat das Alfred Wegener Institut Sektion Geochemie ein in situ Massenspektrometer (Inspectr200-200) der Firma AML erworben. Dieses ist in der Lage viele in der Meeresforschung relevanten Spurengase in kürzester Zeit simultan, kontinuierlich und direkt im Probenmedium zu detektieren. Es zählt zu der Baugruppe der „harsh environment“-Analysengeräte.

Aufgrund der möglichen Simultanmessung vieler Spurengase bietet das Gerät einen Erhalt hoher Datenmengen in sehr kurzer Zeit. Damit könnte eine intensivere Beprobung der zu untersuchenden Gebiete im Vergleich zur heutigen Analysetechnik ermöglicht werden.

Der analytische Teil dieser Arbeit bestand in der Messoptimierung des Inspectr200-200 sowie der Kalibration ausgewählter Spurengase.

Nach Inbetriebnahme des in situ Massenspektrometers wurde dieses mit den gegebenen Möglichkeiten auf Methan eingestellt.

Anschließend wurde die Fragestellung der Kalibrierung der einzelnen Gase bearbeitet. Es war nicht möglich fertige Standardlösungen zu kaufen. Daher wurden diese selbst hergestellt. Es wurden die im Wasser real gelösten Gasmengen mit anderen Messmethoden bestimmt und als Standard für Kalibrationen eingesetzt.

Ein weiterer Teil der Arbeit umfasst die Etablierung eines Sicherheitssystems.

Das Probeneinlasssystem stellt bei diesem Gerät eine gasdurchlässige Membran aus PDMS dar. Sollte diese ausfallen bzw. reißen, würde das gesamte System, bedingt durch den vorherrschenden Druckunterschied, bei laufendem Betrieb mit Seewasser gefüllt werden. Dies hätte den Ausfall sämtlicher Gerätebauteile und Korrosionserscheinungen zur Folge. Auf Expeditionen würde das Gerät aufgrund der aufwendigen Reinigung mehrere Tage ausfallen und teure Messzeit könnte nicht genutzt werden.

Um dieses zu verhindern, gab es mehrere Lösungsvorschläge, bei dem zwei intensiver betrachtet wurden. Hierbei handelt es sich um den Vorbau einer weiteren Membran, sowie den Einbau einer Kühlfalle zur Absicherung der Analyseneinheit.

Nach erfolgreicher Lösung der Fragestellungen der Kalibration wurden erste Feldmessungen durchgeführt. In der Ostsee wurde das Gerät für 2 Tiefenprofilmessungen sowie eine Transektmessung eingesetzt. Methan konnte bei dieser Ausfahrt nicht detektiert werden. Es konnten bei den Messungen jedoch signifikante Veränderungen der Sauerstoff- und Kohlendioxid-Signale festgestellt werden. Aus diesem Grunde wurde in dieser Diplomarbeit versucht, neben Methan auch diese Gase zu kalibrieren.

Nach Einbau einer bereits optimierten Kühlfalle wurden Feldmessungen im Bodensee durchgeführt. Bei den Messungen konnte Methan detektiert und quantifiziert werden. Anhand der ermittelten Daten kann davon ausgegangen werden, dass Methan aus dem Bodensee in die Atmosphäre abgegeben wird.

Inhaltsverzeichnis

1.	Zielsetzung	1
2.	Theoretischer Hintergrund und Problemstellung	2
2.1	Ausgangslage	2
2.2	In situ Messung in der Umweltanalytik und Prozessüberwachung	3
2.3	In situ Messung in der Meeresforschung	4
2.4	Betrachtung des Einsatzgebietes des Inspectr200-200	4
2.5	Fragestellung	5
2.6	Betrachtung der momentan genutzten Analysemethoden auf die zu kalibrierenden Gase	6
2.7	Zu untersuchende Gase	7
2.7.1	Allgemeiner Gastransport im Medium Wasser	7
2.7.2	Sauerstoff	10
2.7.3	Kohlendioxid	11
2.7.3.1	Quellen, Senken und wichtige Daten	11
2.7.3.2	Kohlendioxid in Meeren	12
2.7.3.3	Kohlenstoffpumpen	13
2.7.3.4	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	14
2.7.4	Methan	16
2.7.4.1	Überblick Methan	16
2.7.4.2	Quellen und Senken in der Atmosphäre	18
2.7.4.3	Quellen und Senken in aquatischen Systemen	20
3	Geräte und Methoden	27
3.1	Massenspektrometrie	27
3.1.1.	Messprinzip	27
3.1.2	Hier verwendetes Massenspektrometer „Inspectr200-200“	30
3.1.3	Gerätebauteile des „In-Spectr200-200“	31
3.2.	Methankalibration	37
3.2.1	Kalibrationssatz	37

3.2.2	Eingesetzter Gaschromatograph	38
3.2.3	Headspace-Gaschromatographie	39
3.3	Sauerstoffkalibration	40
3.3.2	Messprinzip der Sauerstoffoptode	41
3.3.3	Konzentrationsbestimmung nach Winkler	42
3.4	Kohlendioxidkalibration	43
3.5	Eingesetzte Chemikalien	43
4.	Ergebnisse	44
4.1	Anfangsbedingungen und zeitlicher Verlauf	44
4.2	Optimierung der Geräteeinstellungen und Ermittlung relevanter Messparameter	45
4.3	Stabilisierung der Membraneinheit	50
4.3.1	Vorbau einer Membran vor die eigentliche Membran.	51
4.3.2	Bau einer Kühlfalle im Bereich des Hochvakuums hinter der Membraneinheit.	58
4.4	Kalibration auf die zu untersuchenden Gase	66
4.4.1	Statistische Auswertung zur Kalibration	66
4.4.2	Kalibration von Sauerstoff	67
4.4.3	Kalibration von Kohlendioxid.	68
4.4.4	Kalibration von Methan	69
4.4.4.1	Vor Einbau der Kühlfalle	69
4.4.4.2	Nach Einbau der Kühlfalle	72
4.5	Felddaten	75
4.5.1.	Arbeitsgebiet Ostsee	75
4.5.2	Arbeitsgebiet Bodensee	80

5.	Ergebniszusammenfassung und Diskussion	88
5.1	Optimierung der Einstellungen (Tune)	88
5.2	Stabilisierung der Membran	89
5.3	Kalibrationen	90
5.4	Felddaten	90
5.5	Ergebnisse der Zielsetzung	92
6.	Ausblick	93
7.	Abkürzungsverzeichnis	95
8.	Literaturverzeichnis	96
9.	Danksagung	101
10.	Anhang	102

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Gaschromatograph mit angeschlossenen Massenspektrometer zur Luftmessung Quelle: [INFICON, 2003]	3
Abbildung 2.	Gaschromatograph zur Wasseruntersuchung Quelle: [INFICON, 2003]	3
Abbildung 3.	Hier verwendetes in situ Massenspektrometer	4
Abbildung 4.	Gebrauchte Membran in 70facher Vergrößerung	5
Abbildung 5.	Versuchsaufbau zur Methanmessung nach Schmitt Quelle: [Damm, 2003]	6
Abbildung 6.	Rosettenwasserschöpfer Quelle: [www.AWI.de, Stand 2006]	6
Abbildung 7.	Schematische Darstellung des Golfstromes Quelle: [http://www.wissenschaft-online.de]	8
Abbildung 9.	Zeitlicher Konzentrationsanstieg des atmosphärischen Kohlendioxids inklusive Zukunftsszenarien Quelle: [IPCC-Report, 2007]	11
Abbildung 10.	Kohlendioxidkreislauf in aquatischen Systemen Quelle: [Bildungsserver.de, stand 03.2007]	12
Abbildung 11.	Hägg Diagramm Quelle: [www.wissenschaft-technik-ethik.de]	15
Abbildung 12.	Methankreislauf nach Fritsche Quelle: [Fritsche, 1999]	17
Abbildung 13.	Tabellarische Auflistung der Methanfreisetzung in die Atmosphäre Quelle: [Cicerone, R.J.; Oremland, R.S., 1988]	18
Abbildung 14.	Methanausgasung an der Oberfläche des Bodensees	20
Abbildung 15.	Methanausgasung am Hakon Mosby Schlammvulkan Quelle: [Ratering, Stand 2006]	21
Abbildung 16.	Sonaraufnahmen einer Methanwolke Quelle: [E.J.Sauter, 2006]	22

Abbildung 17.	Lokationen der Gashydratvorkommen Quelle: [http://energy.usgs.gov/other/gashydrates/ , März 2007]	23
Abbildung 18.	Methanabbau im Meeressediment Quelle: [Geomar.de, Stand März 2007]	24
Abbildung 19.	Archae und Sulfatreduzierer Quelle: [AWI, MPI-Bremen, 2006]	26
Abbildung 20.	Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers	27
Abbildung 21.	Skizze einer Ionenquelle Quelle: [Inficon-CD, 2005]	28
Abbildung 22.	Im Gerät verwendete Ionenquelle und Quadropol	28
Abbildung 23.	Photo-Multiplier Tube Quelle: [Inficon-CD, 2005]	29
Abbildung 24.	Schematischer Aufbau eines Photo-Multipliers Quelle: [www.molecularexpressions.com , Stand März 2007]	29
Abbildung 25.	Photo des hier verwendeten InsituMassenspektrometers	30
Abbildung 26.	Schematischer Aufbau des Inspectr200-200 Quelle: [Benutzerhandbuch-Inspectr200-200, 2005]	30
Abbildung 28.	Aufnahme der gesamten Membraneinheit	31
Abbildung 29.	Aufbau der Membraneinheit Quelle: [Benutzerhandbuch-Inspectr200-200, 2005]	32
Abbildung 30.	Membran in Originalgröße	32
Abbildung 31.	Gebrauchte Membran in 70facher Vergrößerung	33
Abbildung 32.	Gebrauchte Membran in 320facher Vergrößerung	33
Abbildung 33.	Neue Membran in 100facher Vergrößerung	34
Abbildung 34.	Neue Membran in 320facher Vergrößerung	34
Abbildung 35.	Absatzgestell für das Inspectr200-200	36
Abbildung 36.	Absatzgestell für das Inspectr200-200 im Feldeinsatz	36

Abbildung 37.	Schemata der Methankalibration	37
Abbildung 38.	Labora Aufbau der Methan- und Sauerstoff-kalibration	38
Abbildung 39.	Schemata der Sauerstoffkalibration	40
Abbildung 40.	Hier verwendete Sauerstoffoptode der Firma Aanderaa	41
Abbildung 41.	Messprinzip der Sauerstoffoptode Quelle: [Aanderaa, 2006]	41
Abbildung 42.	Genauere Betrachtung des Messprinzips Quelle: [Aanderaa, 2006]	41
Abbildung 43.	Schemata der Kohlendioxidkalibration	43
Abbildung 44.	Einfluss der Temp. auf die Peakintensität von Methan (Temp. vs. Peakhöhe)	47
Abbildung 45.	Einfluss der Temp. auf den Ionenstrom (Temp. vs. Ionenstrom)	47
Abbildung 46.	Entgasung stehenden Wassers zur Bestimmung der Nullwerte	49
Abbildung 47.	Bestimmung der Ansprechzeit	50
Abbildung 48.	Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung der Methandiffusion	51
Abbildung 49.	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Accurelmembran.	53
Abbildung 50.	Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft	53
Abbildung 51.	Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft	54
Abbildung 52	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Masterflexschläuche	55
Abbildung 53	Messung der Diffusion von Methan aus den Masterflexschläuchen gegen Luft	55
Abbildung 54.	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch den Schrumpfschlauch	56

Abbildung 55	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch einen PTFE-Schlauch	57
Abbildung 56.	Ausbaustufe I der Kühlfalle zur Überprüfung der Pfropfenbildung.	59
Abbildung 57.	Pfropfenbildung in der Glaskapillare	59
Abbildung 58.	Ausbaustufe II der Kühlfalle	60
Abbildung 59.	Bestimmung der Fließgeschwindigkeit von Wasser in Bezug auf den Druck durch die 1/16“-Kapillare	61
Abbildung 60.	Ausbaustufe III der Kühlfalle. Anschluss der Kühlfalle an das Massenspektrometer	62
Abbildung 61.	Effekt der Kühlfalle auf die Intensität des Wasserdampfsignals	63
Abbildung 62.	Effekt der Kühlfalle auf das Vakuum	63
Abbildung 63.	Eingesetztes Rohrstück als Kühlfalle in Ausbaustufe IV	64
Abbildung 64.	Ausbaustufe IV der Kühlfalle (Längsaufnahme)	64
Abbildung 65.	Ausbaustufe IV der Kühlfalle (Frontaufnahme)	65
Abbildung 66.	Sauerstoffkalibration mittels Optode	67
Abbildung 67.	Sauerstoffkalibration mittels Winkler	68
Abbildung 68.	Methankalibration im geringen Konzentrationsbereich (0,05-9,16µmol/l) vor Umbau	70
Abbildung 69.	Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (25-100µmol/l) vor Umbau	71
Abbildung 70.	Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,07-0,83µmol/l) nach Umbau	72
Abbildung 71.	Methankalibration im mittleren Konzentrationsbereich (0,04-10µmol/l) nach Umbau	73
Abbildung 72.	Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (0,2-125µmol/l) nach Umbau	74
Abbildung 73.	Landkarte mit Transektfahrt der Heinkeausfahrt	76

Abbildung 74.	Tiefenprofilmessung von Sauerstoff und Kohlendioxid	77
Abbildung 75.	Transektfahrt in der Ostsee mit Originalintensitäten	78
Abbildung 76.	Transektfahrt in der Ostsee mit Verhältnisrechnung zu Argon	79
Abbildung 77.	Aufsteigende Methanblasen im Bodensee an der 13m PM.	80
Abbildung 78	Landkarte des Bodensees [Pester, M., 2002]	81
Abbildung 79.	Versuchsaufbau während der Bodenseeausfahrt	81
Abbildung 80.	Transektfahrt des 27.03.07	82
Abbildung 81.	Methanmessung des 27.03.07	83
Abbildung 82.	Transektfahrt des 29.03.07	84
Abbildung 83.	Methanmessung der Transektfahrt des 29.03.07	85
Abbildung 84.	Methanmessung des 29.03.07. Probennahme direkt an Ausgasungsstelle Gas-Wasserprobe	86
Abbildung 85.	Methanmessung des 29.03.07. Probennahme direkt an Ausgasungsstelle. Wasserprobe.	86
Abbildung 86.	Methanmessung des Überstandswassers eines Sedimentkerns am 28.03.07	87
Abbildung 87-88.	Drucksensor (links) und Magnetventil (rechts)	93

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Geräteeinstellung vor Umbau des Gerätes	46
Tabelle 2	Geräteeinstellung nach Umbau des Gerätes	46
Tabelle 3.	Überprüfung des Volumenstroms der Zahnradpumpe	48
Tabelle 4:	Bestimmung der Nullintensitäten	49
Tabelle 5.	Änderung der Methankonzentration Beprobungsflasche	52
Tabelle 6.	Daten zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit	61
Tabelle 7.	Daten zur Sauerstoffkalibration	68
Tabelle 8.	Daten zur CH ₄ Kalibration im geringen Konzentrationsbereich (0,05-9,16µmol/l) vor Umbau	70
Tabelle 9.	Daten zur CH ₄ -Kalibration im hohen Konzentrationsbereich (25-100µmol/l) vor Umbau	71
Tabelle 10.	Daten zur Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,07-0,83µmol/l) nach Umbau	72
Tabelle 11.	Daten zur Methankalibration im mittleren Konzentrationsbereich (0,04-10µmol/l) nach Umbau	73
Tabelle 12.	Daten zur Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (0,2-125µmol/l) nach Umbau	74
Tabelle 13.	Stationen der Heinke Ausfahrt HE260.	76
Tabelle 14.	Daten zur Methanmessung des 27.03.07	83
Tabelle 15.	Daten zur Methanmessung des 29.03.07	84

1. Zielsetzung

Die analytische Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit war die Geräteoptimierung und die Kalibration des in situ Massenspektrometers (Inspectr200-200) auf die Gase Methan, Sauerstoff und Kohlendioxid.

Dabei war die Handhabung im Labor bzw. im Feldeinsatz festzustellen.

Ein weiterer Punkt ist der Vergleich des Massenspektrometers mit momentan genutzten Untersuchungsmethoden der Wasseranalytik gewesen.

Da ein Schaden an der eingebauten Membran im Inspectr200-200 während des Betriebs nicht ausgeschlossen werden kann, beinhaltet die Diplomarbeit mit der Etablierung eines Sicherheitssystems auch ein gerätetechnisches Ziel. Dabei wurde der Einbau einer zweiten Membran oder einer Kühlfalle, sowie der Anschluss eines Drucksensors mit elektrischem Absperrventil in Betracht gezogen. Dies soll ein Eindringen von Wasserprobe in die Vakuumeinheit des Massenspektrometers und dem daraus folgenden Totalschaden des Gerätes verhindern. Diese Zielstellung beinhaltet somit den Umbau und die Erweiterung des Gerätes.

Mit dem so vorbereiteten Gerät sind dann erste Feldmessungen durchgeführt worden.

2. Theoretischer Hintergrund und Problemstellung

2.1. Ausgangslage

Eine „klassische“ Umweltanalyse besteht aus der Probennahme, dem Transport der Probe zum Labor, der Analyse und der Auswertung. Ein weiterer Ablauf kann die Extraktion des Analyten aus der Probenmatrix sein, gefolgt von dem Transport und der Laboranalyse. Diese Form der Datenerhebung kann sehr zeit- und kostenintensiv sein.

Die Probennahme sowie der Transport zum Labor können das Analyseergebnis zusätzlich negativ beeinflussen. Eine Bewertung, ob die Beprobung und Analyse nutzbringend war, erfolgt erst nach dem Beprobungsvorgang.

Eine neuere Form der Beprobung ist die „in situ“-Analyse. Es handelt sich hierbei um das Einbringen des Messgerätes in das Probenmedium. Hierzu werden die Analysengeräte robust gebaut, um direkt an den Beprobungsorten und bei zum Teil rauen Arbeitsbedingungen eingesetzt zu werden. Durch diese Form der Analyse entfallen der Transport zu den Laboratorien und die Probennahme.

Analyse und Auswertung erfolgen meist in einem Schritt, so dass man vor Ort (online) und ohne Zeitverzug ein Probenergebnis erhält und bewerten kann. Dieser Aspekt birgt durch die vorhandene Flexibilität der Beprobung auch in der Probennahmestrategie einen großen Vorteil. Des Weiteren kann mit diesem Gerätetyp in Wassermedien die Ausbreitung von chemischen Verbindungen in Bezug auf deren Austrittstellen gemessen werden. Die Analyseergebnisse vorangegangener Beprobungen können für die Optimierung der Probennahmestrategie genutzt werden. Geräte, die im Feld zur Umweltbeprobung eingesetzt werden, gehören zu der Baugruppe der „Harsh environment“-Analysengeräte.

2.2. In situ Messung in der Umweltanalytik und Prozessüberwachung

Die in situ und transportablen Geräte werden häufig in mobilen Messstationen verwendet. So besitzen z.B. die Feuerwehr sowie Bundeswehr mehrere Fahrzeuge mit darin eingebauten Massenspektrometern sowie Gaschromatographen zur Untersuchung der Umgebung auf mögliche Kontamination. Die Firma Inficon stellt einen mobilen Gaschromatographen, gekoppelt mit einem Massenspektrometer (HAPSITE®, Chemical Identification System) her, der zur Detektion von z.B. chemischen Kampfstoffen und giftigen Industriestoffen in der Umgebung auf den Rücken geschnallt werden kann (Abbildung 1) .



Abbildung 1: Luftmessung [INFICON, 2003]



Abbildung 2: Wasseruntersuchung [INFICON, 2003]

Ein weiteres Beispiel stellt der INFICON Scentograph CMS200 (Abbildung 2) dar, zur Untersuchung und zum Monitoring von Wasser und Luft. Das Gerät beruht auf dem Messprinzip eines Gaschromatographen. Einsetzbar ist es zur:

- ständigen Trinkwasserüberprüfung und sofortigen Alarmgebung bei Kontamination,
- Luftüberprüfung auf VOC`s in Kühlwassertürmen
- Detektion von giftigen Industriestoffen sowie chemischen Kampfstoffen und Vielem mehr.

Die In-Situ Messungen werden jedoch nicht nur in der Umweltanalytik eingesetzt. Ein häufiges Einsatzgebiet ist die kontinuierliche Prozessüberwachung. Es wurde ein Multi-Parameter in situ Diodenlaser-Spektrometer zur simultanen Detektion von CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O , der Temperatur sowie zur Überwachung des An- und Abfahrvorgangs in einem $1000\text{MW}_{\text{th}}$ -Gas-Kraftwerk entwickelt. Da die Detektion vor der In-Situ-Messung mit jeweils einen Sensor für jedes Gas durchgeführt wurde, entstanden hohe Wartungs- und Anschaffungskosten. [PCIHeidelberg, 2005]

2.3 In situ Messung in der Meeresforschung

Das für das AWI entscheidende Einsatzfeld der In-Situ-Analytik stellt die Meeresforschung dar.

Zum jetzigen Zeitpunkt sind hauptsächlich in situ Messgeräte zur Messung von ionisch gelösten Komponenten und physikalischen Kenngrößen auf dem Markt zu kaufen.

In der Sektion Geochemie des Alfred Wegener Institutes unter Leitung von Prof. Dr. Michael Schlüter, in der diese Diplomarbeit geschrieben wurde, werden unterschiedliche in situ Messgeräte eingesetzt. Dazu gehören unter Anderem Nährstoffanalyser zur Messung von Silikat, Nitrat und Phosphat sowie eine CTD. Dies ist ein Messgerät zur Messung der Dichte, Temperatur und Leitfähigkeit.

Die Detektion von Spurengas mit Geräten dieser Baugruppe ist sehr neu.

Da die Löslichkeit von Gasen mit zunehmender Tiefe und dem entsprechend steigenden Druck zunimmt, erschwert dies die Probenaufbewahrung an Bord bei Normaldruck für „klassische“ Analysenverfahren auf lösliche Gase. Aus diesem Grund ist eine in situ Gasanalyse sehr zweckmäßig.

Es gibt nur einige wenige Geräte, die diesen Anspruch bis jetzt erfüllen können.

So zum Beispiel eine Sauerstoffoptode der Firma „Aanderaa“ die auch in dieser Diplomarbeit eingesetzt wurde und deren Messprinzip im Kapitel „Methoden“ erläutert wird.

Das in der Diplomarbeit genutzte Massenspektrometer der Firma AML gehört ebenfalls zu diesem Gerätetyp und wurde zur Detektion von Spurengasen in aquatischen Systemen angeschafft.

2.4. Betrachtung des Einsatzgebietes des Inspectr200-200

Die Erforschung der Meere ist bisher nur mit Schiffseinsatz möglich. Für diese ist es aufgrund des hohen Kostenaufwandes von hoher Wichtigkeit während einer Stationszeit die maximale Datenmenge zu erzielen und diese vor Ort bewerten zu können. Es ist sehr sinnvoll ein Gerät einzusetzen, was eine Vielzahl an Daten erfassen kann. Dies bietet das in situ Massenspektrometer (Inspectr200-200).

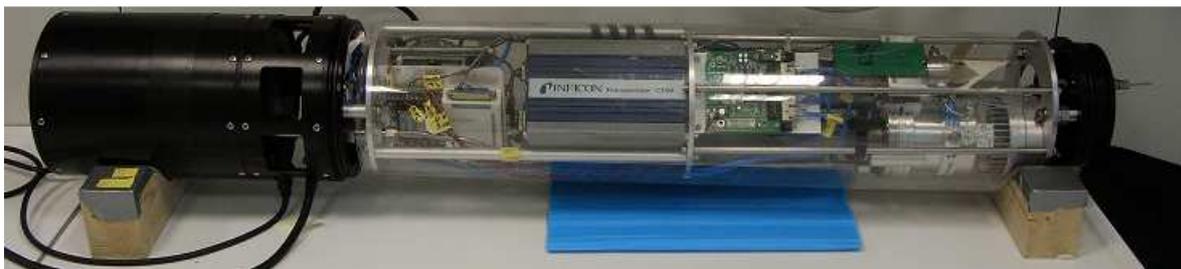


Abbildung 3. Eingesetztes Massenspektrometer (Inspectr200-200)

Es ist für den Einsatz zur Trinkwasseruntersuchung, industrielle Prozessüberwachung und Meeresforschung von der Firma AML gebaut worden. Dieses Gerät bietet die Möglichkeit die löslichen Gase bis zur Massenzahl 200 und bis zu einer Wassertiefe von 200m im Meerwasser zu detektieren und nach vorangegangener Kalibration jeweils zu quantifizieren. Bei Methan liegt der dynamische Bereich zwischen $0,03\mu\text{mol}$ - 1mmol .

Der Unterschied dieses Massenspektrometers zu den üblichen ist die hydrophobe Membran (Abbildung 4), die als Schnittstelle (Interface) zwischen Wasserprobe und Vakuumeinheit des Massenspektrometers fungiert.

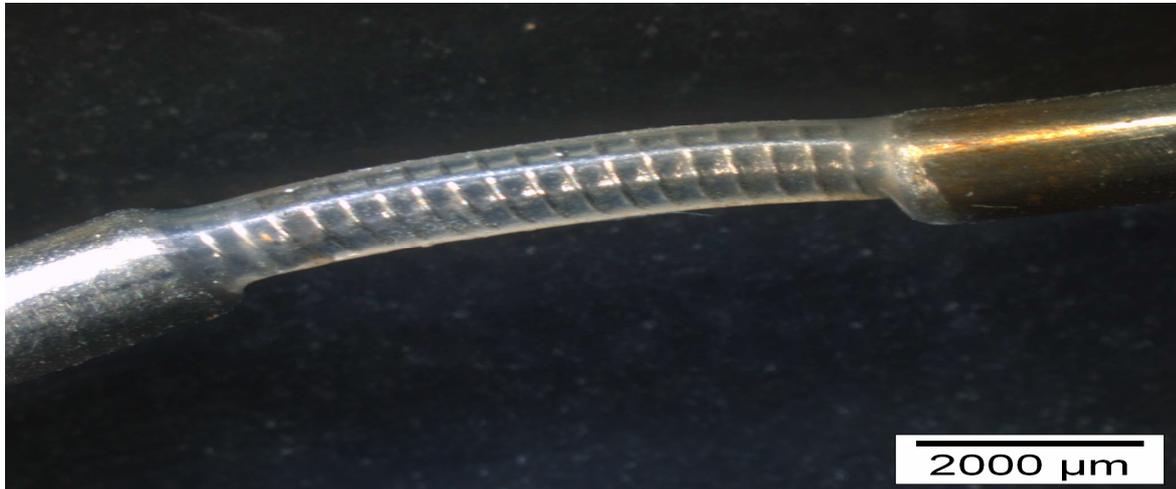


Abbildung 4. Membran in 100facher Vergrößerung

Durch die Membran diffundieren die zu detektierenden Gase. Gleichzeitig stellt sie für Wasser eine Barriere dar. Weltweit werden bis zum jetzigen Zeitpunkt (Stand Nov.2005) nur 4 Geräte dieser Baugruppe eingesetzt.

2.5. Fragestellung

Um einem Ausfall des Gerätes vorzubeugen, ist eine in dieser Diplomarbeit gelöste Fragestellung, die der Stabilisierung der Membraneinheit.

Sie besteht aus einem Polydimethylsiloxanschlauch (PDMS), der einem maximalen Druckunterschied von 20bar ausgesetzt werden kann. Die Membran hat eine Länge von 15mm und einen inneren Durchmesser von 0,64mm, sowie einen äußeren Durchmesser von 1,19mm [AML, 2005]. Es besteht die Gefahr, dass diese reißen könnte. Sollte dies geschehen, würde das Meerwasser aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Vakuumeinheit und Außendruck in die gesamte Vakuumeinheit (Ionenquelle, Detektor, Vakuumpumpe) des Massenspektrometers drücken. Da es bauartbedingt keine Möglichkeit des rechtzeitigen Abschaltens oder der Sicherung des Massenspektrometers gibt, würde es zu einer Zerstörung der Mechanik sowie Elektronik führen. Obendrein ist das Meerwasser gegenüber den eingesetzten Werkstoffen korrosiv und würde zu einer kostspieligen Reinigung sämtlicher Bauteile führen. Auf einer Expedition gäbe es keine Möglichkeit, das Gerät zu reparieren. Die Problematik der unzureichenden Sicherheit ist in dieser Diplomarbeit bearbeitet worden und eine mögliche Lösung wird unter dem Kapitel „Ergebnisse“ vorgestellt.

Eine weitere zu lösende Fragestellung war die der Kalibration des Massenspektrometers.

Zum jetzigen Zeitpunkt werden die Messwerte der Geräte dieser Bauart oftmals ins Verhältnis zu Gasen gesetzt, die über die gesamte Wassersäule konstant sind. Dazu gehören Argon und Stickstoff. Dieser Punkt wird in der „Diskussion“ betrachtet.

Die Kalibration auf die zu quantifizierenden Gase ist nicht ohne weiteres zu lösen gewesen. Die Herstellung der Standards für die entsprechenden Gase ist sehr schwierig. Man kann Gase schlecht quantitativ in Wasser lösen und dann über längeren Zeitraum auf stabiler Konzentration halten. Eine Lösung dieser Fragestellung wird unter dem Kapitel „Methoden“ vorgelegt. Weiterhin besteht bei der Kalibration das Problem, dass nur bei Normdruck gearbeitet werden kann. Im Labor sind somit die hohen Löslichkeiten der Gase, die in großen Tiefen und bei hohem Druck vorliegen können, mit den in dieser Diplomarbeit vorhandenen Möglichkeiten nicht herstellbar. Es wird unter dem Kapitel „Ausblick“ eine mögliche Lösung dieser erweiterten Fragestellung vorgeschlagen.

2.6. Betrachtung momentan genutzter Analysemethoden auf die zu kalibrierenden Gase

In der Diplomarbeit sollen für die Gase Sauerstoff, Kohlendioxid und vor allem Methan mögliche Kalibrationen durchgeführt werden. Daher ist es relevant die momentanen Messmethoden näher zu betrachten, um eventuelle Ansätze für eine Kalibration des Massenspektrometers zu erhalten.

Momentan wird auf Schiffen die klassische Methanmessung nach Schmitt (Abbildung 5) angewendet. Dazu wird das zu untersuchende Wasser in Flaschen mit Hilfe eines Rosettenwasserschöpfers an Bord geholt, um anschließend die Gase mit Hilfe von Ultraschall aus dem Wasser auszutreiben und dann mittels Gaschromatographie die jeweilige Konzentration zu bestimmen. Diese Messung dauert durchschnittlich 40min. Ein Wasserschöpfer dieser Bauart ist in Abbildung 6 dargestellt.

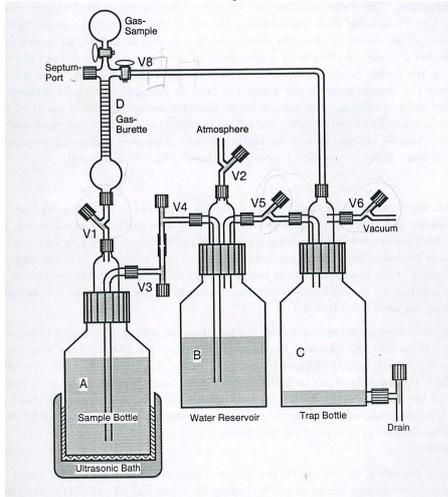


Figure 2.6: Schematic setup of the VUS-degassing system after SCHMITT *et al.* [74]



Abbildung 6: Rosettenwasserschöpfer [AWI, 2006]

Abbildung 5: Versuchsaufbau zur Methanmessung nach Schmitt [Damm, 2003]

Auch die momentan genutzten Messmethoden von Sauerstoff werden betrachtet und erste Vergleiche gegenüber den Möglichkeiten des Massenspektrometers aufgestellt. Sauerstoff wird mit der Methode nach Winkler oder mit Hilfe einer Optode gemessen. Bei der Methode nach Winkler wird der Sauerstoffgehalt im Meerwasser per Titration bestimmt. Pro Messung geht man von einer Analysendauer für Sauerstoff von ca. 15min aus für Sauerstoff liegt die Messung bei ca. 15min.

In der Zeit ist noch nicht die Dauer einberechnet, die die Wasserprobe vom Meeresboden bis an die Oberfläche benötigt. Die heutigen Wasserschöpfer bieten die Möglichkeit, bis zu 24 Wasserproben aus unterschiedlichen Tiefen mit einem „Upcoast“ zu erhalten. Dies bedeutet, dass bei der Fahrt des Gerätes zum Meeresboden die Proben genommen werden.

Bei der Messung mit dem Massenspektrometer kann je nach Messprogramm bis zu 1 Scan pro Sekunde durchgeführt werden, der Gase bis zur Massenzahl 200 erfasst. Dies führt zu einer höheren Probenichte und einem genaueren Konzentrationsprofil der jeweils gescannten Gase. Da ebenfalls die anschließende Analytik an Bord entfällt, wird mit geringerem Zeitaufwand ein höher aufgelöstes Konzentrationsprofil von Methan und Sauerstoff in Bezug auf die Meerestiefe erhalten. Ebenfalls wird die Kontaminationsempfindlichkeit stark reduziert, da direkt in der Wassersäule bei realen Drücken gemessen wird. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der bis zu siebentägigen, durchgängigen Messzeit des Massenspektrometers.

Um die Konzentrationsprofile besser interpretieren zu können, ist es wichtig die Einbringungsmöglichkeiten der Gase in die aquatischen Systeme zu kennen. Dies wird im Folgenden erklärt.

2.7. Zu untersuchende Gase

2.7.1 Allgemeiner Gastransport in aquatische Systeme

Es gibt grundlegende Prozesse durch die Gase ins aquatische System gelangen können. Zwei sind physikalischer Natur durch Austausch der Ozeane mit der Atmosphäre. Ein weiterer ist die Produktion und der Verbrauch von Gasen durch biologische Prozesse wie z.B. Photosynthese. Nicht jedes Gas wird für biologischen Prozessen genutzt oder produziert. So ist die Konzentration von Argon über die gesamte Wassersäule konstant. Bei anderen Gasen wie z.B Sauerstoff und Methan sieht es anders aus. Sauerstoff wird vom Phytoplankton produziert und hat in der Wasserschicht entsprechend eine höhere Konzentration. Die Methankonzentration ist im Sediment am höchsten und wird in der Wassersäule abgebaut.

Die oberflächennahen Bereiche des Ozeans werden durchgehend mit Gas gesättigt, da sie permanent mit der Atmosphäre in Kontakt stehen. Alle drei im Folgenden beschriebenen Möglichkeiten der Gassättigung (Diffusion und Turbulenz, Luftblasen, Photosynthese) können hier zum Tragen kommen, und die obersten zehn bis hundert Meter der Wassersäule sind somit immer mit Gasen aus der Atmosphäre gesättigt.

In der Tiefsee kommen nur zwei Möglichkeiten der Gassättigung in Frage.

Einbringungsmöglichkeiten

Molekulare Diffusion und Turbulenzen (Oberflächennahes Wasser sowie Tiefsee)

An der Meeresoberfläche können Gasmoleküle sowohl aus der Atmosphäre ins Wasser, als auch aus dem Wasser in die Atmosphäre übergehen. Ist der Partialdruck von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre höher als im Wasser, findet ein Netto-Austausch von Gasmolekülen in den Ozean statt. Auf diese Weise werden zunächst nur einige Millimeter der obersten Wasserschicht direkt belüftet, insbesondere wenn z.B. im Sommer die See ruhig und durch die Sonnenerwärmung stark geschichtet ist. Wind und Wellen erzeugen Turbulenzen, die für eine andauernde Umverteilung des Wassers sorgen. Auf diese Weise findet ein Transport der an der Oberfläche aufgenommenen Gase in tiefere Bereiche statt. Das mit Gas aus der Atmosphäre angereicherte Wasser wird in der Tiefe mit Wasser geringerer Gaskonzentration vermischt und gibt so einen Teil seiner Gaskonzentration an das Umgebungswasser ab. Auf diese Weise kann eine mehrere Meter tiefe Wasserschicht begast werden. Durch die unterschiedliche Löslichkeit der Gase durch Temperaturdifferenzen im Wasser wird ebenfalls eine Gasanreicherung des aquatischen Systems erreicht. Je tiefer die Temperatur des Wassers ist, desto mehr Gas kann sich aufgrund des Partialdruckgesetzes nach Henry im Wasser lösen. Fließt warmes Oberflächenwasser von niedrigen in hohe Breiten (z.B. Golfstrom) kühlt sich dieses ab und kann somit mehr Gas aufnehmen bevor es aufgrund seiner zunehmenden Dichte absinkt. Der Verlauf des Golfstromes ist in der Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7. Golfstrom

[www.wissenschaft-online.de, Stand 2006]

Durch diesen Effekt werden Gase in die Tiefsee transportiert. Diesen Effekt nennt man bei der Betrachtung von CO₂ auch „Physikalische Pumpe“. Entscheidend hierfür sind die so genannten Tiefenwasserbildungsregionen, also Meeresgebiete, in denen das Wasser in die Tiefen der Ozeane gepumpt wird. Im gesamten Weltmeer existieren drei dieser "Belüftungsregionen", die sich alle im Atlantischen Ozean befinden: die Labradorsee, die Grönlandsee und das Weddellmeer.

Hier sind die Bedingungen für eine hohe Gasaufnahme im Winter geradezu ideal. Hinzu kommt noch, dass durch die winterliche Auskühlung und die in diesen drei Gebieten vergleichsweise hohen Salzgehalte eine sehr hohe Dichte des Wassers erreicht wird, die Konvektion der gasreichen Wassermassen in die tieferen Meeresregionen erst ermöglicht. Hohe Salzgehalte werden durch Ausfrieren von Meereis erreicht. Durch die Salzanreicherung in der flüssigen Phase sowie der Abkühlung des Wassers wird die Dichte erhöht. Als Tiefenwasser ist es für längere Zeiträume (100 bis 500 Jahre) von der Atmosphäre und dem damit verbundenen Gasaustausch isoliert.

Die Abgabe von Gas aus dem Wassermedium in die Atmosphäre wird erreicht, wenn kaltes, mit Gas gesättigtes Wasser aufwärmt und damit übersättigt. Ebenfalls ist hier die Produktion von Sauerstoff durch Plankton einzubeziehen. Das Gas kann nicht mehr im vollen Umfang gelöst vorliegen. In dem Fall werden Sauerstoff bzw. Kohlenstoffdioxid und Methan an die Atmosphäre abgegeben.

Eine weitere Form des Gasaustausches zwischen Wasser und Atmosphäre ist der Transport durch Luftblasen (Oberflächenwasser)

Wenn Wellen brechen, werden Luftblasen gebildet, die unter Wasser gedrückt werden. Durch den Druck des Wassers auf das Bläschen erhöht sich der Partialdruck von den Gasen in der Luftblase. Während die Luftblasen wieder zur Oberfläche aufsteigen, lösen sich die darin enthaltenden Gase aufgrund des Partialdruckes im umliegenden Wasser.

Die dritte Form der Sauerstoff- sowie Kohlenstoffdioxidanreicherung stellt die der Photosynthese dar (Oberflächenwasser)

Dieser Prozess ist im Gegensatz zu den anderen beiden Vorgängen von biologischer Art. Phytoplankton stellt als Primärproduzent der offenen Ozeane den Hauptteil der pelagischen Biomasse dar [Redfield et al., 1963] und ist entgegen seiner geringen Größe verglichen mit Landpflanzen mit etwa 50% an der globalen Primärproduktion beteiligt [Falkowski et al., 1998]. Das Phytoplankton verarbeitet das im Wasser enthaltene CO₂ und produziert damit eigene Biomasse um. Der produzierte Sauerstoff wird an das Wasser abgegeben. Allerdings produziert Plankton nicht nur Sauerstoff, sondern verbraucht ihn auch für den eigenen Stoffwechsel. Wenn zu wenig oder gar kein Licht vorhanden ist, veratmet das Plankton mehr Sauerstoff, als es produziert.

Das Massenspektrometer wurde zu Beginn auf das Spurengas Methan kalibriert. Bei ersten Feldeinsätzen in der Ostsee konnte kein Methan detektiert werden, jedoch zeigte sich bei den Tiefenprofilmessungen, dass große Veränderungen bei den Sauerstoff und Kohlendioxidkonzentrationen zu messen waren. Aus diesem Grunde wurde über eine mögliche Kalibrierung des Gerätes auf diese Gase untersucht.

Es ist daher wichtig, näher auf diese drei Spurengase in aquatischen Systemen einzugehen.

2.7.2 Sauerstoff

Wassermassen, die im Austausch mit der Atmosphäre stehen, sind in der Regel durch die oben genannten Gründe an Sauerstoff gesättigt. Der Sauerstoffkreislauf hängt über die Photosynthese eng mit dem Kohlenstoffkreislauf zusammen. Die Atmosphäre enthält etwa 21% Sauerstoff. Der freie Sauerstoff in den Meeren ist durch die Tätigkeit photosynthetisch aktiver Organismen entstanden. Im Verlauf der Erdgeschichte wurde mehr Sauerstoff freigesetzt als die Organismen durch Atmung verbrauchten. Dadurch reicherte sich Sauerstoff in der Atmosphäre an. Seewasser mit einer Salinität von 35‰ enthält typischerweise 0.54 Volumenprozent gelösten Sauerstoff bei 20°C, und etwa 0.8 Volumenprozent bei 0°C (verglichen mit 21% in der Atmosphäre). Ein Sauerstoffgehalt von 0.2-0.4 Volumenprozent wirkt auf Fische lebensbedrohlich. Sinkt der Gehalt unter 0.2 Volumenprozent stirbt ein großer Teil der marinen Fauna ab.

2.7.3 Kohlendioxid

Wie Methan ist Kohlendioxid ein Treibhausgas.

2.7.3.1 Quellen, Senken und wichtige Daten

Quellen von Kohlendioxid sind neben Landbiota, Vulkane und natürliche Brände. Seit Beginn der industriellen Revolution und des damit verbundenen zusätzlichen anthropogenen CO₂-Ausstoßes aus fossilen Brennstoffen, der Vernichtung großer Waldflächen durch Kahlschlag, sowie durch die geänderte Landnutzung, steigt die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre stetig an [Berger et al., 1996; Keeling et al., 1996]. Seit dieser Entwicklung vor 200 Jahren ist die atmosphärische Konzentration von Kohlendioxid von 270 ppm auf 350 ppm angestiegen und kann nach dem IPCC-Bericht aus dem Jahre 1996 auf bis zu 1000ppm im Jahr 2100 steigen. (Abbildung 9 Szenario A1B). Dies ist das Extremszenario, jedoch ist auch bei Szenario B1 der selben Abbildung ein radikaler Anstieg der CO₂-Konzentration auf fast 550ppm im Jahre 2100 ersichtlich.

