



## HOCHSCHULE BREMERHAVEN

# Neuaufbau eines Unterwasser-Massenspektrometers mit dem Fokus der Optimierung von Membranstützstrukturen des Probeneinlasssystems zur Verbesserung der Performanz und Druckstabilität

vorgelegt von

Malte Höhn

Matr. Nr.: [REDACTED]

*Eine Abschlussarbeit zur Erlangung des Titels: Master of Science*

Im Studiengang: Biotechnologie

Abgabedatum: 19. Juli 2021

1. Betreuer

Prof. Dr.

Eberhard Sauter

HS- /AWI-Bremerhaven

Am Handelshafen 12

27570 Bremerhaven, Germany

2. Betreuer

Dr.

Torben Gentz

SubSeaSpec UG

Vörloh 41

22589 Hamburg, Germany

# Eidesstattliche Erklärung

Ich, Malte Höhn, erkläre, dass diese Ausarbeitung mit dem Titel 'Neuaufbau eines Unterwasser-Massenspektrometers mit dem Fokus der Optimierung von Membranstützstrukturen des Probeneinlasssystems zur Verbesserung der Performanz und Druckstabilität' und die dargestellten Inhalte eigenständig erarbeitet wurden und die genutzten Hilfsmittel angegeben wurden.

Unterschrift:

---

Datum:

---

Hochschule Bremerhaven

# *Abstract*

Master of Science

**Neuaufbau eines Unterwasser-Massenspektrometers mit dem Fokus der  
Optimierung von Membranstützstrukturen des Probeneinlasssystems zur  
Verbesserung der Performanz und Druckstabilität**

von Malte Höhn

Im Verlauf des Klimawandels verändern sich stetig Umweltparameter wie die Erwärmung der Erdoberfläche oder steigende Treibhausgaskonzentrationen in Atmosphäre und aquatischen Systemen. Insbesondere das im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  25-fach reaktivere Treibhausgas Methan gewinnt im Kontext der Erwärmung der aquatischen Systeme an Bedeutung. Die resultierende Freisetzung eingelagerten Methans kann eine zusätzliche Katalysation des Treibhauseffektes verursachen.

Das Monitoring des Einflusses der erhöhten Methanfreisetzung sowie die wissenschaftliche Aufarbeitung ist die Basis zur Erstellung von Entwicklungsmodellen und Prognosen. Es resultieren steigende Anforderungen an Messinstrumente, welche möglichst in-situ operieren sollten. Hierdurch können Faktoren wie Messpräzision, Quantität von Messpunkten und -orten sowie regelmäßige Prüfungen von Veränderungen und damit die wissenschaftliche Datenlage optimiert werden.

Auf Basis dieses erweiterten Anforderungsprofils wird in dieser Arbeit ein Unterwasser-Massenspektrometer (UWMS), vor dem Hintergrund der Optimierung der Druckstabilität und Performanz, neu konzipiert und aufgebaut. Ziel ist die Erweiterung des Messinstrumentes auf Einsatztiefen von bis zu 3000 m bei einer Performanz möglichst nahe am Methan-Konzentrationshintergrund der Ozeane von 2 - 4 nmol/L. Das Membraneinlasssystem (MIS) als Schnittstelle zwischen Probe und Messsystem ist das Kernstück zur Beeinflussung der Performanz, stellt jedoch mit einer semipermeablen Membran eine Schwachstelle in der Stabilität des Gesamtsystems dar. Insgesamt erfolgt die Betrachtung von fünf verschiedenen Stützstrukturen, wobei zwei zusätzlich mit unterschiedlichen Membranstärken getestet wurden. Unterschiedliche Konfigurationen des MIS wurden in ein UWMS eingebaut und kalibriert. Die Ergebnisse ermöglichen mit der Bestimmung diverser Parameter wie Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie Ansprech- und Abklingzeit einen Vergleich der MIS, sodass eine Validierung gegen das zuvor verwendete MIS mit einer Feder als Stützstruktur erfolgen kann. Ebenfalls ermöglichen Testreihen mit erhöhtem Wasserdruck auf das MIS eine tendenzielle Betrachtung der Veränderung der Performanz über die Einsatztiefe. Mit einer der MIS-Kombinationen konnte eine Nachweisgrenze von 1,68 nmol/L erreicht werden, was eine Optimierung um den Faktor drei im Vergleich zu dem vorherig verwendeten MIS bedeutet. Bei Verwendung der Membran mit der größeren Wandstärke konnten Einsatz Tiefen von bis zu 3000 m validiert werden. Eine anwendungsspezifische Zusammensetzung des MIS kann somit optimierte Messungen ermöglichen.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Master-Thesis und während meines Studiums unterstützt und motiviert haben.

Ein großer Dank gilt Eberhard Sauter, der diese Thesis betreut, begutachtet und durch konstruktive Kritik sowie hilfreiche Anregungen die Bearbeitung ermöglicht hat.

Ein besonderer Dank gilt Torben Gentz, der als mit der Thematik vertrauter Zweitgutachter eine überaus umfangreiche Betreuung und eine konstruktive Bearbeitung ermöglicht hat. Bedanken möchte ich mich für die zahlreichen interessanten Debatten und Ideen, die maßgeblich dazu beigetragen haben, dass diese Master-Thesis in dieser Form vorliegt.

Ich bedanke mich für die enge und produktive Kooperation mit Ryan Bell von Beaver-Creek-Analytical LLC, wodurch wichtige Themen erschlossen und mit einer hervorragenden Hilfestellung umgesetzt werden konnten.

Weiter danke ich bei den Mitarbeitern des Alfred-Wegener-Instituts. Ich bedanke mich bei der Sektionsleitung Sabine Kasten für die Bereitstellung von Räumlichkeiten und Materialien, bei Ingrid Stimac für die Einweisung in die benötigten Messgeräte und bei Gesine Mollenhauer für die Unterstützung während des Studiums.

Ebenfalls möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir in jeglichen Situationen meines Studiums mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite standen. Insbesondere gilt der Dank meinen Eltern, die mir Das Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für mich hatten.

Abschließend möchte ich mich herzlichst bei meiner Partnerin Lisa Klusmann bedanken, die mir mit jeglicher Art der Unterstützung zur Seite stand und mich in entscheidenden Situationen unterstützt und gefördert hat.

# Sperrvermerk

Die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel: 'Neuaufbau eines Unterwasser-Massenspektrometers mit dem Fokus der Optimierung von Membranstützstrukturen des Probeneinlasssystems zur Verbesserung der Performanz und Druckstabilität' beinhaltet interne und vertrauliche Informationen des Unternehmens: SubSeaSpec UG. Eine Einsicht in diese Arbeit ist nicht gestattet. Ausgenommen davon sind die betreuenden Dozenten sowie die befugten Mitglieder des Prüfungsausschusses. Eine Veröffentlichung und Vervielfältigung der Abschlussarbeit – auch in Auszügen – ist nicht gestattet. Ausnahmen von dieser Regelung bedürfen einer Genehmigung der SubSeaSpec UG.

SubSeaSpec UG  
Dr. Torben Gentz  
Vörloh 41  
22589 Hamburg, Germany

E-Mail: [Contact@SubSeaSpec.com](mailto:Contact@SubSeaSpec.com)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Danksagung</b>	<b>iv</b>
<b>Sperrvermerk</b>	<b>v</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Wissenschaft</b>	<b>4</b>
2.1 Der Treibhauseffekt . . . . .	4
2.1.1 Übersicht Treibhausgase . . . . .	5
2.1.2 Methan und Kohlendioxid . . . . .	9
2.1.3 Auswirkungen auf Mensch und Umwelt . . . . .	11
2.2 Aquatische Systeme als Quelle für Methan und Senke für Kohlendioxid	12
2.2.1 Aquatische Systeme als Senke für Kohlendioxid . . . . .	12
2.2.2 Methan in aquatischen Systemen . . . . .	14
Produktion/ Entstehung . . . . .	14
Einlagerung und Speicherung . . . . .	15
Freisetzung und Abbau . . . . .	17
2.3 Messmethoden in aquatischen Systemen . . . . .	20
2.3.1 Gelöstgasanalytik . . . . .	21
2.3.2 Messsysteme in der Wasseranalytik . . . . .	21
2.3.3 Unterwasser-Massenspektrometrie . . . . .	24

Funktionsprinzip . . . . .	24
Systemkomponenten eines UWMS . . . . .	26
2.3.4 Membraneinlasssysteme . . . . .	26
2.4 Problemstellung und Zielsetzung . . . . .	29
2.5 Arbeitshypothesen . . . . .	30
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>32</b>
3.1 Kalibrierung . . . . .	32
3.1.1 Kalibrierung des Gaschromatographen . . . . .	32
3.1.2 Probenvorbereitung . . . . .	34
3.2 Validierung . . . . .	35
3.2.1 Das Unterwasser-Massenspektrometer . . . . .	35
3.2.2 Verwendete Membraneinheiten . . . . .	36
3.2.3 Messaufbau . . . . .	38
3.2.4 Messablauf . . . . .	42
3.2.5 Auswertung . . . . .	44
3.2.6 Fehlerbetrachtung . . . . .	45
3.3 Optimiertes Messsystem 'UWMS3000' . . . . .	47
3.3.1 Systemkomponenten des 'UWMS3000' . . . . .	47
[REDACTED] . . . . .	51
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1 Bestimmung der Methankonzentrationen mittels GC . . . . .	55
4.2 Methankalibration und Performanz der Stützstrukturen mit dem 'In-Spectr 200-200' . . . . .	55
4.2.1 Die Feder mit 0,28 mm Membran als Stützstruktur . . . . .	56
4.2.2 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	59
4.2.3 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	61
4.2.4 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	64
4.2.5 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	66
4.2.6 Die gesinterte Stützstruktur . . . . .	69
4.2.7 Die geätzte Stützstruktur . . . . .	70
4.3 Performanz unter Druckbelastung . . . . .	72
4.3.1 Die Feder mit 0,28 mm Membran als Stützstruktur . . . . .	72
4.3.2 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	74
4.3.3 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	76