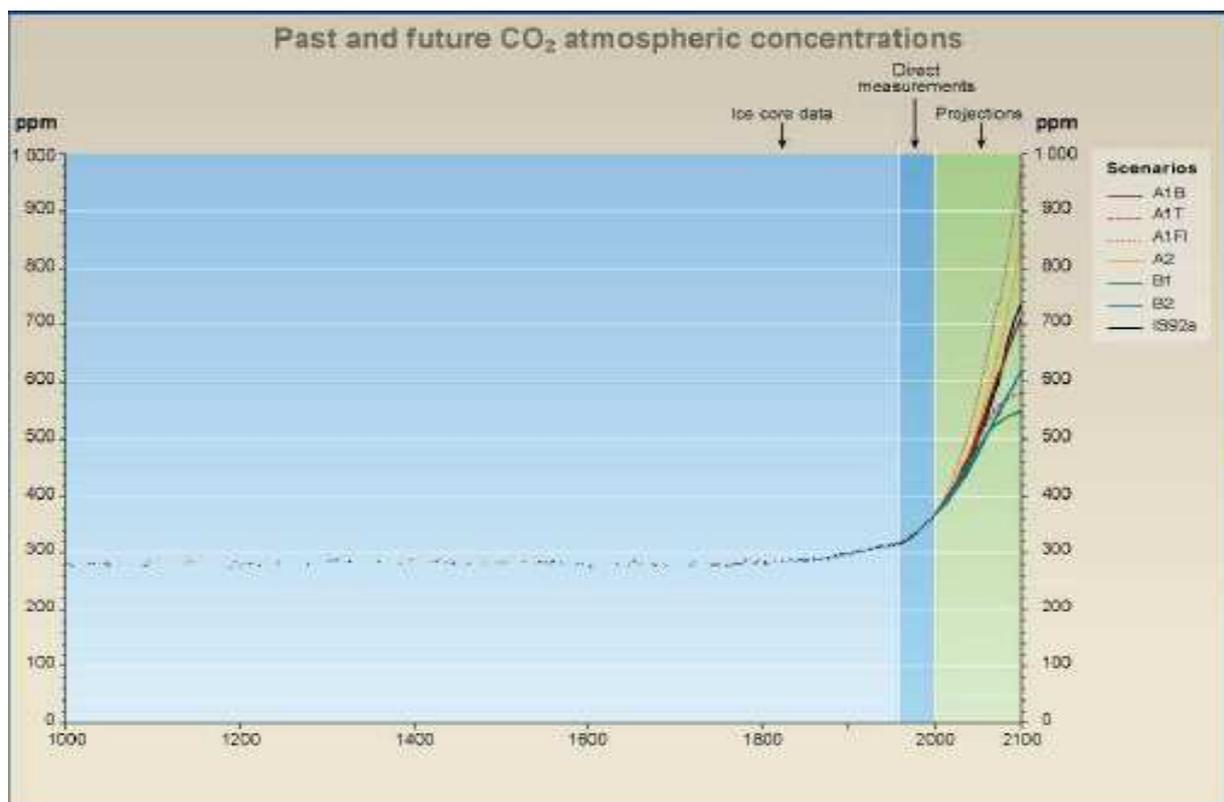


Abbildung 9: Zeitlicher Konzentrationsanstieg des atmosphärischen Kohlendioxids inklusive Zukunftsszenarien [IPCC-Report, 2001]

Dies könnte ein Anstieg der mittleren globalen bodennahen Temperatur um 1,4°C bis 5,8°C zur Folge haben [Houghton et al., 2001].

Der beobachtete CO₂ Anstieg in der Atmosphäre beläuft sich auf ca. 1.5 ppm oder 0.4% pro Jahr.

Die Quellen von CO₂ stehen nicht mehr im Gleichgewicht zu seiner größten Senke.

2.7.3.2 Kohlendioxid in Meeren

Die größte Senke stellt das Meer mit seinen unterschiedlichen Möglichkeiten zur Speicherung von Kohlendioxid dar.

Über 98% des nicht fossilen Kohlenstoffs in Atmosphäre, Boden, Pflanzen und aquatischen Systemen findet sich in Form von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC = dissolved inorganic carbon) im Ozean wieder [Zeebe & Wolf-Gladrow, 2003]. Der Ozean bildet somit ein wichtiges Reservoir innerhalb des CO₂-Kreislaufes.

Dies beinhaltet neben dem biologischen Puffer, die biologischen und physikalischen Pumpen, sowie ganz besonders den chemischen Puffer (Abbildung 10).

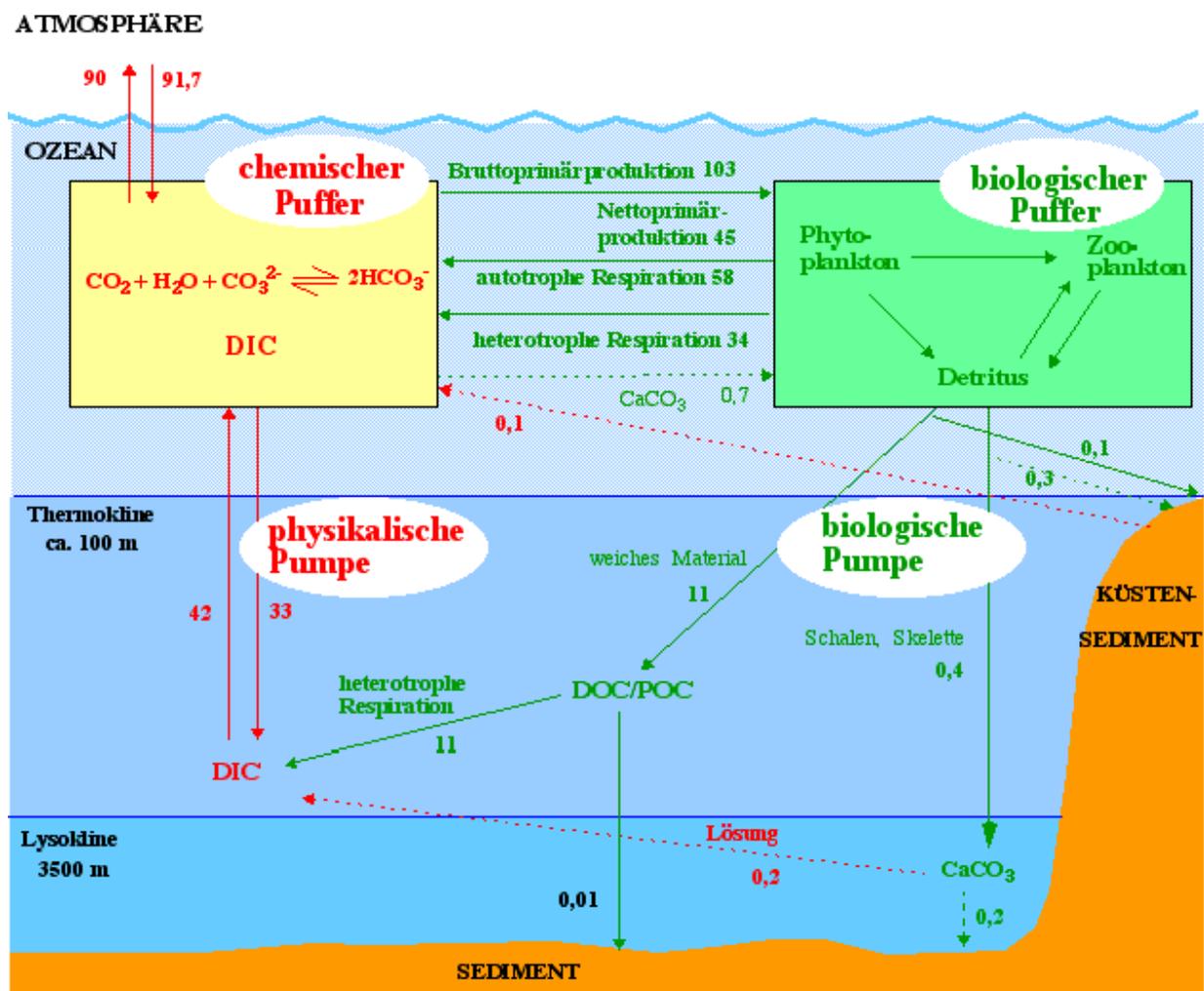


Abbildung 10: Kohlendioxidkreislauf in aquatischen Systemen [Bildungsserver.de, stand 03.2007]

Die Daten in Abbildung 10 werden in Gt Kohlenstoff/a angegeben. Physikalische und chemische Prozesse sind rot, biologische Prozesse grün dargestellt

2.7.3.4 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Die hohe Aufnahme von CO₂ im Wasser wird ebenfalls durch den in Abbildung 10 bezeichneten chemischen Puffer oder auch Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht möglich. Dieses Gleichgewicht ist eines der wichtigsten in aquatischen Systemen, da es als Puffersystem fungiert. Reines Wasser ist sehr stark säure bzw. baseanfällig. Bei kleinsten Einleitungen von Säuren oder Basen ändert sich der pH-Wert drastisch. Gerade das verhindert das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht durch seine Pufferkapazität, so dass der pH-Wert stabil bleibt, was für Wasserorganismen essentiell ist.

In Meerwasser liegt DIC in vier verschiedenen Zuständen vor: als CO₂(aq), als Hydrogenkarbonation (HCO₃⁻), als Kohlensäure (H₂CO₃) und als Karbonation (CO₃²⁻). Zur Beschreibung des Karbonatsystems muss ebenfalls der pH-Wert in Form von freien Protonen (H⁺) und Hydroxidionen(OH⁻) einbezogen werden. Diese stehen in folgendem Gleichgewicht zueinander(1).



Hierbei wird atmosphärisches CO₂ unter Berücksichtigung einer Temperaturkonstante und der Ionenstärke proportional zum vorherrschenden Partialdruck im Oberflächenwasser gelöst.

Wie schon erwähnt, ist das Henry'sche Gesetz zur Berechnung zu verwenden (2):

$$p\text{CO}_2 = k_{\text{H}} \times c(\text{CO}_2) \quad k_{\text{H}} = \text{Henry-Konstante in mol bar}^{-1}, \quad c(\text{CO}_2) = \text{Konzentration an CO}_2 \quad (\text{Gl.2})$$

Ein Teil des gelösten CO₂(aq) wird zu Kohlensäure hydratisiert, welche sofort zu Hydrogenkarbonat, Karbonat und Protonen weiter dissoziiert. Diese Ionen besitzen einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen CO₂(g) und CO₂(aq), sodass wesentlich mehr Kohlenstoff gelöst werden kann als dies zum Beispiel bei den Gasen Stickstoff oder Sauerstoff möglich wäre. Somit wird DIC als Summe aus CO₂, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ beschrieben:

$$[\text{DIC}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Gl.3})$$

H₂CO₃ wird aufgrund seines geringen Anteils von 0,3% an der Gesamtkonzentration des DIC vernachlässigt.

Die DIC-Konzentration des Oberflächenwassers der Ozeane wird durch die Temperatur, Salinität und biologische Aktivität bestimmt und hat eine Durchschnittskonzentration von ca. 2200 $\mu\text{mol/l}$ ($\pm 10\%$). Die Verteilung der Kohlenstoffspezies kann, wie im Hägg-Diagramm ersichtlich, als Funktion des pH-Wertes dargestellt werden. (Abb. 11). Beim momentanen pH-Wert der Ozeane von ca. 8,2 dominiert HCO_3^- mit 90%, CO_2 liegt bei 1% des DIC.

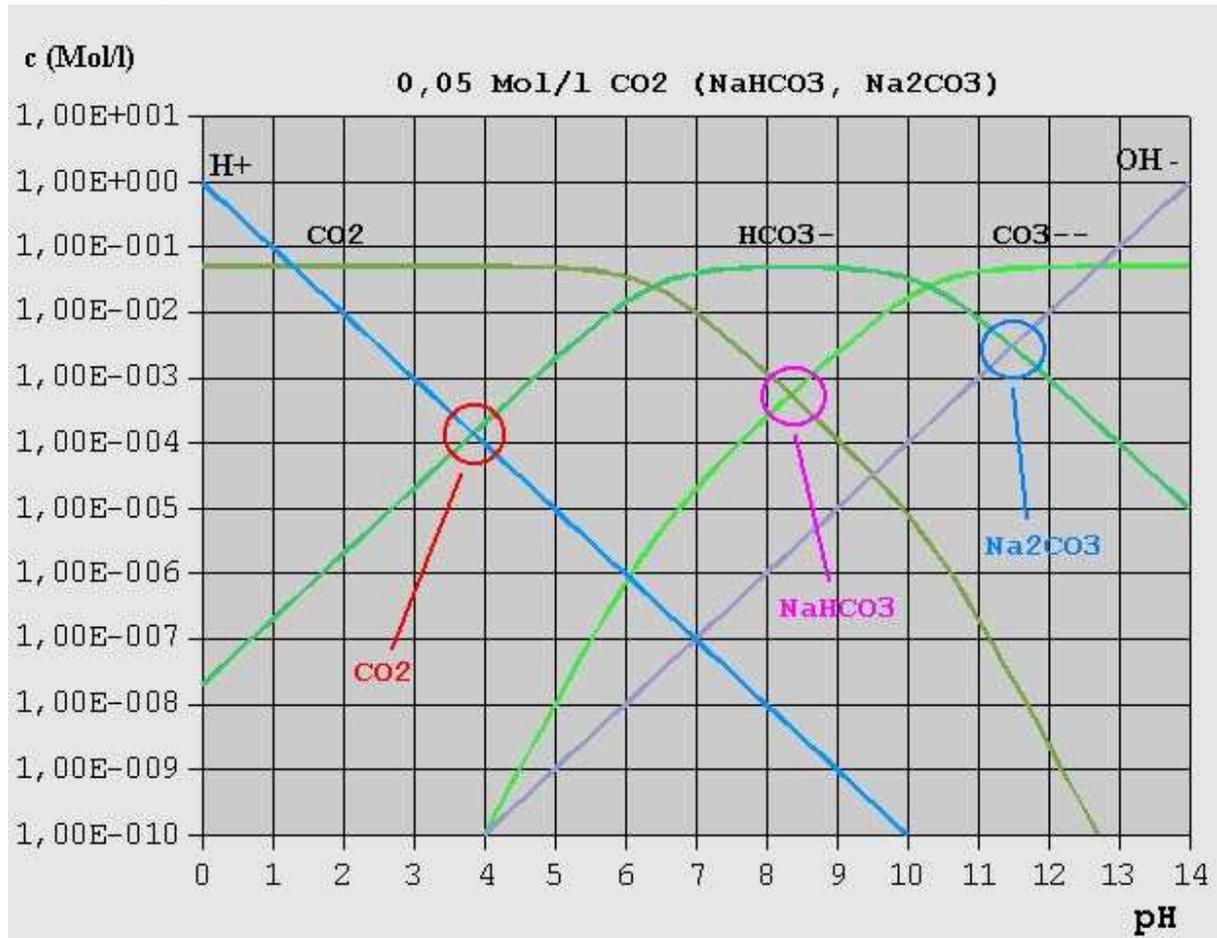


Abbildung 11: Hägg Diagramm
[www.wissenschaft-technik-ethik.de]

2.7.4 Treibhausgas Methan

Methan (CH₄) ist nach Kohlendioxid und Wasserdampf bekannt als Treibhausgas der Erde und hat somit eine hohe Klimarelevanz.

2.7.4.1 Überblick Methan

Methan gewinnt in der Forschung an Interesse, da es das in der Atmosphäre häufigste organische und ebenfalls ein sehr bedeutsames Spurengas ist. [Wahlen]

Methan hat die Eigenschaft, die von der Erdoberfläche reflektierte Sonnenstrahlung (Infrarot-Strahlung) zu absorbieren. Diese Absorption des Methans ist um zwanzigmal effizienter als bei CO₂ [Lelieveld, 2006].

Die absorbierte Energie kann so nicht mehr aus der Atmosphäre abstrahlen und führt dort zu deren Erwärmung (Treibhauseffekt).

Die atmosphärische Methankonzentration hat seit 1750 um 1060 ppbv (parts per billion), das heißt um ca. 150% zugenommen und steigt weiterhin an [Houghton et al., 2001].

Die mittlere globale atmosphärische Konzentration von Methan lag 2003 bei 1787 ppbv und zeigte einen jährlichen Anstieg [WMO, 2005]. Dabei wurden die höchsten Konzentrationen in der Nordhemisphäre und die niedrigsten in der Südhemisphäre gemessen was auf das Vorhandensein signifikanter Netto-Quellen in der Nordhemisphäre hindeutet. Erklärbar ist dies durch die dichtere Besiedelung, die stärkere Industrialisierung und der größere Betrag an Landmasse .

Die Emission von Methan betrug von 1984 bis 1990 durchschnittlich 11 ppbv/a. Von 1991-2003 betrug sie nur noch 5 ppbv/a. Daraus ist erkennbar dass die Emissionen atmosphärischen Methans in einigen Jahren sanken. Doch auch starke Schwankungen der Methankonzentration sind zu verzeichnen. So wurden 1992 negative Flussraten in nördlichen Breitengraden beobachtet und 1998 in denselben Breitengraden die höchsten Flussraten [WMO, 2005]. In jüngster Zeit ist aufgrund der zunehmenden anthropogenen Emissionen ein erneuter Anstieg der atmosphärischen Konzentration an Methan zu verzeichnen [Lelieveld, 2006].

Die mittlere monatliche Konzentration wies deutliche jahreszeitliche Schwankungen auf, mit hohen Methankonzentrationen im Winter und niedrigeren Konzentrationen im Sommer. Beim Methan sind die jahreszeitlichen Schwankungen im Gegensatz zu CO₂ wesentlich stärker ausgeprägt [WMO, 2005]. Diese Schwankungen werden nach Bousquet et. al (2006) durch die unterschiedliche Verfügbarkeit von Methan aus Feuchtgebieten innerhalb eines Jahres dominiert, wohingegen Emission aus Verbrennungen eine untergeordnete Rolle spielt.

Um die globalen Quellen und Senken von Methan zu quantifizieren und somit zukünftige Auswirkungen auf das globale Klima bewerten zu können, ist es von Nöten den natürlichen wie auch den anthropogenen Anteil der Methanemission abzuschätzen [Bange, 1994]. Für eine Abschätzung bietet der Methankreislauf (Abb.12) eine gute Übersicht.

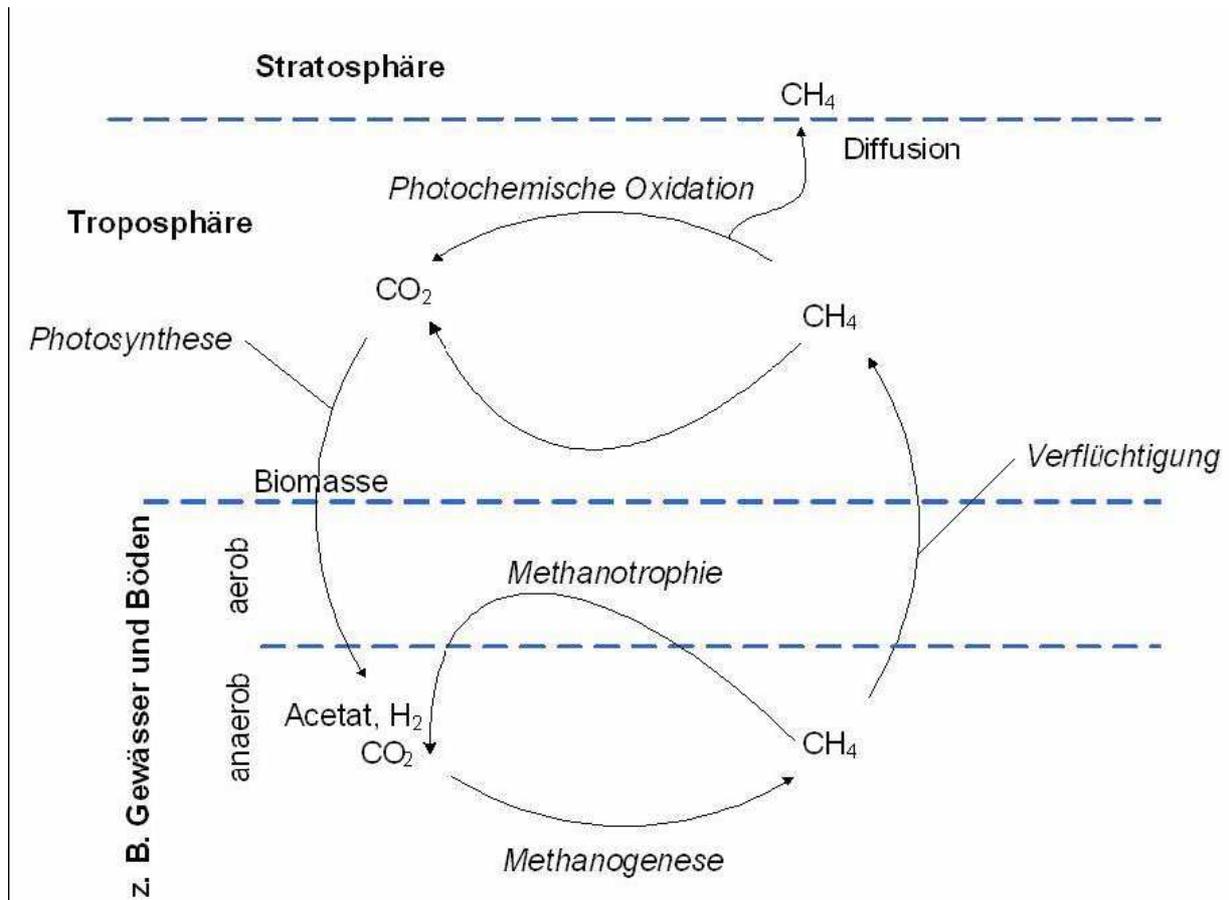


Abbildung 12: Der Methankreislauf [modifiziert nach Fritsche, 1999].

Im Methankreislauf (Abb. 12) sind Bildung und Verbrauch von Methan zum großen Teil an biologische Prozesse gebunden, die mit dem Kohlenstoffkreislauf verknüpft sind. Daneben existieren seit der Industrialisierung auch vermehrt nicht-biologische Quellen und Umwandlungsprozesse die eine wichtige Rolle einnehmen [Heyer, 1990a].

2.7.4.2 Quellen und Senken von Methan in der Atmosphäre

Im Vergleich zu den zahlreichen Quellen existieren nur wenige Senken für atmosphärisches Methan. Methan ist entscheidend für den Abbau von Hydroxylradikalen (OH) in der Atmosphäre. In Folgereaktionen mit atmosphärischen OH-Radikalen werden Formaldehyd, Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2) sowie Wasser gebildet. Durch photochemische Reaktionen mit Hydroxylradikalen werden rund 80% des atmosphärischen Methans abgebaut, ca. 7% erreichen durch Diffusion die Stratosphäre. Die Verfügbarkeit der OH-Radikale hängt jedoch entscheidend von der Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit ab [WMO, 2005]. Als biogene Senke für atmosphärisches Methan ist die Oxidation von Methan zu CO_2 durch **methanotrophe** Bodenbakterien zu betrachten [Wuebbles et al., 1999].

Abhängig von der Konzentration an atmosphärischem Methan an der Grenzschicht zu den aquatischen Systemen können diese als Quellen oder Senken fungieren. Es wurde im östlichen äquatorialen Pazifik vor Peru festgestellt, dass aufgrund der überdurchschnittlich hohen Methankonzentration in der Atmosphäre, dieses vom Ozean aufgenommen wird und der somit eine Senke darstellt [Lammers, 1994]. Im Allgemeinen jedoch fungiert der Ozean als Quelle (Abbildung 13).

Source	Annual release [10^{12} g]	Range [10^{12} g]
Natural wetlands	115	100 - 200
Rice paddies	110	60 - 170
Enteric fermentation (animals)	80	65 - 100
Biomass burning	55	50 - 100
Gas drilling and venting	45	25 - 50
Organic waste and dumps	40	30 - 70
Coal mining	35	25 - 45
Oceans and continental shelves	10	5 - 20
Termites	10	5 - 50
Methane hydrate destabilisation	5	0 - 100
Freshwater environments	5	1 - 25
Total	510	400 - 600

Abbildung 13: Tabellarische Auflistung der Methanquellen in die Atmosphäre [Cicerone, R.J.; Oremland, R.S., 1988]

Nach Wuebbles et al (1999) beträgt der Anteil an Methan aus natürlichen Quellen ca. 160Tg/a. Der von Menschen verursachte Anteil, der in den Verbrauch von fossilen Brennstoffen sowie den biogenen Anteil unterteilt wird, beträgt 100Tg/a bzw. 275Tg/a. Nach einem neuen Bericht von Lelieveld (2006), ist ein Anstieg an anthropogenen Emissionen zu verzeichnen. Er führt dies auf den beschleunigten Verbrauch von fossilen Energien zurück.

Man schätzt über die Isotopenzusammensetzung, d.h. den ^{14}C - und ^{13}C -Gehalt des atmosphärischen Methans, dass ca. 25 % der globalen CH_4 -Emission fossilen Ursprungs sind. Die Biomasseverbrennung setzt $^{13}\text{CH}_4$ reiches Methan frei. Verbunden mit der Förderung und Verarbeitung fossiler Energieträger lassen Leckagen $^{14}\text{CH}_4$ ausgasen [Graedel & Crutzen, 1994].

Als weitere anthropogene Quellen machen Erdölindustrie und Kohlegruben zusammen 100 Tg CH_4 / a aus. Die Biomasseverbrennung liegt bei ca. 40 Tg a $^{-1}$ [Jäckel, 2001].

Man geht davon aus, dass die größten Vorräte an Methan in den Erdgas- und Erdöllagerstätten gespeichert sind. Erdgas besteht zu 60-95 % aus Methan [Heyer, 1990a]. Bei Erdöllagerstätten liegt Methan meist in Form einer Gaskappe vor (Erdgas) und ist ebenfalls in erheblichen Mengen im Erdöl gelöst. Dieses Methan wurde im Verlauf der Erdgeschichte aus organischer Substanz gebildet, wobei anerobe mikrobielle Prozesse in aquatischen Ökosystemen die Hauptproduktion übernahmen. Dieses Erdgas (als fossile Methanvorräte) wird vornehmlich als Energiequelle genutzt und trägt somit einen Prozentual niedrigen Teil zum Methankreislauf durch Verluste bei der Förderung und beim Transport und Diffusion von den Lagerstätten in die oberen Bodenschichten bei.

In den aneroben Bereichen der Geosphäre, existieren durch den mikrobiellen Abbau von organischen Substanzen große Vorräte an Methan.

2.7.4.3 Quellen und Senken von Methan in aquatischen Systemen

Im Gebiet der marinen Ökosysteme wird eine Quellstärke der Ozeane von bis zu 20 Tg/a (Vergleich Abb. 13) angenommen [Bodenbender, 1997].

Übersteigt Methan in den anoxischen (sauerstofffreien) Sedimenten aquatischer Ökosysteme (wie Küstensedimente) seine Löslichkeit im Porenwasser entstehen Gastaschen im Sediment, die falls sie eine gewisse Größe erreicht haben als Gasblase aufsteigen. Diese Schlammgase sind in nahezu allen Gewässern, in denen sich größere Mengen organischen Materials im Sediment ablagern können, vorzufinden [Heyer, 1990a].

Diese aufsteigenden Methanblasen konnten bei einer Ausfahrt in den Bodensee (Konzentrationen siehe „Ergebnisse“) an der Wasseroberfläche fotografiert werden (Abbildung 14).



Abbildung 14. Methanausgasung an der Oberfläche des Bodensees

Der durchschnittliche Hintergrundwert der Methankonzentration liegt im offenen Meer bei 2-4 nmol/l [Lammers, 1994]. Jedoch können diese Werte auch durch punktuelle Einträge stark erhöht sein.

Einträge durch Schlammvulkane

Die punktuellen Erhöhungen der Konzentration des Methans im Meer lassen Rückschlüsse auf dessen Eintrag durch so genannte Schlammvulkane zu. Methan tritt im Bereich geothermer Prozesse auf, z. B. in den Exhalationsgasen (Gas, Rauch etc.) der Vulkane, in heißen Quellen an der Erdoberfläche, in Hydrothermalquellen von Schelfgebieten der Meere, in Hydrothermalquellen der Tiefsee (welche sich an den Spaltungszonen der Erdkruste gebildet haben) und in Schichtwässern bestimmter Sedimentgesteine [Heyer, 1990a]. Gegenwärtig wird dem Schlammvulkanismus (engl. Mud volcanism) viel Aufmerksamkeit gewidmet.

Es wird vermutet, dass diese Unterwasser-Vulkane signifikante Mengen an Methan in die Hydrosphäre und Atmosphäre emittieren und damit einen nicht zu vernachlässigenden Anteil im Methankreislauf darstellen. [Niemann et al., 2006], [Sauter et al., 2006]. Allein im Bereich des Håkon Mosby Schlammvulkans, der am Kontinentallhang vor Norwegen liegt, fördern die Gasblasen nach Berechnungen der Wissenschaftler einige hundert Tonnen Methan pro Jahr in die obere Wassersäule. Ausgasungen an dieser Stelle sind in der Abbildung 16 deutlich zu erkennen.

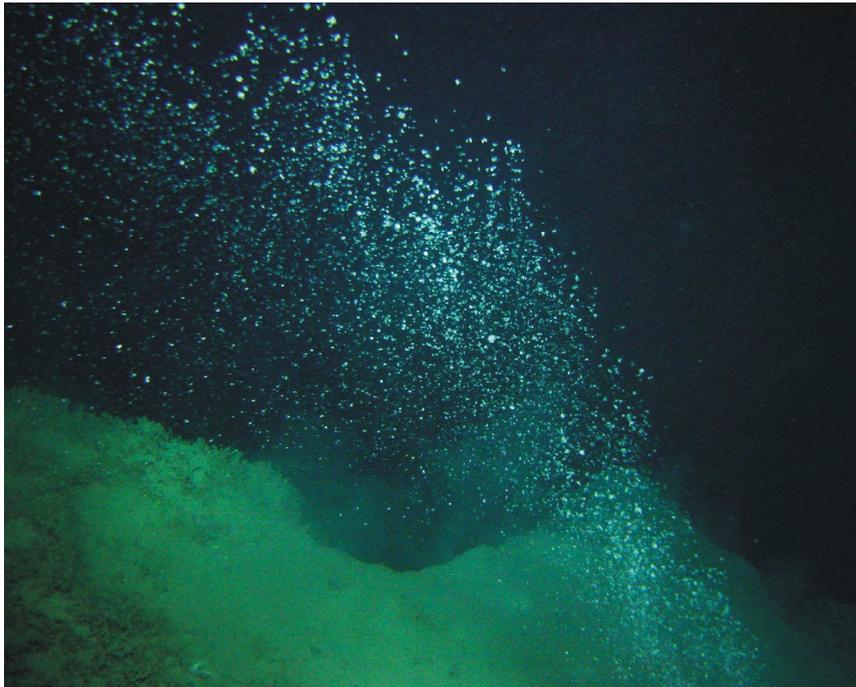


Abbildung 15: Am Hakon Mosby Vulkan quillt Methangas aus dem Meeresboden. Foto: "Victor6000", Ifremer. [Ratering, Stand 2006]

Weltweit wird die Zahl der untermeerischen Schlammvulkane auf mehrere tausend geschätzt [Eberhard Sauter, 2007]. Jedoch ist die Konzentrationsbestimmung dieser Felder mit heutigen Methoden sehr schwer durchführbar, da diese nur einen sehr geringen Beprobungsbereich zu einem Zeitpunkt bestimmen können. Dies liegt unter anderem an der schlechten Löslichkeit des gasförmigen Methans in der wässrigen Umgebung. Ebenfalls ist durch die Meereströmung eine Drift der Methanwolke möglich. Eine solche Verdriftung ist in der Abbildung 15 zu sehen. Dort ist ersichtlich, dass in ca. 600m Tiefe die Wolke um mehr als 350m von dem Mittelpunkt der Ausgasung gedriftet ist. Es ist daher sinnvoll möglichst viele Proben und damit auch Daten der unmittelbaren Umgebung dieser Ausgasungsstellen über einen längeren Zeitraum zu nehmen. Dies ist mit dem in der Diplomarbeit genutzten Massenspektrometer durchaus möglich und somit könnte das Gerät entscheidend zum besseren Verständnis dieser Methanquellen beitragen.

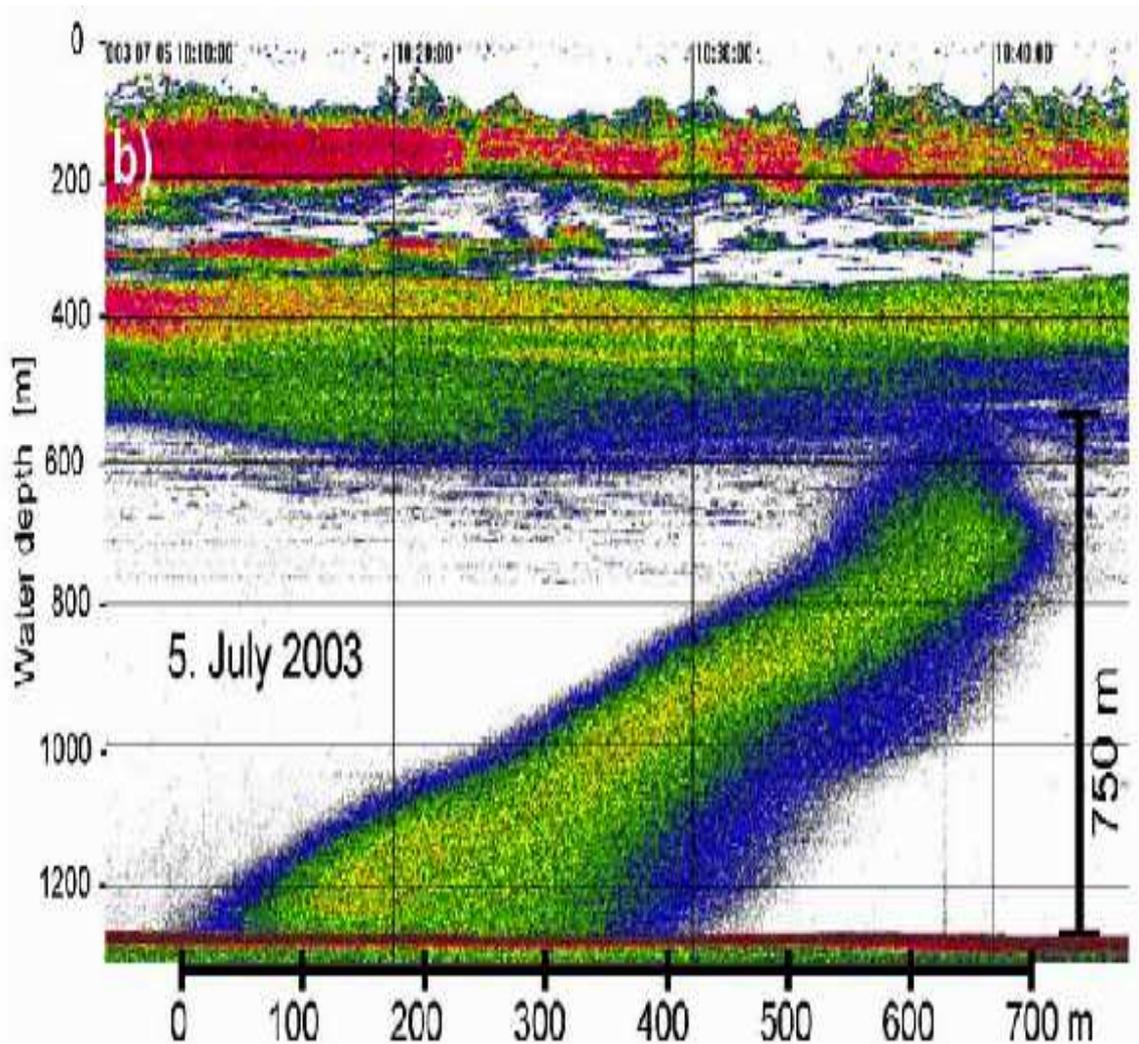


Abbildung 16: Sonaraufnahmen einer Methanwolke [E.Sauter, 2006]

Ein weiteres Beispiel für eine Quelle von Methan am Grund des Meeres ist ein Pockmark-Feld in der zentralen Barents See mit einem Ausmaß von 35 km². Dieses ist mit mehr als 30 steilwandigen Kratern bedeckt, deren Entstehung auf massive Gaseruptionen zurückgeführt wird. Diese Kratergebiete sind noch aktiv. Es wurden hohe Konzentrationen in 10 km Entfernung gemessen, die auf eine ausgedehnte, zusammenhängende Methanwolke und bedeutende Gasaustritte am Boden schließen lassen. Exemplarisch dafür ist die mit einem Sonargerät aufgenommene Abbildung 15. Aus dem Verlauf der Methantiefenprofile wird ersichtlich, dass methanotrophe Organismen innerhalb der 300m hohen Wassersäule 98% des Methans verbrauchen. [Lammers, 1994]

Hohe Methankonzentrationen können auch wegen des höheren hydrostatischen Druckes und der damit entsprechend höheren Gassättigung, in Sedimenten von tiefen Seen oder Meeressedimenten vorkommen. Unter bestimmten physikalischen Bedingungen, wie z. B. hoher hydrostatischer Druck, geringe Temperatur und

Methansättigung, kann Methan auch in festem Zustand vorkommen, als so genanntes Methan-Eis (Methangashydrat) das auch als eine potentielle Quelle anzusehen ist. Das Vorkommen an Gashydrat wird auf 10.000 Milliarden Tonnen geschätzt [<http://www.geowiss.uni-hamburg.de>] und muss im Methankreislauf berücksichtigt werden. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt bekannten Methanvorkommen verteilen sich wie in Abb. 17 ersichtlich an den Ozeanrändern.

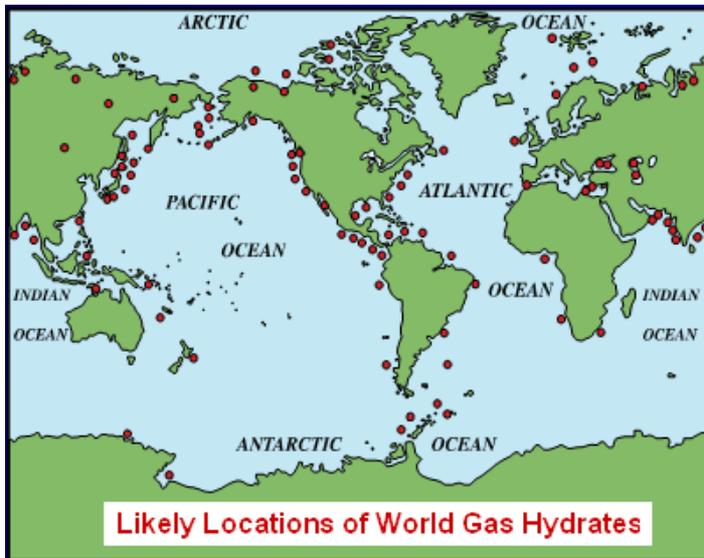


Abbildung 17: Lokationen der Gashydratvorkommen [<http://energy.usgs.gov/other/gashydrates/>, März 2007]

Im Bericht des IPCC's [Houghton et al., 2001] wird darauf hingewiesen, dass durch eine Erwärmung ausgelöste Freisetzung von Methan aus Hydraten in Küstensedimenten sowie denen des Permafrostgebietes, die Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre stark erhöhen werden und sich das Klima somit schneller ändern würde.

Die Emission von Methan aus methanogenen Systemen (z.B. Gewässer und Böden) wird auch durch methanotrophe Bakterien, die auf die Verwertung von Methan als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle spezialisiert sind, beeinflusst.

So produziert die methanogene Archaea (einzellige Organismen) Methan als Endprodukt des aneroben Abbaus organischen Materials, vorwiegend aus CO_2 / H_2O und Acetat (Gleichung 5 und 6). Dieser Prozess wird auch als Methanogenese bezeichnet und findet vor allem in Feuchtgebieten (z.B. Wattenmeer) statt, die auch mit Hilfe des hier angewendeten Massenspektrometers näher erforscht werden sollen.

Die Watten gehören zu den größten natürlichen Emittenten atmosphärischen Methans und die Methankonzentrationen in ihnen liegen oftmals zwei Größenordnungen über den Konzentrationen im offenen Meer.

Die Bestimmung der Methanquellen gestaltet sich schwierig, da Feuchtgebiete große räumliche wie auch temporäre Variationen in den Methanemissionen aufweisen. Die marine Geochemie am AWI unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Schlüter unternimmt große Anstrengungen, um Methan im Sahlenburger Watt bezogen auf die Fläche sowie Tiefe zu quantifizieren. Die zeitlichen und räumlichen Schwankungen der

Methankonzentrationen sind nach Nat und Middelburg (2000) auf unterschiedliche Umweltbedingungen zurückzuführen, die die Entstehung von Methan beeinflussen. Diese Einflüsse schließen Art und Menge an organischem Material, den bestimmenden Abbaupfad des organischen Materials, Salinität, Temperatur, hydrologische Bedingungen, Vegetation, Boden und Wind mit ein. Auch der Einfluss der Gezeiten bei der Entstehung atmosphärischen Methans in den Watten ist nicht zu vernachlässigen, da durch Schwankungen der Wassersäule Produktion, Oxidation und Transport von Methan bestimmt werden [Nat & Middelburg, 2000].

Methankonzentrationen im Küstenbereich hängen im Wesentlichen von der vorherrschenden Sulfatkonzentration und dem Eintrag von organischem Material ab.

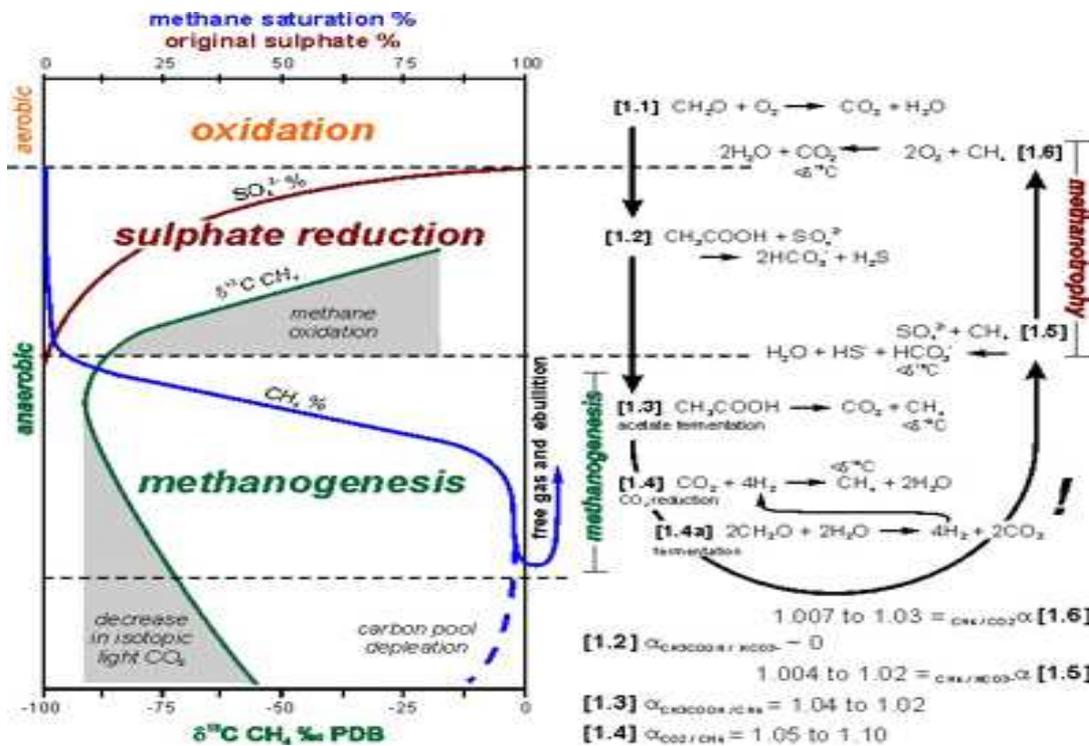
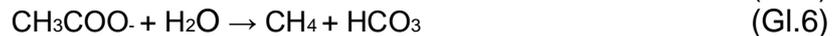
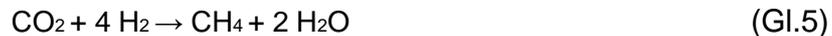


Abbildung 18: Methanabbau im Meeressediment
[Geomar.de, Stand März 2007]

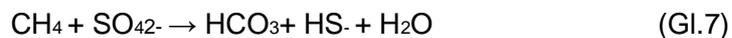
Abbildung 18 zeigt den gesamten Abbauprozess von organischem Material durch Methanogenese unter der Sedimentschicht, in der die Sulfatreduktion und die Oxidation von Methan stattfinden. Die blau eingezeichnete Linie zeigt das zu erwartende Konzentrationsprofil von Methan. Die Ermittlung dieses Verlaufes könnte ein weiteres Einsatzfeld für das Massenspektrometer darstellen. Dieser Punkt wird im Kapitel „Ausblick“ beschrieben.