4.3.4	Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	79
4.3.5	Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	81
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	84
4.5	UWMS3000 . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>89</b>
5.1	Ansprech- und Abklingzeiten . . . . .	90
5.2	Methankalibration . . . . .	91
5.3	Performanz unter Druckbelastung . . . . .	96
5.4	UWMS3000 . . . . .	99
5.5	Fazit . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
	<b>Literatur</b>	<b>106</b>
<b>7</b>	<b>Angehangene Dokumente</b>	<b>I</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der globalen Energiebilanz der Erde . . . . .	5
2.2	Übersicht der Treibhausgase und deren Emissionen im Jahr 2010 als CO <sub>2</sub> -Äquivalenz . . . . .	6
2.3	Verlauf der globalen Atmosphärenkonzentrationen von Methan und Kohlendioxid über die Zeit (9000 v. Chr. - 2015 n. Chr.) . . . . .	7
2.4	Atmosphärenkonzentration von Methan und Kohlendioxid über die Zeit (1983 - 2020), gemessen am Mauna Loa Observatorium, Hawaii . . . . .	8
2.5	Unterteilung der globalen Methanquellen (Jahresmittel 2000 - 2009) . . . . .	10
2.6	Der Kohlenstoffkreislauf in aquatischen Systemen . . . . .	13
2.7	Stabilität von Methanhydrat in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Wassertiefe) anhand des Nordostpazifik . . . . .	16
2.8	Vorkommen und Verteilung von Methanhydraten in aquatischen Systemen . . . . .	17
2.9	Echolotaufnahme einer Methanwolke des Håkon Mosby . . . . .	19
2.10	Schematische Darstellung des Quadrupols eines Massenspektrometers . . . . .	25
2.11	Makroskopische Aufnahmen der Stützstrukturen. . . . .	28
3.1	Exemplarische Chromatogramme dreier Methanstandards . . . . .	33
3.2	Kalibriergerade zur Messung von Methan mit dem 'Varian 450-GC' . . . . .	34
3.3	Darstellung eines 3D-CAD-Querschnittes des neu entwickelten Membraneinlasssystems 'V2' . . . . .	37
3.4	Exemplarische Darstellung der lasergebohrten Stützstruktur . . . . .	38
3.5	Schematische Darstellung des Messaufbaus der Testreihen . . . . .	39
3.6	Aufbau zur Messung der Membransysteme mit dem In-Spectr 200-200. . . . .	40
3.7	Fotografien des Messaufbaus für die Maximaldrucktests. . . . .	41
3.8	Messablauf der Testreihen zum Vergleich der verschiedenen MIS. . . . .	42
3.9	3D-CAD-Darstellung des neu aufgebauten 'UWMS3000'. . . . .	50
		51

[REDACTED]	
[REDACTED]	51
[REDACTED]	
[REDACTED]	52
[REDACTED]	
[REDACTED]	53
[REDACTED]	
[REDACTED]	54
4.1	Darstellung des graphischen Verlaufes einer Methanprobe sowie der Ansprech- und Abklingzeit der Feder . . . . . 57
4.2	Kalibriergerade der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran . . . . . 58
4.3	Darstellung des graphischen Verlaufes einer Methanprobe sowie der Ansprech- und Abklingzeit der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . . . 59
4.4	Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . 61
4.5	Darstellung des graphischen Verlaufes einer Methanprobe sowie der Ansprech- und Abklingzeit der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran . . . . . 62
4.6	Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit der 0,51 mm Membran 63
4.7	Darstellung des graphischen Verlaufes einer Methanprobe sowie der Ansprech- und Abklingzeit der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . . . 64
4.8	Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . 66
4.9	Darstellung des graphischen Verlaufes einer Methanprobe sowie der Ansprech- und Abklingzeit der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran . . . . . 67
4.10	Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran . . . 68
4.11	Kalibriergerade der gesinterten Struktur . . . . . 70
4.12	Kalibriergerade der geätzten Struktur . . . . . 71
4.13	Vergleich des Messsignals der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1-$ und 10 bar) . . . . . 73
4.14	Vergleich des Messsignals der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1-$ und 10 bar) . . . . . 75

4.15	Vergleich des Messsignals der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1, 10$ und 100 bar) . . . . .	77
4.16	Vergleich des Messsignals der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1, 10$ und 100 bar) . . . . .	80
4.17	Vergleich des Messsignals der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1, 10$ und 100 bar) . . . . .	82
4.18	Darstellung des aufgebauten 'UWMS3000' und der Peristaltik-Pumpe. .	87
4.19	Relativer Systemvergleich des 'In-Spectr 200-200' und 'UWMS3000' . . .	88
5.1	Exemplarisches Chromatogramm eines 5 ppm Gasstandards. . . . .	92
5.2	Kalibriergerade der gesinterten und geätzten Strukturen . . . . .	93
5.3	Kalibriergerade der lasergebohrten- und 3D-gedruckten Strukturen mit 0,25 mm Membran . . . . .	95
5.4	Kalibriergerade der lasergebohrten- und 3D-gedruckten Strukturen mit 0,51 mm Membran . . . . .	96

# Tabellenverzeichnis

2.1	Darstellung der betrachteten Membranstützstrukturen und derer relativer Vor- und Nachteile . . . . .	29
2.2	Technischer Vergleich der Membranstützstrukturen . . . . .	29
3.1	Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade zur Messung von Methan mit dem 'Varian 450-GC'. . . . .	33
3.2	Zusammensetzung der Methanproben aus Nullwasser und Methangasstandard . . . . .	35
3.3	Spezifikationen der Probenvorbereitung zur Gelöstgasanalytik von Methan mittels Headspace-Methode . . . . .	45
3.4	Wesentliche im 'UWMS3000' verwendete Systemkomponenten. . . . .	48
4.1	Methankonzentrationen der Wasserproben zum Zweck des Vergleichs der Membranstützstrukturen am UWMS . . . . .	56
4.2	Messwerte zur Erstellung einer Kalibriergerade der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran . . . . .	58
4.3	Kennwerte der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran aus der Methankalibration. . . . .	59
4.4	Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	60
4.5	Kennwerte der 3D-gedruckten Stützstruktur mit 0,25 mm Membran aus der Methankalibration. . . . .	61
4.6	Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	63
4.7	Kennwerte der 3D-gedruckten Stützstruktur mit 0,51 mm Membran aus der Methankalibration. . . . .	64
4.8	Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran . . . . .	65

---

4.9	Kennwerte der lasergebohrten Stützstruktur mit 0,25 mm Membran aus der Methankalibration. . . . .	66
4.10	Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran . . . . .	68
4.11	Kennwerte der lasergebohrten Stützstruktur mit 0,51 mm Membran aus der Methankalibration. . . . .	69
4.12	Messwerte zur Erstellung von Kalibriergeraden der gesinterten Struktur	69
4.13	Kennwerte der gesinterten Stützstruktur aus der Methankalibration . . .	70
4.14	Messwerte zur Erstellung von Kalibriergeraden einer geätzten Struktur	71
4.15	Kennwerte der geätzten Stützstruktur aus der Methankalibration . . . .	72
4.16	Veränderung der Reaktionszeiten der Feder mit 0,28 mm Membran unter Druckbelastung . . . . .	74
4.17	Veränderung der Reaktionszeiten der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druckbelastung . . . . .	76
4.18	Veränderung der Reaktionszeiten der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druckbelastung . . . . .	78
4.19	Veränderung der Reaktionszeiten der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druckbelastung . . . . .	81
4.20	Veränderung der Reaktionszeiten der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druckbelastung . . . . .	83
4.21	Zusammenfassung der Ansprech- ( $T_{\geq 90\%}$ ) und Abklingzeiten ( $T_{\leq 10\%}$ ) der verschiedenen MIS . . . . .	84
4.22	Zusammenfassung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der MIS für Methanmessungen . . . . .	85
4.23	Zusammenfassung der Kennwerte Ansprech- und Abklingzeit sowie der Signalamplitude der getesteten MIS unter Druckbelastung . . . . .	86
4.24	Tabellarischer Vergleich der Gerätespezifikationen des 'In-Spectr 200-200' und 'UWMS3000' . . . . .	88

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Erdoberfläche besteht zu etwa 360 Mio. km<sup>2</sup> aus aquatischen Systemen (etwa 71 % der Erdoberfläche), was einem Volumen von 1,33 Mrd. km<sup>3</sup> entspricht. Diese Wassermassen bieten eine Vielzahl von Themengebieten in der Wissenschaft. Ein Teil der Arbeit in diesem Bereich beinhaltet die Ermittlung und Interpretation der klimatischen Veränderungen, einen Anstieg der Meerestemperatur oder den Einfluss des Ozeans als Speicher für Gase, sowie Nährstoff- oder Kohlenstoffkreisläufe. Weitere große Bedeutungen haben zum einen Treibhausgase wie Kohlenstoffdioxid und Methan (Klimawandel) und zum anderen auch das für den aeroben Stoffwechsel benötigte Gas Sauerstoff (Sauerstoffverarmung der Ozeane). Durch die Erwärmung der Wassermassen als Folge des Klimawandels, steigt insbesondere die Bedeutung des Gases Methan, welches in einer hohen Quantität in temperatur- und druckabhängigen Gashydraten im Meeresboden gespeichert ist. Die in der Forschung angewendeten Kenntnisse über bspw. Klimaveränderungen aus der Vergangenheit, können unter anderem über das weite Archiv der Eisbohrkerne erlangt werden. Eine Ermittlung anthropogener Einflüsse wie der Industrialisierung seit ca. 1750 n. Chr. kann hiermit jedoch nur unzureichend ermöglicht werden. Die Aufnahme aktueller Veränderungen, also die Erstellung einer Ist-Analyse, kann durch kontinuierliche und umfangreiche Untersuchungen erreicht werden, z.B. durch Methanmessungen in aquatischen Systemen. Die quantitative Darstellung von Veränderungen setzt sowohl räumlich breit gefächerte Beprobungen als auch regelmäßige zeitliche Überprüfungen am selben Ort voraus. Das Verfahren des Probenwasserschöpfers in Kombination mit in-situ Sensoren zur Ermittlung von Auffälligkeiten in der Wassersäule (z.B. Temperatur-, Salinitätsveränderungen oder Gasblasen), stellt die gebräuchlichste Form der Probennahme dar. Dazu werden Proben aus unterschiedlichen Wassertiefen diskret genommen, an Deck eines

Schiffes gebracht, dort abgefüllt und anschließend im Labor z.B. mittels Gaschromatographie (GC) oder Cavity-Ring-Down-Spectroscopy (CRDS) auf Spurengase analysiert. Durch dieses gesamte Verfahren resultiert eine starke Limitation des Probenumfangs bei potentieller Kontamination der Proben bei Probennahme und/oder dem Transport. Eine Optimierung dieser Probleme stellen in-situ Messinstrumente dar, welche, durch die Kombination aus kontinuierlicher Messung und dem Einsatz unmittelbar in der Wassersäule, wesentliche Vorteile bieten. Die technischen Spezifikationen der eingesetzten Sensorik weichen durch die spezifischen Anforderungen von herkömmlichen im Labor befindlichen Geräten zur Geslöstgasanalytik ab. So sind beispielsweise Dimensionierung, Stromverbrauch oder Einsatztiefe bei Verwendung im Feld wichtige Parameter. Übergeordnet für einige dieser im Umweltmonitoring relevanten technischen Spezifikationen dieser Sensorik, wird der Begriff Performanz verwendet. Dieser umfasst in dieser Arbeit die folgenden Kennwerte:

- Ansprechzeit
- Abklingzeit
- Nachweisgrenze
- Bestimmungsgrenze

In Abhängigkeit von Performanz und Druckstabilität ist es mit in-situ Messinstrumenten somit möglich, zeitlich und räumlich hochauflösende Datensätze für die Wissenschaft generieren. Messsysteme mit guten Eigenschaften sind Unterwasser-Massenspektrometer (UWMS), ein solches Instrument wurde am Alfred-Wegener-Institut (AWI) bereits weiterentwickelt und eingesetzt. Eine hohe Messdichte bei geringen Nachweisgrenzen (auch für Spurengase) sowie die hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erweitern hiermit das Portfolio der in-situ Messinstrumente.