Bei der Methanogenese handelt es sich um einen vollständig anaeroben, von Bakterien durchgeführten Prozess, der schon durch geringe Sauerstoffkonzentration gehemmt wird.

Es können hierbei Kohlendioxid oder Acetat zu Methan abgebaut werden. In der Abbildung 18 Gleichung [1.3] und [1.4].



Die für die Methanogenese verantwortlichen Bakterien nehmen neben den Sulfatreduzierern eine bedeutende Rolle im Kohlenstoffkreislauf mariner Sedimente ein, weil sie durch den Verbrauch der bei der anaeroben Umsetzung organischen Materials anfallenden Endprodukte, eine fast vollständige Mineralisierung (Mineralisierung) der abbaubaren Substanzen erreichen [Zaiß, 1983]. Die Sulfatreduktion wirkt stark konkurrierend zur Methanogenese. In der Abbildung 18 Gleichung [1.5]



Die Aktivität von sogenannten Desulfurikanten (reduzierend wirkende Mikroorganismen) im marinen System hat zur Folge, dass der anaerobe Abbau durch methanogene Bakterien viel kleiner ist, als in limnischen Ökosystemen. Daher ist erst in tieferen Sedimentschichten, also bei niedriger Sulfatkonzentration, ein Anstieg der Methanogenese zu beobachten, welche in diesen tieferen Bereichen eine wichtige Rolle bei der Kohlenstoffmineralisation einnimmt [Bodenbender, 1997].

Daher ist in Seen eine wesentlich höhere Konzentration an Methan zu erwarten.

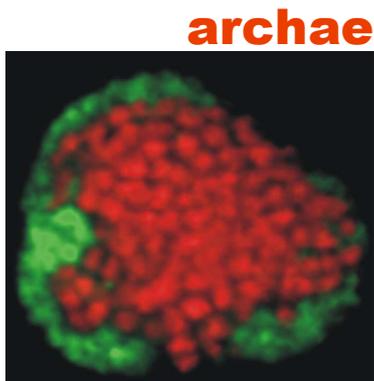
Dieser Aspekt ist für die hier erhaltenen Ergebnisse sehr wichtig. Es wird des Weiteren in der Diskussion auf diesen Aspekt näher eingegangen.

Im Zusammenhang mit einer zunehmenden Eutrophierung und dem ansteigenden Eintrag organischen Materials im Küstenbereich können auch in Gegenwart hoher Sulfatkonzentrationen hohe CH₄-Emissionen auftreten [Bodenbender, 1997].

Das Methan tritt nach der Oxidation in dem Bereich der Sulfatreduktion stark in der Konzentration herabgesenkt, in die darüber liegende Wassersäule (Ozean) aus.

[Research Group on BioGeoChemistry of Tidal Flats, 2005].

Die Methanoxidation (Abb.18 Gleichung 1.6] im aeroben Bereich erfolgt durch die verschiedenen Bakterien Methanotrophic bacteria, Ammonia oxidizing bacteria, Archae und durch Sulfatreduzierende-Bakterien (Abbildung 19).



sulfate

Abbildung 19: Archae und Sulfatreduzierer

Nur ca. 2% des in die Wassersäule der Ozeane eingebrachten Methans erreicht die Atmosphäre, da auch in der oberen Wassersäule ein Methanabbau vorliegt.

[Flats, 2005].

Abgesehen von der potentiell wichtigen Rolle für den globalen Methankreislauf spielt die Methandynamik eine Rolle im Kohlenstoffkreislauf des Wassers. Durch die Oxidation von Methan an der Sauerstoff-Sprungschicht wird dem System zusätzliches Kohlendioxid zugeführt, welches das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht verschiebt.

3. Geräte und Methoden

3.1. Massenspektrometrie

3.1.1 Messprinzip

Prinzipieller Aufbau

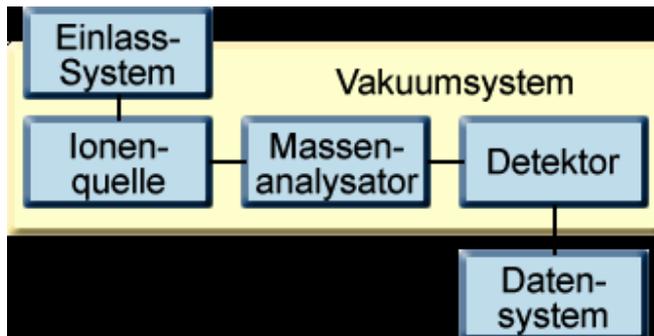


Abbildung 20: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers

Prinzip

Die Massenspektrometrie (MS) ist eine Methode der instrumentellen Analytik, die aus der Probe Ionen erzeugt, diese entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses (m/z) auftrennt und anschließend registriert. Als Ergebnis erhält man ein Massenspektrum.

Aufbau

Ein Gerät zur Aufnahme von Massenspektren besteht aus wenigen prinzipiellen Bauteilen. Über ein Einlass-System wird die Probe in das Spektrometer eingebracht. Dabei gibt es eine Vielzahl von Einlasssystemen. Eine weit verbreitete ist die der Zerstäubereinheit in der die flüssige Probe mittels Druck und einer Düse fein verteilt wird.

Ein neueres Einlasssystem stellt die Membran dar. Meist wird die Membran zur Trennung von Gasen aus der Wassermatrix genutzt.

In der Ionenquelle (Abbildung 21 und 22) werden aus der Probe gasförmige Ionen erzeugt. Für die Ionisierung entsprechend der Moleküle stehen verschiedene Techniken zur Verfügung. So wird z.B. bei der **Elektronenstoß-Ionisation** das Molekül mit Elektronen beschossen. Heizdrähte aus Wolfram emittieren Elektronen. Diese werden über eine Netzelektrode beschleunigt und aufgrund ihrer hohen Energie schlagen sie aus den äußeren Elektronenschalen der Moleküle weitere Elektronen, sodass die Moleküle durch das fehlende Elektron eine positive Ladung erhalten.

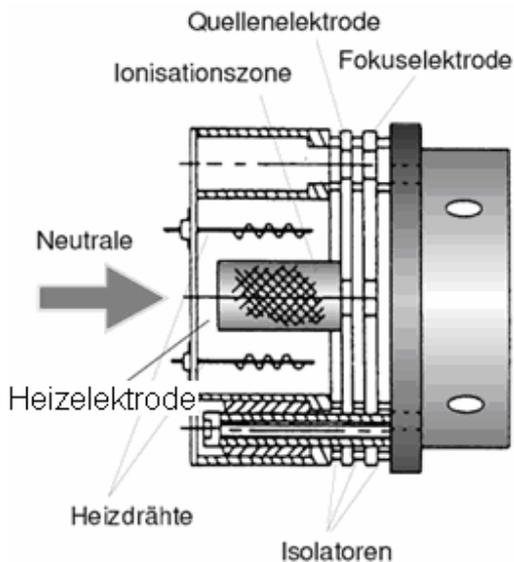


Abbildung 21: Skizze einer Ionenquelle
[Benutzerhandbuch-Inspectr200-200, 2005]

Abbildung 22: Im Gerät verwendete Ionenquelle und Quadropol

Die entstandenen Ionen werden mit Quellenelektroden zur nächsten Einheit beschleunigt. Hierbei handelt es sich um einen Quadropol. Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden hier entsprechend ihres Masse/Ladungsverhältnisses getrennt. Das Prinzip des Quadropols liegt in der Auftrennung von Massen in hochfrequenten, elektrischen Feldern. Die Felder regen die Ionen zu oszillierenden Flugbahnen an, die nur für einen bestimmten Massenbereich stabil sind und nur diesen Ionen ermöglichen, den Massenfilter zu passieren. Ein Quadropol besteht im Wesentlichen aus vier hyperbolischen Metallstäben, die paarweise als Elektroden dienen.

An die jeweils gegenüberliegenden Stäbe wird eine positive bzw. negative Gleichspannung angelegt, die mit einer Wechselspannung überlagert ist:

$$U_s := +/-U + V \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{Gl.8})$$

Hierdurch ergibt sich in der Mitte der vier Stäbe nur für ein bestimmtes Masse/Ladungsverhältnis eine stabile Flugbahn, alle anderen Ionen prallen auf die Stäbe und werden entladen. Durch Variation der angelegten Spannungen kann man den gesamten Massenbereich scannen. Es gibt dazu zwei Möglichkeiten: entweder variiert man die Frequenz ω und hält die Spannungen U und V konstant, oder man variiert die Spannungen U und V und hält die Frequenz ω konstant.

Die durch den Quadropol separierten Ionen werden durch ihr Auftreffen am Detektor registriert. Hierbei handelt es sich in den meisten Fällen um einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) - engl. *electron multiplier tube* (EMT). Das zu detektierende Ion wird zuerst auf eine spezielle Elektrode gelenkt (die. sog. Konversionsdynode) und schlägt dort beim Aufprall ein oder mehrere Elektronen heraus.

Diese Elektronen werden nun durch die nächste Elektrode (Dynode) beschleunigt und prallen dort auf. Beim Aufschlag schlägt jedes Elektron wieder jeweils 1 bis 3 Elektronen heraus, die von der nächsten Dynode wiederum beschleunigt werden und dort aufprallen.

Dieser Prozess wird über 15 bis 20 Dynoden fortgesetzt, wodurch sich eine lawinenartige Vermehrung der Elektronen ergibt. Dadurch erzeugt nach 20 Stoßvorgängen (bei 20 Dynoden), ein primäres Teilchen (das zu detektierende Ion) ca. 10^6 Elektronen am Ausgang des SEVs. Die Verstärkung des SEVs lässt sich durch Änderung der Spannungen an den Dynoden leicht einstellen.

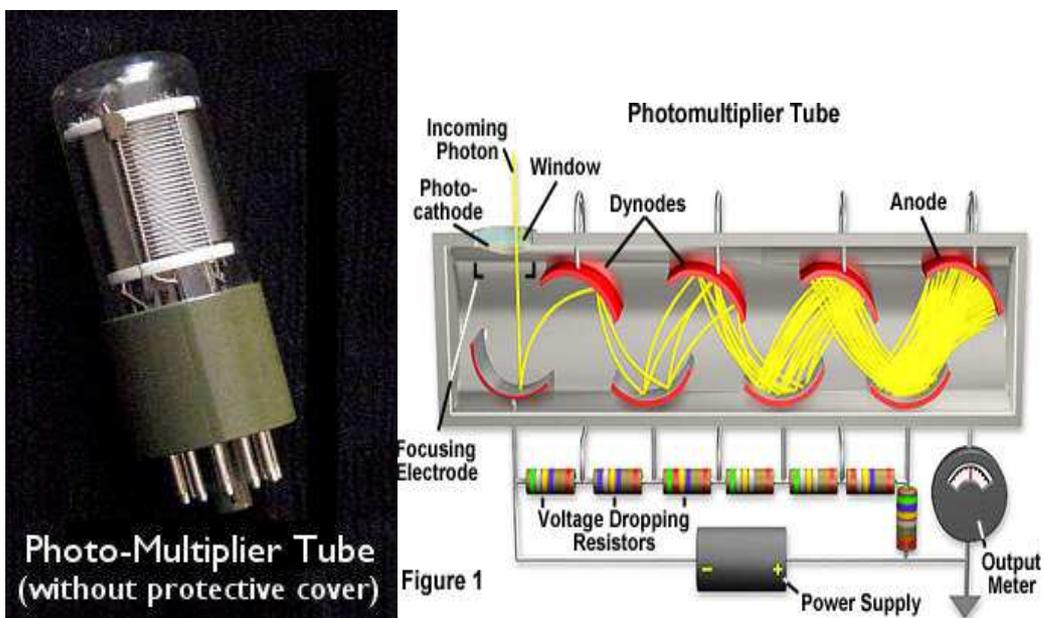


Abbildung 23: Photo-Multiplier Tube

Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines Photo-Multipliers

[<http://www.molecularexpressions.com>, Stand März 2007]

Das erzeugte Signal kann mit Hilfe eines Datensystems verarbeitet werden. Die Intensität des erzeugten Messsignals ist proportional der Konzentration des Ions. Um zu gewährleisten, dass sich die Ionen frei durch das Gerät bewegen können, müssen sich die Bauteile in einem Vakuumsystem befinden.

3.1.2 Hier verwendetes Massenspektrometer (Abb. 25, 26 und 27)

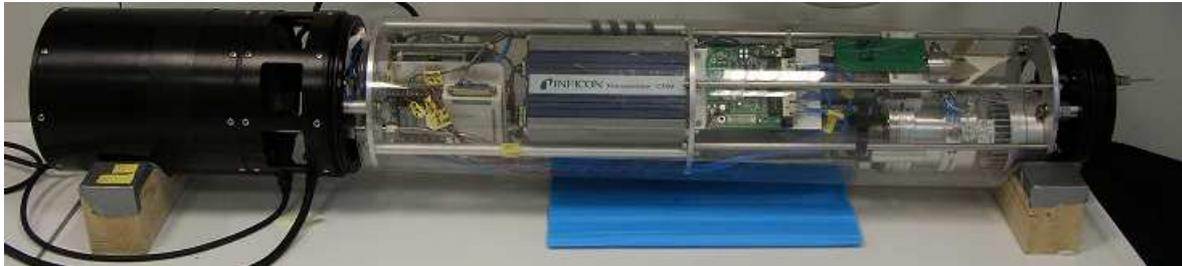


Abbildung 25: Photo des hier verwendeten in situ Massenspektrometers

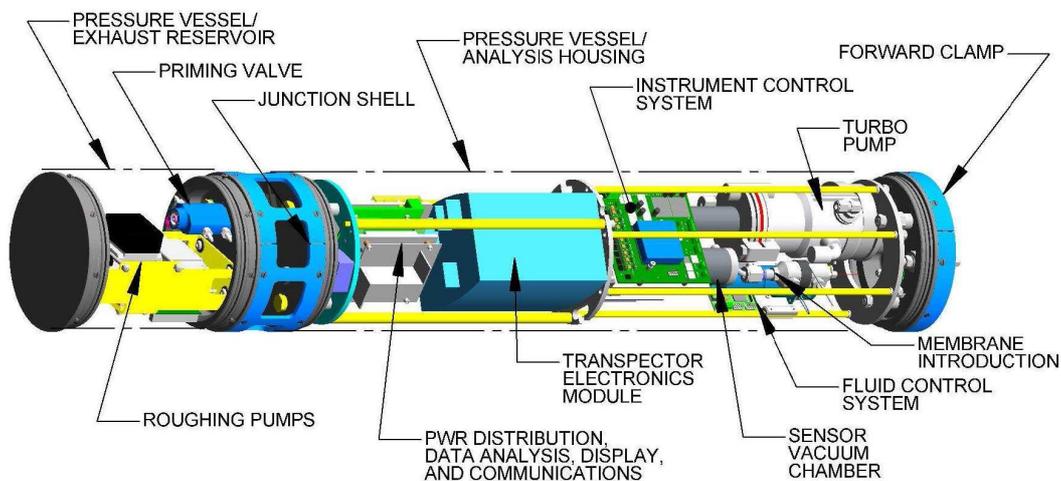


Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Inspectr200-200
[Benutzerhandbuch-Inspectr200-200, 2005]

Bei dem eingesetzten Messgerät handelt es sich um ein robustes, mobiles Unterwassermassenspektrometer basierend auf einem Quadropolmassenfilter, gekoppelt mit einer Membran als gaseinleitende Schnittstelle zwischen Probe und Messeinheit.

Die Bezeichnung des Gerätes lautet „Inspectr200-200“, entwickelt in einer Partnerschaft von der „University of South Florida’s Center for Ocean Technology“ sowie der Firma AML (Applied Microsystems LTD) und erstmals gebaut im Jahre 2003 von der Firma AML.

Die Zahlen in der Bezeichnung stehen für die maximale Tiefe, in der das Gerät eingesetzt werden kann, sowie die maximal zu detektierende Atommasse.

Die jetzige Form des Gerätes bietet eine Real-Zeitmessung mit Hilfe eines eingebauten Kommunikationsportes sowie eine maximale durchgehende Messzeit von 7 Tagen.

Das Gewicht beträgt 38,5kg und ist im Seewasser nahezu gewichtsneutral.

Das Gerät wird zum jetzigen Entwicklungsstand durch ein Netzteil mit 24 Volt bei ca. 5 Ampere versorgt. Es wird angestrebt, die Stromversorgung auf Batterie umzustellen, um lange Stromkabel zu vermeiden.

3.1.3 Gerätebauteile des „Inspectr200-200“

Die wesentlichen Bauteile an diesem Gerät sind die Detektionseinheit mit der vorgebauten Membraneinheit.

Quadropol und Ionenquelle

Für die Detektionseinheit wird der lineare Quadropol mit geschlossener Ionenquelle „200 amu Transpector 2 Residual Gas Analyzer (RGA)“ der Firma Inficon Inc. eingesetzt. Die Detektoreinheit kann entweder auf gezielten Massen scannen, oder aber gesamte Scans von der Massenzahl 1-200 aufzeichnen. Ebenfalls im RGA enthalten sind ein Faradaycup und ein Electronmultiplier zwischen denen bei der Signalverstärkung gewählt werden kann.

Das RGA-Bauteil kommuniziert durch eine RS-232-Schnittstelle mit einem im Gerät enthalten PC (embedded PC) über des ebenfalls von Inficon Inc. entwickelten Softwareprogramm TWare32®. Eine weitere Verbindung zu einem externen PC erfolgt über eine LAN-Netzwerkverbindung.

Membran

Die Schnittstelle zwischen Wasserprobe und Hochvakuum ist die Membraneinheit. Die Membraneinheit dient zum Transport der in der Wassersäule befindlichen gelösten Gase in das Vakuumsystem des Massenspektrometers. Sie besteht neben den Probein- und Auslässen aus einem Membranschlauch, einer Heizung und einem Thermometer (Abbildung 28).

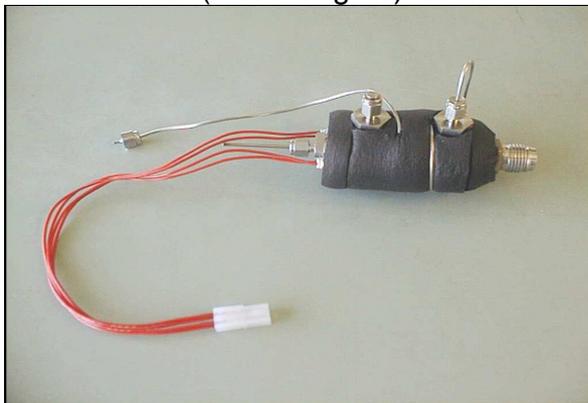


Abbildung 28: Aufnahme der gesamten Membraneinheit

Der Membranschlauch aus Polydimethylsiloxan (PDMS) ist auf einer Stahlfeder aufgespannt. Dies dient zur Stabilisierung des Membranschlauches.

Die Membran hat eine Länge von 15mm und einen inneren Durchmesser von 0,64mm sowie einen äußeren Durchmesser von 1,19mm. Verbunden ist die Membran an der einen Seite mit einem geschlossenen Stahlrohr und auf der anderen mit einer Stahlkapillare (Innendurchmesser von 1/16 Zoll) durch die das Gas aus der Probe zur Detektoreinheit strömen kann. Die äußere Seite der Membran wird durch eine

Zahnradpumpe mit Probe umspült. Die gelösten Gase diffundieren durch die Membran ins Hochvakuum und können dort detektiert werden. Schematisch dargestellt in Abbildung 29.

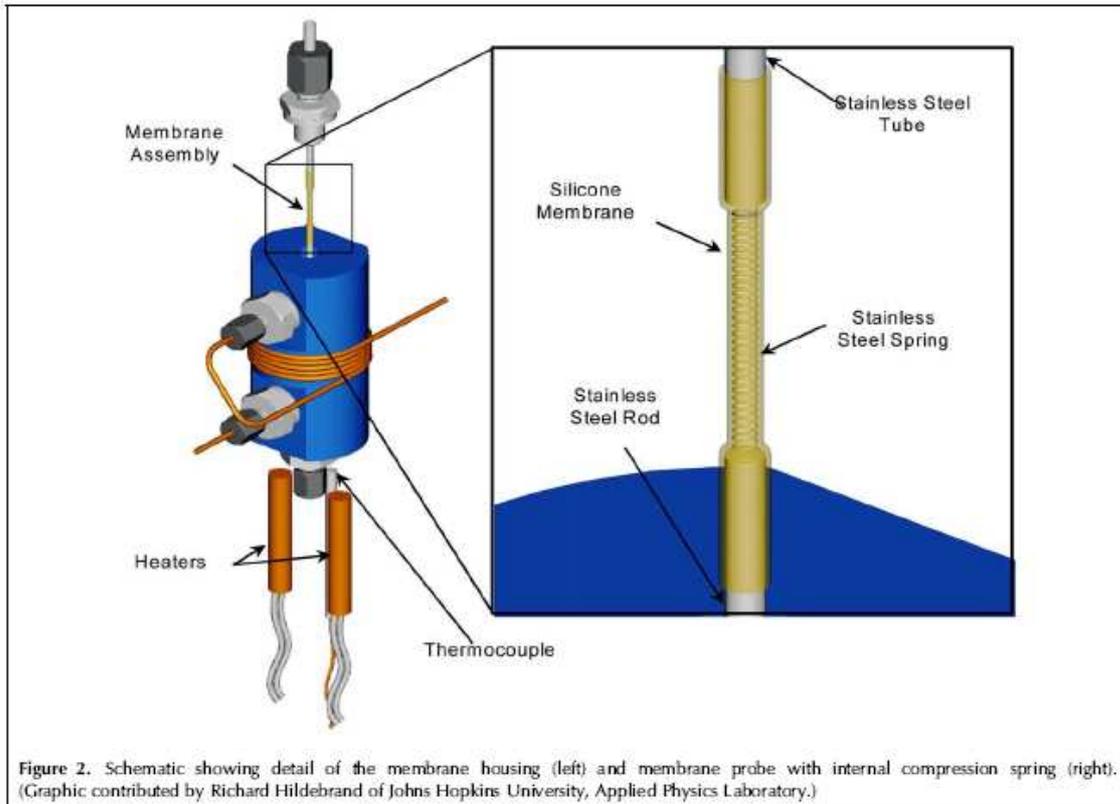


Abbildung 29: Aufbau der Membraneinheit
[Benutzerhandbuch-Inspectr200-200, 2005]

Die Einstellung und Überwachung der Wassertemperatur an der Membran ist sehr wichtig, da die Diffusion durch die Membran in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt.



Abbildung 30: Membran in Originalgröße

Die Membran wurde nach einer Betriebszeit von 300 Stunden ausgebaut, auf Abnutzungserscheinungen untersucht, und anschließend durch einen neuen Schlauch ersetzt. Die Überprüfung wurde mit einem Mikroskop durchgeführt. Dabei entstanden die Aufnahmen der folgenden Abbildungen 31-34.

Bei der alten Membran sind in Abbildung 32 braune Flecken sowie ein leichte Trübung festzustellen. Risse konnten nicht festgestellt werden. Bei der neuen Membran (Abbildung 34) ist eine stärkere Transparenz zu erkennen. Verunreinigungen sind nicht sichtbar.

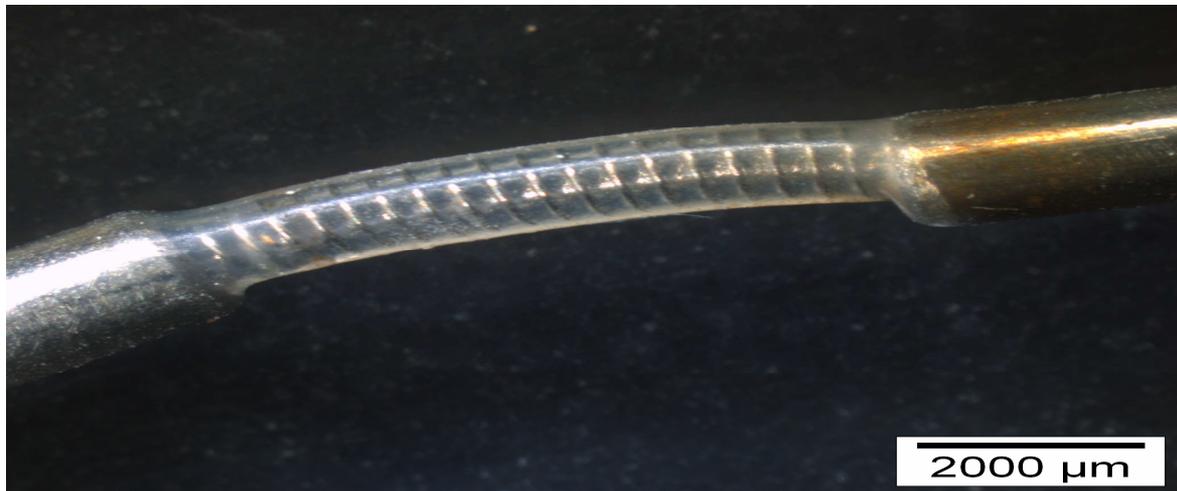


Abbildung 31: Gebrauchte Membran in 70facher Vergrößerung

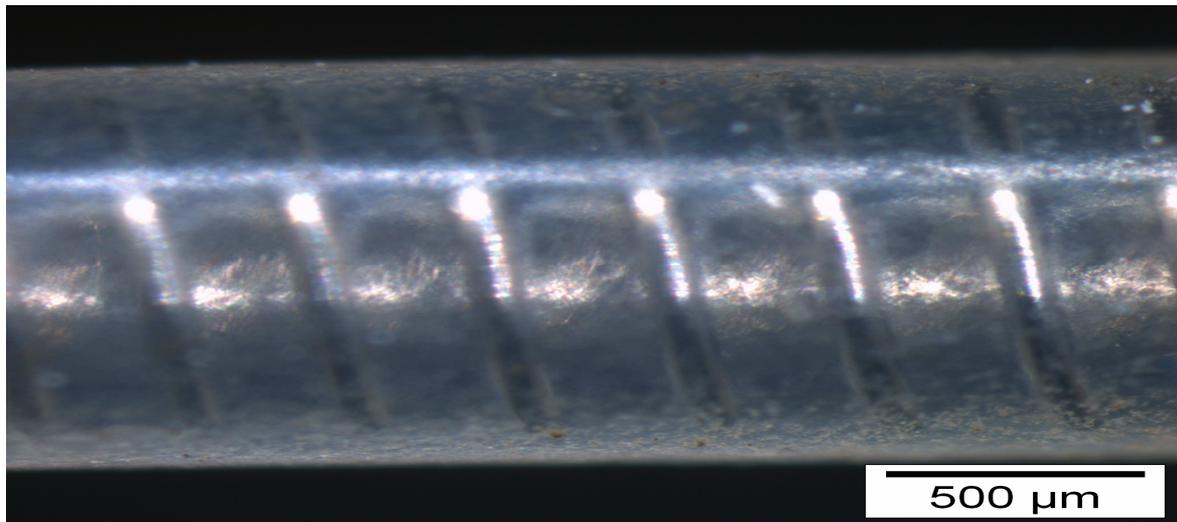


Abbildung 32: Gebrauchte Membran in 320facher Vergrößerung

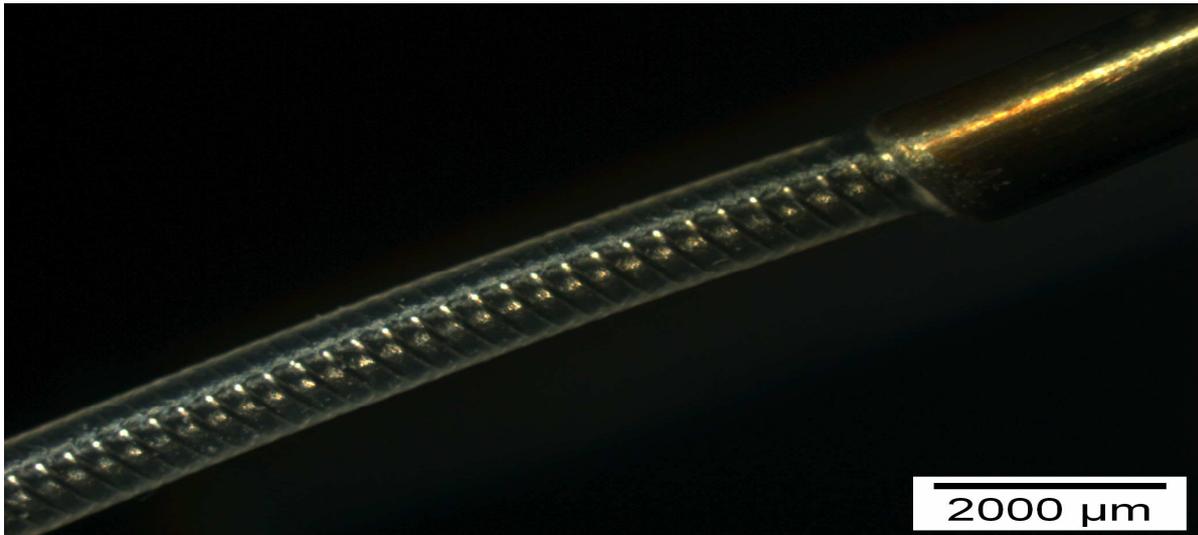


Abbildung 33: Neue Membran in 100facher Vergrößerung

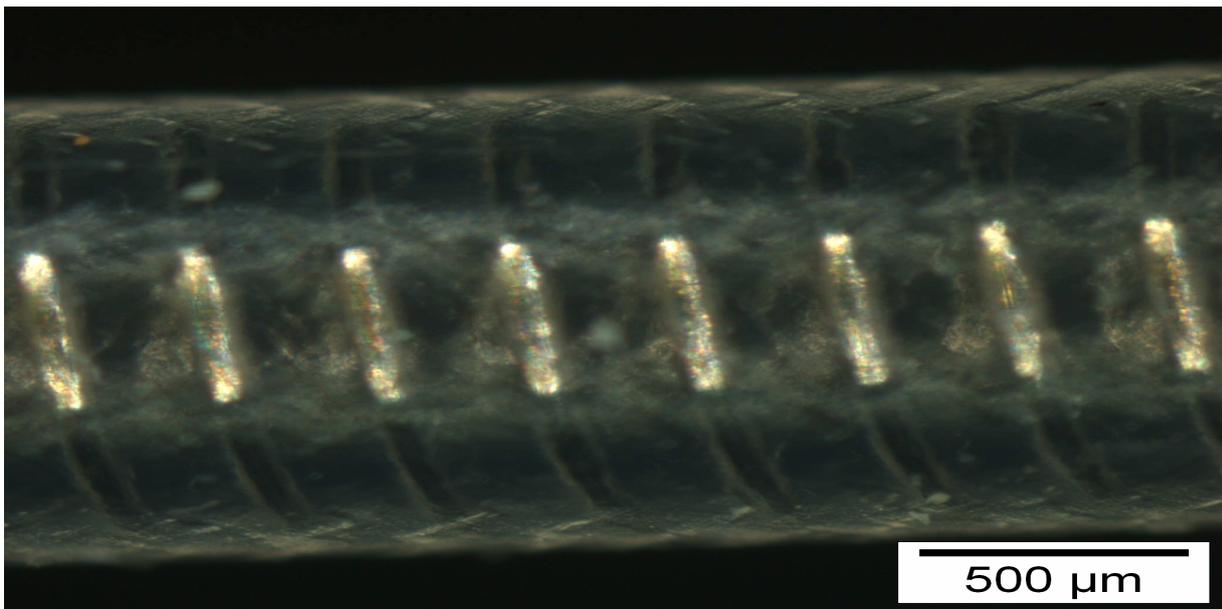


Abbildung 34: Neue Membran in 320facher Vergrößerung

Zahnradpumpe

Die Zahnradpumpe dient aufgrund ihres sehr konstanten Flusses zum Umspülen der Membran mit Probe. Dieser Probenstrom ist nötig, da die Flußrate mit der Gasdiffusion durch die Membran im direkten Verhältnis steht und somit bei schwankenden Flussraten kein konstanter Volumenstrom durch die Membran erfolgen kann. Die Wasserprobe wird durch die Zahnradpumpe in das Druckgefäß angesaugt, umspült die Membraneinheit und tritt wieder aus dem Druckgefäß aus.

Vakuumeinheit

Für das Vakuum sind 2 verschiedene Pumpentypen eingebaut worden. Die Turbopumpe der Firma „Varian“ erzeugt ein Vakuum von mindestens 10^{-5} Torr bei maximal 43000 Umdrehungen/min.

Mit 2 Diaphragmapumpen (Roughing pump) wird im Vorratsbehälter (engl. exhaust reservoir) am Ende des Gerätes und im gesamten Vakuumteil vor Anfahren der Turbopumpe ein Vakuum von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre erzeugt. Der Vorratsbehälter wird nach Erzeugung des Hochvakuums durch die Turbopumpe auf $\frac{1}{4}$ Atmosphäre gehalten, um Moleküle des entstehenden Gastromes dort zu sammeln und nicht aus dem Gerät entfernen zu müssen, um das Hochvakuum im Hauptteil des Gerätes auch bei hohem Gasstrom konstant zu halten. Dies bietet den Vorteil, dass die durch die Membran diffundierenden Gase nicht gegen maximal 20 bar Außendruck aus dem Gesamtsystem entfernt werden müssen. Durch das erzeugte Vorvakuum wird die Turbopumpe entlastet. Der Vorratsbehälter mit den Maßen 7,5“ Durchmesser und 10“ Länge hat ein Volumen, was einen durchgehenden Betrieb des Gerätes von 7 Tagen ermöglicht. Sollte der Vorratsbehälter voll sein, kann das Hochvakuum nicht mehr gehalten werden und bricht zusammen.

Computereinheit

Die Computereinheit besteht aus einem internen PC (embedded PC) mit der TWare32®- Software zur Kommunikation mit dem RGA. Der interne PC wird durch eine Ethernetverbindung mit einem externen PC verbunden, womit der Bediener mit Hilfe einer weiteren Software („TightVNC“) die Möglichkeit besitzt, auf den Bildschirm des internen PC's zuzugreifen und darüber die Software TWare32 anzusteuern.

Ein eingebauter Microcontroller im Gerät, der von einem externen Computer angesprochen werden kann, dient für folgende Operationen:

- Mass Analyzer (Inificon's Transpector 2 Residual Gas Analyzer) - Power (on/off)
- Turbopumpe - Power (on/off)
- Diaphragmapumpe - Power (on/off)
- Zahnradpumpe (Fluidic/Micro pump) Power (on/off)
- Pumpleistung der Zahnradpumpe 1-5ml/min
- Heizung Power (on/off)
- Temperatureinstellung der Heizung
- Embedded Computer -Power (on/off)

Ebenfalls können folgende Punkte überwacht werden:

- o MIS Heiztemperatur,
- o Temperatur im Gerät,
- o Feuchtigkeit, und
- o die Turbopumpentemperatur, Stromverbrauch und Geschwindigkeit.

Gestell

Es wurde ein passendes Gestell für den Feldeinsatz gebaut. Dazu wurde ein älteres Gestell als Basis genutzt, auf dem mit Hilfe von „Rexroth-Rohren“ eine passende Halterung aufgebaut wurde. In diese konnte das Massenspektrometer eingelassen und sicher festgezogen werden.

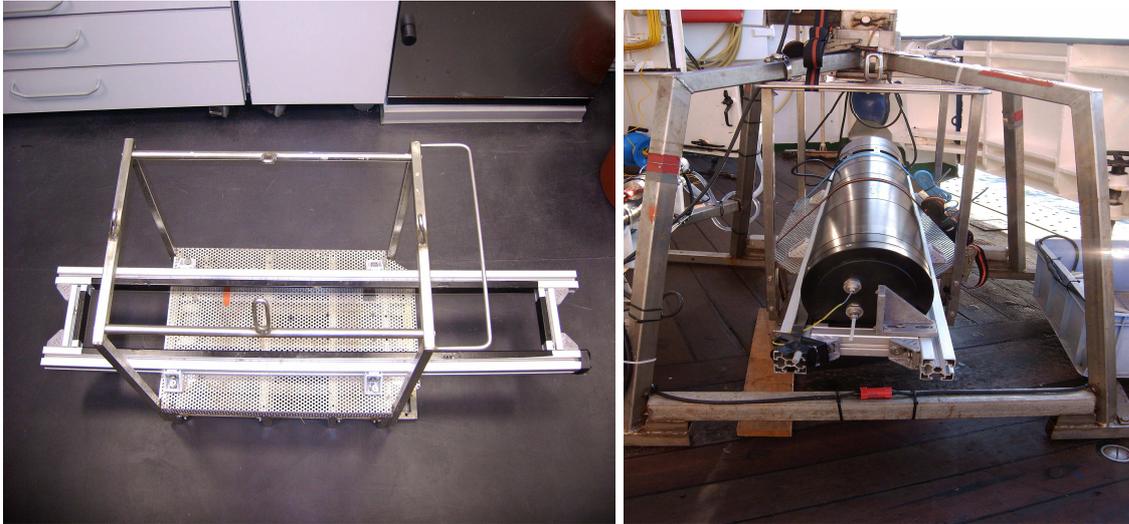


Abbildung 35 und 36: Gestell für das Massenspektrometer (links) und im Feldeinsatz (rechts).

3.2 Methankalibrierung

3.2.1 Kalibrationsansatz

Es wurde vor dieser Diplomarbeit versucht Gasmischungen zur Kalibrierung eines Methansensors mit so genannten Flowmetern (regelbare Ventile zum Mischen von Gasen) herzustellen und damit Wasser zu begasen, um dies anschließend als Standard verwenden zu können.

Jedoch hatte dies den Nachteil, dass die Mischung nicht konstant auf einer Methankonzentration gehalten werden konnte und damit der Fehler der Messung sehr hoch war.

Ein weiterer Gedankengang war die Begasung von Wasser mit Methan und dem anschließenden Abfüllen in Infusionsbeutel (500ml), um die so erhaltenen Standards für längere Zeit aufbewahren zu können. Infusionsbeutel sind aufgrund ihres weichen Materials besser geeignet als Glas oder Hartplastikflaschen. Die Infusionsbeutel passen sich dem Volumen an, sodass kein Gasraum oder Vakuum entsteht.

Es hat sich in Versuchen gezeigt, dass die zur Verfügung stehenden Infusionsbeutel nicht gasdicht sind und somit die Konzentration an Methan mit der Zeit abnimmt.

Um Methan zu kalibrieren wird daher folgender selbst erdachter Versuchsaufbau gewählt.

Methan wird normalerweise mittels Headspace-Gaschromatographie gemessen. Dies bietet für die hier auftretende Problemstellung die Möglichkeit die Lösungen, die zur Kalibration des Massenspektrometers genutzt werden, auf ihre Konzentration zu überprüfen. Dies wird mit folgendem Versuchsaufbau, der schematisch in Abbildung 37 dargestellt ist, zur Kalibration von Methan genutzt.

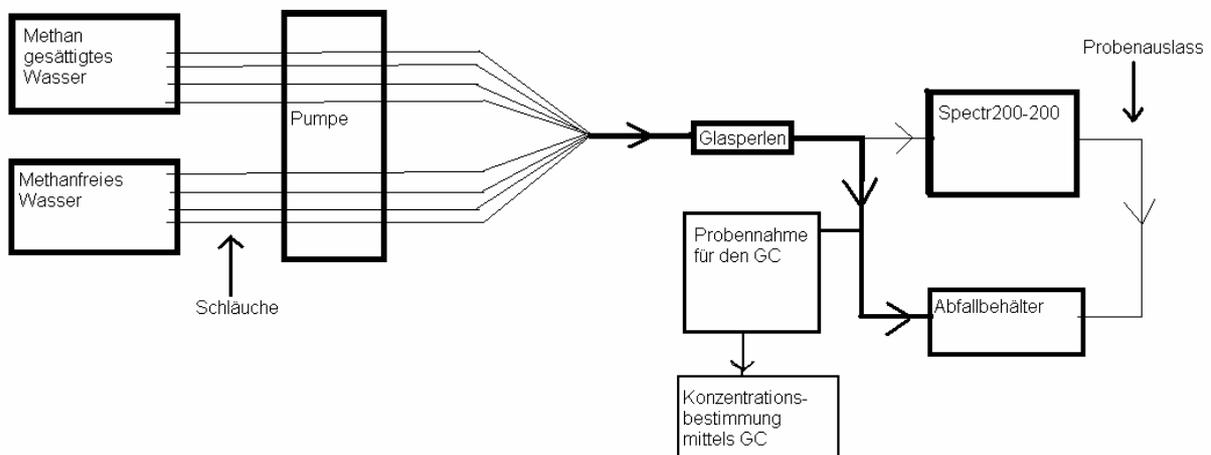


Abbildung 37. Schemata der Methankalibrierung



Abbildung 38: Laboraufbau der Methan und Sauerstoffkalibration

Es werden mit Gas gesättigte Lösungen in zwei 5l-Vorratsbehälter hergestellt. In der Abbildung 38 links. Dazu wird in einer Lösung ein Standardgas mit definierter Konzentration (0,1;1;10Vol%) an Methan bis zu Sättigung des Wassers eingeleitet. In den anderen Behälter wird Druckluft gepumpt, um eine sehr gering methanhaltige Lösung zu erhalten. Es wird eine Peristaltikpumpe mit acht Schlauchkanälen angeschlossen. Diese werden nach der Pumpe zu einem vereinigt. Dieser Schlauch wird für eine noch effektivere Vermischung der Standards mit Glasperlen gefüllt. Um sicherzustellen, dass kein Methan an den Glasperlen oder Schläuchen haften bleibt, wird Wasser mit hoher Methankonzentration durchgepumpt und anschließend methanfreies Wasser. Hierbei zeigte sich, dass ein Nullwert der Methankonzentration sehr schnell erreicht wird. Mit Hilfe der acht Schläuche können unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen methanfreiem und methangesättigtem Wasser erzeugt werden. Es wird im Überschuss gepumpt, sodass genug Probenwasser zur Verfügung steht, um Proben für die Konzentrationsbestimmung an gelösten Methan entnehmen zu können. Diese Proben wurden mittels Gaschromatograph auf ihren Gehalt an Methan untersucht. Da die für die GC-Messungen verwendeten Lösungen den Probelösungen für die Kalibration des Massenspektrometers entsprechen, konnten die ermittelten Methankonzentrationen direkt mit den Signalintensitäten am Massenspektrometer korreliert werden.

3.2.2 Hier verwendeter Gaschromatograph

Bei dem hier verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um den „Trace GC“ der Firma Thermo Finnigan mit einem Flammenionisationsdetektor(FID). Als mobile Phase wird Stickstoff eingesetzt und beim Säulenmaterial (stationäre Phase) handelt es sich um eine Polymerverbindung aus Divinylbenzen und Ethylvinylbenzen (Porapak Q).

3.2.3 Headspacemethode

Zur Bestimmung des Methangehaltes in wässrigen Phasen wird die Headspace-Methode angewendet bei der einige zusätzliche Einflussgrößen beachtet werden müssen. Die Methode basiert auf der Entnahme einer Gasprobe aus einem definierten Kopfraum nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Wasser und Gasphasen im Probengefäß. Aufgrund dessen, dass es sich hier auch um Salzwasserproben handeln kann, müssen folgende Parameter in die Berechnung mit einbezogen werden:

Salinität, Temperatur und die Methanmolfraktion in der Luftfeuchtigkeit bei atmosphärischem Druck.

Die folgende Gleichung beinhaltet diese Parameter und wurde im Buch Wiesenburg&Guinasso (1979) aufgestellt.

$$\ln \beta = A_1 + A_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 * \ln\left(\frac{100}{T}\right) + S * B_1 + B_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + B_3 * \left(\frac{100}{T}\right)^2 \quad (\text{Gl.9})$$

In β : Bunsen-Löslichkeitskoeffizient als Funktion der Temperatur und der Salinität

A_i : Konstante, tabelliert in Wiesenburg & Guinasso (1979)

B_i : Konstante, tabelliert in Wiesenburg & Guinasso (1979)

S : Salinität in Promille ‰

T : Temperatur in Kelvin (Messtemperatur)

Der Bunsen- Löslichkeitskoeffizient entspricht der gelösten Methanmenge (mL) in 1 mL Wasser. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurden die genannten Variablen entsprechend auf die vorliegenden Verhältnisse durch Ermittlungen der Konstanten angepasst.

Zur Berechnung der Gesamtkonzentration an Methan sowohl in der wässrigen Phase als auch in der Gasphase wurde folgende Gleichung verwendet:

$$C_{CH_4} = X * \left(1 + \beta * \left(\frac{A}{B}\right)\right) * 0,01223 \quad (\text{Gl.10})$$

C_{CH_4} : Konzentration CH₄ in der Probe

X : Konzentration CH₄ im Kopfraum (*Headspace*)

β^* : Bunsen-Löslichkeitskoeffizient nach Wiesenburg & Guinasso (1979), dimensionslos

A : Volumen der wässrigen Phase in mL

B : Volumen der Gasphase in mL

0,01223: Konstante zur Umrechnung von ppmV auf $\mu\text{mol/l}$

3.3. Sauerstoffkalibration

Die Kalibrierung kann nach demselben Prinzip wie die des Methans erfolgen. Ersichtlich in der ähnlichen Schemazeichnung für Sauerstoff. (Abbildung 39)

Die Mischungen werden folgendermaßen angesetzt. Sauerstoffhaltiges Wasser wird über Einblasen von normaler Luft über eine Aquariumpumpe erhalten. Sauerstofffreies Wasser kann über 2 Wege erreicht werden. Der Erste ist das Austreiben von Sauerstoff mittels Stickstoff. Der Zweite ist die Zugabe von Natrium-dithionat, was zur Folge hat, dass der gesamte Sauerstoff über eine chemische Reaktion verbraucht wird. Jedoch entsteht dabei auch das Gas Schwefelwasserstoff, was sich negativ auf die Messung auswirken könnte. Daher wird die Methode des Austreibens mittels eines anderen Gases gewählt. In unserem Fall wird Stickstoff genutzt. Der Sauerstoffgehalt wird mittels einer Sauerstoffoptode gemessen und anschließend mit der Methode nach Winkler verglichen.

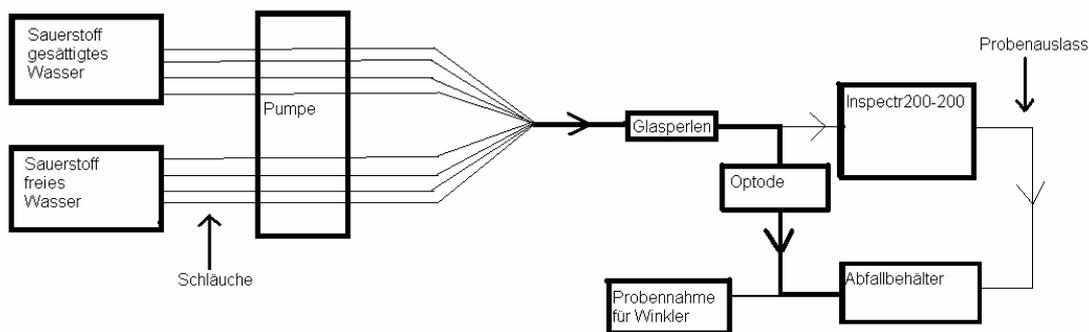


Abbildung 39. Schemata der Sauerstoffkalibration

3.3.1. Messprinzip der Sauerstoffoptode



Abbildung 40: Sauerstoffoptode der Firma Aanderaa

Die Messung der Konzentration von Sauerstoff mittels einer Optode (optische Messsonde) ist sehr neu. Erste kommerzielle Geräte sind seit 2002 erhältlich. Die hier eingesetzte Optode (Abb. 40) ist von der Firma „Aanderaa“ aus Norwegen.

Das Messprinzip beruht auf der Lumineszenzabschwächung eines Farbstoffes durch Sauerstoff. (Abb. 41 sowie Abb. 42) In den Spitzen der Messsonde ist ein spezieller Farbstoff eingelagert. In den meisten Fällen handelt es sich hierbei um den Luminophor $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (Ph_2phen) = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin. Als Matrix werden Polystyrol, Poly(trimethylsilylmethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(trimethylsilylmethylmethacrylat-co-butylmethacrylat), Poly(trimethylsilylmethylmethacrylat-co-1H, 1H-heptafluorobutylmethacrylat eingesetzt.

Der Sauerstoff beeinträchtigt die Lumineszenz des Farbstoffes. Das heißt, die Leuchtkraft des Farbstoffes wird reduziert. Die angeschlossene Elektronik erfasst die Lichtmenge und gibt ein proportionales Spannungssignal aus.

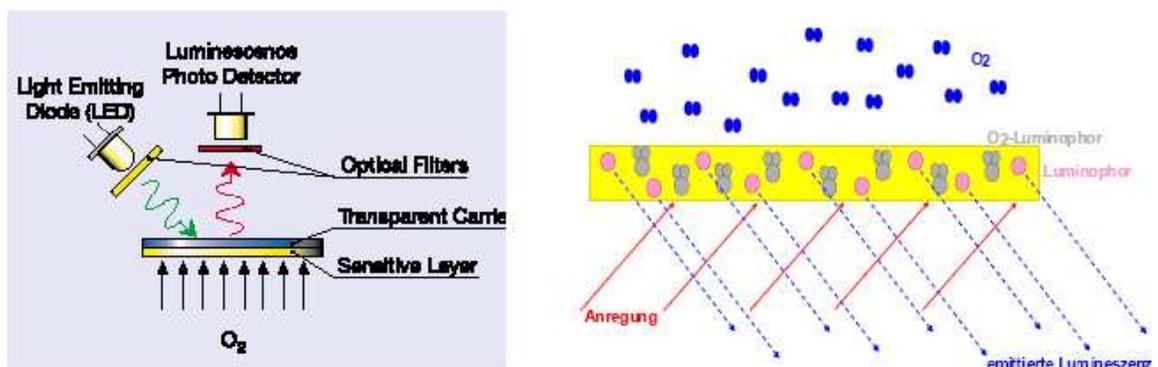


Abbildung 41 und 42: Messprinzip der Sauerstoffoptode [Aanderaa., 2004]

Die Optode wird vom Hersteller intern kalibriert geliefert. Somit besteht nur die Überprüfung der Kalibrierfunktion jedoch nicht Änderung dieser. Die Rohdaten werden über einen externen Computer ausgelesen. Die Rohdaten werden in mV ausgegeben und können durch dividieren mit 10 in die Sauerstoffkonzentration $\mu\text{mol/l}$ umgerechnet werden.

3.3.2 Sauerstoffmessung nach Winkler

Der Versuch wurde nach DIN EN 25 813 Kap. 6.4-6.6 durchgeführt

In dieser Methode wird nicht der gelöste Sauerstoff direkt gemessen, sondern elementares Iod. Der Sauerstoff verursacht eine Umlagerung von Mangan(II+) zu Mangan(III+), welches für die Entstehung von elementarem Iod benötigt wird.

Werden diese Mangansalze im angesäuerten Milieu einer Kaliumiodid-Lösung zugefügt, so oxidiert das Iodid zu elementarem Iod.

Durch die Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung wird das elementare Iod wieder zu Iodid reduziert.

Um diesen Vorgang zu verfolgen und den Titrationsendpunkt zu erfassen, gibt man zum Ende der Titration etwas Stärke hinzu. Die Probe färbt sich dann stark blau durch die Anwesenheit von elementarem Iod. Ist das gesamte Iod zu Iodid reduziert so entfärbt sich die Probe und der Titrationsendpunkt ist erreicht.

Mit den nachfolgenden Formeln wurden die Ergebnisse errechnet:

Massenkonzentration an gelöstem Sauerstoff in mg/l O_2

$$m(\text{O}_2) = \frac{M_r \cdot V_2 \cdot c \cdot f_1}{4 \cdot V_1} \quad (\text{Gl.11})$$

M_r : relative Molmasse von Sauerstoff (32mg/mmol)

V_1 : Volumen der Probe oder des aliquoten Anteils in ml

V_2 : Volumen der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung in ml

c : tatsächliche Konzentration der Natriumthiosulfatlösung in mmol/l

f_1 : Korrekturfaktor, korrigiert das Volumen der Probe, da durch V' Volumen verloren gegangen ist.

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'} \quad (\text{Gl.12})$$

V_0 : Volumen der Flasche in ml

V' : Summe der Volumina der Mangansulfat-Lösung und der alkalischen Iod-Azid-Lösung

3.4. Kohlendioxidkalibration

Diese Kalibrierung wird nicht nach demselben Prinzip wie die oberen Kalibrationen durchgeführt.

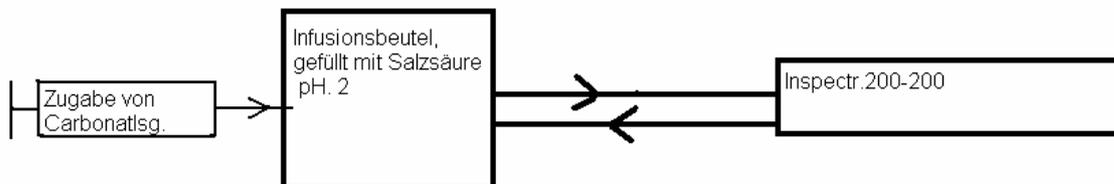


Abbildung 43. Schemata der Kohlendioxidkalibration

Es wird eine definierte Lösung an Natriumhydrogencarbonat zu einer CO₂-freien Säure hinzugegeben. (Abbildung 43) Hier wird ausgenutzt, dass bei einem pH-Wert von unter 2 alles zugegebene Hydrogencarbonat als CO₂ vorliegt. Es wird mit Phosphorsäure ein pH-Wert von eins hergestellt. Bei dieser Form von Kalibration ist es enorm wichtig vor Beginn der Zugaben von Hydrogencarbonat kohlenstoffdioxidfreies Wasser zu erhalten. Um dies zu erreichen wird ein Generator zum Herstellen CO₂-freier Luft (Nitrox CO₂RP280; Domnick Hunter Ltd.) eingesetzt. Mit dieser Luft wird alles CO₂ aus der zu verwendenden Messlösung ausgetrieben.

Anschließend wird durch Zugabe einer definierten Menge von Hydrogencarbonat eine entsprechende Konzentration an CO₂ hergestellt und in einen Infusionsbeutel luftdicht verpackt. So werden unterschiedliche Standards hergestellt, die dann mit dem Inspectr200-200 gemessen werden und daraus eine Kalibrierreihe erstellt wird. Es wird ein geschlossener Wasserkreislauf genutzt. Dadurch können durch Einspritzen von Carbonatlösung in den Infusionsbeutel ansteigende Konzentrationen an CO₂ hergestellt werden. Durch die zugegebene Menge an Carbonat kann die Menge an Kohlendioxid rechnerisch ermittelt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Kalibration besteht in der oben genannten Herstellung von CO₂-Konzentrationen in Infusionsbeuteln und der anschließenden Messung mittels des sich im Haus befindlichen MIMS in der Sektion Biowissenschaften.

3.5. Eingesetzte Chemikalien

Destilliertes Wasser

Ethanol 96% vergällt der Firma MERCK

Flüssiger Stickstoff der Firma AIR LIQUIDE

Methangas:

- Gasmisch Methan_{2,5} 1Vol% Rest Argon der Firma AIR LIQUIDE
- Gasmisch Methan_{2,5} 10Vol% Rest Argon der Firma AIR LIQUIDE
- Gasmisch Methan_{2,5} 0,1Vol% Rest Argon der Firma AIR LIQUIDE
- Standardgas Methan_{2,5} 100ppm Rest Stickstoff der Firma AIR LIQUIDE

4. Ergebnisse

4.1 Anfangsbedingungen und zeitlicher Verlauf

Das Inspectr200-200 wurde vor dem Beginn dieser Diplomarbeit nur von den Herstellern getestet und bedient. Dies hatte zur Folge, dass sämtliche Geräteparametereinstellungen, Funktionsweisen des Gerätes und der Software erarbeitet und verstanden werden mussten.

Da dieses Messgerät ein Forschungsgerät ist und auf seine speziellen Anforderungen hin gebaut wurde, ist kein persönlicher Support möglich.

Auch war nicht bekannt, in wieweit das Gerät in Feldmessungen funktioniert, da es vor Auslieferung ans AWI nicht in einer Tiefe von 200m getestet wurde.

Zu Beginn der Diplomarbeit stand noch nicht die Stabilisierung der Membraneinheit zur Diskussion. Das entwickelte sich auf der ersten Ausfahrt, bei der die Ionenquelle ausfiel.

Der zeitliche Verlauf der Diplomarbeit war wie folgt:

- Inbetriebnahme des Gerätes
- Software und Geräteoptimierung
- Kalibration des Inspectr200200 auf Methan
- Schiffsausfahrt mit ersten Feldmessungen (Ostsee sowie Nordsee)
- Problemdarstellung der Stabilisierung der Membraneinheit
- Testen der Möglichkeit eine weitere Membran vorzuschalten
- Entwicklung und Bau einer Kühlfalle
- Auswechseln der Membran nach 300 Stunden Messzeit
- Erneutes „tunen“ da der Einbau einer neuer Ionenquelle nötig war, sowie sich die Druckverhältnisse durch das Entfernen von Wasserdampf verändert haben
- Methankalibrierung auch in niedrigeren Bereich
- Kalibration von Sauerstoff
- Vergleichsmessungen von Sauerstoff mittels einer Optode sowie der klassischen Analytik (Winkler-Methode)
- Erneute Feldmessungen (Bodensee)

4.2 Optimierung der Geräteeinstellungen und Ermittlung relevanter Messparameter

Nach Inbetriebnahme des Massenspektrometers wurden im Labor mögliche Einstellungen des Gerätes geprüft und optimiert.

Am Massenspektrometer können folgende Parameter eingestellt werden.

Detektoreinheit:

- Elektronenstrom und die Spannung an der Ionenquelle
- Die Verstärkung des Photomultipliers
- Das Signal kann durch die Software „TWare32“ optimiert und ein Messmodus erstellt werden, der auf das jeweilige Arbeitsgebiet und dessen Anforderungen angepasst ist.

Weitere Inspectr200-200 Bauteile

- Volumenstrom an der Zahnradpumpe.
- Temperatur der Membraneinheit.

Beim Einstellen des Emissionsstrom (Emission Current) und der Elektronenenergie (Electron energy) an der Ionenquelle ist darauf zu achten, dass der Ionenstrom und damit auch das Vakuum bei Verstärkung der Parameter nicht zu sehr ansteigt. Sollte ein Schwellenwert des Vakuums überschritten werden, schaltet sich die Ionenquelle zu deren Schutz eigenhändig ab.

Es ist daher wichtig, die Einstellungen so zu wählen, dass hohe Intensitäten der zu messenden Gase erhalten werden, aber nicht den Schwellenwert zu überschreiten und damit einen Ausfall des Gerätes zu riskieren.

Es kann ein Emissionsstrom zwischen 200-2000 μ A und eine Elektronenenergie zwischen 40eV und 70eV eingestellt werden. Wenn beide Einstellungen auf höchster Leistung genutzt werden, wird dieser Modus „High Emission“ bezeichnet. Dieser hat den Vorteil, dass die Ionisierungseffizienz sehr hoch ist.

Jedoch ist in diesem Modus auch ein hoher Verschleiß der Ionenquelle und besonders des angeschlossenen Multipliers zu erwarten. Dies wurde zur bestmöglichen Verstärkung des Methansignals in Kauf genommen (Tabelle 1).

Bei dem Photomultiplier kann das Signal von 775mV auf 1225mV verstärkt werden.

Bei Änderung der Einstellungen ist aufgefallen, dass die Verstärkung des Signals mit Hilfe des Multipliers den größten Einfluss auf die Optimierung Methandektion bot.

Unterteilt werden die Ergebnisse oft zwischen „vor“ und „nach“ dem Umbau. Die bezieht sich auf den Einbau der Kühlfalle.

Für die ersten Kalibrationen von Methan wurden folgende Einstellungen gewählt:

Emissionsstrom	2000 μ A
Elektronenenergie	70eV
Verstärkung am Photomultiplier	943mV
Volumenstrom der Zahnradpumpe	3ml/min
Temperatur der Membraneinheit	50 $^{\circ}$ C

Tabelle 1 Optimierte Geräteeinstellung vor Umbau des Gerätes

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass der Emissionsstrom sowie die Elektronenenergie sehr hoch eingestellt werden müssen, um Methan optimal detektieren zu können.

Nach Stabilisierung der Membran wurde erneut getunt und mit den folgenden Einstellungen kalibriert:

Emissionsstrom	200 μ A
Elektronenenergie	40eV
Verstärkung am Photomultiplier	1062mV
Volumenstrom der Zahnradpumpe	3ml/min
Temperatur der Membraneinheit	50 $^{\circ}$ C

Tabelle 2 Optimierte Geräteeinstellung nach Umbau des Gerätes

Nach dem Umbau konnten der Emissionsstrom sowie die Elektronenenergie deutlich reduziert werden (Tabelle 2). Im Vergleich zu den Einstellungen, die vor dem Umbau getätigt wurden, können im jetzigen Modus schonendere Bedingungen für die Ionenquelle gewählt werden. Dies verspricht eine höhere Langlebigkeit der Ionenquelle. Der Modus nennt sich „Low Energy“

Mit diesen Einstellungen konnten weitere Bauteile des Inspectr200-200 optimiert werden.

Die ausgegebenen Signalintensitäten werden in Amps gemessen und in den folgenden Abbildungen als Peak bzw. Signalintensitäten angegeben.

Membraneinheit

Die Membraneinheit verfügt über eine Heizung, sodass Temperaturen zwischen Umgebungstemperatur und 90°C eingestellt werden können. Unterschiedliche Temperaturen wirken sich auf die Diffusion der Gase durch die Membran aus. In welchem Maße wurde folgend untersucht. Die Membran wurde mit methanhaltigem Wasser gleich bleibenden Konzentration umspült.

Die hier getesteten Temperaturen liegen zwischen 40°C und 80°C. (Abbildung 44 und 46). Durch die Abwärme der Turbopumpe sowie der Zahnradpumpe im geschlossenen Druckbehälter heizt die Membraneinheit auf mindestens 40°C auf. Über 80°C sollte nicht gemessen werden, da die Membran laut Herstellerangaben auf eine maximale Temperatur von 90°C ausgelegt ist.

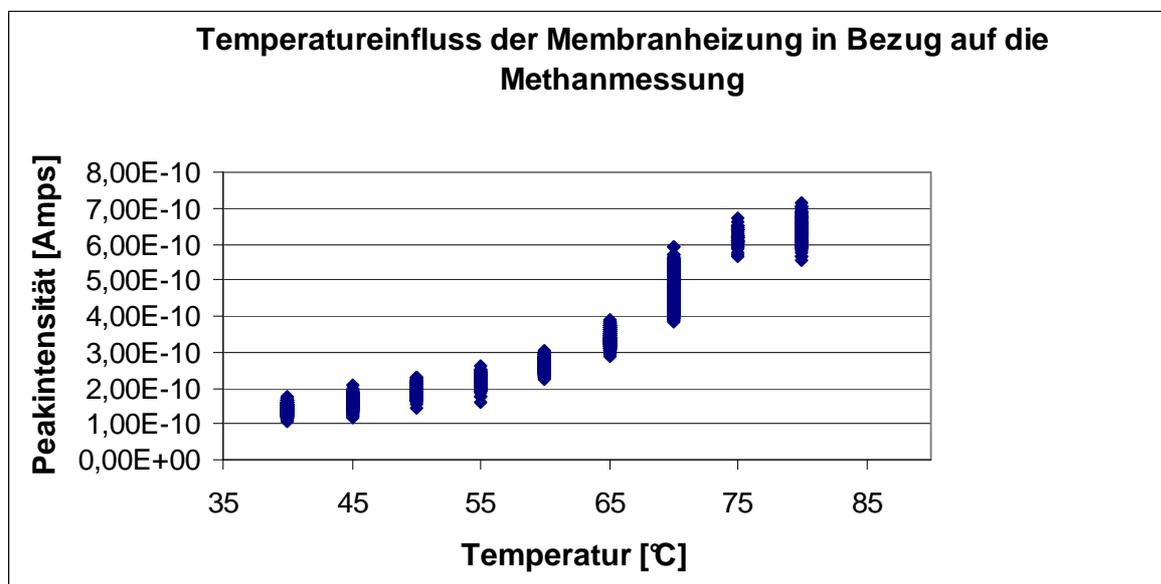


Abbildung 44. Einfluss der Temp. auf die Peakintensität von Methan (Temp. vs. Peakhöhe)

Abbildung 44 zeigt die Abhängigkeit der Peakintensität von Methan bezogen auf die Temperatureinstellung. Im Gegensatz zum höheren Temperaturbereich >55°C ist die Änderung der Peakintensität im niedrigen Temperaturbereich <55°C unempfindlicher gegenüber Temperaturveränderungen. Dies ist im Hinblick auf die Messkonstanz des Inspectr200-200 eine sehr wichtige Erkenntnis.

Abbildung 45 zeigt den Ionenstrom bezogen auf die Temperaturveränderung. Hier ist ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 44 ersichtlich. Der Ionenstrom darf, wie oben beschrieben, einen Schwellenwert nicht überschreiten.

Aufgrund dieser Messungen wurde die Temperatur der Membraneinheit für alle folgenden Messungen auf 50°C eingestellt.

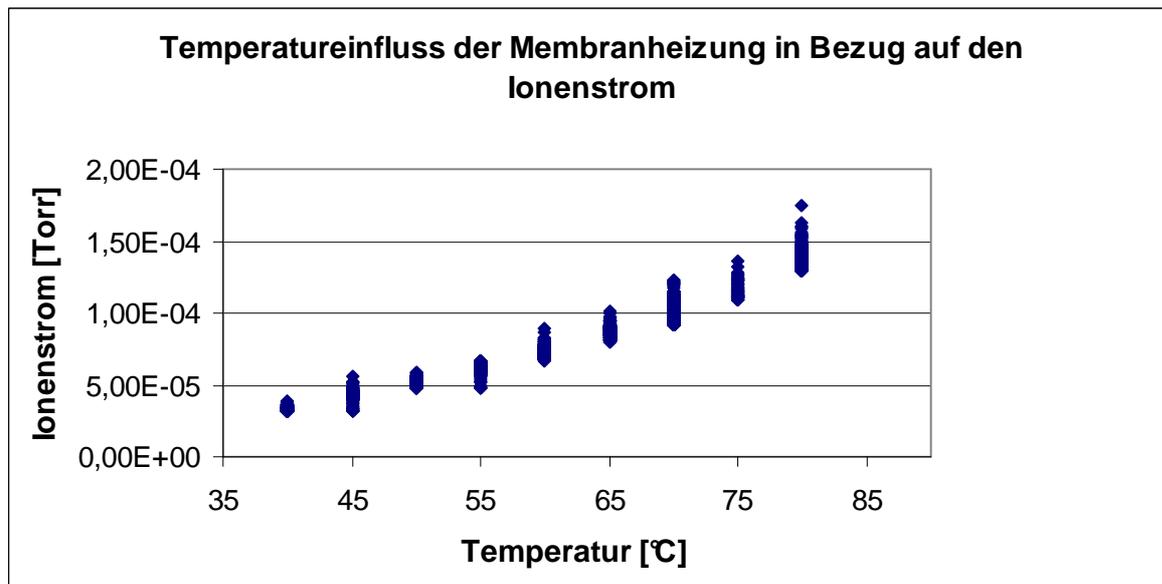


Abbildung 45. Einfluss der Temp. auf den Ionenstrom (Temp. vs. Ionenstrom)

Volumenstrom

Ein konstanter Volumenstrom der Probe um die Membran ist in Bezug auf die Messkonstanz sehr wichtig.

Daher wurde überprüft, ob der angezeigte Volumenstrom dem tatsächlichen Volumenstrom entspricht. (Tabelle 3)

Angezeigter Volumenstrom [ml/min]	Ermittelter Volumenstrom [ml/min]
1	1,00
2	2,00
3	3,00
4	3,99
5	4,99

Tabelle 3. Überprüfung des Volumenstroms der Zahnradpumpe

In Tabelle 3 wird der ermittelte Volumenstrom dem angezeigten Volumenstrom gegenübergestellt. Hier zeigt sich, dass der reale Volumenstrom dem eingestellten Volumenstrom entspricht.

Nach dem Optimieren des Inspectr200-200 konnten die Nullintensitäten ausgewählter Gase sowie die Ansprechzeit des Gerätes ermittelt werden.

Da es bei diesem Versuch nicht erforderlich war, die Konzentrationen der Gase zu kennen, ist die Ermittlung stark vereinfacht worden. Mit der Zahnradpumpe wurde eine mit Gas gesättigte Wasserprobe an die Membran transportiert und anschließend die Pumpe gestoppt. Durch den Diffusionsgradienten wurden die Gase in der Wasserprobe aufgezehrt, sodass das Wasser in unmittelbarer Umgebung der Membran als gasfrei bezeichnet werden konnte (Abbildung 46). In Abb. 46 nach einer Zeit von 150min. dargestellt. Alle Gase wiesen einen konstanten Wert auf. Dadurch können die absoluten Nullintensitäten der jeweiligen Gase ermittelt werden (Tabelle 5). Anschließend wurde die Zahnradpumpe mit einem Fluss von 5ml/min wieder in Betrieb genommen.

Dies sicherte ab, dass unmittelbar nach Start der Pumpe erneut eine hohe, konstante Konzentration an gelösten Gasen an der Membran vorlag. Der Anstieg bis zum Erhalt der tatsächlichen Konzentration konnte detektiert werden und wird für die Ermittlung der Ansprechzeit genutzt (Abbildung 47).

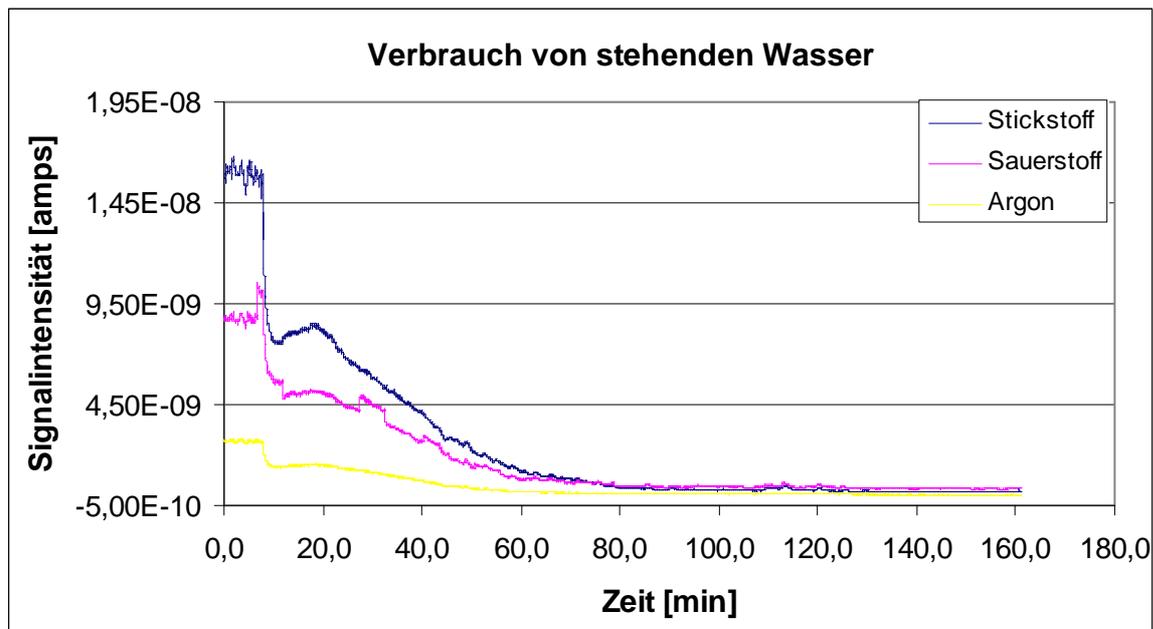


Abbildung 46. Verzehr von Gasen aus stehendem Wasser zur Bestimmung der Nullwerte

Abbildung 46 zeigt den Verzehr der Gase im Probenmedium sowie den Erhalt absoluter Nullintensitäten der Gase

Stickstoff	Sauerstoff	Argon
MASS(28)	MASS(32)	MASS(40)
[Amps]	[Amps]	[Amps]
$1,54 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-10}$	$2,06 \times 10^{-11}$

Tabelle 4: Bestimmung der Nullintensitäten

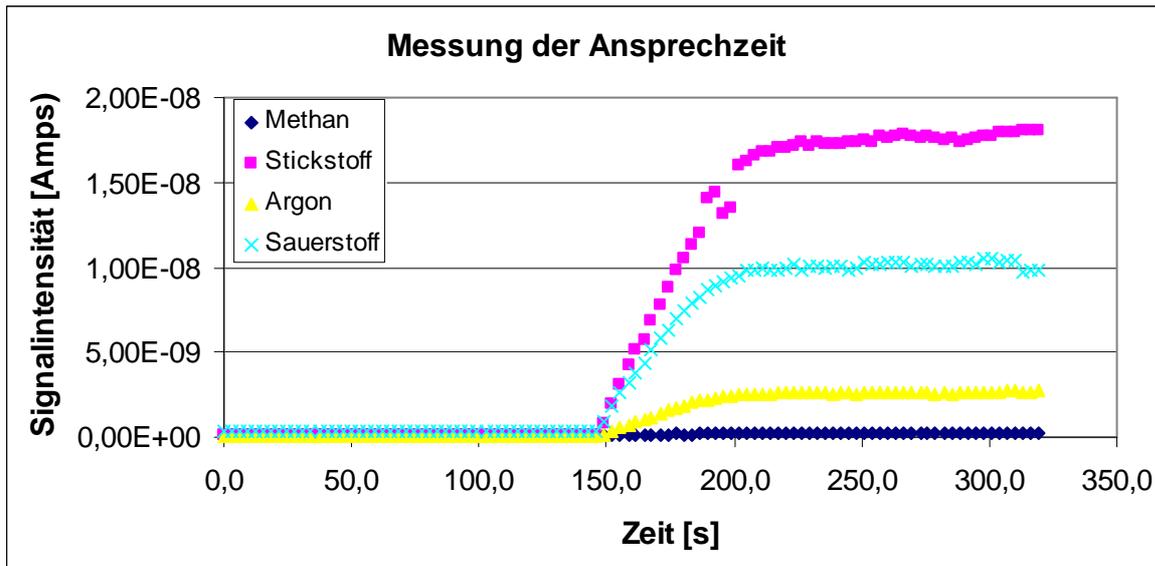


Abbildung 47. Bestimmung der Ansprechzeit

Abbildung 47 zeigt die Ansprechzeit des Inspectr200-200. Zum Zeitpunkt $t=150\text{s}$ wurde die Zahnradpumpe in Betrieb genommen, sodass sofort gashaltiges Wasser die Membran umspülte. Es konnte ein sofortiger Anstieg der Signalintensitäten gemessen werden. Nach weiteren 50s (in Abbildung 47, $t=200\text{s}$) wurde ein konstanter Wert erreicht.

Das Inspectr200-200 wurde nach der Ermittlung dieser Parameter in der Ostsee eingesetzt (Ergebnisse 4.5). Jedoch stellte sich bei der Ausfahrt die folgende Problemstellung.

4.3 Stabilisierung der Membraneinheit

Eine zu stabilisierende Stelle des Systems, die sich im Laufe der Zeit darbot, war die Membran (Silikonschlauch). Falls diese aufgrund des maximalen Druckunterschieds von 20 bar (Gerät ist auf max 200m Tiefe ausgelegt) oder durch spitze Gegenstände so stark beschädigt wird, dass sie reißt, gibt es keine Sicherung des Systems. Seewasser würde aufgrund des Vakuums im vollen Betrieb in das System fließen. Dadurch könnten die Ionenquelle, die Detektoreinheit und die Vakuumpumpe großen Schaden nehmen und das hätte erhebliche Kosten zur Folge.

Um dies zu verhindern, gab es zwei konkrete und in dieser Arbeit intensivierte Lösungsvorschläge.

Der Erste war der Vorbau einer weiteren Membran vor dem Membransystem.

Der Zweite war der Einbau einer Kühlfalle hinter der Membran. Durch die Kühlfalle würde eindringendes Wasser gefrieren und einen Pfropfen in der Kapillare, die durch Kühlflüssigkeit führt, bilden. Ein weiteres Eindringen von Wasser ins System könnte somit verhindert werden. Ein weiterer Vorteil dieses Lösungsvorschlages wäre, dass ein großer Anteil an Wasserdampf, der durch die Membran diffundiert und den Hauptanteil des Gesamtionenstroms bildet, in der Kühlfalle gefrieren würde.

Es wurden mehrere potentielle Membranen getestet sowie eine Kühlfalle erdacht und gebaut.

Vorbau einer Membran vor die eigentliche Membran

Es ist angedacht, das Massenspektrometer auch zur Messung von Tiefenprofilen in Sedimenten einzusetzen. Um dies realisieren zu können, muss die Membraneinheit vor Feststoffen geschützt werden. Aus dieser Aufgabenstellung entwickelte sich die Idee eine Membran vor die eigentliche jetzige eingebaute Membran zu bauen. Diese sollte möglichst robust sein und eine schnelle Gasdiffusion ermöglichen.

Bei dieser Variante fungiert die erste vorgebaute Membran als Schnittstelle zwischen Wasser und Gasphase. Die zweite Membran würde als Sicherungsmembran dienen. Reißt eine der beiden Membranen würde dies zu einem höheren Ionenstrom führen. Dies bewirkt einen Anstieg der Signale. Anhand des Anstieges könnten Aussagen über einen Ausfall einer Membran getroffen werden. Zur Umsetzung dieser Variante wurden verschiedene Schlauchmaterialien auf ihre Eigenschaften bezüglich der Methandiffusion aus einer Wasserprobe in deren inneren Gasraum getestet. Der Versuchsaufbau ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

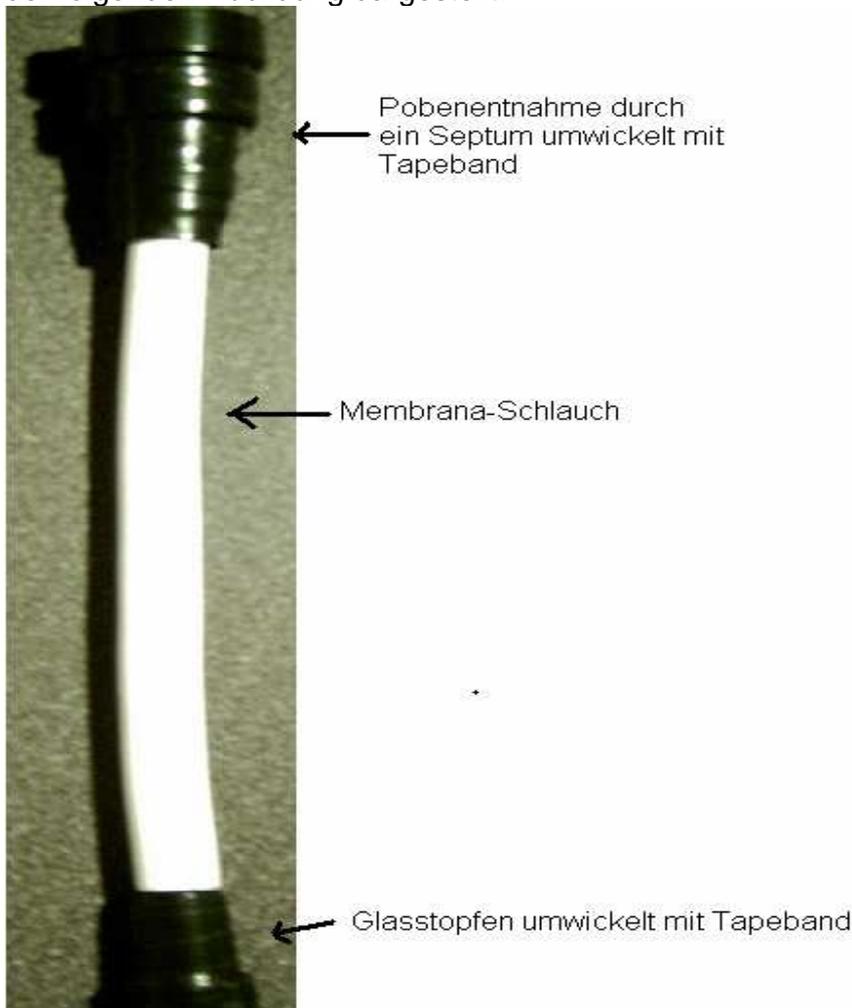


Abbildung 48. Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung der Methandiffusion

Die Schläuche wurden in 20 cm lange Stücke geschnitten und an einer Endung mit einem Stopfen verschlossen (Abbildung 48).

An der anderen Öffnung wurde ein Septum samt Halterung zur Gasentnahme aus dem Schlauchinneren angeschlossen. Der Schlauch wurde in eine vorher mit einem Methangasgemisch (10Vol% Methananteil) begaste Wasserprobe getaucht und das Gefäß (3l Innenvolumen) verschlossen. In diesem Zustand konnte die Methankonzentration in der Wasserprobe während der gesamten Versuchszeit konstant angesehen werden. Dies konnte durch Messungen der Konzentration von Methan in der Wasserphase bestätigt werden (Tabelle 5). Anschließend wurden durch das Septum zeitabhängige Gasproben (10 μ l) entnommen und mit Hilfe des Gaschromatographen „TraceGC“ die Methankonzentration im Inneren des Schlauches bestimmt. Ein entsprechender zeitlicher Verlauf der Methandiffusion durch die Membran konnte mit diesem Verfahren ermittelt werden.

Weiterhin wurde nach den oben durchgeführten Versuchen der zeitliche Verlauf der Diffusion des mit Methan gesättigten Schlauchinneren in die Umgebungsluft gemessen. Da hier nur die Verläufe gemessen werden sollen wurde die Peakfläche nicht auf die Konzentration umgerechnet.

Es wurden 5 ausgewählte Schläuche getestet.

1. Der Accurelschlauch der Firma „Membrana“ (Mikroporöse Membran)
2. Der Masterflexschlauch 96410 (Feststoffmembran)
3. Der Masterflexschlauch 96420 (Feststoffmembran)
4. Ein Schrumpfschlauch aus PTFE. (Schlauchdicke <0,25mm)
5. Ein Hartplastikrohr aus PTFE (>1mm)

Vor den Messungen wurde getestet, ob die einzusetzenden Probengefäße methandicht sind. Hierzu wurde sofort nach der Begasung des Wassers mit 10 Vol%-Methan die Konzentration mittels GC-Headspace ermittelt. Nach 1500min wurde die Messung wiederholt.

Methankonzentration im Wasser			
Zeit [min]	Peakfläche	Zeit [min]	Peakfläche
t=0	398526	t=1534	399379
	399574		397460
	396580		398530

Tabelle 5. Änderung der Methankonzentration des Wassers in der Beprobungsflasche

Tabelle 5 zeigt, dass die Methankonzentration des Probenwassers über die Zeit konstant geblieben ist und somit keinen einzubeziehenden Einfluss auf die folgenden Messungen hat.

Accurelschlauch der Firma „Membrana“

Genauere Typenbezeichnung: Accurel(R) V8/2 HF

Material-No.: 118143/2006175/613

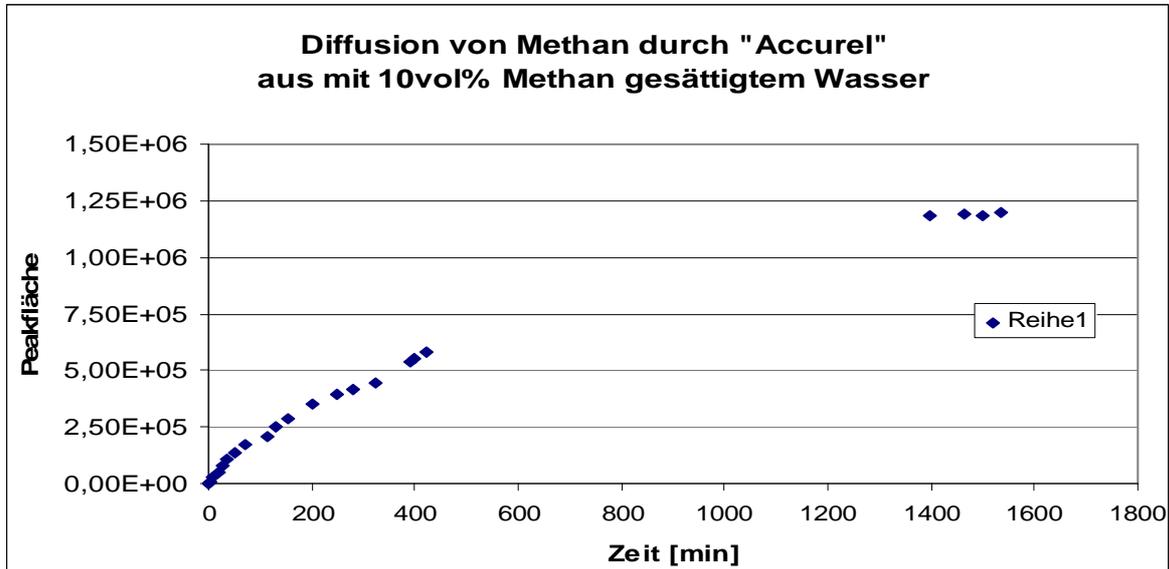


Abbildung 49. Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Accurelmembran.

Bei dem Versuch zeigt sich, dass erst nach 1398min ein stabiler Methanwert erreicht wird. Diese Zeit ist für die Verwendung im Massenspektrometer unakzeptabel, da damit der große Vorteil der „realtime“-Messung mit dem Massenspektrometer nicht mehr existent wäre.