Die Limitation des vorhandenen Messgerätes 'In-Spectr 200-200' erfolgt aufgrund der Stabilität von Membraneinheit und Druckgehäuse auf Einsatziefen von bis zu 200 m. Jedoch liegen viele potentielle Einsatzgebiete abseits der Shelf-Regionen und damit in



größeren Wassertiefen. In dem Projekt 'SensorEPlus' wurden zwei optimierte Membranstützstrukturen entwickelt, welche in Kombination mit einer Polydimethylsiloxan-Membrane (PDMS) eine hohe Performanz bei einer hohen Druckstabilität ermöglichen sollen. Mit den verfügbaren Stützstruktur-Membran-Kombinationen (Membraneinlasssysteme, MIS), soll eine Validierung der beiden optimierten Stützstrukturen sowie zweier Stützstrukturen aus der Literatur gegen die bislang im Feld verwendete Feder als Stützstruktur erfolgen.

Die umfangreichen Testreihen sollen eine Kalibration der MIS mit dem 'In-Spectr 200-200' auf das Spurengas Methan sowie die Messung in unterschiedlichen simulierten Einsatziefen umfassen, sodass ebenfalls erste Ergebnisse zur Beurteilung des Membranverhaltens unter Druckbelastung generiert werden können. Die Bestimmung der die Performanz beschreibenden Kennwerte sollen aus den Messreihen ermittelt und zusammengetragen werden.

Neben dem MIS soll in Kooperation mit Beaver-Creek-Analytical LLC (BCA, Lafayette) das neustrukturierte 'UWMS3000' designt und gebaut werden. Die Kombination aus kompakten Systemkomponenten sowie einer neuen und platzsparenden Anordnung soll die Unterbringung in einem Titan-Gehäuse ermöglichen. Mit der Integration des neuartigen MIS sollen hiermit Einsatziefen von bis zu 3000 m ermöglicht werden.

## Kapitel 2

# Stand der Wissenschaft

Veränderungen von Parametern in der Umwelt können über den Verlauf der vergangenen Jahrhunderte festgestellt und auf vielfältige Entwicklungen wie die Industrialisierung zurückgeführt werden. Bei der Ermittlung von Art und Umfang der Veränderungen sowie der Erforschung zuständiger Mechanismen und Prozesse, kann von hohem wissenschaftlichem Interesse sowie humanitärer Relevanz gesprochen werden. In diesem Kapitel erfolgt eine thematische Einführung in das Themengebiet, sowie die dazugehörigen Grundlagen. Betrachtet wird insbesondere der Bereich der Gelöstgasanalytik (Matthes, 2008; Mueller, 2016).

### 2.1 Der Treibhauseffekt

Der Treibhauseffekt führt zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre, welcher durch kurzwellige Wärmestrahlung der Sonne auf die Erde verursacht wird. Diese kurzwellige, energiereiche Strahlung der Sonne wird von der Erdoberfläche reflektiert und absorbiert, wobei absorbierte Strahlung die Erdoberfläche erwärmt und Emissionen langwelliger Infrarotstrahlung in Richtung Weltraum resultieren. In der Atmosphäre können diese langwelligigen Strahlen mit den Spurengasen (Treibhausgasen) Methan, Kohlendioxid sowie Wasserdampf in ihren spezifischen Absorptionsspektren wechselwirken (Sauer, 2001). Eine Energiebilanz des Strahlungshaushaltes wird in Abbildung 2.1 ersichtlich. Über 80 % der emittierten Infrarotstrahlung wird durch die Treibhausgase in Richtung Erde reflektiert (rot markiert) (Sauer, 2001; Graßl et al., 2002; Kasang, 2019).

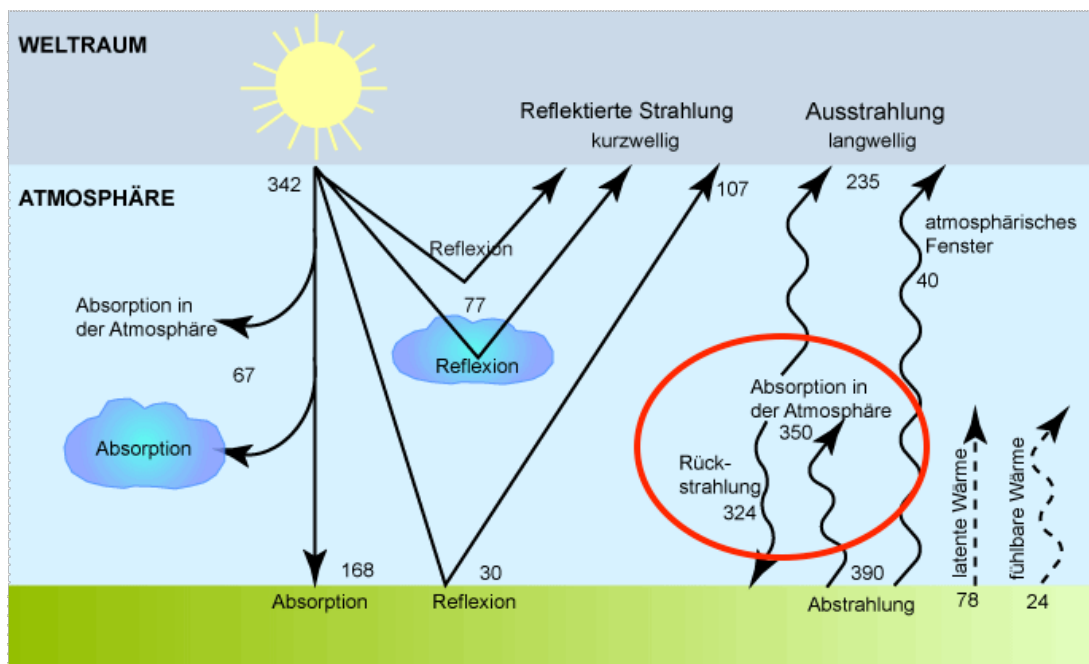


ABBILDUNG 2.1: Darstellung der globalen Energiebilanz der Erde (Werte in  $[\text{W}/\text{m}^2]$ ) nach Kasang (2019). Rot markiert wird der Einfluss durch die Treibhausgase aufgezeigt.