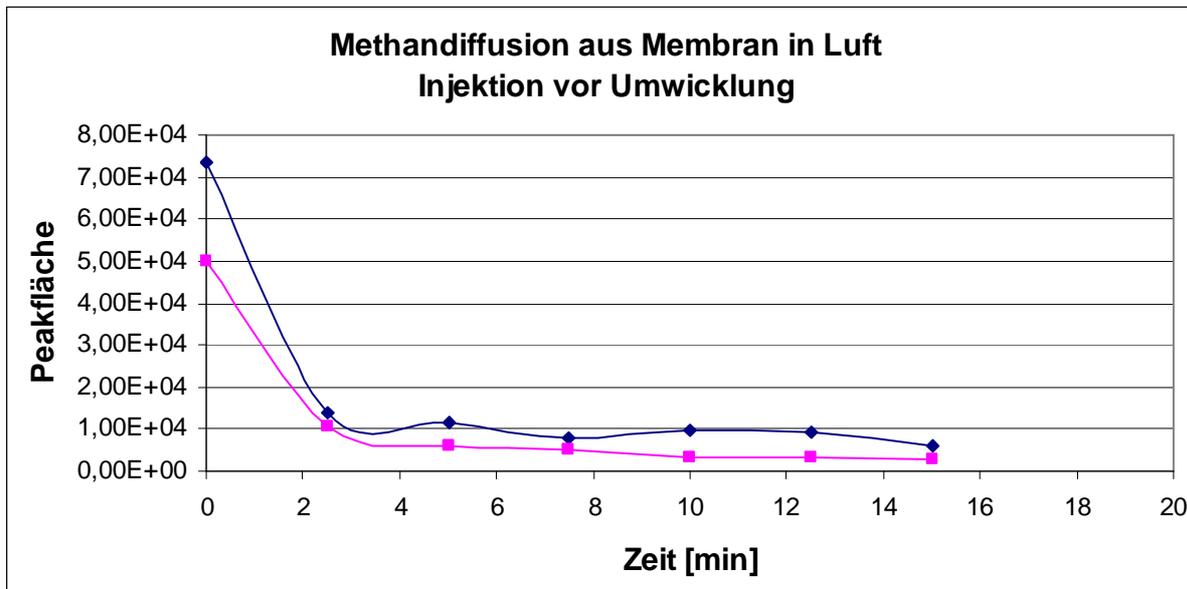


Abbildung 50. Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft

Eine übliche Methode der Probenaufbewahrung in der Membran ist die Umhüllung dieser mit Aluminiumfolie. Trotz der Umwicklung zeigt Abbildung 50, im Gegensatz zur Anreicherung in Abbildung 49, die sehr schnelle Diffusion von Methan aus den Schlauch gegen Normalluft.

Um den Effekt zu verdeutlichen wurde ein Membranaschlauch vor der Injektion von Methan mit Aluminium umhüllt. Hier zeigte sich im Vergleich zu Abbildung 50 eine stark erhöhte Anfangskonzentration und eine geringere Abnahme (Abbildung 51). Bei Minute 12,5 wurde das Aluminium entfernt, und es ist eine erneute, rapide Abnahme der Konzentration auf 0 zu verzeichnen.

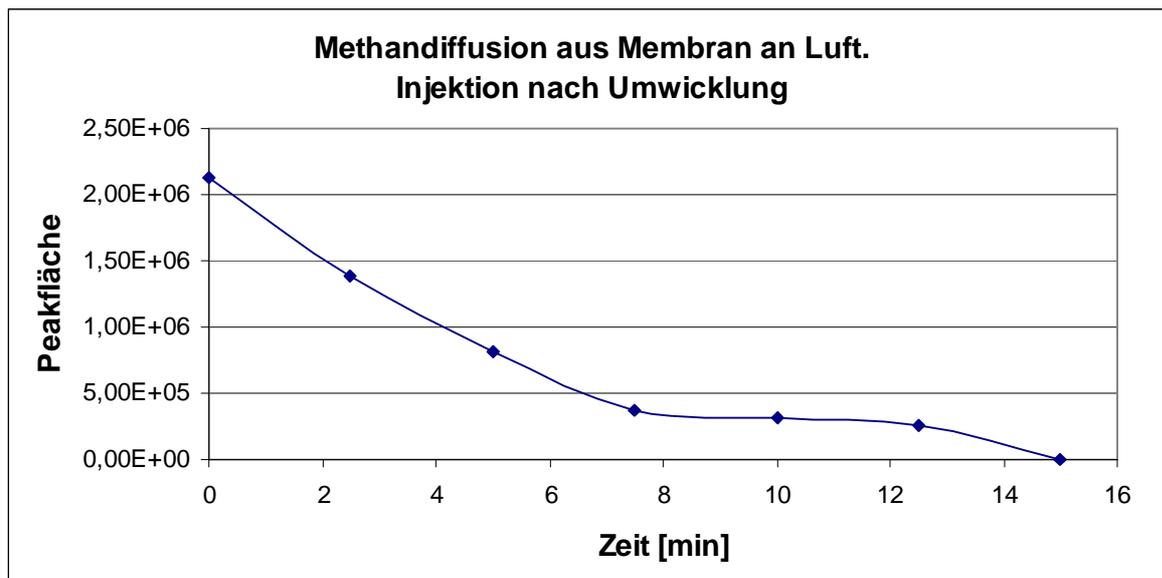


Abbildung 51 Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran in Luft

Aus den Abbildungen 50 und 51 geht hervor, dass die Umwicklung der Membran mit Aluminiumfolie die Verzögerung der Gasdiffusion nicht im ausreichenden Maße erreicht.

Masterflex®-Schläuche

Genauere Typenbezeichnung: Silicone (platinum cured) 96410 L/S® 16
Tygon®Silicone (platinum cured) 96420 L/S® 16

Diese Schläuche wurden aufgrund ihrer hohen Durchlässigkeit der Gase CO₂, O₂, N₂ und H₂ gewählt. Über Methan gab es Werkseitig keine Informationen.

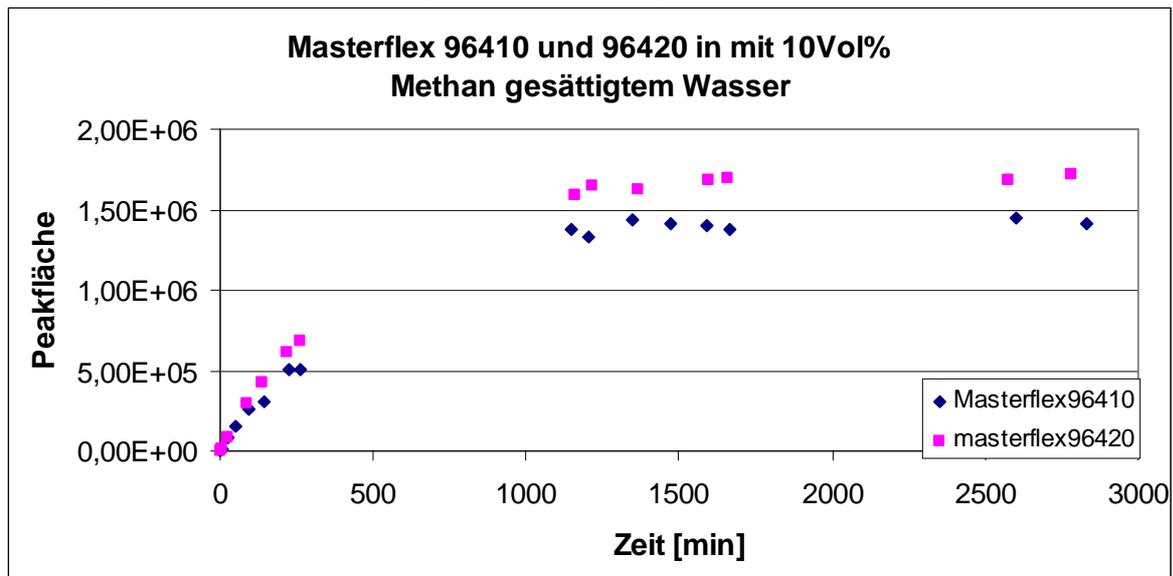


Abbildung 52. Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Masterflexschläuche

Abbildung 52 zeigt einen konstanten Methanwert nach ca. 1200min. Wie auch der Accurelschlauch (Abbildung 49) ist dies für den Anspruch der „realtime“-Messung zu lange.

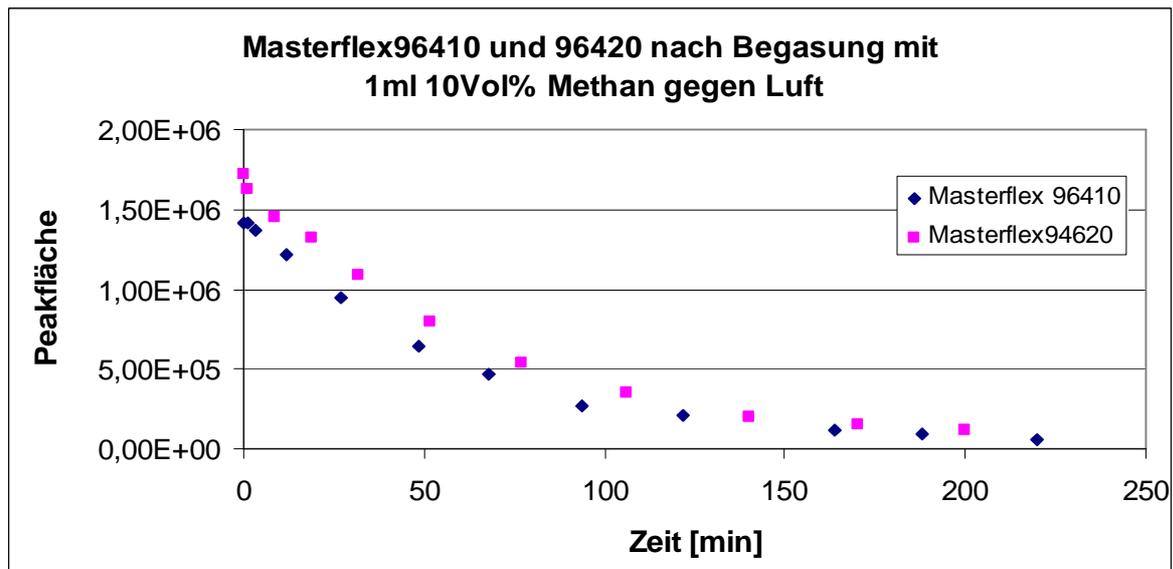


Abbildung 53 Messung der Diffusion von Methan aus den Masterflexschläuchen in Luft

Die Diffusion des Methans durch die Masterflexschläuche in Luft zeigt eine deutlich geringere zeitliche Abnahme der Methankonzentration in Bezug auf den Accurelschlauch (Abbildung 50). Die Schläuche wurden hier nicht mit Aluminiumfolie umwickelt.

Schrumpfschlauch aus PTFE

Schlauchdicke unter 1mm.

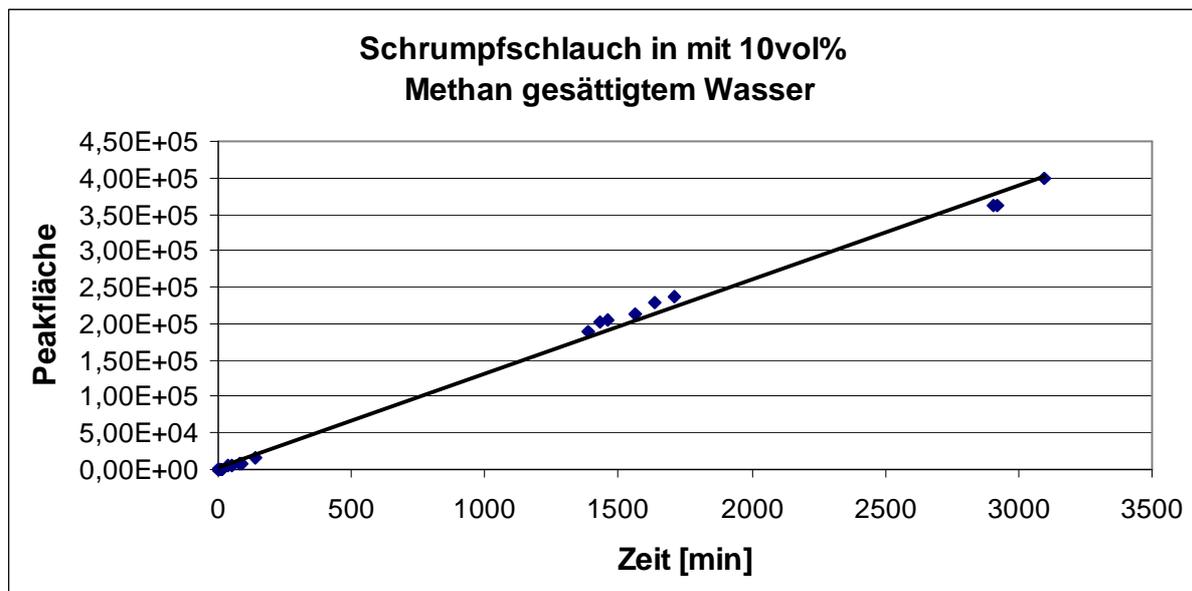


Abbildung 54. Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch den Schrumpfschlauch

Bei diesem Schrumpfschlauch wird aus Abbildung 54 ersichtlich, dass auch nach 3100min das Gleichgewicht der Methankonzentration zwischen Schlauiinnerem und Wasserprobe nicht erreicht wurde. Dieser Schlauch stellt damit noch schlechtere Diffusionseigenschaften in Bezug auf Methan, als die Masterflexschläuche bzw. Accurelmembran dar.

Auf den Versuch zur Messung der Konzentrationsabnahme von Methan in Luft kann bei diesem Material verzichtet werden.

Hartplastikrohr aus PTFE

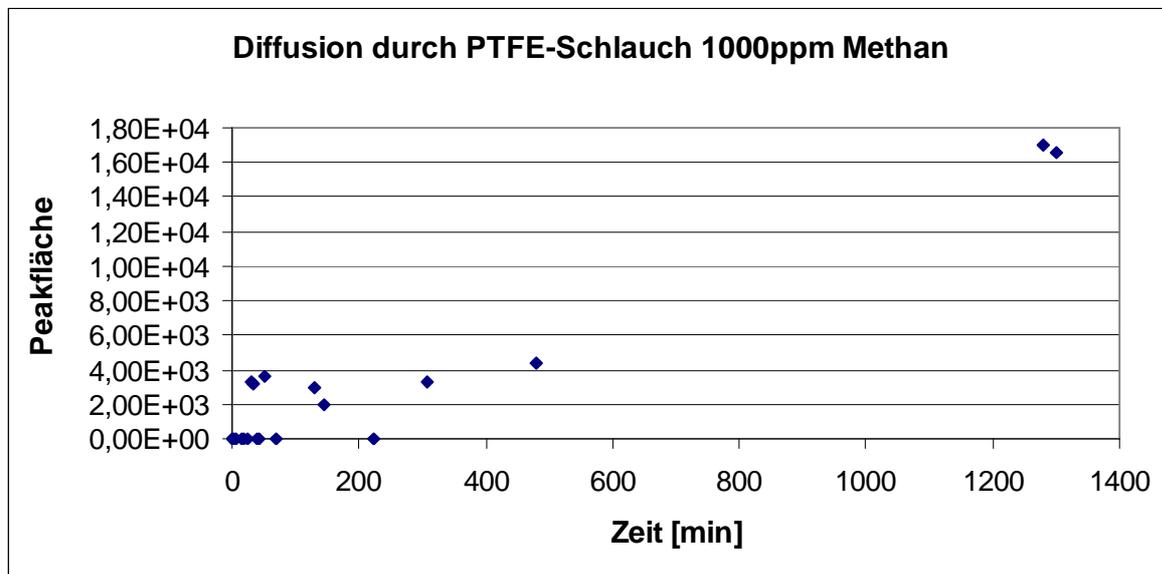


Abbildung 55. Messung der Diffusion von Methan durch den PTFE-Schlauch

PTFE ist als Material zur Methandiffusion nicht geeignet. Dies zeigen die durchgeführten Versuche (Abbildung 54 und 55). Eine mögliche Ursache der geringeren Diffusion von Methan durch den Hartplastikschlauch (Abbildung 55) gegenüber dem Schrumpfschlauch (Abbildung 54) kann die unterschiedliche Wandstärke sein. Die Wandstärke des Hartplastikschlauches ist mehr als viermal so groß wie die des Schrumpfschlauches.

Alle hier getesteten Materialien können nicht für den Vorbau einer weiteren Membran aufgrund der langsamen Diffusion genutzt werden. Daher wird der Bau einer Kühlfalle intensiviert betrachtet.

4.3.2 Bau einer Kühlfalle im Bereich des Hochvakuums hinter der Membraneinheit

Ein angedachtes elektrisches Betreiben der Kühlfalle konnte aufgrund des hohen Stromverbrauchs und Größe der einzusetzenden Piezo-Elemente nicht realisiert werden.

Daher ist Flüssigkeit als Kühlmaterial verwendet worden. Bei der Kühlfalle ist neben dem Effekt der Pfropfenbildung durch Kristallisation des eindringenden Wassers und dementsprechender Sicherung des Gerätes noch ein weiterer Effekt von großem Vorteil. Der größte Teil des Gasstromes ist Wasserdampf. Dieser würde durch die Kühlfalle fast vollständig aus dem Gasstrom eliminiert.

Um den Bau einer Kühlfalle zu realisieren, musste das Inspectr200-200 umgebaut werden. Da der ursprünglichen Gerätekörper nicht genügend Platz für einen solchen Umbau bot, wurde das Gerät in zwei Druckbehälter unterteilt. Es wurden die Membran, die Zahnrادpumpe sowie die Kühlfalle aus dem ursprünglichen Korpus ausgelagert und in einen extra dafür konstruierten Druckbehälter eingebaut. Dies stellt die vorläufige Endversion der Kühlfalle dar (Abbildung 64). Da die meisten Verbindungen im Gerät von der Firma Swagelok sind, wurden auch für die Kühlfalle Bauteile der Firma Swagelok sowie Caburn mdc verwendet. Es wurde zuerst ein Laboraufbau erstellt, um zu prüfen, ob die Pfropfenbildung auch in die Realität umzusetzen war (Abbildung 56).

Zur visuellen Kontrolle wurden hierfür transparente Materialien genutzt. So bestand die Kapillare aus einem $\frac{1}{4}$ " Glasrohr (Abbildung 57) und die Kühlfalle aus einem Weichplastikschlauch. Bei dem Kühlmittel handelte es sich um Ethanol, das mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von ca. -100°C heruntergekühlt wurde. Das Vakuum wurde durch eine Ölpumpe der Firma „Vacuumbrand“ erzeugt und über einen Drucksensor gleichen Herstellers überwacht. Durch eine mit Wasser gefüllte Spritze konnte durch schlagartiges Injizieren eines definierten Volumens an Wasser, ein Membranriss simuliert werden. Es konnte visuell sowie durch Ablesen des Drucksensors überprüft werden, ob sich ein Pfropfen gebildet hatte (Abbildung 57) der das Gerät vor fortwährenden Wassereintritt schützte.

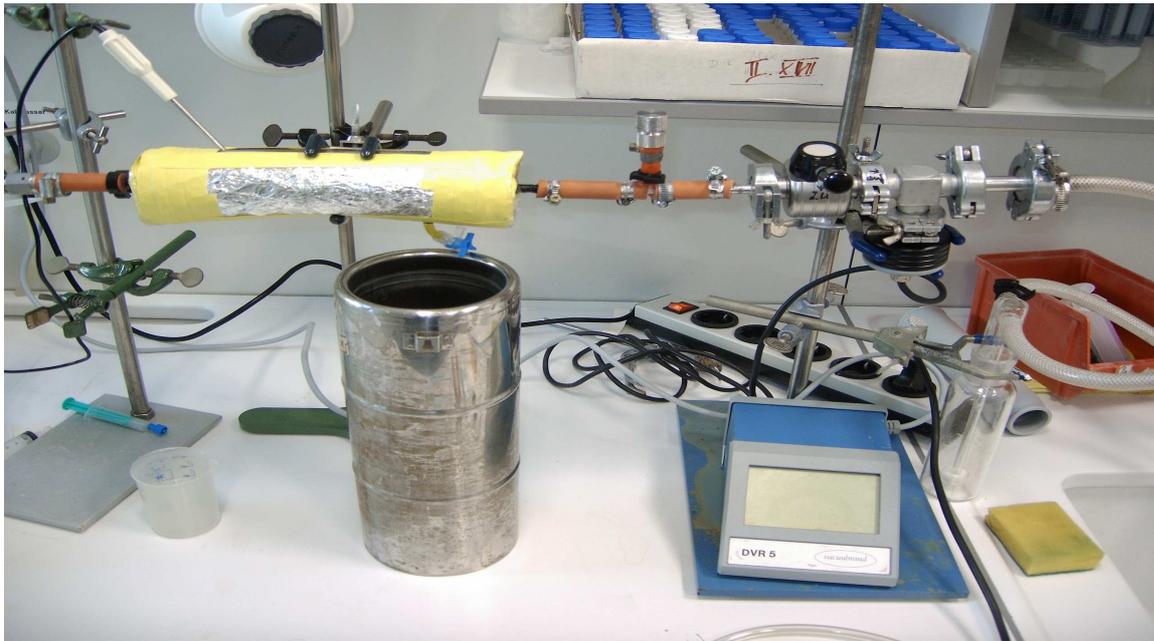


Abbildung 56. Ausbaustufe I der Kühlfalle zur Überprüfung der Pfropfenbildung

Abbildung 56 zeigt den ersten Versuchsaufbau zum Bau der Kühlfalle. Die Pumpe, die das Vakuum erzeugt, ist nicht mit abgebildet. Die provisorische Kühlfalle wurde mit Aluminiumfolie isoliert.

Der Nachteil des Aufbaus war die unzureichende Isolierung des Plastikrohres. Aufgrund dessen erwärmte sich die Kühlflüssigkeit sehr schnell und es konnten keine annähernd konstanten Bedingungen geschaffen werden. Der Versuch zeigte jedoch, dass sich der erwartete Pfropfen ausbildete und ein Wassereindringen in weitere Gerätebauteile verhindert werden konnte (Abbildung 57).



Abbildung 57. Pfropfenbildung in der Glaskapillare

Der 2te Schritt bei der Realisierung der Kühlfalle war der Umbau von den Testbauteilen auf die tatsächliche geplanten einsetzbaren Materialien und Teile. Anstatt des 1/4" Glasrohres wurde ein Stahlrohr 1/16" verwendet. Der Weichplastikschlauch wurde durch ein Dewargefäß ersetzt, so dass die Kühlflüssigkeit über einen längeren Zeitraum bei konstanter Temperatur gehalten werden konnte (Abbildung 58). Ebenso wurde bei dieser Variante die Wasserinjektion zur Simulation eines Membranrisses mittels einer Spritze, gegen ein Ventil mit angeschraubtem Schlauch ersetzt. Der Schlauch wurde mit Wasser gefüllt und mit Druckluft auf einen Druck von bis zu 15bar gepresst. Anschließend konnte durch schlagartiges Öffnen des Ventils ein Membranriss bei entsprechend eingestelltem Druck simuliert werden.

Auf diese Weise konnte die Kühlfalle unter realen Druckbedingungen getestet werden. Es zeigte sich, dass auch bei einem Aussendruck von 15bar der Pfropfen gebildet wurde und das Gerät konnte vor Wassereintritt geschützt werden.



Abbildung 58. Ausbaustufe II der Kühlfalle

In Abbildung 58 sind der Schlauch und das Ventil zum Simulieren eines Wassereintriches zu sehen.

Um Aussagen über die Flussrate durch die Kapillare bei entsprechenden Drücken treffen zu können, wurde diese bestimmt. Dazu wurde eine 12cm lange 1/16"-Stahlkapillare verwendet.

Ein Schlauch wurde mit 100ml Wasser gefüllt und mit Druckluft der gewünschte Druck eingestellt. Durch Öffnen eines Ventils wurde das Wasser in die Kapillare gedrückt. Das durchströmende Wasser wurde in einem Messzylinder aufgefangen. Mit der benötigten

Zeit und dem entsprechenden Volumen ist es möglich, die Flussrate zu bestimmen (Abbildung 59).

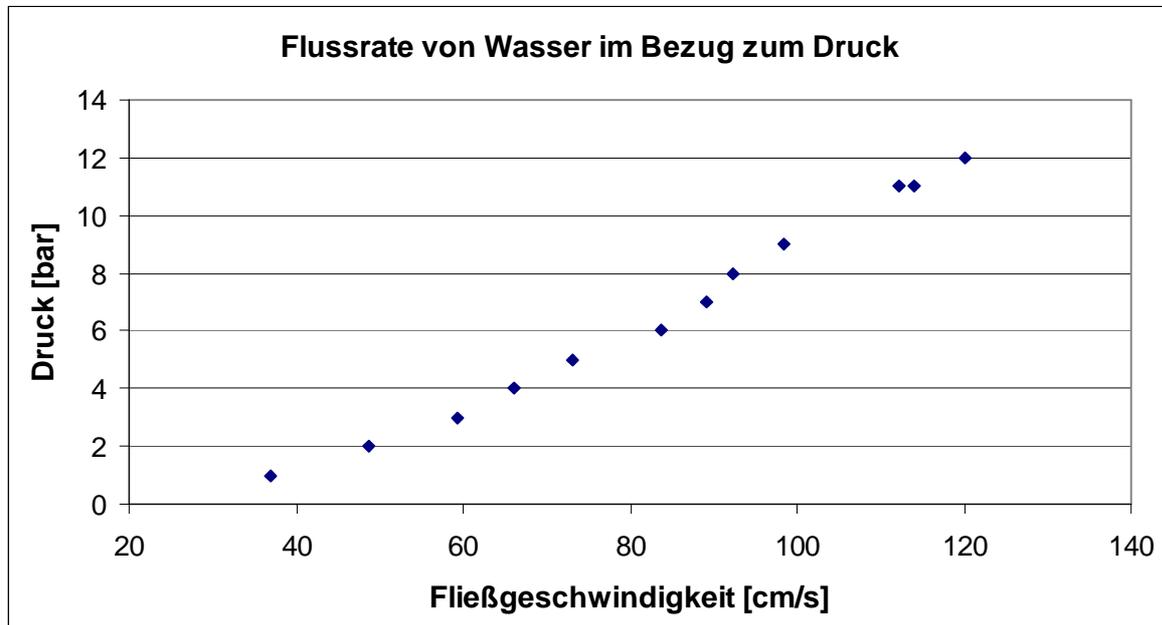


Abbildung 59. Bestimmung der Fließgeschwindigkeit von Wasser in Bezug auf den Druck durch die 1/16“-Kapillare

Abbildung 59 und die dazugehörigen Daten aus Tabelle 6 zeigen einen nahezu linearen Anstieg der Fließgeschwindigkeit bei steigendem Druck. Bei 13bar liegt die Fließgeschwindigkeit bei 120cm/s.

Auf die hier ermittelten Ergebnisse wird im „Ausblick“ näher eingegangen.

Druck [bar]	Volumenstrom [ml/min]	Flussgeschwindigkeit [cm/s]
1	43,9	37,0
2	57,7	48,6
3	70,4	59,3
4	78,4	66,1
5	86,9	73,2
6	99,5	83,8
7	105,8	89,2
8	109,6	92,3
9	116,8	98,4
10	123,8	104,3
11	133,2	112,2
12	135,2	113,9
13	142,5	120,1

Tabelle 6. Daten zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit

Nachdem bewiesen werden konnte, dass die Pfropfenbildung vor einem Wassereintritt schützt, wurde die Kühlfalle an das Massenspektrometer angeschlossen (Abbildung 60). Die Kühlfalle wurde zwischen der Membraneinheit und der Ionenquelle eingebaut.

Die Temperatur der Kühlfalle betrug $-111,2^{\circ}\text{C}$ und sie hatte eine Länge von 12cm.

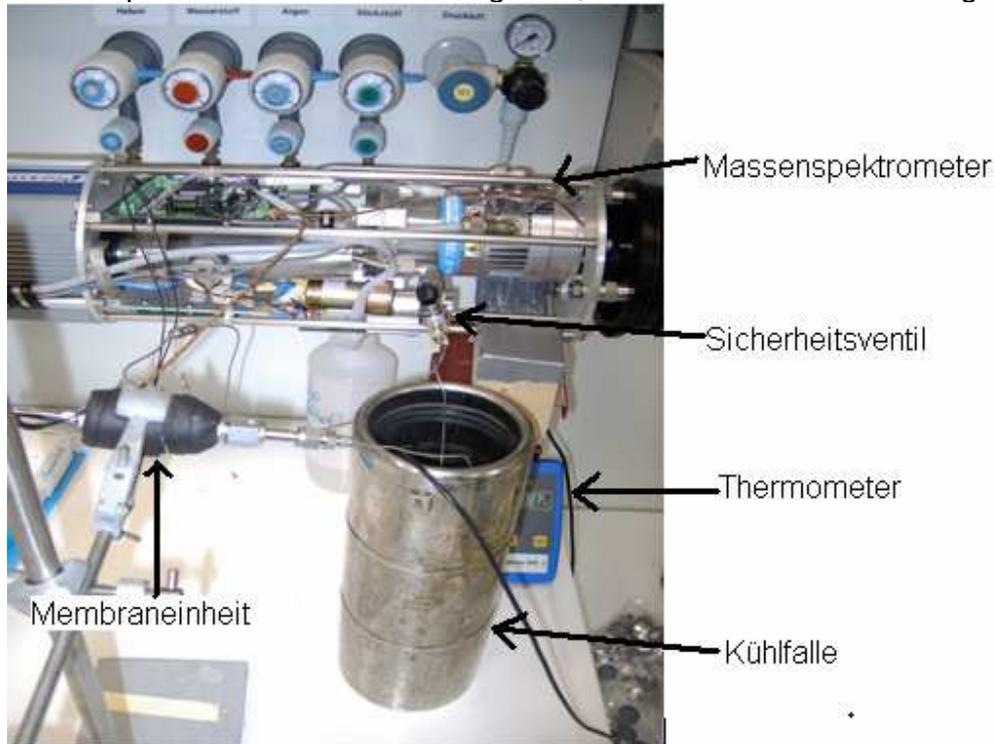


Abbildung 60. Ausbaustufe III der Kühlfalle. Anschluss der Kühlfalle an das Massenspektrometer

Abbildung 60 zeigt die dritte Ausbaustufe der Kühlfalle. Die Ausbaustufe ist komplett funktionstüchtig und dient zum Einsatz der Kühlfalle im Labor. Sie ist leicht zu handhaben, da das Kühlmittel sehr einfach ausgetauscht werden kann. Mit diesem Aufbau wurde das Massenspektrometer erneut getunt und kalibriert. Ebenfalls konnte mit diesem Aufbau bei einer Feldmessung erstmals Methan detektiert werden (siehe Felddaten).

Mit dieser Ausbaustufe wurde ermittelt, dass der durch die Membran diffundierende Wasserdampf in der Kühlfalle gefror und nicht mehr detektiert werden konnte (Abbildung 61). Ebenfalls wurde eine Zunahme des Vakuums gemessen (Abbildung 62). Die Zunahme des Vakuums wird auf das Ausfrieren des Wasserdampfes zurückgeführt.

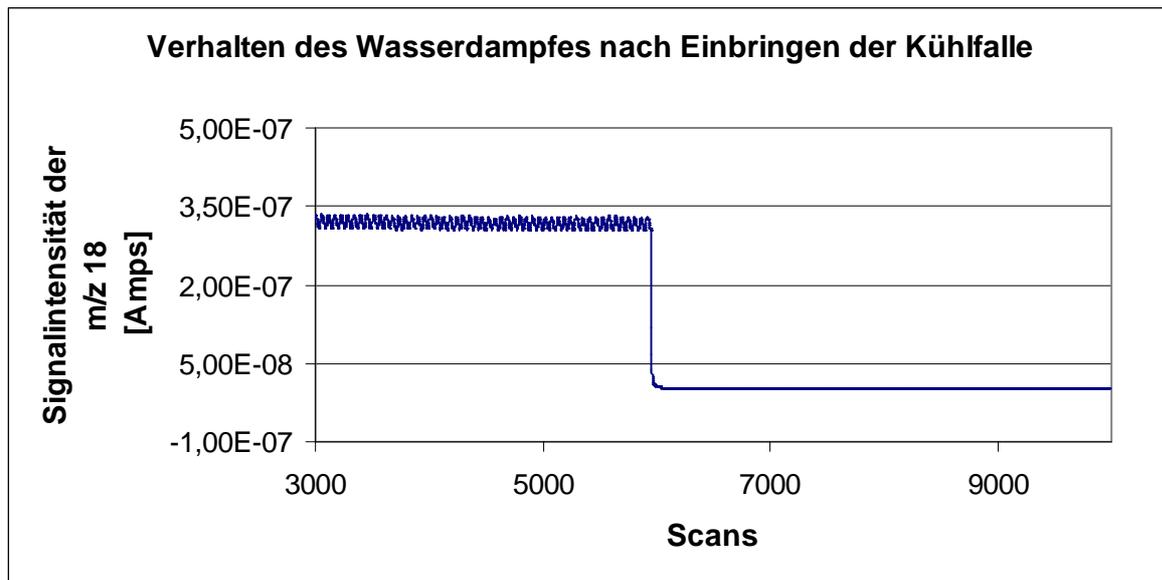


Abbildung 61. Effekt der Kühlfalle auf die Intensität des Wasserdampfsignals

Abbildung 61 zeigt die Abnahme der Signalintensität für Wasserdampf um 4 Zehnerpotenzen. Der Wasserdampf gefriert in der Kühlfalle und gelangt nicht mehr zur Ionenquelle und Detektionseinheit.

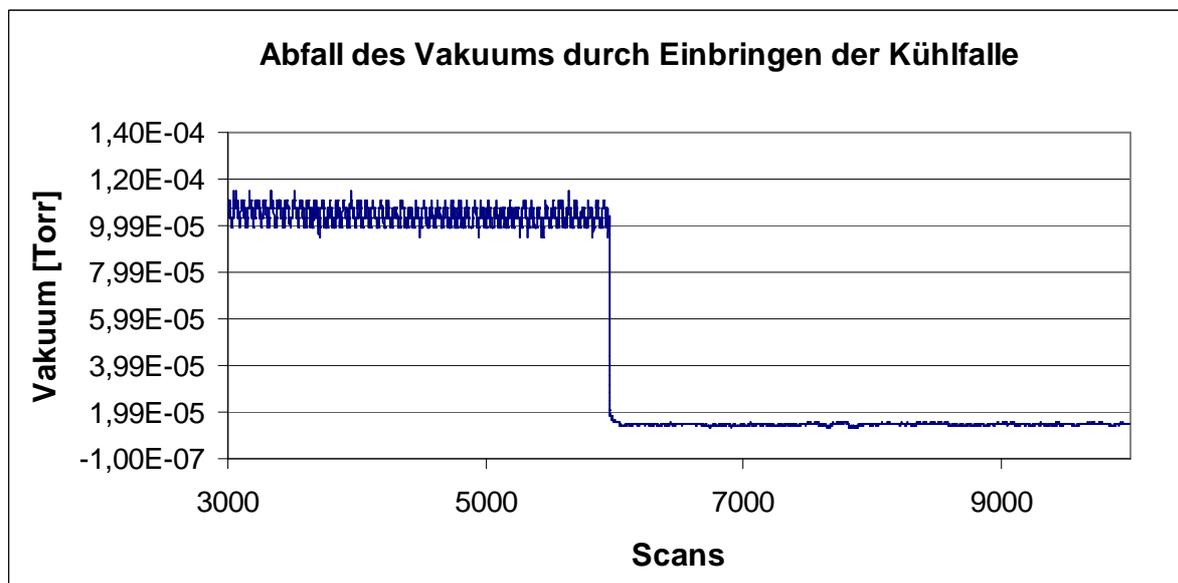


Abbildung 62. Effekt der Kühlfalle auf das Vakuum

Das Vakuum wird durch das Fehlen von Wasserdampf deutlich verbessert. (Abbildung 62). Des Weiteren werden nun schon geringe Änderungen der Ionenausbeute von Methan detektiert.

Für die in situ Beprobung wurde die Kühlfalle in ihren Ausmaßen reduziert. Dies konnte mit einem Stahlrohr von Caburn mdc (Abbildung 63), was modifiziert in einen Druckbehälter eingebaut wurde, realisiert werden (Abbildung 64). In diesen Druckbehälter wurden ebenfalls die Zahnradpumpe sowie die Membraneinheit eingebaut.

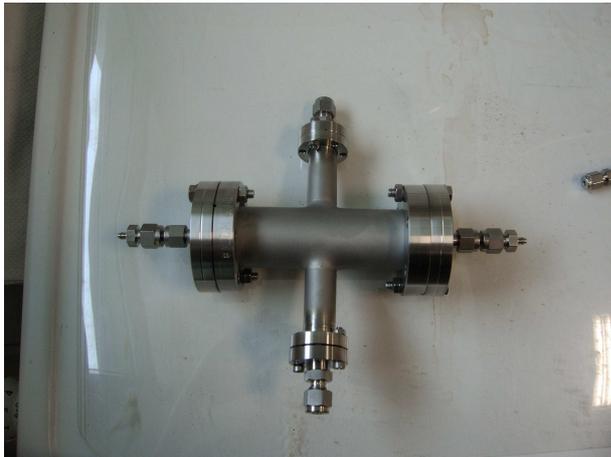


Abbildung 63. Eingesetztes Rohrstück als Kühlfalle in Ausbaustufe IV

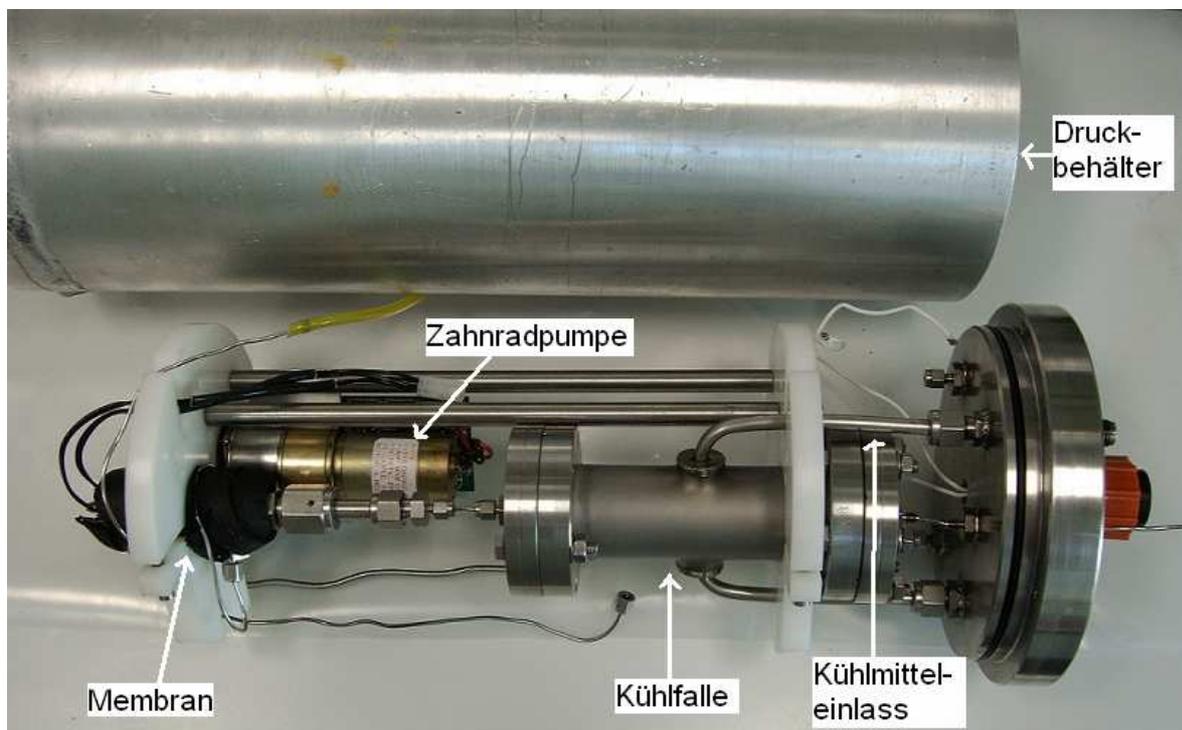


Abbildung 64. Ausbaustufe IV der Kühlfalle (Längsaufnahme)

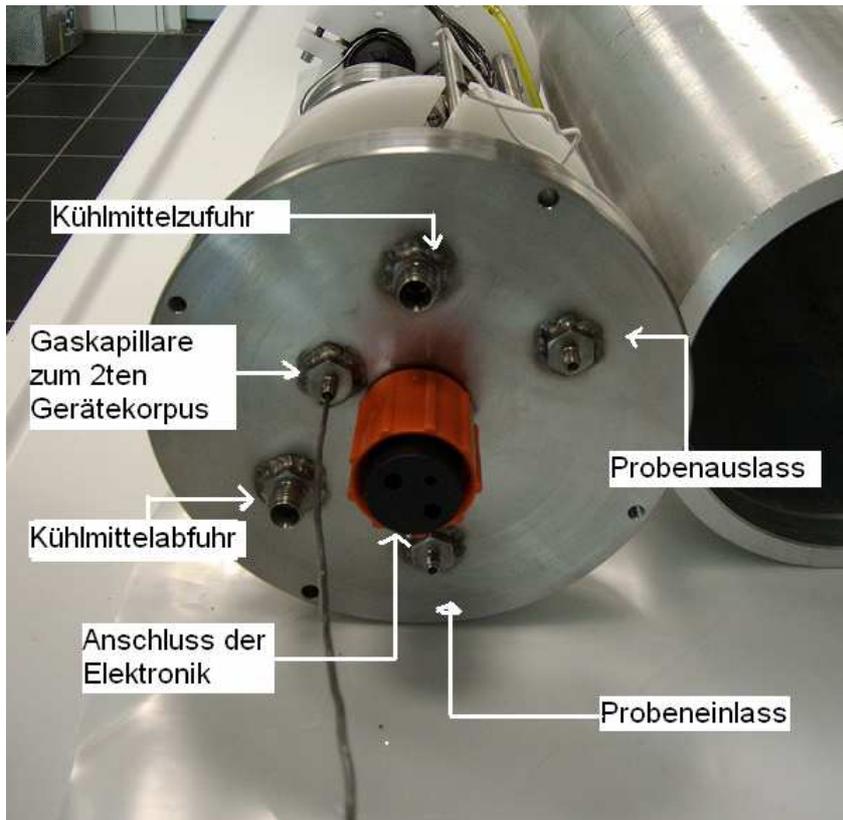


Abbildung 65. Ausbaustufe IV der Kühlfalle (Frontaufnahme)

Die jetzige Ausbaustufe der Kühlfalle (Abbildung 64 und 65) ist nicht für die in situ Beprobung einsatzbereit.

Folgenden Fragestellungen sind noch zu lösen:

- Energieversorgung der Zahnradpumpe und Membraneinheit
- Isolierung der Kühlfalle
- Anschluss der Sensoren zur Überprüfung der Flussrate sowie Temperatur.

Die Ausbaustufe III (Abbildung 60) ist komplett funktionstüchtig und dient zum Einsatz der Kühlfalle im Labor. Die Kalibration konnte mit dieser Ausbaustufe durchgeführt werden.

4.4 Kalibration auf die zu untersuchenden Gase

Das Inspectr200-200 soll in einem Forschungsgebiet eingesetzt werden, in dem vorrangig Gradientenprofile aufgezeigt werden sollen.

In dieser Diplomarbeit geht es um die Ermittlung der Kalibrationsmöglichkeiten.

Bei allen folgenden Kalibrationen wurde mit Hilfe des Auswerteprogramms „Valoo“ der Linearitätstest nach Mandel durchgeführt.

Hierbei bestätigt sich, dass alle Kalibrationen als linear anzusehen sind.

4.4.1. Statistische Auswertung zur Kalibration

Eine exakte Angabe der statistischen Auswertung befindet sich im „Anhang“.

4.4.2. Kalibration von Sauerstoff

Die Kalibration von Sauerstoff wurde mit Hilfe einer Optode und der klassischen Methode nach Winkler durchgeführt. Der dazugehörige Messaufbau ist auf Seite 40 beschrieben.

Bei der Kalibration von Sauerstoff zeigte sich, dass die Messverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff (Optode und Titration nach Winkler) sehr gut übereinstimmende Ergebnisse liefern (Tabelle 7).

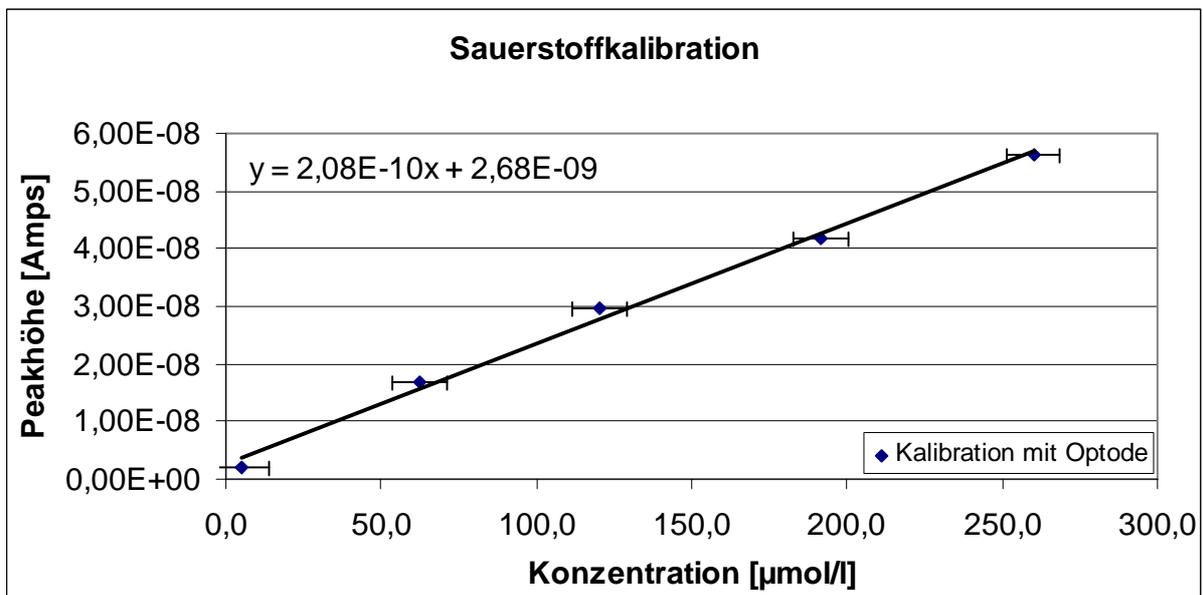


Abbildung 66. Sauerstoffkalibration mittels Optode

Abbildung 66 zeigt die Sauerstoffkalibration mittels der Sauerstoffoptode.

Die ermittelte Verfahrensstandardabweichung (S_{x0}) beträgt **8,7618 µmol/l**.

Der Fehler bei der Ermittlung der Signalintensitäten (Tabelle 7) wird als sehr gering angesehen und vernachlässigt, da der dargestellte Wert aus mindestens 300 Werten gemittelt wurde.

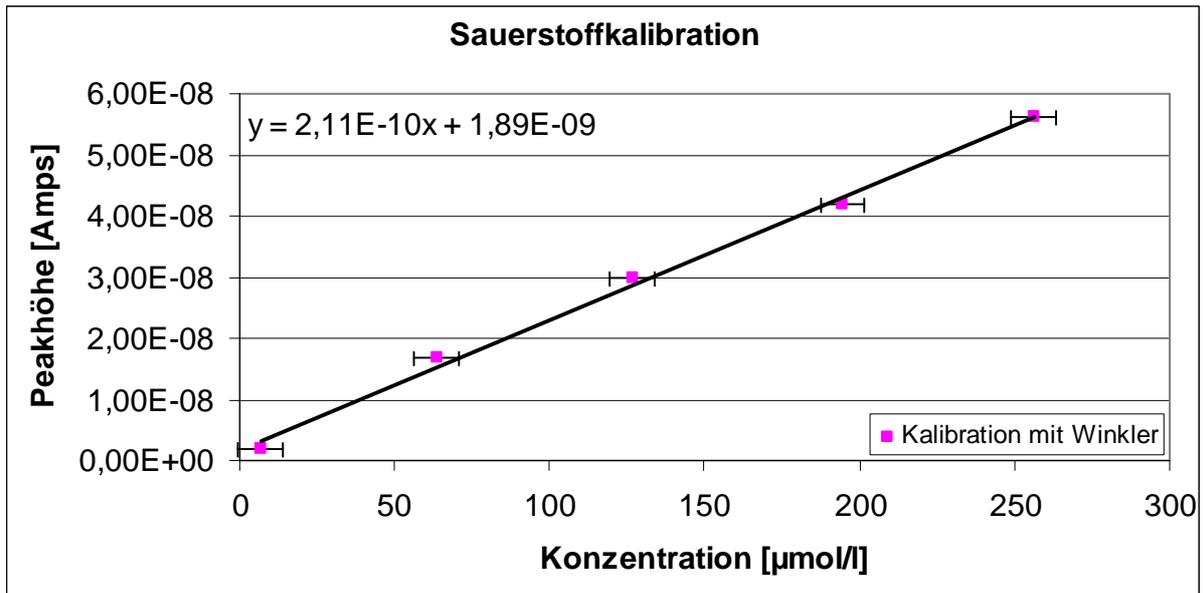


Abbildung 67. Sauerstoffkalibration mittels Winkler

Abbildung 67 zeigt die Sauerstoffkalibration nach Winkler. Die Verfahrensstandardabweichung (S_x0) beträgt **7.1830 µmol/l**.

Der Fehler bei der Ermittlung der Signalintensitäten (Tabelle 7) wird als sehr gering angesehen und vernachlässigt, da der dargestellte Wert aus mindestens 300 Werten gemittelt wurde.

Peakhöhe [Amps]	Konzentration [µmol/l] nach Winkler	Konzentration [µmol/l] Mittels Optode
5,61E-08	256,3	260,0
4,19E-08	194,6	191,6
2,98E-08	126,7	120,5
1,69E-08	63,6	62,2
1,86E-09	6,7	5,0

Tabelle 7. Daten zur Sauerstoffkalibration

4.4.3 Kalibration von Kohlendioxid

Aufgrund von gerätetechnischen Problemen konnte eine Kalibration im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht mehr durchgeführt werden. Als Ergebnis der Erarbeitung sind die im Kapitel „Geräte und Methoden“ aufgeführten Kalibrationsmöglichkeiten zu nennen.

4.4.4 Kalibration von Methan

4.4.4.1 Vor Einbau der Kühlfalle

Zur Kalibration wurde der auf Seite 37 aufgezeigte Messaufbau verwendet.

Die Konzentrationen der Standardlösungen wurden mittels GC ermittelt, wobei nur eine Ein.-Punkt-Kalibration zu Grunde gelegt werden konnte, da nur begrenzt Standardgase zur Verfügung stehen.

Daher werden die Fehler der Konzentrationen wie folgt angenommen:

Für die Methangasstandards zur GC-Messung wird ein Fehler von $\pm 10\%$ angegeben. Es liegt ebenfalls ein Spritzenfehler von 3% vor. Beide Fehler sind systematische Fehler

Der Fehler der Handinjektion ist durch Mehrfachinjektion eines Standards auf $\pm 2\%$ bestimmt worden. Dies ist ein zufälliger Fehler.

Nach durchgeführter Fehlerabschätzung (Anhang, Seite 117) ergab sich ein angenommener Gesamtfehler von **10,63%** bei den Methankalibrationen.

Alle mit dem Massenspektrometer ermittelten Konzentrationen an Methan weisen einen abgeschätzten Fehler von 10,63% auf

In den Diagrammen wird dieser Fehler als Fehlerbalken in x-Richtung angegeben.

Für die Signalintensitäten ist der Mittelwert aus mindestens 300 Scans errechnet worden. Der enthaltende Fehler wird als sehr gering gegenüber dem Konzentrationsfehler angesehen und nicht einbezogen.

4.4.4.1 Methankalibration vor dem Umbau

Sättigung von Leitungswasser durch ein Gasgemisch dessen Gehalt an Methan von 1Vol% betrug.

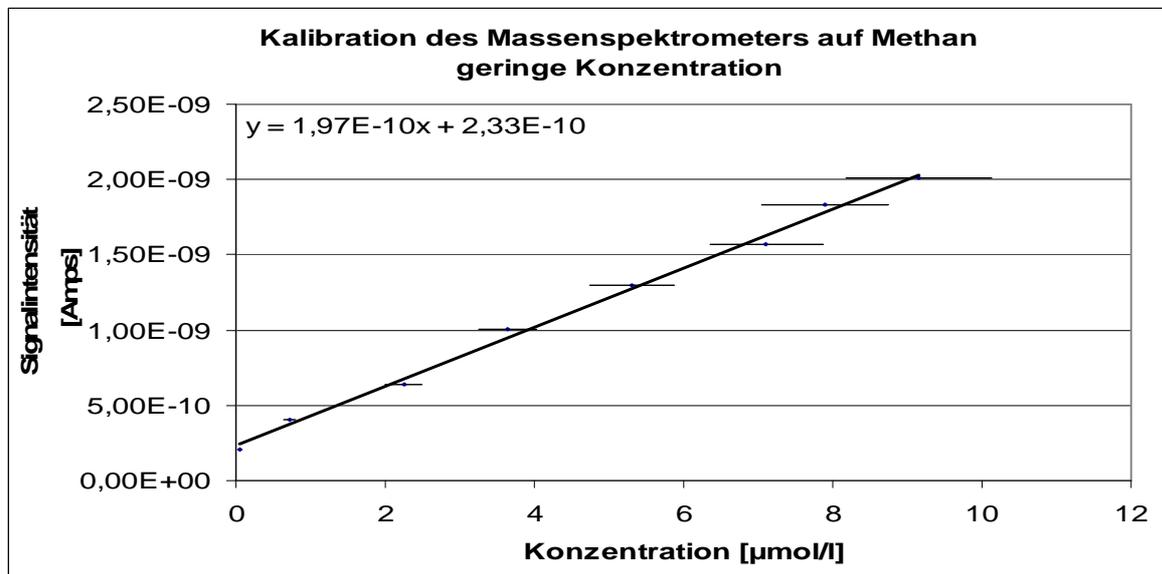


Abbildung 68. Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,05-9,16 $\mu\text{mol/l}$) vor Umbau

Abbildung 68 und Tabelle 8 zeigen einen linearen Verlauf der Kalibration im unteren Messbereich vor Einbau der Kühlfalle

Signalintensitäten [Amps]	gemittelte Scans	Konzentration [$\mu\text{mol/l}$]
2,01E-09	300	9,16
1,83E-09	300	7,90
1,57E-09	300	7,10
1,30E-09	300	5,31
1,00E-09	300	3,63
6,39E-10	300	2,24
4,00E-10	300	0,71
2,11E-10	300	0,05

Tabelle 8. Daten zur Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,05-9,16 $\mu\text{mol/l}$) vor Umbau

Sättigung von Leitungswasser mit einem Gasmisch dessen Gehalt an Methan 10Vol% betrug.

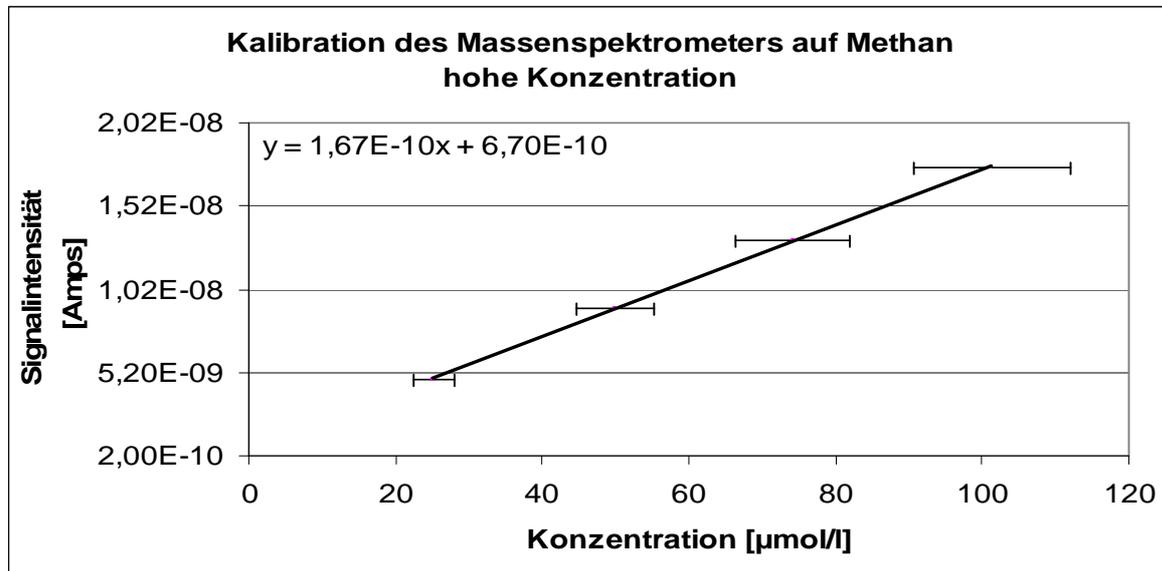


Abbildung 69. Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (25-100 $\mu\text{mol/l}$) vor Umbau

Abbildung 69, und Tabelle 9 zeigen einen linearen Verlauf der Kalibration im oberen Messbereich vor Einbau der Kühlfalle.

Signalintensitäten [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [$\mu\text{mol/l}$]
4,80E-09	300	25,23
9,06E-09	300	49,90
1,32E-08	300	74,17
1,75E-08	300	101,35

Tabelle 9. Daten zur Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (25-100 $\mu\text{mol/l}$) vor Umbau

4.4.4.2 Kalibration von Methan nach Einbau der Kühlfalle

Aufgrund der geringen Methangehalte im Meer wurde das Gerät auch für den mit diesem Kalibrationsaufbau kleinstmöglicher Konzentrationsbereich kalibriert. Die Limitation besteht hier in der Tatsache, dass keine Gasgemische mit einem Gehalt an Methan von unter 0,1Vol% erhältlich sind.

Sättigung von Leitungswasser mit einem Gasgemisch, dessen Gehalt an Methan 0,1Vol% betrug.

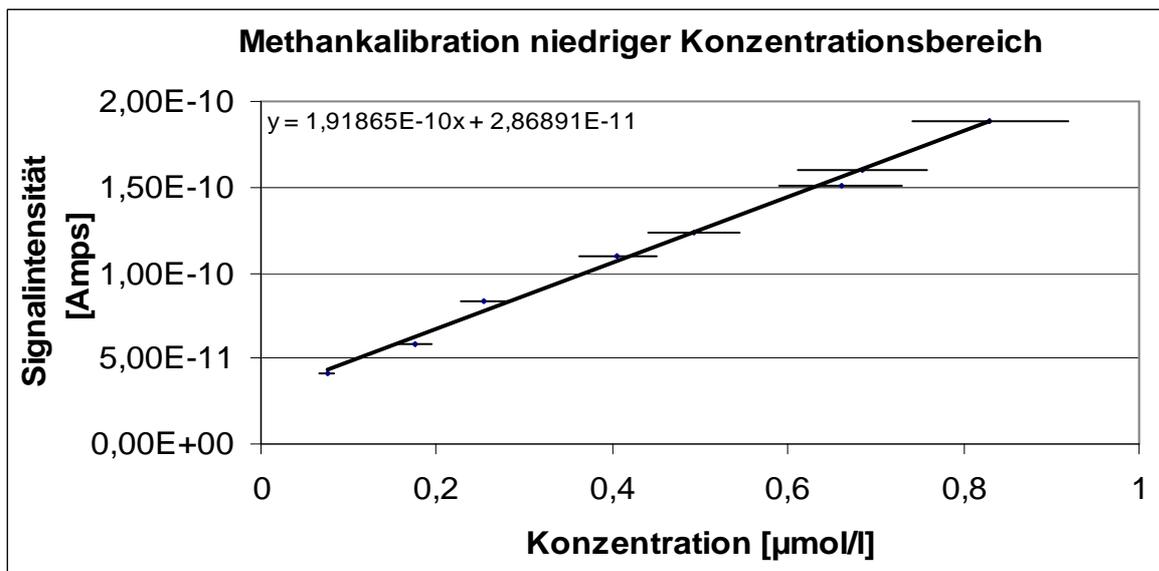


Abbildung 70. Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,07-0,83 $\mu\text{mol/l}$) nach Umbau

Abbildung 70 und Tabelle 10 zeigen auch nach Einbau der Kühlfalle einen linearen Verlauf der Kalibrierreihe. Ebenfalls ist ersichtlich, dass auch im sehr geringen Konzentrationsbereich die Kalibration durchgeführt werden kann.

Signalintensitäten [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [$\mu\text{mol/l}$]
4,12E-11	530	0,07
5,84E-11	827	0,17
8,29E-11	725	0,25
1,09E-10	1024	0,41
1,24E-10	825	0,49
1,51E-10	501	0,66
1,60E-10	751	0,68
1,89E-10	748	0,83

Tabelle 10. Daten zur Methankalibration im niedrigen Konzentrationsbereich (0,07-0,83 $\mu\text{mol/l}$) nach Umbau

Sättigung von Leitungswasser mit einem Gasmisch, dessen Gehalt an Methan 1Vol% betrug.

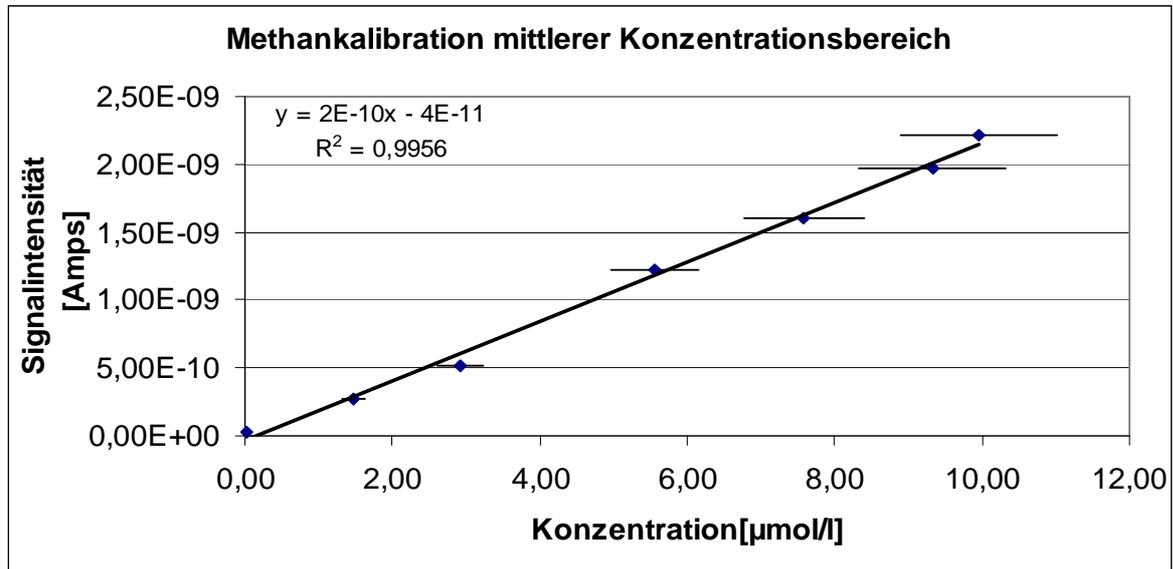


Abbildung 71. Methankalibration im mittleren Konzentrationsbereich (0,04-10µmol/l) nach Umbau

Abbildung 71 und Tabelle 11 zeigen nach Einbau der Kühlfalle einen linearen Verlauf der Kalibrierreihe im mittleren Konzentrationsbereich. Die ermittelten Konzentrationen sind mit denen aus Tabelle 8 vergleichbar

Signalintensitäten [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [µmol/l]
3,02E-11	320	0,04
2,72E-10	419	1,46
5,13E-10	698	2,92
1,22E-09	399	5,55
1,60E-09	658	7,59
1,97E-09	398	9,33
2,21E-09	319	9,96

Tabelle 11. Daten zur Methankalibration im mittleren Konzentrationsbereich (0,04-10µmol/l) nach Umbau

Aufgrund der erwarteten hohen Konzentration an Methan im Bodensee wurde eine Kalibration auch im Konzentrationsbereich bis 125 $\mu\text{mol/l}$ durchgeführt.

Sättigung von Leitungswasser mit einem Gasgemisch, dessen Gehalt an Methan 10Vol% betrug.

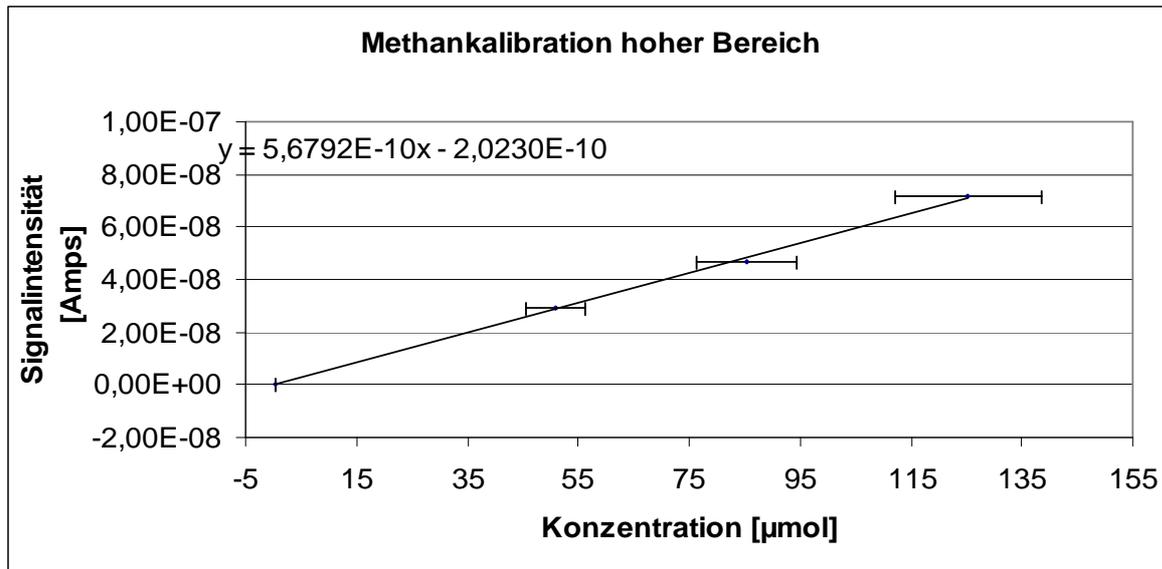


Abbildung 72. Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (0,2-125 $\mu\text{mol/l}$) nach Umbau

Abbildung 72 und Tabelle 12 zeigen die Methankalibration nach Einbau der Kühlfalle im hohen Konzentrationsbereich (0,2-125 $\mu\text{mol/l}$). Die Linearität konnte bestätigt werden und ist im „Anhang“ dokumentiert.

Signalintensitäten [Amps]	gemittelte Scans	Konzentration [$\mu\text{mol/l}$]
8,76E-11	300	0,2
2,91E-08	300	50,8
4,68E-08	300	85,3
7,18E-08	300	125,4

Tabelle 12. Daten zur Methankalibration im hohen Konzentrationsbereich (0,2-125 $\mu\text{mol/l}$) nach Umbau

4.5 Felddaten

4.5.1. Arbeitsgebiet Ostsee

Das Massenspektrometer konnte auf einer Ausfahrt in die Ostsee eingesetzt werden. Bei dieser Ausfahrt bestand die Möglichkeit das Massenspektrometer erstmals im Feldeinsatz zu testen. Bei diesem Einsatz wurde das Inspectr200-200 ohne Absicherung der Membraneinheit getestet. Es konnten keine Methankonzentrationen gemessen werden.

Jedoch wurden bei dieser Ausfahrt wichtige Ergebnisse gesammelt, die zum besseren Verständnis des Inspectr200-200 sowie dem weiteren Verlauf der Diplomarbeit beitragen.

1. Das Inspectr200-200 hat sehr zuverlässig gemessen.
2. Der Druckbehälter hat sich als wasserdicht bis zu einer Tiefe von 40m erwiesen.
3. Die Membran ist nicht gerissen.
4. Das konstruierte Gestell für den Meereseinsatz des Gerätes hat sich als tauglich erwiesen.
5. Anhand der erhaltenen Messdaten kann man davon ausgehen, dass insbesondere Sauerstoff und Kohlendioxid mit dem Gerät messbar sind.
6. Auch Langzeitmessungen sind mit diesem Gerät möglich.

Die Einsätze des Inspectr200-200 waren zum einen Tiefenprofilmessungen (Abbildung 74), zum anderen eine Transektfahrt (Abbildung 75), jeweils aufgenommen in der Ostsee. Bei dem Tiefenprofil wurde das Massenspektrometer mit Hilfe des gebauten Gestells in die Ostsee abgelassen. Bei der Transektfahrt wurde das Gerät im schiffseigenen Labor aufgebaut und mittels der Schiffspumpe Meerwasser aus 2m Tiefe kontinuierlich ins Labor gefördert. Dieses Wasser konnte vom Massenspektrometer gemessen werden



Abbildung 73. Landkarte mit Transektfahrt der Heinkeausfahrt

Abbildung 73 beschreibt den Fahrtabschnitt der „Heinke“, der während der Expedition abgefahren wurde. Die Tiefenprofilmessungen wurden an Punkt 6 und 8 durchgeführt (Tabelle 13). Die Transektmessung führte von Punkt 9 bis zur Hälfte des Nordostseekanals (Rote Linie).

Die Expedition startete am 7 September in Bremerhaven und führte von der Nordsee über den Nordostseekanal in die Ostsee. Von dort wurden einige Messstationen in der Mecklenburger Bucht sowie im Arkonabecken vor Rügen angefahren. Über die Mecklenburger Bucht führte die Route durch den Nordostseekanal nach Bremerhaven. Das Massenspektrometer wurde an folgenden Stationen zur Messung von Tiefenprofilen eingesetzt:

Station	Point	Area	Lat	Long	Lat(dec)	Long(dec)	Water depth	Date	Time
			N	E	N	E	m		
1038-1	6	MB	54°04.02'	11°02.93'	54.067	11.049	19.2	11.09	08:00
1046-1	8	MB	54°08.61'	11°17.01'	54.144	11.284	21.9	11.09	18:09

Tabelle 13. Stationen der Heinke Ausfahrt HE260. MB Steht für die Mecklenburger Bucht.

Tiefenprofilmessung

An der eingesetzten Station hat die Ostsee eine Tiefe von ca. 20m. Bei der Messung zeigten sich signifikante Veränderungen der Peakintensitäten von Sauerstoff und Kohlendioxid in Bezug auf die Tiefe (Abbildung 74). Aufgrund der erhobenen Daten wurde in dieser Arbeit eine mögliche Kalibration von Sauerstoff und Kohlendioxid erarbeitet.

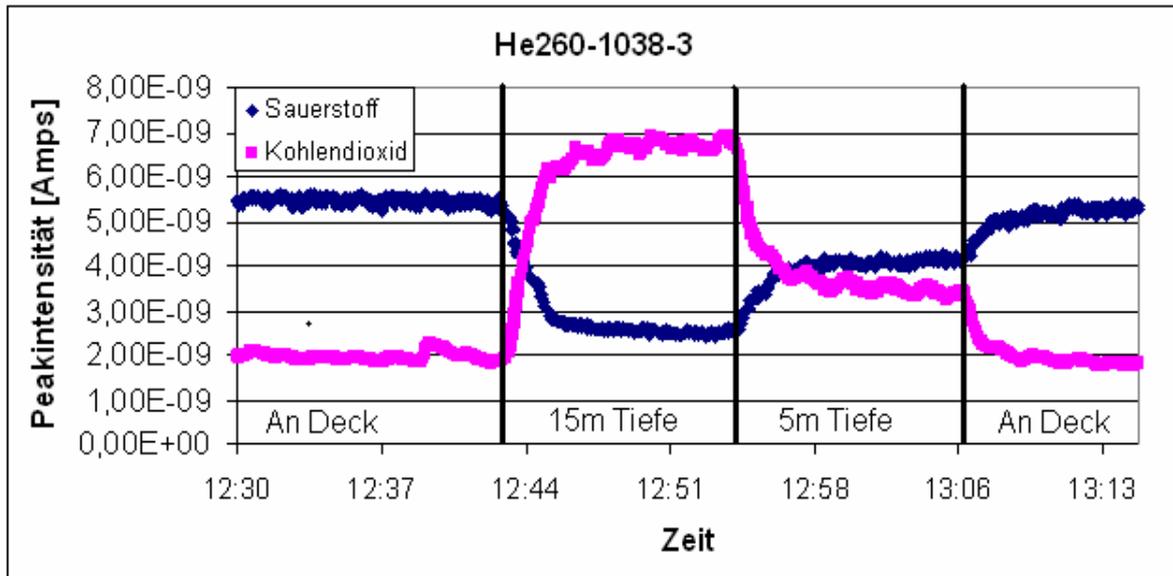


Abbildung 74. Tiefenprofilmessung von Sauerstoff und Kohlendioxid

Die erhaltenen Werte (Abbildung 74) sind in sich stimmig, da in der Tiefe von einer biologischen Sauerstoffzehrung und einer damit verbundenen Kohlendioxidproduktion auszugehen ist. An Deck des Schiffes wurde das Gerät mit destilliertem Wasser gespült. Dieses stand über einen längeren Zeitraum mit der Atmosphäre in Kontakt. Daher ist von einer hohen Sauerstoffsättigung des Wassers auszugehen.

Damit die Daten mit zeitgleich durchgeführten Messungen verglichen werden können, wird die Zeit mit angegeben.

Die Abbildung 74 hebt einen Vorteil des Inspectr200-200 hervor. In der Zeit zwischen 12:30 und 13:13 wurden **1837** Einzelmessungen (Scans) durchgeführt, was eine sehr hohe Zahl an erhobenen Datenpunkten darstellt.

Transektmessung

Diese Messung sollte bis in den Hafen von Bremerhaven andauern. Aufgrund des Ausfalls der Ionenquelle konnte jedoch nur bis zur Mitte des Nordostseekanals gemessen werden (Abbildung 76). Die Transektmessung stellt die rote Linie in Abbildung 73 dar.

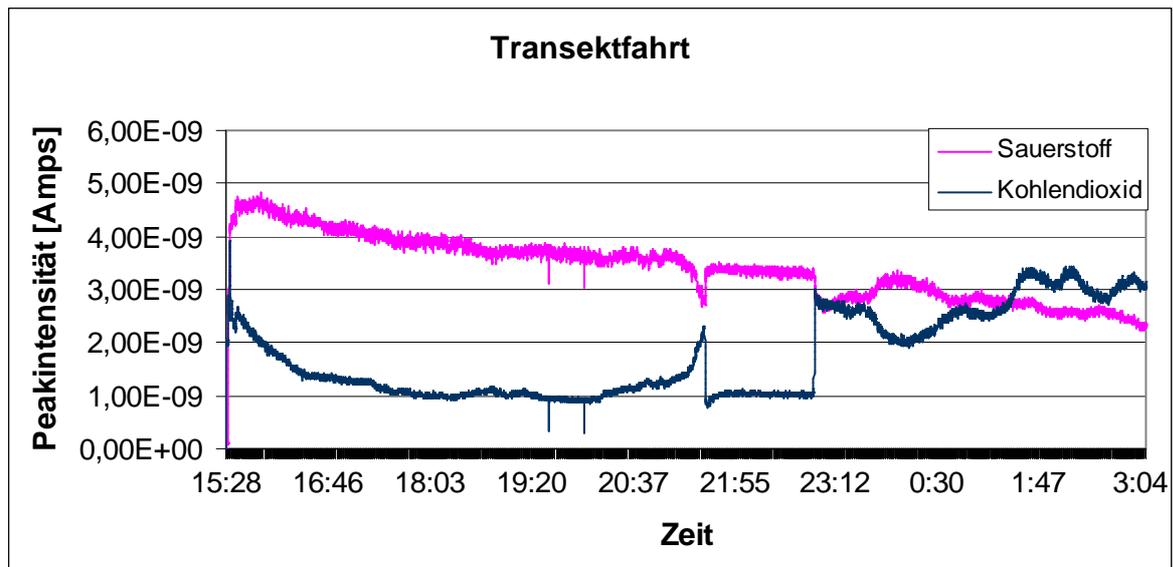


Abbildung 75. Transektfahrt in der Ostsee mit Originalintensitäten

Abbildung 75 zeigt die Transektfahrt mit den Originalintensitäten.

Bei dieser Messung wurde bei allen Gasen eine Abnahme der Konzentration über die Zeit gemessen. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ionenquelle vor dem Totalausfall einen rapiden Ionenausbeuteabfall zu verzeichnen hatte. Um diesen aus den Messungen heraus zu filtern, bedient man sich der Verhältnisrechnung gegenüber des Argonsignals (Abbildung 76). In der Wassersäule wird Argon weder produziert noch abgebaut. Daher kann das Spurengas als Indikator für die Messstabilität des Massenspektrometers genutzt werden.

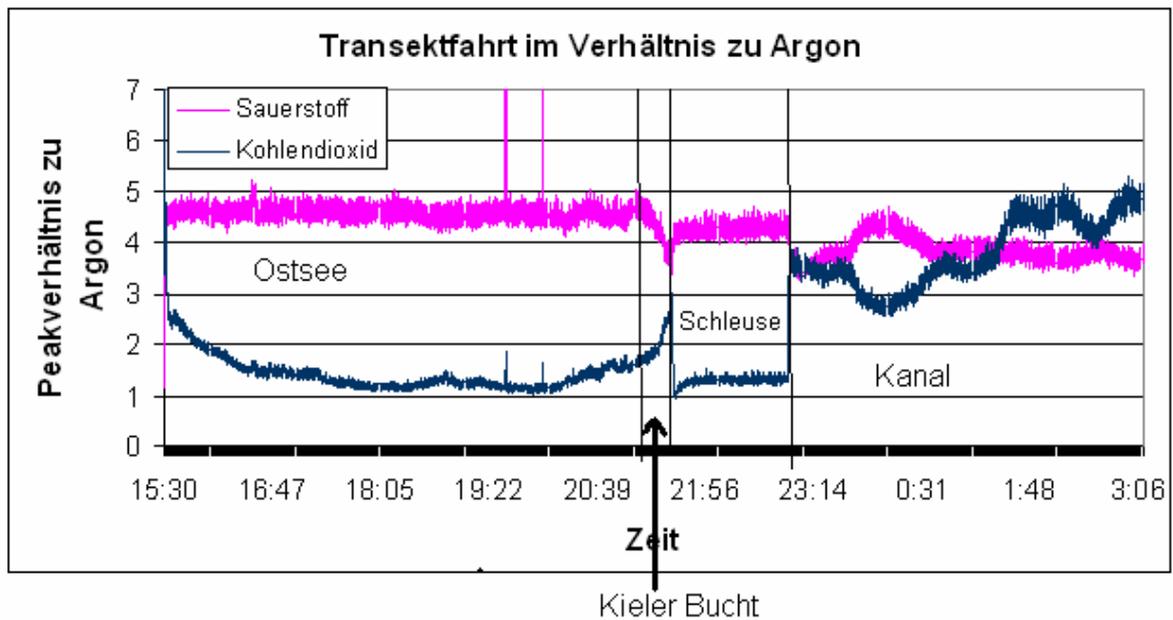


Abbildung 76. Transektfahrt in der Ostsee mit Verhältnisrechnung zu Argon

Im Gegensatz zu Abbildung 75 zeigt Abbildung 76 bis zum Erreichen der Kieler Bucht ein gleich bleibendes Sauerstoffsignal. Anschließend folgte der sehr gut sichtbare Aufenthalt in der Schleuse (21:00). Um ca. 23:00 verließ das Schiff die Schleuse in den Kanal. Hier sind sehr große Änderungen der Peakverhältnisse für Sauerstoff sowie Kohlendioxid gemessen worden.

4.5.2 Feldmessung Bodensee

Die Ausfahrt wurde zusammen mit dem „Institut für Seenforschung“ des Landes Baden-Württemberg geplant und durchgeführt. Es wurden an drei Ausfahrtstagen (27.03-29.03.07) mit der „Kormoran“, dem intitutseigenen Schiff, mehrere Transekte abgefahren, sowie zwei Stationen eingehender untersucht. Bei diesen Stationen ist bekannt, dass Gas aufsteigt (Abbildung 77). Dies konnte auch bei dieser Ausfahrt beobachtet werden.



Abbildung 77. Aufsteigende Methanblasen im Bodensee an der 13m PM.

Beschreibung des Einsatzfeldes

Das Bodenseebecken wurde im Verlauf der vergangenen Eiszeiten geprägt. Der Bodensee besteht aus zwei Teilen (Abbildung 78). Zum einen ist dies der größere und tiefere Obersee und zum anderen der flache Untersee. Die größten Zuflüsse Alpenrhein und Bregenzerach münden im östlichen Teil des Obersees. Diese führen dem See etwa 75% des gesamten Zuflusses zu. Der Abfluss liegt im Westen. Etwa 40% der Fläche des gesamten Einzugsgebietes liegt in einer Höhe von über 1800 m. Die durchschnittliche Wassertiefe ist im Obersee 101 m und im Untersee 13 m. Die größte Tiefe im Obersee liegt bei 253 m und im Untersee 40 m. Die Wassererneuerungszeit liegt theoretisch bei ca. 4,5 Jahren und die Durchmischungseigenschaften sind monomiktisch. Das Volumen beträgt 48.4 km³. Das Wasser ist leicht basisch.

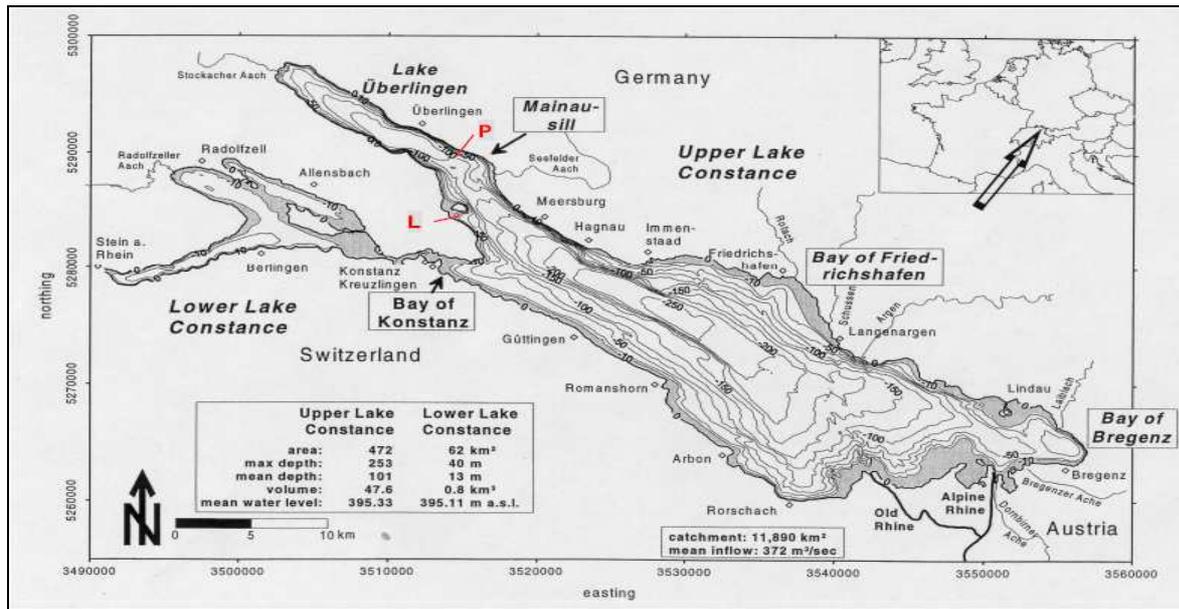


Abbildung 78. Landkarten des Bodensees [Pester, M., 2002]

Versuchsaufbau an Bord der Kormoran

Da das notwendige Druckgefäß nicht rechtzeitig fertig gestellt werden konnte, wurde auf dem Schiff der Laboraufbau zur Messung gewählt. Wahlweise wurde mit Hilfe einer Grundwasserpumpe der Firma „Grundfos“ oder der Schiffspumpe Wasser aus dem Bodensee an Bord gepumpt und in ein 200ml Becherglas gefüllt. Dieses befand sich in einem Auffangbottich (Abbildung 79). Mit Hilfe der Zahnradpumpe wurde das Wasser zur Membran geführt.



Abbildung 79. Versuchsaufbau während der Bodenseefahrt

Ermittelte Daten

Der 27.03.07 wurde für Einzelmessungen genutzt.

Hierbei kam neben der Grundfospumpe auch ein Wasserschöpfer zum Einsatz. Bis zum Erreichen der zu untersuchenden Station (gegen 11:00) wurden unterschiedliche Proben aus dem Bodensee untersucht. Die untersuchte Stelle ist in der Abbildung 80 durch einen verstärkten roten Punkt ersichtlic.

Die hier näher untersuchte Station ist die Gasaustrittsstelle in 80m Tiefe. Mit dem Sonar konnten Gaswolken detektiert werden. Die Schiffsposition wurde während der gesamten hier aufgezeigten Messzeit konstant gehalten.

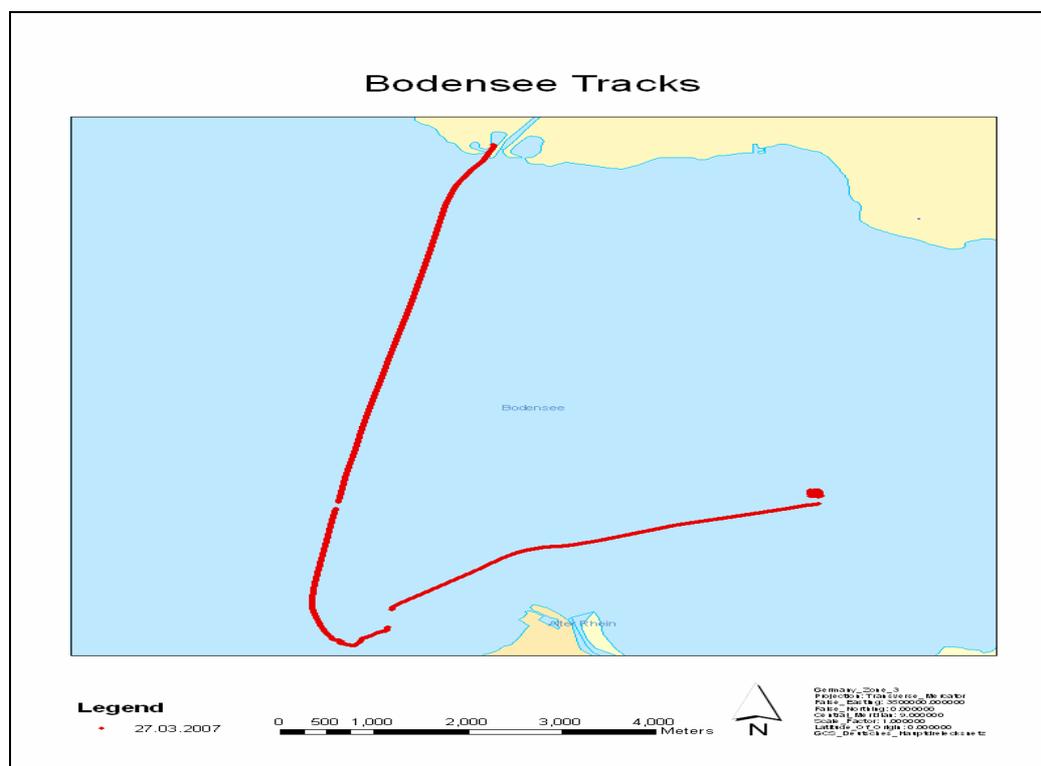


Abbildung 80. Transektfahrt des 27.03.07

Abbildung 80 beschreibt die Fahrtroute des 27.03.07. Start war der Hafen in Langenargen und führte zu der Stelle PM 80 (als roter Punkt erkennbar).