Die Begründung für den hohen Reflexionsgrad der langwelligen Infrarotstrahlung ist in der Absorptionsaktivität von Treibhausgasen wie Kohlendioxid und Methan zu finden. Photochemische Reaktionen der Treibhausgase mit der langwelligen Infrarotstrahlung resultieren u. a. in Reflexionen als Wärmestrahlung zurück auf die Erdoberfläche. Dies sorgt für eine zusätzliche Erwärmung der Erdoberfläche und wird durch gesteigerte anthropogene Emissionen intensiviert (Sauer, 2001; Graßl et al., 2002; Kasang, 2019).

### 2.1.1 Übersicht Treibhausgase

Unter die Bezeichnung der Treibhausgase fallen Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Fluor-Gasverbindungen (FCKW) und Methan ( $\text{CH}_4$ , Houghton et al., 2001; Reay et al., 2007). Die im Jahr 2010 emittierten Mengen werden in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Aufteilung erfolgt anhand der  $\text{CO}_2$ -Äquivalenz, welche der Wirksamkeit des Gases beim Treibhauseffekt im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  entspricht (Klockenhoff, 2009). Diese Angabe ermöglicht somit eine Vergleichbarkeit von Treibhausgasen mittels der Gewichtung zwischen Menge und Wirksamkeit gegenüber  $\text{CO}_2$ .

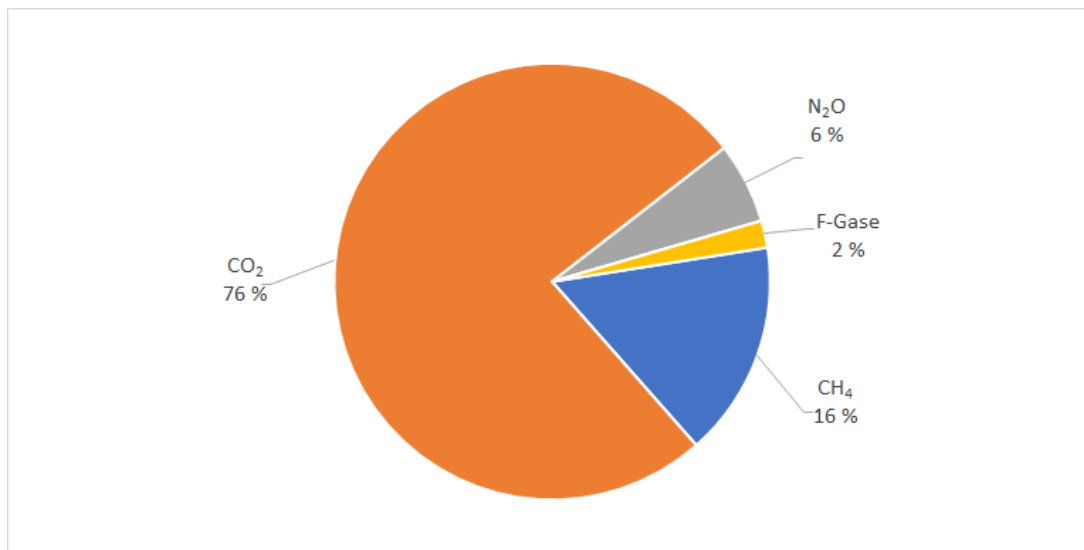


ABBILDUNG 2.2: Übersicht der Treibhausgase und deren Emissionen im Jahr 2010 als CO<sub>2</sub>-Äquivalenz [CO<sub>2</sub>-eq] nach Edenhofer et al. (2014, SPM.1)

Die nach Reay et al. (2007) und Edenhofer et al. (2014) klimarelevantesten dieser Spurengase, sind Methan und Kohlendioxid. Eisbohrkerne ermöglichen die Ermittlung von klimarelevanten Veränderungen wie Konzentrationsverläufe über mehr als 800.000 Jahre in die Vergangenheit (AdP, 2020; Lüthi et al., 2008; Loulergue et al., 2008). Solche Bohrkerne können viele Meter lang sein und Aufschluss über die Entwicklung der Gaskonzentrationen in der Atmosphäre, Naturkatastrophen wie Vulkanausbrüche oder auch sonstige Veränderungen geben (Alley, 2011). Analysiert werden in den Poren des Eises eingelagerte und konservierte Spuren wie z.B. Mikroorganismen, Sedimente oder hier Beachtung findende Gase. Über die Jahrtausende entstanden spezifische Eisschichten, welche mittels Altersdatierung und Markern die Betrachtung der Entwicklung verschiedener Umweltparameter ermöglichen. Die Mechanik bei der Einlagerung der Gasbläschen lässt jedoch nur die Messung von Mittelwerten über viele Jahre zu, da solange die Gasbläschen im Eis nicht komplett eingeschlossen sind, ein Konzentrationsaustausch mit der Umgebung geschehen kann (Petit et al., 1999; Augustin et al., 2004; Siegenthaler et al., 2005; Jouzel et al., 2007).