Die ermittelten Ergebnisse beschreibt Abbildung 81. Die hier gezeigten Konzentrationen an Methan sind die ersten, die mit dem Inspectr200-200 im Feldeinsatz gemessen werden konnten. Für die Ermittlung der Konzentrationen wurde die Kalibrierung mit sehr geringer Konzentration nach dem Umbau verwendet.

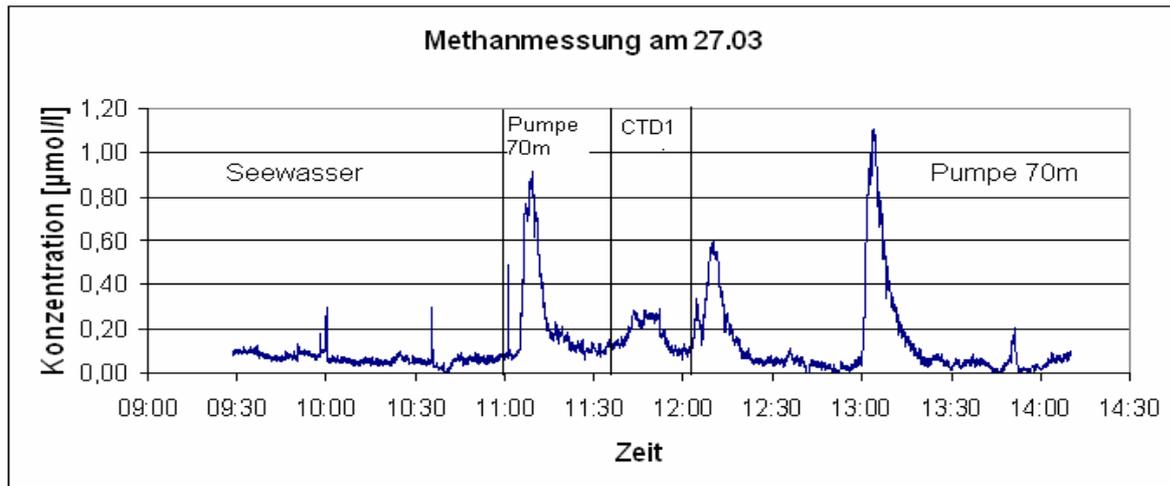


Abbildung 81. Methanmessung des 27.03.07

Ab 11:00 wurde mit der Grundfos-Pumpe Wasser aus ca. 70m Tiefe auf das Schiff gefördert und mit dem Inspectr200-200 gemessen (Abbildung 81). Um 11:33 wurde eine Wasserprobe untersucht, die mit einem Wasserschöpfer (angeschlossen an einem CTD) ebenfalls aus 70m Tiefe genommen wurde. Auch hier konnte eine erhöhte Konzentration an Methan detektiert werden.

Um 12:03 wurde das Inspectr200-200 wieder an die Pumpe angeschlossen und erneut eine hohe Konzentration an Methan gemessen.

Um 13:00 ist eine Konzentration über 1µmol/l ermittelt worden.

Vergleiche mit den untersuchten Proben mittels GC zeigen ähnliche Konzentrationsbereiche (Tabelle 14).

Datum	Uhrzeit	Bezeichnung	Konz GC [nmol/l]	Inspectr200-200 [nmol/l]	gemittelte Scans
27. Mrz	11:23	Pumpe 70m	49 ± 6	109 ± 12	100
27. Mrz	11:36	CTD1	57 ± 7	127 ± 14	100
27. Mrz	12:22	Pumpe 70m	73 ± 8	54 ± 6	200
27. Mrz	12:48	Pumpe 70m	41 ± 4	19 ± 2	200
27. Mrz	12:59	Pumpe 70m	66 ± 7	65 ± 7	200

Tabelle 14. Daten zur Methanmessung des 27.03.07

Die in Tabelle 14 tabellierten Fehler wurden durch Fehlerabschätzung ermittelt. Diese befindet sich im Anhang (Seite 117 und 129)

Ein Transekt (in Abbildung 82 rot unterlegt) konnte am 29.03 gemessen werden. Er führte vom Hafen Langenargen zu der ersten bekannten Austrittsstelle von Methan, die sich in 80m Tiefe befindet. Diese wurde um 9:41 erreicht. Nach 30minütigem Aufenthalt an dieser Stelle führte der Transekt zu der zweiten bekannten Austrittsstelle von Methan in 13m Tiefe (11:00). An der Stelle konnten an der Oberfläche aufsteigende Gasblasen beobachtet werden (Abbildung 77)

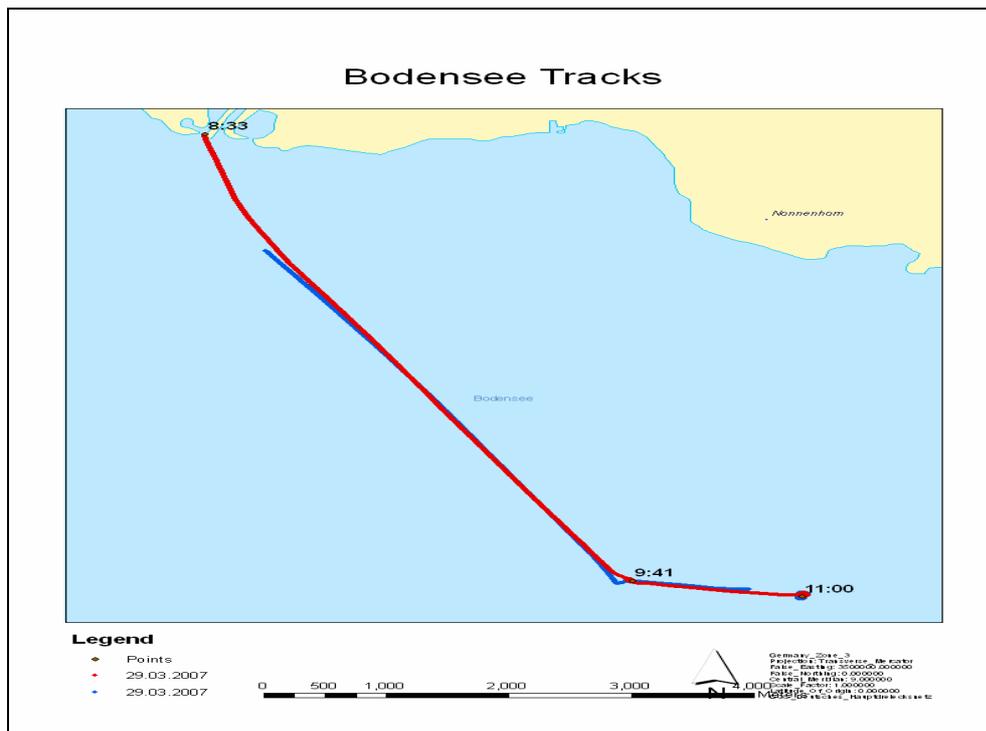


Abbildung 82. Transektfahrt des 29.03.07

Das Probenwasser wurde über eine Schiffspumpe aus ca. 2m Tiefe entnommen. Es wurden neben der stetigen Messung des Massenspektrometers separate Proben genommen. Diese wurden am AWI auf deren Methankonzentration mittels Gaschromatograph untersucht. Die ermittelten Konzentrationen zeigen eine Übereinstimmung zu den am Massenspektrometer detektierten Ergebnissen (Tabelle 15). Für die Ermittlung der Konzentrationen wurde die Kalibration nach Umbau im sehr geringen Konzentrationsbereich (0,07-0,83µmol/l) verwendet.

Während der Messung wurde zur Überprüfung des Massenspektrometers methanfreies Wasser zugegeben. Dies führte zum Erreichen der Nullintensitäten (Abbildung 83).

Datum	Uhrzeit	GC [nmol]	Inspectr200-200 [nmol]	gemittelte Scans
29. Mrz	09:27	66 ± 9	61 ± 6	200
29. Mrz	09:57	157 ± 18	151 ± 16	200
29. Mrz	11:08	516 ± 54	523 ± 56	200

Tabelle 15. Daten zur Methanmessung des 29.03.07

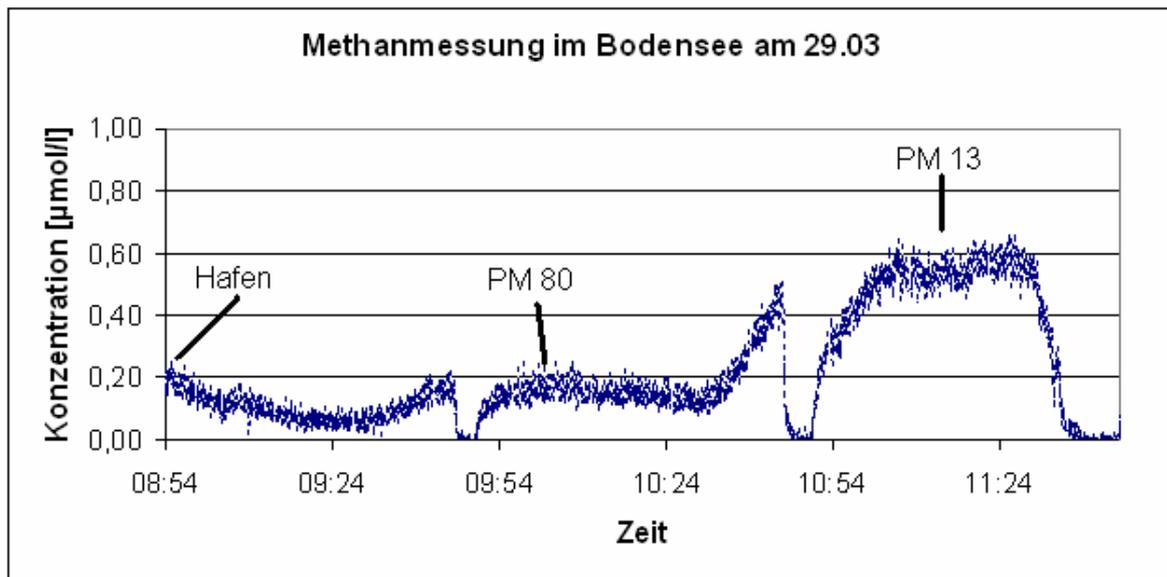


Abbildung 83. Methanmessung der Transektfahrt des 29.03.07

Die Abbildung 83 zeigt eine Methanmessung, wie sie in dieser hohen Auflösung bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nie aufgenommen wurde. Die Transektmessung setzt sich aus **7000** Einzelmessungen zusammen. Die ermittelten Konzentrationen sind auch für limnische Systeme sehr hoch.

An der Ausgasungsstelle in 80m Tiefe (PM 80) konnten erhöhte Konzentrationen an Methan detektiert werden. An der Ausgasungsstelle in 13m Tiefe (PM 13) wurden sehr hohe Konzentrationen detektiert.

Eine ermittelte und bestätigte Methankonzentration von knapp 0,6µmol/l kurz unter der Oberfläche zeigt, dass aus dem Bodensee Methan in die Atmosphäre entgast!

Zur besseren Untersuchung wurde die 13m tiefe Station (PM13) durch einen Einsatz von Berufstauchern näher untersucht. Dabei wurden Wasserproben direkt über Grund der Austrittsstelle gesammelt. Bei einer Probe handelt es sich hier um ein Gaswassergemisch. Bei der Probennahme ist neben Wasser auch direkt aussprudelndes Gas in den Probennahmebeutel gelangt. Zwischen Probennahme und Messung lagen ca. 45min. Während dieser Zeit wird sich das Wasser mit dem Gas angereichert haben. Anders ist der erhaltene Wert von **ca. 450µmol/l** um 12:00 nicht zu erklären (Abbildung 84). Der Wert kann nur als Richtwert angesehen werden, da das Massenspektrometer nicht in diesem Konzentrationsbereich kalibriert wurde. Verwendet wurde die Kalibrierfunktion des hohen Konzentrationsbereiches nach Umbau (0,2-125µmol/l).

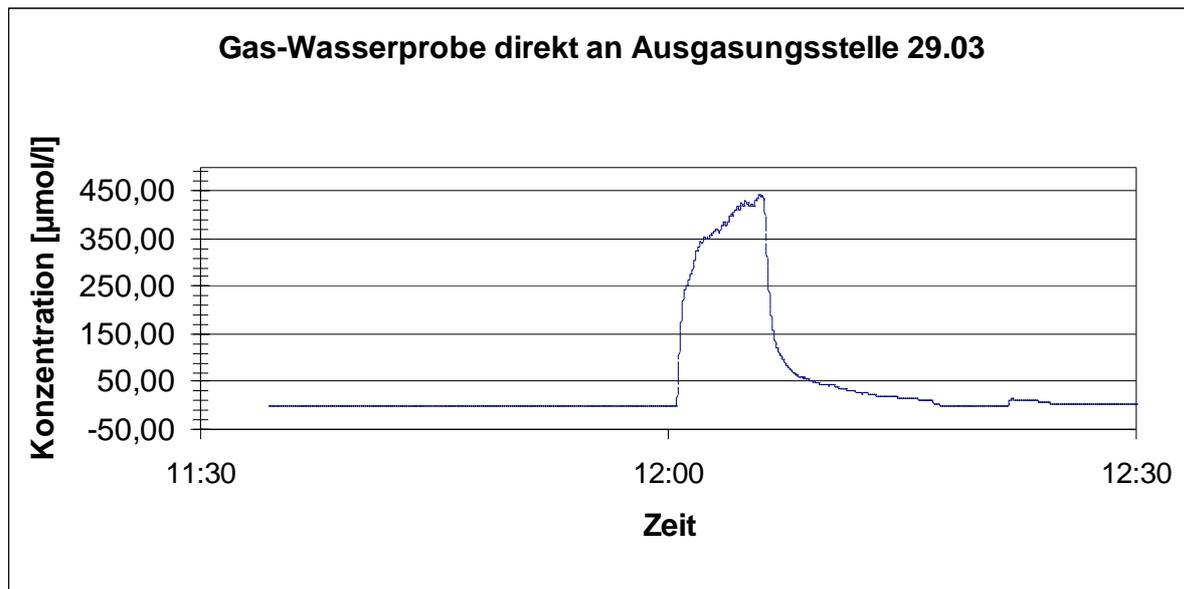


Abbildung 84. Methanmessung des 29.03.07. Probennahme direkt an Ausgasungsstelle Gas-Wasserprobe

Abbildung 84 zeigt, dass nicht nur geringe Konzentrationen an Methan mit dem Inspectr200-200 gemessen werden konnten (Abbildung 83), sondern auch sehr hohe. Allerdings dauerte es ca. 45min bis die Nulllinie für Methan wieder erreicht wurde.

Von der Ausgasungsstelle bei PM13 konnte eine weitere Wasserprobe untersucht werden. Hierbei handelt es sich um eine reine Wasserprobe (Abbildung 85). Die ermittelte Konzentration liegt bei ca. 45µmol/l. Dieser Wert liegt im Bereich der Kalibrierfunktion des hohen Konzentrationbereich (0,2-125µmol/l) nach Umbau.

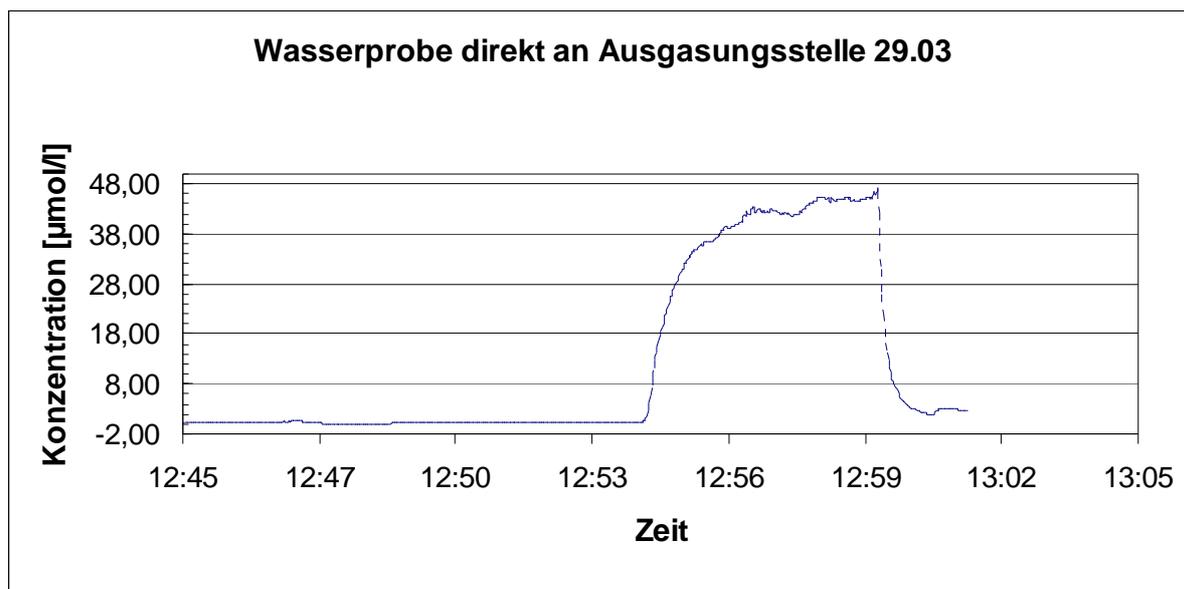


Abbildung 85. Methanmessung des 29.03.07. Probennahme direkt an Ausgasungsstelle. Wasserprobe

Eine weitere Probe stammt aus dem Überstandswasser eines gezogenen Sedimentkernes. Dieser wurde am 28.03.07 direkt an der 80m tiefen Ausgasungsstelle von Methan genommen. Die Konzentration beträgt ca. $43\mu\text{mol/l}$ (Abbildung 86). Dieser Wert ist dem Wert des 29.03.07 sehr ähnlich (Abbildung 85). Bei beiden Wasserproben handelt es sich um Wasser, das sich direkt an einer Ausgasungsstelle befand.

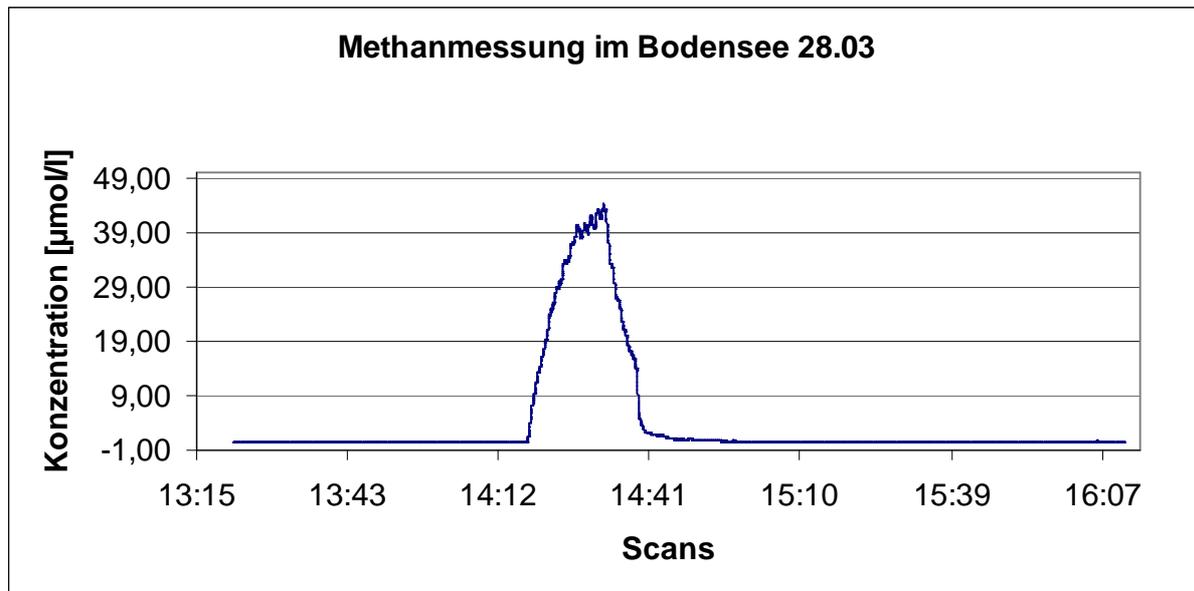


Abbildung 86. Methanmessung des Überstandswassers eines Sedimentkernes am 28.03.07

Die Ausfahrt zeigt, dass eine Methanmessung mit dem Inspectr200-200 sehr gut möglich ist.

5. Ergebniszusammenfassung und Diskussion

5.1 Optimierung der Einstellungen (Tune)

Das Optimieren der Geräteeinstellungen erfolgte aufgrund des Einbaus der Kühlfalle zweimal.

Vor dem Umbau musste das Gerät zur Detektion von Methan im unteren Konzentrationsbereich in einem Modus gefahren werden, der die Ionenquelle stark beanspruchte. Dieser Modus nennt sich „High-Energy“ (Tabelle 1). Dies könnte die Ursache für den irreparablen Defekt der Ionenquelle nach geringer Messzeit von nur ca. 300h sein.

Nach dem Umbau und dem damit verbundenen Herausfiltern des Wasserdampfes kann mit geringeren Einstellungen an der Ionenquelle gearbeitet werden. Es kann nun mit dem Modus der „Low-Energy“ gemessen werden (Tabelle 2). Für die Verschleißteile (Ionenquelle, Photomultiplier) ist dies ein sehr schonender Modus.

Der Volumenstrom und die Temperatur um die Membran wurden bei beiden Optimierungen gleich eingestellt.

Nach dem ersten Feldeinsatz in der Ostsee zeigte sich, dass die Temperatur im Druckbehälter durch Hitzeentwicklung durch die Pumpen durchschnittlich 45°C erreichte, jedoch nie auf mehr als 50°C stieg.

Mit steigender Temperatur konnte eine höhere Diffusion der zu untersuchenden Gase durch die Membran verzeichnet werden (Abbildungen 44 und 45). Die Temperatur der Membran soll laut Hersteller 90°C nicht übersteigen.

Eine eingestellte Temperatur von 50°C erscheint hier sehr sinnvoll, da sich der Diffusionsgradient bei Änderungen der Temperatur um die 50°C gering auf das Messsignal auswirkt.

Aufgrund der Temperaturentwicklung im Druckbehälter kann eine nötige, konstante Temperatur unter 50°C nicht gewährleistet werden.

Das angelegte Hochvakuum würde bei höher eingestellten Temperaturen aufgrund des ansteigenden Ionenstroms durch die Membran entweder zusammenbrechen oder zu dessen Erhalt würde sehr viel Energie gebraucht werden. Wenn das Gerät auf Batteriebetrieb umgestellt werden würde, könnte dies einen limitierenden Aspekt für die Messdauer darstellen.

5.2 Stabilisierung der Membran

Der Vorbau einer weiteren Membran konnte aufgrund einiger Nachteile nicht realisiert werden.

Besondere Vorteile des Inspectr200-200 sind das schnelle Ansprechverhalten (Abbildung 47) und die damit verbundene Realzeitmessung. Diese würden bei einem Membranvorbau aufgrund der langen Beprobungsdauer aller getesteten Schläuche verloren gehen (Ergebnisse Kapitel 4.3.1). Einen weiteren Nachteil stellt die Stabilisierung der Membranen in größeren Tiefen aufgrund des vorliegenden Druckunterschiedes dar. Um ein Kollabieren zu verhindern, müsste die Membran auf eine Feder gespannt werden oder mit z.B. Aluminiumschaum hoher Porosität ausgefüllt werden.

Bei dem Accurel der Firma Membrana stellt sich ebenfalls das Problem, wie auch bei allen anderen Membranen dieses Typs (Mikroporöse Membran), dass die Wasserdurchtrittsgrenze bezogen auf die Druckdifferenz zwischen Innen und Außen laut Hersteller bei 3bar liegt. Dies entspricht in diesem Fall einer Limitierung bei Feldeinsätzen auf max. 30m bezogen auf die Wassertiefe.

Dies ist nicht ausschlaggebend für die Beprobung im Watt, jedoch für Messungen auf See. Daher wäre diese Membran nicht für alle Einsatzfelder geeignet.

Da der Schrumpfschlauch und der Hartplastikschlauch aus demselben Material bestehen, sollte angenommen werden, dass beide ähnliche Diffusionseigenschaften besitzen. Diese sind jedoch beim Hartplastiktrohr sehr viel schlechter. Ein Grund dafür kann die Schlauchdicke sein. Diese ist beim Hartplastikschlauch ca. 4 Mal dicker als beim Schrumpfschlauch. Das Material PTFE erweist sich aufgrund der erhobenen Daten für den hier verwendeten Anwendungsfall als nicht geeignet.

Ein geeignetes Material konnte nicht gefunden werden.

Der Bau einer Kühlfalle erschien für die hier aufgetretene Fragestellung als Lösungsansatz besser geeignet.

Für den Bau der Kühlfalle musste das Gerät in zwei Druckbehälter aufgeteilt werden. Durch das Auslagern der Membraneinheit und der Zahnradpumpe aus dem Hauptkorpus ergibt sich der Platz, der zum Einbau eines Drucksensors und eines Magnetventils (Ausblick) erforderlich ist. Dies ist trotz des Baus der Kühlfalle nötig, um auch eine mechanische und damit temperaturunabhängige Absicherung der empfindlichen Gerätebauteile vor Wassereintritt zu gewährleisten.

Die durchgeführten Tests mit der Kühlfalle zeigten die gewünschte Absicherung vor Wassereinbruch bis zu einem Druck von 15bar. Es bildete sich bis zu diesen Drücken ein Wasserpfropfen, der das Gerät vor Wassereinbruch absichert.

Höhere Drücke konnten mit den im Labor vorliegenden Möglichkeiten nicht erzielt werden.

Durch die niedrige Temperatur in der Kühlfalle kristallisiert ein großer Teil des durch die Membran diffundierenden Wasserdampfes und gelangt somit nicht mehr zur Ionenquelle.

Der Einbau der Kühlfalle schont somit die Ionenquelle und durch den niedrigeren Ionenstrom vor allem den Photomultiplier, der das teuerste Gerätebauteil darstellt.

Ein möglicher Nachteil des Einbaus könnten Adsorptionseffekte der zu untersuchenden Gase an der Kühlfalle sein. Diese müssen noch näher untersucht werden.

5.3 Kalibration

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass mit den hier verwendeten Verfahren das Inspectr200-200 auf die Gase Methan und Sauerstoff kalibriert werden kann.

Die Kalibrierungen sind alle linear.

Die Form der Kalibration kann auch auf weitere Gase übertragen werden (Abbildungen 37 und 39).

Aufgrund der fortgeschrittenen Zeit und einem Gerätedefekt konnte die Kalibration von Kohlendioxid nicht mehr durchgeführt werden (Abbildung 43).

Da das Gerät für den Transport zu den Einsatzgebieten auseinandgebaut wird, ist nicht auszuschließen, dass die im Labor durchgeführte Kalibration nicht mehr angewendet werden kann.

Bei Sauerstoff kann dies an Bord durch eine schnelle Überprüfung mittels der Sauerstoffoptode oder der Messung nach Winkler geklärt werden.

Zur Überprüfung der Methan kalibration können wie bei der Bodenseeausfahrt separate Proben genommen werden. Die Konzentrationen an Methan in den Proben können im Anschluss an die Ausfahrt mit dem Gaschromatographen bestimmt werden.

Diese werden mit den durch das Massenspektrometer ermittelten Konzentrationen verglichen (z.B. Tabelle 13).

5.4 Felddaten

Die erhaltenen Daten auf der Ostseeausfahrt wurden mit denen des Argons ins Verhältnis gesetzt werden (Abbildung 75). Die erzielten Ergebnisse wurden in mehreren Veröffentlichungen so dargestellt. Ein Beispiel ist die Veröffentlichung von Tortell (2005). Auch hier wird mit der MIMS-Technik Sauerstoff gemessen. Dabei wurde Sauerstoff ins Verhältnis zum Argon gesetzt und mit der auch in dieser Diplomarbeit angewendeten Messmethode von Winkler die Konzentration berechnet.

Vorteil hierbei ist, dass Druckeffekte, die sich auf die Durchlässigkeit der Membran auswirken können, eliminiert werden. Die erhobenen Daten in der Ostsee zeigen ebenfalls, dass Trends in den Messreihen besser herauszurechnen sind.

Nachteil ist, dass keine realen Konzentrationen angegeben werden.

Durch die Kalibration von Methan können die auf der Bodenseeausfahrt gemessenen Daten sofort in Konzentrationen angegeben werden.

Die beiden bekannten Austrittsstellen befinden sich in der alten Alpenrheinmündung.

Die Alpenrheinmündung ist während der vorletzten Jahrhundertwende verlegt worden. Es ist anzunehmen, dass an der ehemaligen Ausstromstelle ein hoher Eintrag organischen Materials vorherrschte und sich absetzen konnte. Wenn dieses Material organisch abgebaut wird, entsteht Methan, das aufgrund der geringen oder gar fehlenden Sulfatreduktion gasförmig bis zur Oberfläche gelangen kann (Theoretischer Hintergrund, Seite 25). Ob es sich um Methan aus dem Abbau organischen Materials handelt, wird zurzeit untersucht.

Bei den Messungen des 27.03.07, bei der die Probe aus 70m Tiefe gepumpt wurde, ist ein deutlicher Konzentrationsanstieg ersichtlich. Da die Ansprechzeit des Gerätes länger ist, als die Zeit in der die entsprechende methanreiche Probe durch die Membraneinheit floss, ist zu bedenken, dass der Signalanstieg wahrscheinlich noch nicht sein Maximum erreicht hatte.

Die erzielten Werte können Anhaltspunkte liefern, in welchem Bereich sich die Konzentrationen an Methan befinden werden. Mit den Messungen wurde ein sehr großer Vorteil gegenüber den genutzten Wasserschöpfern sichtbar:

Methangas mischt sich sehr schlecht mit Wasser, sodass die Probennahme direkt an den Gasblasen durchgeführt werden muss, um Methan messen zu können. Durch die kontinuierliche Messung ist die Wahrscheinlichkeit an entsprechenden Stellen zu messen sehr viel höher als bei den wenigen Probennahmen, die mit dem Wasserschöpfer möglich sind.

Bei der Messung am 27.03.07 wurde versucht das Schiff sowie die Pumpe permanent über den vorher mit Sonar detektierten Ausgasungen zu halten. Doch durch Wellenbewegungen an der Oberfläche sowie Strömungen im Wasser konnte dies nicht gewährleistet werden.

Dies ist eine Erklärung für die unterschiedlichen Konzentrationen an einer Messstelle (Abbildung 81).

Bei der Messung am 28.03.07 wurde Überstandswasser eines Bohrkerns gemessen. Der Bohrkern wurde direkt an der Ausgasungsstelle PM 80 genommen. Der Bohrkern stand ca. 2 Stunden bevor das Überstandswasser gemessen wurde. Hier ist eine Konzentration von über $45\mu\text{mol}$ gemessen worden (Abbildung 86).

Dies entspricht dem Wert des 29.03.07 (Abbildung 85). Hier handelt es sich auch um Wasser, das direkt über dem Sediment an einer Ausgasungsstelle genommen wurde. Hierbei handelt es sich um die Ausgasungsstelle in 13m Tiefe.

Bei der Ausfahrt im Bodensee wurde ein sehr gutes Einsatzfeld für das Inspectr200-200 gefunden. Die Transektfahrt am 29.03.07 belegt dies (Abbildung 83). Die Werte sind durch die hohe Anzahl an Scans abgesichert und die ermittelten Konzentrationen stimmen mit denen der Überprüfung mittels Gaschromatograph gut überein. Bei der Messung von methanfreiem Wasser ist die Peakhöhe durchgehend auf den erwarteten Nullwert gesunken.

Bei der Transektfahrt wurde kontinuierlich 2m unter der Wasseroberfläche Probenwasser entnommen und mit den Inspectr200-200 gemessen. Hier zeigt sich mit max. 600nmol/l für die geringe Tiefe eine sehr hohe Konzentration an Methan. Es ist daher davon auszugehen, dass Methan aus dem Bodensee in die Atmosphäre abgegeben wird.

So detaillierte und gut aufgelöste Messungen wurden in der Form vorher noch nicht durchgeführt.

5.5 Ergebnisse der Zielsetzungen

Die in der Zielsetzung ausgegebenen Fragestellungen konnten erfolgreich gelöst werden. Das Inspectr200-200 konnte durch den Einbau einer Kühlfalle stabilisiert werden. Einen positiven Nebeneffekt stellt dabei das Herausfiltern von Wasserdampf dar (Abbildung 61). Dadurch können schonendere Einstellungen an der Ionenquelle zur Detektion von Methan gewählt werden. Die erdachte Form der Kalibration kann verwendet werden. Mit der durchgeführten Kalibration konnten erste Feldmessungen quantitativ ausgewertet dargestellt werden. Die erhobenen Felddaten im Bodensee zeigen, dass das Inspectr200-200 sinnvoll in der Meeresforschung eingesetzt werden kann und neue Einblicke in die Erforschung des Methankreislaufes bieten kann. Um das Inspectr200-200 noch gezielter einsetzen zu können, sollten folgende, im Ausblick aufgeführte Punkte, in der Zukunft bearbeitet werden.

6. Ausblick

Die in der Arbeit erzielten Ergebnisse können wegweisend für die Weiterentwicklung der Kühlfalle sein.

Um das Gerät auch mechanisch sichern zu können, wurden ein Drucksensor der Firma Inficon, sowie ein elektrisches Ventil der Firma Pfeiffer Vakuum bestellt.

Der Drucksensor PSG500-S der Firma Inficon beruht auf dem Prinzip der Wärmeleitung nach Pirani und besitzt eine Genauigkeit von $\pm 50\%$ im relevanten Messbereich. Dies ist für die hier herrschenden Anforderungen ausreichend. Bei dem magnetischen Ventil wurde viel Wert auf den Druckbereich und die Schliesszeit gelegt. Bei dem angeschafften Ventil der Firma Pfeiffer Vakuum (EVI 005 E) geht der Druckbereich bis zu 1×10^{-8} mbar und die Schliesszeit beträgt max. 7ms.

Der Einbau des Sensors und des Ventils ohne Kühlfalle ist aufgrund der Trägheit des Sensors sowie Ventils nicht durchführbar. Aus Abbildung 59 konnte bei einem Druck von 13bar bereits eine Fließgeschwindigkeit von 120cm/s ermittelt werden. Somit würde vor dem mechanischen Verschluss, Wasser an die Ionenquelle fließen. Um dies zu verhindern wird die Kühlfalle vorgebaut. Durch die Pfropfenbildung wird Zeit gewonnen, die garantiert für eine mechanische Sicherung des Systems ausreicht.



Abbildung 87-88. Drucksensor (links) und Magnetventil (rechts)

Diese beiden Bauteile werden hinter der Kühlfalle in den ursprünglichen Gerätekorpus eingebaut und der Drucksensor soll bei Unregelmäßigkeiten des Hochvakuums, mit Hilfe des elektrischen Ventils, die Vakuumeinheit auch mechanisch von der Membraneinheit trennen.

Der Anschluss des Drucksensors an die Hauptplatine des Massenspektrometers ist möglich und die Stromversorgung damit gesichert. Das Ventil wird durch den Anschluss an den Drucksensor mit Energie versorgt.

Um das Massenspektrometer auch im Feldeinsatz online bedienen zu können, ist über die Anschaffung eines 200m langen Lan-Kabel nachzudenken. Damit könnten zeitgleich mit der Probennahme die Konzentrationen an Bord ausgewertet werden.

Eine konstante Stromversorgung kann nicht auf jedem Schiff gewährleistet werden. Die Energieversorgung könnte mit der Umstellung auf Batterieversorgung verbessert werden. Durch die Umstellung könnte ebenfalls auf das bis zu 200m lange Stromkabel verzichtet werden. Eine passende Batterie ist in der Sektion vorhanden.

Um die Temperatur der Kühlfalle möglichst lange niedrig zu halten, ist verstärkt über eine Isolierung nachzudenken. Dies kann durch einen verstärkten Metallmantel geschehen oder durch den Bau einer Schale aus Isolierschaum.

Da das Gerät auf der Ausfahrt im Bodensee im Laboraufbau eingesetzt wurde, steht ein Einsatz zur Tiefenprofilmessung in der umgebauten Version noch aus.

Einen weiteren Schritt könnte zukünftig der Einsatz des Gerätes an der Grenzschicht zwischen Meeresboden und Wassersäule darstellen. Die erzielten Ergebnisse bei der Suche nach einer vorzubauenden Membran haben sich zwar für die direkte Messung mit dem Gerät nicht realisieren lassen, jedoch besteht die Möglichkeit mit längeren Messzeit zu beproben. Es wäre zwar keine „realtime“-Messung mehr möglich, jedoch könnten Aussagen über die Art der vorhandenen Gase getroffen werden. Diese Form der Beprobung könnte nicht nur im Wasser sondern vor allem im Sediment erfolgen. Dies könnte ein weiteres Einsatzfeld des Inspectr200-200 darstellen.

Aus der Sauerstoffkalibration mittels der Optode wurde eine mögliche Überprüfung des Einflusses steigenden Druckes in höheren Tiefen auf die Diffusion von Gasen durch die Membran sichtbar. Bei der Sauerstoffoptode besteht keine Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration durch den anliegenden Druck. Wenn beide Geräte zur Tiefenprofilmessung eingesetzt werden, sollte keine Abweichung des Massenspektrometersignals zum Signal der Optode feststellbar sein. Falls doch eine Differenz mit steigender Tiefe gemessen wird, deutet dies auf die geringer werdende Gasdurchlässigkeit der Membran hin.

Der Druckeffekt könnte bei Methan durch das Hinablassen des Gerätes mit einem definierten Standard in einem Vorratsbehälter gemessen werden. Auch hier müsste das Messsignal immer konstant bleiben.

Limitierender Punkt in Bezug auf die Tiefe (200m) stellt die Stabilisierung der Membran mittels einer Feder dar (Abbildung 31). Die Feder ist notwendig, damit die Membran aufgrund des Druckunterschiedes nicht kollabiert. Es ist angedacht, die Membran mit einer Sinterplatte zu stabilisieren. Dadurch könnte das Gerät auch in tieferen Messbereichen eingesetzt werden.

7. Abkürzungsverzeichnis

VOC	Flüchtige organische Substanzen
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
H ₂ O	Wasser
O ₂	Sauerstoff
CTD	Conductivity, Temperature, Density
AML	Applied MicroSystems LTD
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
DIC	gelöster anorganischer Kohlenstoff
POC	Partikulär organischer Kohlenstoff
PIC	Partikulärer anorganischer Kohlenstoff
pCO ₂	Partialdruck Kohlendioxid
pH	Maß für die Stärke einer sauren bzw. basischen Wirkung einer wässrigen Lösung
AWI	Alfred Wegener Institut
MIMS	Membran-Einlass-Massenspektrometer
MS	Massenspektrometer
m/z	Verhältnis Masse zu Ladungszahl
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
EMT	Electron multiplier tube
RGA	Residual Gas Analyzer
PC	Computereinheit
Lan	Lokales Netzwerk (local area Network)

Einheiten

Torr	Druckeinheit
mV	Millivolt
µmol/l	Mikromol pro Liter
ppbv	<i>parts per billion by Volume</i> - Volumensmischungsverhältnis in Vielfachen von 10 ⁻⁹
Tg/a	Terragramm pro Jahr
km ²	Quadratkilometer
mm	Millimeter
min	Minuten
‰	Promille
°C	Temperatur in Celsius
ppmV	<i>parts per million by Volume</i> - Volumensmischungsverhältnis in Vielfachen von 10 ⁻⁶
MW	MegaWatt
Amps	Ionenstrom
µA	Mikro Ampere

8. Literaturverzeichnis

Aanderaa., 2004.

Benutzerhandbuch für die Sauerstoffoptode 3975.

AML., 2005

Benutzerhandbuch Inspectr200-200.

Bange, H.W., Bartell, U.H., Rapsomanikis, S. and Andreae, M.O., 1994.

Methane in the Baltic and North Seas and reassessment of the marine emission of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4): 465-480.

Berger W. H., Bickert T., Yasude M. K., Wefer G., 1996.

Reconstruction of atmospheric CO₂ from ice-core data and the deep-sea record of ONTONG Java plateau: the Milankovitch chron; *Geol Rundsch.* 85: 466-495

Bittner, A. 2006.

Methanhaushalt im Bereich des küstennahen Wattgebietes vor Sahlenburg. Bachelorarbeit, AWI-Bremerhaven

Bodenbender, J. 1997.

Austausch gasförmiger Stickstoff-, Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen zwischen Wattenmeer und Atmosphäre. Band 43-97

Bousquet, P. et al., 2006.

Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443: 439-443.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1982.

Tracers in the sea; Lamont-Doherty Geological Observatory; Columbia University, Palisades, New York

Cicerone, R.J.; Oremland, R.S., 1988

Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles* 2, 299–327.

Damm, E., A. Meckensen, et al. 2003

Pathways of methane in seawater: Plume spreading in an Arctic shelf environments (SW-Spitsbergen).

Dickson A. G., 1981

An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data; *Deep Sea Res.* 28A: 609-623

Ehhalt, D. H., 1979

Der Atmosphärische Kreislauf von Methan.

Falkowski, P. G., Barber R. T., Smetacek V., 1998

Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production
Science. 281: 200-206

Fisher, R., D. Lowry, et al. 2006.

High-precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous-flow isotope-ratio mass spectroscopy.
Rapid Commun.Mass Spectro.

Fritsche, W. (Editor), 1999.

Mikrobiologie
Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, 622 pp.

Graedel, T.E. and Crutzen, P.J., 1994.

Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.

Heyer, J., 1990a.

Der Kreislauf des Methans.
Akademie-Verlag Berlin, Jena, 241 pp.

Heyer, J., Berger, U. and Suckow, R., 1990b.

Methanogenesis in Different Parts of a Brackish Water Ecosystem.
Limnologica, 20: 135-139.

Houghton, J.T. et al.,2001.

IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Press, Cambridge and New York, 349-416 pp.

Inficon., 2005.

"Vacuum Measurement and Control Units Manuals and Datasheet."
Auf Schulung erhaltende CD

INFICON., 2003.

HAPSITE®,Chemical Identification System.

Jäckel, U., 2001.

Der Methankreislauf im Wald- und Reisfeldboden: Natürliche Prozesse und anthropogene Einflüsse. Dissertation,
Philipps-Universität Marburg, Marburg/Lahn, 160 pp.

Keeling C. D., Chin J. F. S., Whorf T. P., 1996.

Increased activity of northern vegetation inferred from atmospheric CO₂ measurements; Nature. 382: 146-149

Keppler, F., J. T. G. Hamilton, et al. 2006.

Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions.
Nature Bd. 439, S. 187.

Khalil, M.A.K. and Rasmussen, R.A., 1983.

Sources, sinks and seasonal cycles of the atmospheric methane.
Journal of Geophysical Research, 88 (C09): 5131-5144.

Ketola, R. A., T. Kotiaho, et al., 2002.

Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry.
Journal of Mass spectrometry.

Kiene, R. P., 1991.

Production and Consumption of Methane in Aquatic Systems,
Rogers J. E. & Whitman W.B.

Kuntz, S., 2004.

Ökophysiologische Untersuchungen zum Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf des
Cyanobakteriums *Trichodesmium*
Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern

Lammers, S. (1994).

Methane Cycling in the Marine Environment.
Doktorarbeit
Christian-Albrecht-Uni zu Kiel.

Lelieveld, J., 2006.

A nasty surprise in the greenhouse.
Nature, 443: 405-406.

Liebezeit, G., 2005.

"Vorlesungsskript Meereschemie 1."

Maier-Reimer E., Mikolajewicz U., Winguth A., 1996

Future ocean uptake of CO₂
interaction between ocean circulation and biology
Clim Dynam. 12: 711-721

Middelburg, J.J. et al., 2002.

Methane distribution in European tidal estuaries.
Biogeochemistry, 59: 95-119.

Nat, F.-J. v. d. and J. J. Middelburg 2000.

Methane emission from tidal freshwater marshes.
Biogeochemistry 49: 103-121.

Niemann, H. et al., 2006.

Novel microbial communities of the Haakon Mosby mud volcano and their role as a methane
sink.
Nature, 443: 854-858.

Pester, M., 2002

Diversität und Tiefenverteilung methanotropher Bakterien im Sediment des Bodensees
Diplomarbeit, Uni Konstanz

Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. A., 1963

The influence of organisms on the composition of sea-water.
The Sea. Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas
Hill M. N. (ed); 2: 26-77

Sarmiento J. L., Murnane R., Le Quéré C., 1995:

Air - sea CO₂ transfer and the carbon budget of the North Atlantic;
Phil. Trans. R. Soc. Lond.. 348: 211-219

Sauter, E.J. et al., 2006.

Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles.
Earth and Planetary Science Letters, 243: 354-365.

Sauter, E.J., 2007

Mündliche Besprechung

Sauter, E. J., M. Schlüter, et al., 2005.

A routine device for high resolution bottom water sampling.
Journal of Sea Research.

Seeberg-Elverfeldt, J., M. Schlüter, et al., 2005.

Rhizon sampling of Porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems.
Limnology and Oceanography.

Tsunogai S., Noriki S., 1991

Particle fluxes of carbonate and organic carbon in the ocean. Is the marine biological activity working as a sink of the atmospheric carbon?
Tellus. 43 B: 256-266

Tortell, P. D. (2005).

Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectroscopy.
Limnology and Oceanography. Methods 3, 24-37

Volk T., Hoffert M. I., 1985.

Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂ Natural Variations Archean to Present, E. T. Sundquist & W. S. Broecker (eds); Geophys Monograph. 32: 99-110

Wiesenburg, D. A., Guinasso, N. L. Jr., 1997

Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide and Hydrogen in Water and Sea Water.
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.24, No.4, pp. 356-360

W.M.O., 2005.

WMO WDCGG DATA SUMMARY, WDCGG No. 29, GAW DATA (Volume IV-Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases). Japan Meteorological Agency In Co-Operation With World Meteorological Organization, 85pp.

Wuebbles, D.J., Jain, A., Edmonds, J., Harvey, D. and Hayhoe, K., 1999.

Global change: state of the science.
Environmental Pollution, 100: 57-86.

Zaiß, U., 1983.

Schwefelwasserstoff- und Methanproduktion in den Watten vor Hooksiel (Innenjade). Band XIII 1985, Gesellschaft für Ökologie, Bremen.

Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D., 2003

CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes (second edition); Elsevier Oceanography Series, 65, Amsterdam

Internetquellen

www.Geomar.de, Stand März 2007.

www.AWI.de, Stand 2006.

Homepage.

PCIHeidelberg, Stand 12.01.2006.

In-situ Prozessdiagnostik und Nachweis von Spurengasen.

http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/vebert/d_vegaskraftwerk.htm.

Inficon., Stand 12.01.2006.

Stiletto Scanning-Laser Particle Detector.

<http://www.inficonparticlecounter.com/en/stilettoscanninglaserparticle.html>.

<http://energy.usgs.gov/other/gashydrates/>, Stand März 2007.

www.Bildungsserver.de, Stand 03.2007.

<http://www.hamburger-bildungsserver.de/>

www.wissenschaft-online.de, Stand 2006

<http://www.geowiss.uni-hamburg.de> , Stand März 2007

<http://www.molecularexpressions.com>, Stand März 2007

Anleitung zur Fehlerrechnung

<http://www.didaktik.physik.uni-erlangen.de/ewf/praktikumsanleitungen/fehlerrechnung.pdf>

Stand 6.2007

9. Danksagung

Im Bezug auf diese Diplomarbeit gilt ein großer Dank an Herrn Professor Dr. Michael Schlüter für die Vergabe dieses Themas und seine hervorragende Unterstützung sowie die kurzfristige Aufnahme in die Sektion.

Weiterhin möchte ich mich bei all meinen Kollegen bedanken. Insbesondere sind die geduldigen Personen Stefan Bartsch und Ludmilla Baumann zu nennen, die mich immer unterstützt haben.

Bei Klaus-Uwe Richter möchte ich mich für die technische Hilfe und die Materialausleihe bedanken.

Christina Morchner möchte ich bei der Hilfe zur Erstellung der Karten durch GIS bedanken.

Bei der institutseigenen Werkstatt möchte ich für den Bau des Druckgehäuses bedanken.

Auf Seiten der Fachhochschule Lübeck möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Grahl sowie Herrn Prof. Dr. Spiekermann für die Betreuung bedanken.

Mein Dank an Torsten Lubenow für die tägliche Demonstration des reinen Wahnsinns und der Klärung aller noch offenen Fragen über das Leben und alles andere im Laboralltag.

Ganz herzlich danke ich meinen Eltern für die Unterstützung und den mir gegebenen Rückhalt während des Studiums.

Bei Veronika möchte ich mich für die aufgebrauchte Zeit für die Korrektur und die manchmal doch nötigen Motivierungsspritzen bedanken.

10. Anhang

Tabellenverzeichnis des Anhangs

Tabelle A 1	Überprüfung der Förderrate der Zahnradpumpe	104
Tabelle A 2	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Accurelmembran.	105
Tabelle A 3	Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft. Erst Umwicklung mit Aluminiumfolie	105
Tabelle A 4	Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft. Erst Injektion von Methangas	106
Tabelle A 5	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch das PTFE-Hartplastikrohr.	106
Tabelle A 6	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch den Schrumpfschlauch aus PTFE	107
Tabelle A 7	Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Masterflexschläuche 96410 und 96420	108
Tabelle A 8	Messung der Diffusion von Methan aus den Masterflexschläuche 96410 und 96420 gegen Luft	108
Tabelle A 9	Sauerstoffbestimmung mittels der Optode	113
Tabelle A 10	Sauerstoffbestimmung mittels der Winklermethode	113
Tabelle A 11	Methanbestimmung unterer Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspacemethode	119
Tabelle A 12	Daten zur Ermittlung der Kalibration unterer Bereich vor Umbau	119
Tabelle A 13	Standardmessung für Methanbestimmung hoher Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspacemethode	121
Tabelle A 14	Methanbestimmung hoher Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspacemethode	121
Tabelle A 15	Daten zur Ermittlung der Kalibration hoher Konzentrationsbereich vor Umbau	121
Tabelle A 16	Standardmessung für Methanbestimmung niedrigen Konzentrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode	123

Tabelle A 17 Methanbestimmung niedriger Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode	123
Tabelle A 18 Daten zur Ermittlung der Kalibration niedriger Konzentrationsbereich nach Umbau	124
Tabelle A 19 Methanbestimmung mittlerer Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode	125
Tabelle A 20 Daten zur Ermittlung der Kalibration mittlerer Konzentrationsbereich nach Umbau	126
Tabelle A 21 Standardmessung für Methanbestimmung hoher Konzentrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode	127
Tabelle A 22 Methanbestimmung hoher Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode	127
Tabelle A 23 Daten zur Ermittlung der Kalibration hoher Konzentrationsbereich nach Umbau	127
Tabelle A 24 Ermittelte Konzentrationen mittels GC-Headspaceverfahren der Bodenseeproben	129
Tabelle A 25 Verwendeter Injektions bzw. Auswertefehler der GC-Proben	129
Daten-CD Rohdaten der Messungen mit dem Inspectr200-200	

Überprüfung der Förderrate der Zahnradpumpe

Zeit [s]	Volumen [ml]	Ermittelter Volumenstrom [ml/min]	MW [ml/min]
6005	100	0,999	1,00
6008	100	0,998	
5994	100	1,001	
3004	100	1,997	2,00
3002	100	1,998	
3009	100	1,994	
1993	100	3,010	3,00
2010	100	2,985	
2004	100	2,994	
1501	100	3,997	3,99
1509	100	3,976	
1497	100	4,008	
1199	100	5,004	4,99
1201	100	4,995	
1205	100	4,979	

Tabelle A 1 Überprüfung der Förderrate der Zahnradpumpe

GC-Daten zur Überprüfung der Methandiffusion zur Ermittlung geeigneter Membranmaterialien.

Accurelschlauch der Firma Membrana

Filenummer	Zeit [min]	Fläche
2	1,25	0
3	3,3	6838
4	9	25215
5	18	49995
6	27,25	82298
7	37	110890
8	50	134838
9	70	170432
11	112,5	208057
12	130	248430
13	155	285325
15	200,5	349045
16	250	396911
19	282	417485
20	322,25	444865
21	390	537761
22	400	551158
27	1398	1183479
31	1464	1191857
32	1500	1184547
34	1534	1198422

Tabelle A 2 Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Accurelmembran.

Filenummer	zeit [min]	Peakfläche
3	0	2127918
4	2,5	1379560
5	5	811478
6	7,5	375364
7	10	319193
8	12,5	251732
9	15	3300

Tabelle A 3 Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft.

Erst Umwicklung mit Aluminiumfolie

Filenummer	Zeit [min]	Messung1 Peakfläche	Messung 2 Peakfläche
3	0	73591	50055
4	2,5	13946	10676
5	5	11411	6183
6	7,5	7860,5	4890
7	10	9875	3057
8	12,5	9275	3199
9	15	6037	2869

Tabelle A 4 Messung der Diffusion von Methan aus der Accurelmembran gegen Luft.
Erst Injektion von Methangas

PTFE-Hartplastikschlauch

Filenummer	Zeit [min]	Peakfläche
54	0	0
55	1,75	0
57	7	0
60	14,5	0
62	19,5	0
64	24,5	0
66	29,5	3280
68	32,5	3221
70	39,5	0
72	42,5	0
74	50	3574
77	70,25	0
89	129	2918
91	146	2018
95	224	0
99	308	3324
120	479	4404
143	1280	17010
148	1300	16613

Tabelle A 5 Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch das PTFE-Hartplastikrohr.

Schrumpfschlauch aus PTFE

probennummer	Zeit [min]	Peakfläche
1	0	0
2	3,5	0
3	6,5	0
4	11	0
5	16	0
11	34,5	5459
17	54,5	4179
18	79,5	8359
19	86,5	8647
20	138	15762
21	1390	190221
22	1430	202432
23	1459	204517
24	1564	211840
25	1638	228125
26	1709	237941
27	2909	361943
28	2921	361334
29	3098	399280

Tabelle A 6 Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch den Schrumpfschlauch aus PTFE

Masterflexschlauch 96410 und 96420

96410		96420	
Zeit [min]	Fläche	Zeit [min]	Fläche
0,001	2307	0,001	2057
4	7408	5	7546
26	82169	27	83263
51	153262	90	294416
92	263911	140	420619
146	304357	218	610929
223	505672	226	-
259	502675	265	685812
1146	1372053	1158	1592070
1204	1328074	1214	1642430
1349	1433842	1363	1624718
1469	1407000	1471	-
1590	1405027	1595	1687441
1631	-	1660	1689285
1665	1373182	2579	1684252
2602	1445715	2780	1712621
2830	1410451	-	-

Tabelle A 7 Messung der Diffusion von Methan aus Flüssigkeit durch die Masterflexschläuche 96410 und 96420

96410		96420	
Zeit [min]	Fläche	Zeit [min]	Fläche
0	1410451	0	1715581
1	1420613	1	1621756
3,5	1367051	8,5	1446170
12	1216179	19	1322556
27	947855	32	1087281
48,5	648915	51,5	792837
68	467549	77	534522
93,5	265182	106	350280
122	209156	140	195551
164	119576	170	154494
188	90527	200	112993
220	62703	-	-

Tabelle A 8 Messung der Diffusion von Methan aus den Masterflexschläuche 96410 und 96420 gegen Luft

Statistische Auswertung der Kalibrationen (Sauerstoff und Methan)

Lineare Kalibrierfunktion

Berechnung der linearen Kalibrierfunktion

a = Ordinatenabschnitt

b = Steigung

$$b = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{GI1})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{GI2})$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum x_i \quad (\text{GI3}) \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum y_i \quad (\text{GI4})$$

Berechnung der Reststandardabweichung

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad (\text{GI5}) \quad \hat{y}_i = a + bx_i \quad (\text{GI6})$$

\hat{y}_i = über die Kalibrierfunktion errechneter Meßwert zur Probenkonzentration x_i

Berechnung der Verfahrensstandardabweichung s_{x0}

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b} \quad (\text{GI7})$$

Berechnung der relativen Verfahrensstandardabweichung

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (\text{GI8})$$

Berechnung der Kalibrierfunktion 2. Grades

$$c = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{Q_{(x^3)^2} - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}} \quad (\text{GI9})$$

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \left(\frac{(\sum x_i)^2}{N} \right) \quad (\text{GI10})$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i \cdot y_i) - ((\sum x_i) \cdot (\sum y_i) / N) \quad (\text{GI11})$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - ((\sum x_i) \cdot (\sum x_i^2) / N) \quad (\text{GI12})$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - ((\sum x_i^2)^2) / N \quad (\text{GI13})$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \cdot y_i) - ((\sum y_i) \cdot (\sum x_i^2) / N) \quad (\text{GI14})$$

$$b = \frac{Q_{xy} - c \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}} \quad (\text{GI15})$$

$$a = (\sum y_i - b \cdot \sum x_i - c \cdot \sum x_i^2) / N \quad (\text{GI16})$$

Berechnung der Reststandardabweichung

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}} \quad (\text{GI17}) \quad \hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2 \quad (\text{GI18})$$

\hat{y}_i = über die Kalibrierfunktion errechneter Meßwert zur Probenkonzentration x_i

Empfindlichkeit E in der Arbeitsbereichsmittle

$$E(\bar{x}) = b + 2 \cdot c \cdot \bar{x} \quad (\text{GI19})$$

Berechnung der Verfahrensstandardabweichung s_{x0}

$$s_{x0} = \frac{s_y}{E(\bar{x})} \quad (\text{GI20})$$

Berechnung der relativen Verfahrensstandardabweichung

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (\text{GI21})$$

Der Vertrauensbereich läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\text{cnf}_{\{\hat{y}(x)\}} = \hat{y}(x) \pm s \cdot t_c \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{GI22})$$

x = beliebiger x-Wert

x_i = x-Wert der i-ten Kalibrierprobe
= Mittelwert aller x-Werte

(x) = Über die Regression bestimmter Wert von y bei x.

N = Anzahl aller Meßwerte der Kalibriergeraden

S_y = Verfahrensstandardabweichung

b = Steigung der Kalibrierfunktion

t_c = von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (N - 2) abhängige t-Faktor.

Validierungsparameter

Überprüfung der Linearität (Anpassungstest nach Mandel)

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2 \quad (\text{GI23})$$

s_{y1} = Reststandardabweichung der Kalibrierung 1. Grades

s_{y2} = Reststandardabweichung der Kalibrierung 2. Grades

DS₂ = Differenzen der Varianzen

Zur Prüfung der Ungleichheit zweier Varianzen, ermittelt aus zwei unabhängigen Datenreihen, wird der F – Test herangezogen.

Für den F-Test wird der folgende Prüfwert (PW) bestimmt:

$$PW = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (\text{GI24})$$

Der Prüfwert PW wird mit einem Wert aus der F –Tabelle mit einer gewünschten statistischen Sicherheit (z.B.) mit P = 95%) und f₁=1 bzw. f₂ = N-3 verglichen.

Entscheidung:

A Wenn ($PW < F_{f1, f2}$), so ist der Unterschied zwischen DS^2 und der Restvarianz S^2y_2 nicht signifikant. Die Kalibrierfunktion kann in dem untersuchten Arbeitsbereich als linear angesehen werden.

B Wenn ($PW \geq F_{f1, f2}$), so ist der Unterschied zwischen DS^2 und der Restvarianz S^2y_2 signifikant. Die Kalibrierfunktion ist in dem untersuchten Arbeitsbereich nicht linear. Der vorläufige Arbeitsbereich sollte dann möglichst soweit eingengt werden, bis die Bedingung A erfüllt ist, oder die Kalibrierfunktion sollte nach einem Regressionsmodell höherer Ordnung berechnet werden.

Nachweis und Bestimmungsgrenzen

Bestimmungsgrenze

Gemeint ist hier der Gehalt einer Substanz, bei dem die Ergebnisunsicherheit einen definierten Wert erreicht.

Zur Bestimmung von XBG wird der Faktor k eingeführt, wobei $1/k$ die relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze darstellt. Gemäß DIN soll $k = 3$ gewählt werden, was einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3% entspricht. XBG ergibt sich somit aus folgender Gleichung als Näherung:

$$x_{BG} = k \frac{s_y}{b} t_{v, \alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(kx_{MG} - \bar{x})^2}{Q_x}} \quad (GI25)$$

s_y = Standardabweichung der Blindwerte

\bar{x} = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_x = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (GI27)$$

b = Steigung der Gerade

m = Anzahl der Messungen an der Analysenprobe

tva = von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N - 2) abhängige t-Faktor

n = Anzahl der Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl von Wiederholungsmessungen zu jedem Kalibrierpunkt) oder Anzahl der Messungen bei der Bestimmung des Leerwertes

Nachweisgrenze

Für die Methode nach der Kalibrierfunktion (siehe Erkennungsgrenze bei DIN 55350) gilt.

$$x_{MG} = \frac{s_y}{b} * t_{v,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$
(GI28)

s_y = Standardabweichung der Blindwerte

\bar{x} = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$
(GI29)

b = Steigung der Gerade

m = Anzahl der Messungen an der Analysenprobe

$t_{v,\alpha}$ = von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= $N - 2$) abhängige t-Faktor

n = Anzahl der Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl von Wiederholungsmessungen zu jedem Kalibrierpunkt) oder Anzahl der Messungen bei der Bestimmung des Leerwertes

Daten zu Sauerstoffkalibration

Optodenwerte

Schlauchverteilung		Optodenwert [mV]	Optodenwert [$\mu\text{mol/l}$]
O ₂ frei	O ₂ haltig		
0	8	2600	260,0
2	6	1916	191,6
4	4	1203	120,5
6	2	622	62,2
8	0	50	5,0

Tabelle A 9 Sauerstoffbestimmung mittels der Optode

Winklerbestimmung (Berechnungsformeln auf Seite 42)

Schlauchverteilung		Gefäßnr.	Gefäßvolumen [ml]	Verbrauch Thiosulfat [ml]	Faktor	Konzentration [mg/l]	Konz. [$\mu\text{mol/l}$]	Peakhöhe [Amps]
O ₂ frei	O ₂ haltig							
0	8	5	60,21	6,48	1,02	8,20	256,34	5,61E-08
2	6	4	61,22	5,00	1,02	6,23	194,59	4,19E-08
4	4	1	60,72	3,23	1,02	4,06	126,72	2,98E-08
6	2	8	60,59	1,62	1,02	2,03	63,56	1,69E-08
8	0	7	60,69	0,17	1,02	0,21	6,67	1,86E-09

Tabelle A 10 Sauerstoffbestimmung mittels der Winklermethode

Statistische Auswertung der Sauerstoffkalibration

Die statistische Auswertung der Kalibrationen wurde mit Hilfe des Auswerteprogramms „Valoo“ durchgeführt.

Optodenmessung

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)
 - Steigung (b) 0.0208 Amps*e-8/($\mu\text{mol/l}$)
 - Achsenabschnitt (a) 0.268 Amps* e-8
 - Reststandardabweichung (S_y) 0.1825 Amps* e-8
 - Gleichung $y = 0.268e-8 + 0.0208e-8x$
 - Verfahrensstandardabweichung (S_{x0}) 8.7618 $\mu\text{mol/l}$
 - Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0}) 6.85 %
 - T - Faktor (t) 3.1835
 - Vertrauensbereich des Achsenabschnittes (cnf(a)) 0.4495 Amps*e-8
 - Korrelationskoeffizient (r) 0.9972

Validierungsparameter

- Linearitätstest
 - Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades Die Kalibrierung ist linear
 - Referenzgröße 18.5128
 - Prüfgröße 3.3326

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645
 - T - Faktor (einseitig) 2.3537
 - Kritischer Wert der Meßgröße 0.8116 Amps*e-8
 - Nachweisgrenze 26.0769 $\mu\text{mol/l}$
 - T - Faktor (zweiseitig) 3.1835
 - Bestimmungsgrenze 93.9328 $\mu\text{mol/l}$

Methode nach Winkler

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)
 - Steigung (b) 0.0212 Amps*e-8/($\mu\text{mol/l}$)
 - Achsenabschnitt (a) 0.1895 Amps*e-8
 - Reststandardabweichung (S_y) 0.1520 Amps*e-8
 - Gleichung $y = 0.1895 \cdot e-8 + 0.0212 \cdot e-8x$
 - Verfahrensstandardabweichung (S_{x0}) 7.1830 $\mu\text{mol/l}$
 - Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0}) 5.54 %
 - T - Faktor (t) 3.1835
 - Vertrauensbereich des Achsenabschnittes ($\text{cnf}(a)$) 0.3816 Amps*e-8
 - Korrelationskoeffizient (r) 0.9981

Validierungsparameter

- Linearitätstest
 - Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades Die Kalibrierung ist linear
 - Referenzgröße 18.5128
 - Prüfgröße 0.7888

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645
 - T - Faktor (einseitig) 2.3537
 - Kritischer Wert der Meßgröße 0.6451 Amps*e-10
 - Nachweisgrenze 21.5333 $\mu\text{mol/l}$

 - T - Faktor (zweiseitig) 3.1835
 - Bestimmungsgrenze 78.4017 $\mu\text{mol/l}$

Methankalibration

Herleitung der Berechnungsformel:

$$A_{std} * V_{std} = C_{std} \quad (GI30)$$

$$A_{probe} * V_{probe} = C_{CH4probe} \quad (GI31)$$

Aus GI30 und GI31 ergibt sich:

$$C_{CH4Gas} = \frac{C_{CH4Std} * A_{Probe}}{A_{Std} * \left(\frac{V_{std}}{V_{Probe}}\right)} \quad (GI32)$$

C_{CH4gas} =	Methankonzentration im Kopfraum [ppmV]
C_{CH4Std} =	Methankonzentration des Standardgases [ppmV]
A_{Probe} =	Fläche der Probe [Dimensionslos]
A_{Std} =	Fläche des Standards [Dimensionslos]
V_{Std} =	Injektionsvolumen Standard [μ l]
V_{Probe} =	Injektionsvolumen Probe [μ l]

Umrechnung des Methangehaltes der Gasphase auf Methangehalt der Wasserphase

$$C_{CH4aq} = X * \left(1 + \beta * \left(\frac{A}{B}\right)\right) * 0,01223 \quad (GI33)$$

C_{CH4aq} :	Konzentration CH4 in der flüssigen Phase [μ mol/l]
X:	Konzentration CH4 im Kopfraum (Headspace) [ppmV]
β^* :	Bunsen-Löslichkeitskoeffizient nach Wiesenburg & Guinasso (1979), dimensionslos
A:	Volumen der wässrigen Phase in mL
B:	Volumen der Gasphase in mL
0,01223:	Umrechnungskonstante ppmV auf μ mol/l [μ mol/(ppmV*l)]

Berechnung des Bunsen-Löslichkeitskoeffizienten:

$$\ln \beta = A_1 + A_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 * \ln\left(\frac{100}{T}\right) + S * B_1 + B_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + B_3 * \left(\frac{100}{T}\right)^2 \quad (GI34)$$

In β : Bunsen-Löslichkeitskoeffizient als Funktion der Temperatur und der Salinität. Da die Salinität in dieser Diplomarbeit immer 0‰ betrug wird der hintere Term vernachlässigt.

A_i :	Konstante, tabelliert in Wiesenburg & Guinasso (1979)
B_i :	Konstante, tabelliert in Wiesenburg & Guinasso (1979)
S:	Salinität in Promille ‰
T:	Temperatur in Kelvin (Messtemperatur)

Fehlerrechnung für die Methankalibration (auf alle Methankalibrationen anwendbar)

Aus der Kalibriergeraden des Massenspektrometers ist

$$y = a + b \cdot x \quad (\text{GI35})$$

y = Signalintensität am Massenspektrometer [Amps]

x = Konzentration [$\mu\text{mol/l}$] bestimmt durch gaschromatographische Messungen

a = Achsenabschnitt

b = Steigung

Die ermittelte Konzentration am Massenspektrometer = ermittelte Konzentration am Gaschromatographen (siehe Abschnitt 3.2.1)

Aus Gleichung 32 und 33 ergibt sich:

$$C_{CH_4} = 0.01223 * (1 + \beta * (\frac{V_{gas}}{V_{fl}})) * \frac{C_{std.}}{V_{std} * A_{std.}} * V_{probe} * A_{probe} \quad (\text{GI36})$$

$$k_2 = (1 + \beta * (\frac{V_{gas}}{V_{fl}})), \quad k_3 = \frac{C_{std.}}{V_{std.}}, \quad k_4 = V_{probe}, \quad (\text{GI37,38,39})$$

$$x = A_{std}, \quad y = A_{probe} \quad (\text{GI40,41})$$

$$z = 0,01223 * k_2 * k_3 * k_4 * \frac{1}{x} * y \quad \rightarrow \text{x und Y abhängig voneinander}$$

Anforderung für die Gaußsche Fehlerfortpflanzung nicht erfüllt.

Wenn diese erfüllt wäre, müssten folgende Ableitungen verwendet werden:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = k_1 * k_2 * k_3 * k_4 * y * (-\frac{1}{x^2}) \quad (\text{GI42})$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = k_1 * k_2 * k_3 * k_4 * y * \frac{1}{x} * 1 \quad (\text{GI44})$$

Es kann aufgrund der Variablenabhängigkeit voneinander nur eine Fehlerabschätzung erfolgen. Eine solche Fehlerabschätzung wird im Skript der Uni-Erlangen beschrieben [<http://www.didaktik.physik.uni-erlangen.de/ewf/praktikumsanleitungen/fehlerrechnung.pdf> Stand 6.2007]

Eine solche Fehlerabschätzung macht Sinn, wenn die systematischen Fehler die zufälligen Fehler überragen. Meist ist der abgeschätzte Fehler in der Größenordnung des tatsächlichen Fehlers.

Folgende Fehler werden in die Abschätzung mit einbezogen:

$$\Delta G^2_{(Konz.MS=Konz.GC)} = \text{Spritzenfehler}^2 + \text{Injektionsfehler}^2 + S \tan dardgasmischung^2$$

$$\Delta G = \sqrt{(3\%)^2 + (2\%)^2 + (10\%)^2} \quad (\text{GI45})$$

$$\Delta G = \sqrt{9 + 4 + 100} \quad (\text{GI46})$$

$$\Delta G = 10,63\%$$

Der Injektionsfehler (zufälliger Fehler) wurde bei der Kalibration aus einer 5fach-Bestimmung der Standardgase ermittelt. Der Fehler betrug 2%.

Der Spritzenfehler (systematischer Fehler) beträgt 3%.

Der Fehler der Standardgaszusammensetzung (ebenfalls systematischer Fehler) wird liegt laut Hersteller bei 10%.

Daten zur Methankalibration

Methankalibration im niedrigen Bereich vor dem Umbau

Schlauchverteilung		Injektionsvol. [μ l]	Fläche1	Fläche 2	Fläche MW.	umrechnung [ppmV]
Stickstoff	Methan	Std 100 μ l	83553	83400	83476,5	100
8	0	100	2911,3	2951,4	2931,35	3,5
7	1	100	45002	43045	44023,5	52,7
6	2	100	138532	136574	137553	164,8
4	4	100	225395	220462	222928,5	267,1
3	5	100	324001	327549	325775	390,3
2	6	100	437514	433589	435551,5	521,8
1	7	100	483547	485382	484464,5	580,4
0	8	100	558964	563476	561220	672,3
CH ₄ gas [ml/5ml]	CH ₄ Wasser [ml/17ml]	CH ₄ Wasser [ml/l]	CH ₄ Wasser [μ mol/l]	Temperatur	Gaslöslichkeit	
				[$^{\circ}$ C]		
				22,0	0,033306102	
0,00002	0,00002	0,00115	0,05			
0,00026	0,00029	0,01727	0,72			
0,00082	0,00092	0,05396	2,24			
0,00134	0,00149	0,08745	3,64			
0,00195	0,00217	0,12780	5,31			
0,00261	0,00290	0,17086	7,11			
0,00290	0,00323	0,19005	7,90			
0,00336	0,00374	0,22016	9,16			

Tabelle A 11 Methanbestimmung unterer Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspacemethode

Signalintensität [Amps]	gemittelte Scans	Konzentration [μ mol/l]
2,01E-09	300	9,16
1,83E-09	300	7,90
1,57E-09	300	7,10
1,30E-09	300	5,31
1,00E-09	300	3,63
6,39E-10	300	2,24
4,00E-10	300	0,71
2,11E-10	300	0,05

Tabelle A 12 Daten zur Ermittlung der Kalibration unterer Konzentrationsbereich vor Umbau

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)

- Steigung (b)	0.1966 Amps*e-9/($\mu\text{mol/l}$)
- Achsenabschnitt (a)	0.2333 Amps*e-9
- Reststandardabweichung (S_y)	0.0446 Amps*e-9
- Gleichung	$y = 0.2333e-9 + 0.1966e-9x$
- Verfahrensstandardabweichung (S_{x0})	0.2270 $\mu\text{mol/l}$
- Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0})	5.03 %
- T - Faktor (t)	2.4458
- Vertrauensbereich des Achsenabschnittes ($\text{cnf}(a)$)	0.0671 Amps*e-9
- Korrelationskoeffizient (r)	0.9981

Validierungsparameter

- Linearitätstest

- Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades	Die Kalibrierung ist linear
- Referenzgröße	6.6042
- Prüfgröße	0.4507

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

- T - Faktor (einseitig)	1.9428
- Kritischer Wert der Meßgröße	0.3350 Amps*e-9
- Nachweisgrenze	0.5176 $\mu\text{mol/l}$
- T - Faktor (zweiseitig)	2.4458
- Bestimmungsgrenze	1.8500 $\mu\text{mol/l}$

Kalibration im hohen Konzentrationsbereich vor dem Umbau

Stdnr 10.000ppmV	Fläche	Injektionsvolumen [μl]
1	672122	20
2	675445	20
3	669175	20
4	663624	20
MW	670091	

Tabelle A 13 Standardmessung für Methanbestimmung mittlerer Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspace-Methode

Schlauchverteilung	Injektionsvol. [μl]	Fläche1	Fläche 2	Fläche MW.	umrechnung [ppmV]	CH ₄ gas [ml/5ml]
10% Ch4 2zu4	20	123953	124339	124146	1852,67	0,0093
10% Ch4 3zu3	20	240192	251006	245599	3665,16	0,0183
10% Ch4 4zu2	20	360557	369482	365019,5	5447,31	0,0272
10% Ch4 6zu0	20	503765	493844	498804,5	7443,83	0,0372
CH ₄ Wasser [ml/17ml]	CH ₄ Wasser [ml/l]	CH ₄ Wasser [μmol/l]	Temperatur [°C]	Gaslöslichkeit		
0,0103	0,6066	25,23	22,0	0,033306102		
0,0204	1,2000	49,90				
0,0303	1,7836	74,17				
0,0414	2,4373	101,35				

Tabelle A 14 Methanbestimmung mittlerer Kalibrationsbereich vor Umbau mittels GC-Headspace-Methode

Signalintensität MW [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [μmol/l]
4,80E-09	300	25,23
9,07E-09	300	49,90
1,32E-08	300	74,17
1,75E-08	300	101,35

Tabelle A 15 Daten zur Ermittlung der Kalibration hoher Konzentrationsbereich vor Umbau

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)

- Steigung (b)	0.0167 Amps*e-8/($\mu\text{mol/l}$)
- Achsenabschnitt (a)	0.0669 Amps*e-8
- Reststandardabweichung (S_y)	0.0123 Amps*e-8
- Gleichung	$y = 0.0669e-8 + 0.0167e-8x$
- Verfahrensstandardabweichung (S_{x0})	0.7345 $\mu\text{mol/l}$
- Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0})	1.17 %
- T - Faktor (t)	4.3027
- Vertrauensbereich des Achsenabschnittes (cnf(a))	0.0643 Amps*e-8
- Korrelationskoeffizient (r)	0.9998

Validierungsparameter

- Linearitätstest

- Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades	Die Kalibrierung ist linear
- Referenzgröße	161.4476
- Prüfgröße	20.7032

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

- T - Faktor (einseitig)	2.9200
- Kritischer Wert der Meßgröße	0.1234 Amps*e-8
- Nachweisgrenze	3.3773 $\mu\text{mol/l}$
- T - Faktor (zweiseitig)	4.3027
- Bestimmungsgrenze	13.7854 $\mu\text{mol/l}$

Kalibration von Methan nach Einbau der Kühlfalle

Niedriger Konzentrationsbereich

Stdnr 100ppmV	Fläche	Injektionsvol. [μl]
1	83553	100
2	83400	100
3	80743	100
4	81579	100
MW	82318,75	

Tabelle A 16 Standardmessung für Methanbestimmung niedriger Konzentrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspace-Methode

Schlauchverteilung		Injektionsvol. [μl]	Fläche 1	Fläche 2	Fläche MW.	umrechnung [ppmV]
Stickstoff	Methan					
8	0	500	23246,8	22001	22623,9	5,5
7	1	500	52687,7	53035,6	52861,65	12,8
6	2	500	77257	76574	76915,5	18,7
5	3	500	121993	123536	122764,5	29,8
4	4	500	146977	150589	148783	36,1
3	5	500	200136,4	199375	199755,7	48,5
2	6	500	206209	207728	206968,5	50,3
1	7	500	252254	249841	251047,5	61,0
0	8	500	256849	256494	256671,5	62,4
CH ₄ gas [ml/5ml]	CH ₄ Wasser [ml/17ml]	CH ₄ Wasser [ml/l]	CH ₄ Wasser [μmol/l]	Temperatur [°C]	Gaslöslichkeit	
				22,0	0,033306102	
0,00003	0,00003	0,00180	0,07			
0,00006	0,00007	0,00420	0,17			
0,00009	0,00010	0,00612	0,25			
0,00015	0,00017	0,00977	0,41			
0,00018	0,00020	0,01184	0,49			
0,00024	0,00027	0,01589	0,66			
0,00025	0,00028	0,01646	0,68			
0,00030	0,00034	0,01997	0,83			
0,00031	0,00035	0,02042	0,85			

Tabelle A 17 Methanbestimmung niedriger Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspace-Methode

Signalintensität MW [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [µmol/l]
4,12E-11	530	0,07
5,84E-11	827	0,17
8,29E-11	725	0,25
1,10E-10	1024	0,41
1,24E-10	825	0,49
1,51E-10	501	0,66
1,60E-10	751	0,68
1,89E-10	748	0,83

Tabelle A 18 Daten zur Ermittlung der Kalibration niedriger Konzentrationsbereich nach Umbau

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)

- Steigung (b)	1.9187 Amps*e-10/(µmol/l)
- Achsenabschnitt (a)	0.2869 Amps*e-10
- Reststandardabweichung (Sy)	0.0368 Amps*e-10
- Gleichung	$y = 0.2869e-10 + 1.9187e-10x$
- Verfahrensstandardabweichung (Sx0)	0.0192 µmol/l
- Verfahrensvariationskoeffizient (Vx0)	4.29 %
- T - Faktor (t)	2.4458
- Vertrauensbereich des Achsenabschnittes (cnf(a))	0.0651 Amps*e-10
Korrelationskoeffizient (r)	0.9978

Validierungsparameter

- Linearitätstest

- Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades	Die Kalibrierung ist linear
- Referenzgröße	6.6042
- Prüfgröße	0.4781

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

- T - Faktor (einseitig)	1.9428
- Kritischer Wert der Meßgröße	0.3751 Amps*e-10
- Nachweisgrenze	0.0460 µmol/l
- T - Faktor (zweiseitig)	2.4458
- Bestimmungsgrenze	0.1614 µmol/l

Mittlerer Konzentrationsbereich nach Umbau

Schlauchverteilung		Injektionsvol. [µl]	Fläche 1	Fläche 2	Fläche MW.	umrechnung [ppmV]
Stickstoff	Methan	Std. 100µl	83553	83400	83476,5	100
8	0	100	2911,3	2951,4	2931,35	3,5
7	1	100	90950,2	88548,4	89749,3	107,5
6	2	100	178178	180283	179230,5	214,7
4	4	100	320541	320054	320297,5	383,7
3	5	100	349470	331547	340508,5	407,9
2	6	100	461463	468884,7	465173,85	557,3
1	7	100	572406,9	570994	571700,45	684,9
0	8	100	621239,3	600547	610893,15	731,8
CH ₄ gas [ml/5ml]	CH ₄ Wasser [ml/17ml]	CH ₄ Wasser [ml/l]	CH ₄ Wasser [µmol/l]	Temperatur [°C]	Gaslöslichkeit	
				22,0	0,033306102	
0,00002	0,00002	0,00115	0,04			
0,00054	0,00060	0,03520	1,46			
0,00107	0,00120	0,07030	2,92			
0,00192	0,00214	0,12563	5,22			
0,00204	0,00227	0,13356	5,55			
0,00279	0,00310	0,18246	7,59			
0,00342	0,00381	0,22424	9,33			
0,00366	0,00407	0,23961	9,96			

Tabelle A 19 Methanbestimmung mittlerer Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode

Signalintensität MW [Amps]	gemittelte Werte	Konzentration [µmol/l]
3,02E-11	320	0,04
2,72E-10	419	1,46
5,13E-10	698	2,92
1,22E-09	399	5,55
1,60E-09	658	7,59
1,97E-09	398	9,33
2,21E-09	319	9,96

Tabelle A 20 Daten zur Ermittlung der Kalibration mittlerer Konzentrationsbereich nach Umbau

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)

- Steigung (b)	2.1995 Amps*e-10/(µmol/l)
- Achsenabschnitt (a)	-0.4081 Amps*e-10
- Reststandardabweichung (Sy)	0.6233 Amps*e-10
- Gleichung	$y = -0.4081e-10 + 2.1995e-10x$
- Verfahrensstandardabweichung (Sx0)	0.2834 µmol/l
- Verfahrensvariationskoeffizient (Vx0)	5.38 %
- T - Faktor (t)	2.5699
- Vertrauensbereich des Achsenabschnittes (cnf(a))	1.0703 Amps*e-10
- Korrelationskoeffizient (r)	0.9978

Validierungsparameter

- Linearitätstest

- Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades	Die Kalibrierung ist linear
- Referenzgröße	7.7086
- Prüfgröße	1.3759

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

- T - Faktor (einseitig)	2.0148
- Kritischer Wert der Meßgröße	1.1022 Amps*e-10
- Nachweisgrenze	0.6867 µmol/l
- T - Faktor (zweiseitig)	2.5699
- Bestimmungsgrenze	2.4478 µmol/l

Hoher Kalibrationsbereich nach Umbau

Stdnr 100ppmV	Fläche	Injektionsvol. [μl]
1	80619	100
2	80148	100
3	80916	100
MW	80561	100

Tabelle A 21 Standardmessung für Methanbestimmung hoher Konzentrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode

Schlauchverteilung		Injektionsvol. [μl]	Fläche1	Fläche 2	Fläche MW.	umrechnung [ppmV]
Stickstoff	Methan					
8	0	100	12528	13314	12921	16,0
7	1	100	3042518,4	2969276,8	3005897,6	3731,2
6	2	100	5003547	5090780	5047163,5	6265,0
4	4	100	7872040	6962795	7417417,5	9207,2
CH ₄ gas [ml/5ml]	CH ₄ Wasser [ml/17ml]	CH ₄ Wasser [ml/l]	CH ₄ Wasser [μmol/l]	Temperatur [°C]	Gaslöslichkeit	
				22,0	0,033306102	
0,00008	0,000089	0,00525	0,2			
0,01866	0,020769	1,22167	50,8			
0,03133	0,034872	2,05130	85,3			
0,04604	0,051249	3,01463	125,4			

Tabelle A 22 Methanbestimmung hoher Kalibrationsbereich nach Umbau mittels GC-Headspacemethode

Signalintensität MW [Amps]	gemittelte Scans	Konzentration [μmol/l]
8,76E-11	300	0,2183
2,91E-08	300	50,803
4,68E-08	300	85,303
7,18E-08	300	125,36

Tabelle A 23 Daten zur Ermittlung der Kalibration hoher Konzentrationsbereich nach Umbau

Kalibrierfunktion

- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)

- Steigung (b)	5.6792 Amps*e-10/($\mu\text{mol/l}$)
- Achsenabschnitt (a)	-2.0231 Amps*e-10
- Reststandardabweichung (S_y)	12.0100 Amps*e-10
- Gleichung	$y = -2.0231 \cdot e-10 + 5.6792 \cdot e-10x$
- Verfahrensstandardabweichung (S_{x0})	2.1147 $\mu\text{mol/l}$
- Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0})	3.23 %
- T - Faktor (t)	4.3027
- Vertrauensbereich des Achsenabschnittes ($\text{cnf}(a)$)	44.9397 Amps*e-10
- Korrelationskoeffizient (r)	0.9995

Validierungsparameter

- Linearitätstest

- Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades	Die Kalibrierung ist linear
- Referenzgröße	161.4476
- Prüfgröße	0.3228

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

- T - Faktor (einseitig)	2.9200
- Kritischer Wert der Meßgröße	44.4526 Amps*eE-10
- Nachweisgrenze	8.1835 $\mu\text{mol/l}$
- T - Faktor (zweiseitig)	4.3027
- Bestimmungsgrenze	32.8428 $\mu\text{mol/l}$

GC-Daten zur Bodenseemessung

Da manche Proben sehr geringe Konzentrationen aufweisen, kann hier nicht der Injektionsfehler von 2% verwendet werden.

Es wird anstatt dem Injektionsfehler ein Auswertefehler angenommen. Der Auswertefehler ist in diesem Fall der durch manuelles integrieren der Peaks in den sehr geringen Konzentrationsbereich Fehler.

Er wird aus der Abweichung der mehrfach bestimmten Proben gebildet (Tabelle 25).

Filenummer Bodensee	Datum	Uhrzeit	Messung1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	Konzentration [nmol/l]
12 13 14	29. Mrz	09:27	3738	3646	4330	3905	66
62 63 64	29. Mrz	09:54	9138	8812	9911	9287	157
6 7 8	29. Mrz	11:08	30524	30457	30522	30501	516
33 34 35	27. Mrz	11:23	2705	3110		2908	49
30,31,32	27. Mrz	11:36	3176	3271	3592	3346	57
39 40 41	27. Mrz	12:22	4464	4106	4328	4299	73
42 43 44	27. Mrz	12:48	2452	2386		2419	41
27 28 29	27. Mrz	12:59	3756	4047	3940	3914	66

Tabelle A 24 Ermittelte Konzentrationen mittels GC-Headspaceverfahren der Bodenseeproben

Datum	Uhrzeit	Stabwn.	Auswertefehler [%]	Fehler gesamt (GI 45) [%]	Fehler gesamt [nmol/l]
29. Mrz	09:27	303,09	7,76	13,01	8,59
29. Mrz	09:54	460,87	4,96	11,56	18,14
29. Mrz	11:08	31,12	0,10	10,44	53,82
27. Mrz	11:23	202,50	6,96	12,55	6,15
27. Mrz	CTD1	177,99	5,32	11,72	6,68
27. Mrz	12:22	147,55	3,43	10,99	8,02
27. Mrz	12:48	33,00	1,36	10,53	4,32
27. Mrz	12:59	120,18	3,07	10,88	7,18

Tabelle A 25 Verwendeter Injektions bzw. Auswertefehler der GC-Proben