Diese aus Eisbohrkernen ermittelten Messdaten über den Konzentrationsverlauf, insbesondere der Treibhausgase sowie kontinuierlich generierte Messdaten in der Atmosphäre seit 1953, zeigen einen starken Anstieg der atmosphärischen Konzentrationen an (Tans und Keeling, 2021; Dlugokencky, 2021). Nach Tignor (2013, Kapitel 6)

kann dies auf die Industrialisierung, beginnend ab 1750, zurückgeführt werden. Eine zusammengefasste Datensammlung der Methan- und Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Konzentrationen von Methan (schwarz) und Kohlendioxid (grau) über einen Zeitraum von 9000 v. Chr. bis 2015 n. Chr. zeigen eine stagnierende Konzentration von Methan bei ca. 720 ppb und Kohlendioxid ca. 280 ppm bis zum Jahr 1750. Die darauf folgende Entwicklung zeigt einen signifikanten Anstieg der Konzentrationen beider Spurengase, welcher auf einen verstärkten anthropogenen Einfluss durch die Industrialisierung schließen lässt (Reay et al., 2007, Kapitel 2).

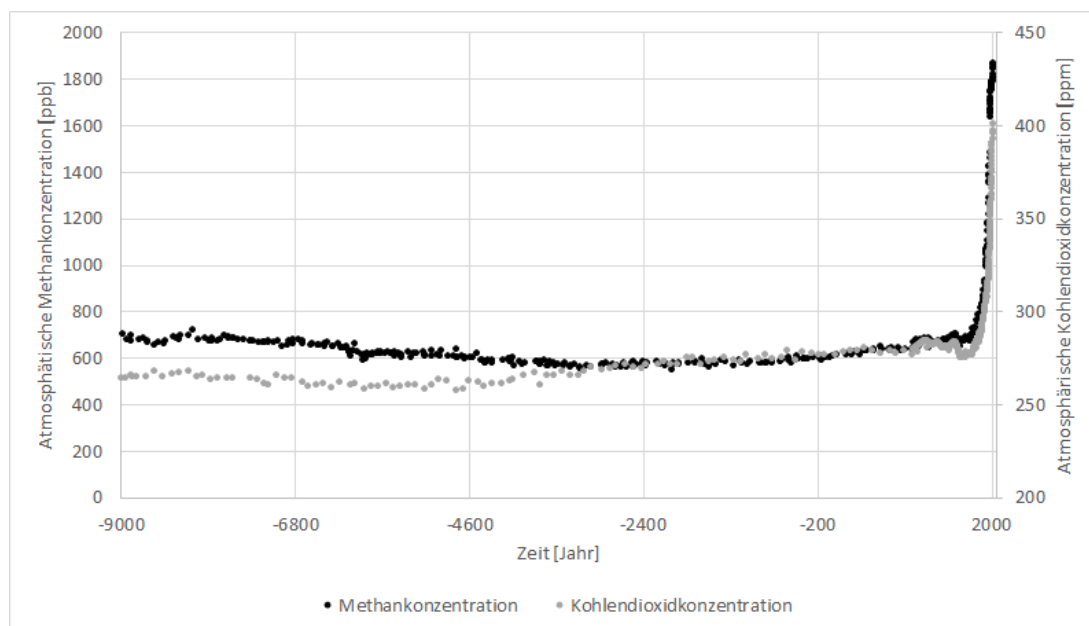


ABBILDUNG 2.3: Verlauf der globalen Atmosphärenkonzentrationen von Methan und Kohlendioxid über die Zeit (9000 v. Chr. - 2015 n. Chr.). (Lüthi et al., 2008; Etheridge et al., 1998; Neftel et al., 1994; Steele, Krummel und Langenfelds, 2008; Chamard et al., 2001; Tans und Keeling, 2021; EPA, 2021)

Bei der Betrachtung des Konzentrationsverlaufs der gleichen Spurengase über die vergangenen 37 Jahre (1983 - 2020) aus kontinuierlich ermittelten Messdaten auf Hawaii in Abbildung 2.4, wird eine stetige Zunahme der atmosphärischen Konzentration ersichtlich. Bei einem Vergleich der Atmosphärenkonzentration aus Abbildung 2.3, wird ein Anstieg von ca. 720 ppb auf 1866 ppb von Methan und ca. 280 ppm auf 412 ppm von Kohlendioxid ersichtlich (Tans und Keeling, 2021; Dlugokencky, 2021). Dies entspricht einer Zunahme von 160 % für Methan und 47 % für CO<sub>2</sub> innerhalb der vergangenen 270 Jahre. Dieser rapide Anstieg der Atmosphärenkonzentration ist bei Betrachtung

der bisher gewonnenen Datensätze beispiellos (Lüthi et al., 2008; Etheridge et al., 1998; Neftel et al., 1994; Steele, Krummel und Langenfelds, 2008; Chamard et al., 2001; Tans und Keeling, 2021; EPA, 2021).

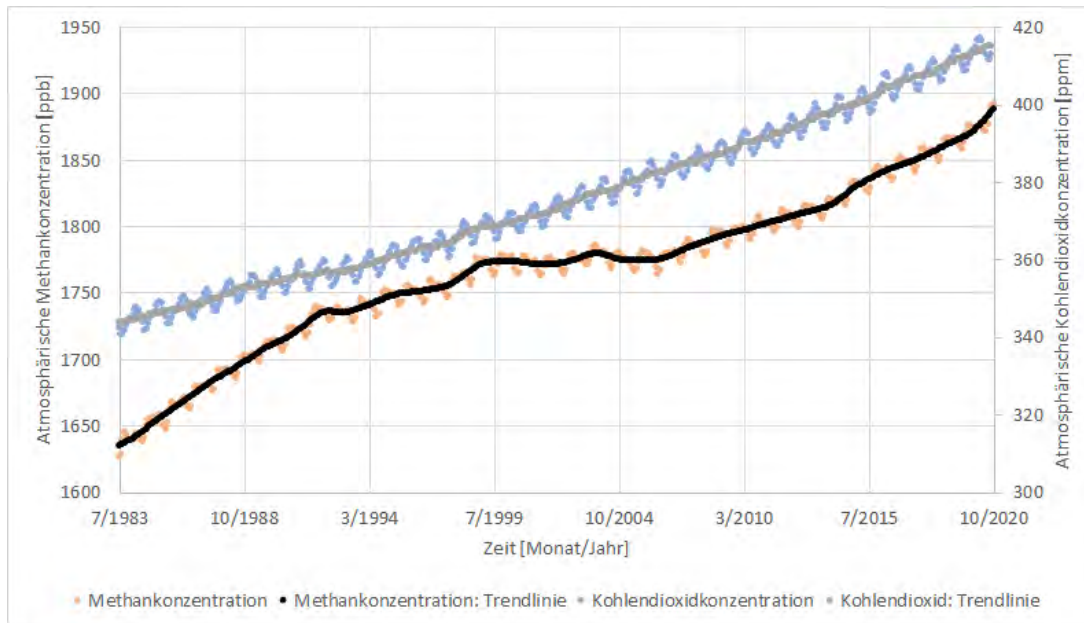


ABBILDUNG 2.4: Atmosphärenkonzentration von Methan und Kohlendioxid über die Zeit (1983 - 2020), gemessen am Mauna Loa Observatorium, Hawaii. (Tans und Keeling, 2021)

Die vermehrten Emissionen von Treibhausgasen durch das Verbrennen fossiler Brennstoffe und vermehrtem Ressourcenverbrauch durch Bevölkerungszunahme, steigern demnach den anthropogenen Einfluss auf den Klimawandel. So gibt es, basierend auf den Veröffentlichungen des Weltklimarates (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), politische Entscheidungen, die direkt auf der wissenschaftlichen Interpretation und Prognosen von Datensätzen beruhen (BMU, 2019). Themen wie CO<sub>2</sub>-Neutralität, erneuerbare Energien und die Nutzung lokaler Konsumgüter, befinden sich im Fokus der Öffentlichkeit (Shukla et al., 2019). Initiativen wie 'fridays-for-future' zeigen das gesellschaftliche Interesse an der Klimadiskussion (Kobiela et al., 2020). Die Wissenschaft hinter diesen Erkenntnissen basiert auf dem Monitoring von Veränderungen von Umweltparametern, sodass eine hohe Quantität an Messpunkten über einen möglichst langen Zeitraum für präzise Modelle benötigt wird.

Expeditionen wie die international verfolgte MOSAiC-Expedition 2019 ('Multidisciplinary drifting Observatory for the Study of Arctic Climate') ergänzen das bisherige Prozessverständnis um wertvolle Informationen über klimatische Gegebenheiten und

Interaktionen zwischen Eis, Ozean und Atmosphäre (AWI, 2019). Abseits solch groß angelegter Expeditionen, sind für umfangreiche Einschätzungen der Einflüsse durch die messbaren Veränderungen der Gaskonzentrationen in der Atmosphäre auf dem Globus verteilte Messungen über einen längeren Zeitraum notwendig. Resultierend kann die Weiterentwicklung von Messtechnik als erforderlich betrachtet werden.

### 2.1.2 Methan und Kohlendioxid

Kohlendioxid hat den größten Einfluss der Treibhausgase, dies kann durch die quantitative Menge begründet werden. Natürliche Quellen dieses Treibhausgases sind Vulkane, Respiration von Lebewesen sowie die thermische Freisetzung bei Bränden. Der größte Teil in der Kohlendioxid-Bilanz wird durch anthropogene Prozesse wie Energiegewinnung, Land- und Abfallwirtschaft sowie Industrielle Prozesse freigesetzt. Nach IEA (2020) teilen sich die globalen, anthropogenen Quellen in Elektrizitäts- und Wärmeerzeugung (42 %), Transport (25 %), Industrie (19 %), Gebäude (6 %) und andere Emissionen (8 %) auf.

Das Treibhausgas mit dem zweitgrößten Einfluss ist nach Tignor (2013, Kapitel 6) Methan. Das Spurengas hat mit etwa 9 Jahren eine kürzere Verweilzeit in der Atmosphäre als Kohlendioxid (ca. 100 Jahre), durch die etwa 25-fach höhere Reaktivität als Treibhausgas, hat das Gas dennoch einen wesentlichen Einfluss im Treibhauseffekt (Prather, Holmes und Hsu, 2012; Tignor, 2013). Dies kann bereits aus den Abbildungen 2.2 und 2.4 bei dem Vergleich von Emissionen und Relevanz als Treibhausgas abgeleitet werden. Die Aufteilung der Methanquellen in anthropogene Quellen erfolgt in Abbildung 2.5, unterteilt in Land- und Abfallwirtschaft (200 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr) sowie thermischer Freisetzung aus Biomasse und Brennstoffen (131 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr). Diese tragen mit 49 % der Gesamtemissionen von Methan (Jahresmittel von 2000 bis 2009) den größten Anteil an der globalen Methanemission bei. Dem gegenüber stehen die natürlichen Quellen, aufgeteilt in Feuchtgebiete (217 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr), geologische Quellen inklusive Ozeanen sowie Freisetzungen aus Hydratvorkommen und Permafrost (61 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr). Weitere Quellen sind Wildtiere (15 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr), Waldbrände (3 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr) oder auch Emissionen aus Frischwasser (40 Tg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/Jahr).

Diese Methan Emissionen können somit in drei unterschiedliche Quellen aufgeteilt werden. Biogene Quellen basieren auf dem anaeroben Abbau durch Mikroorganismen

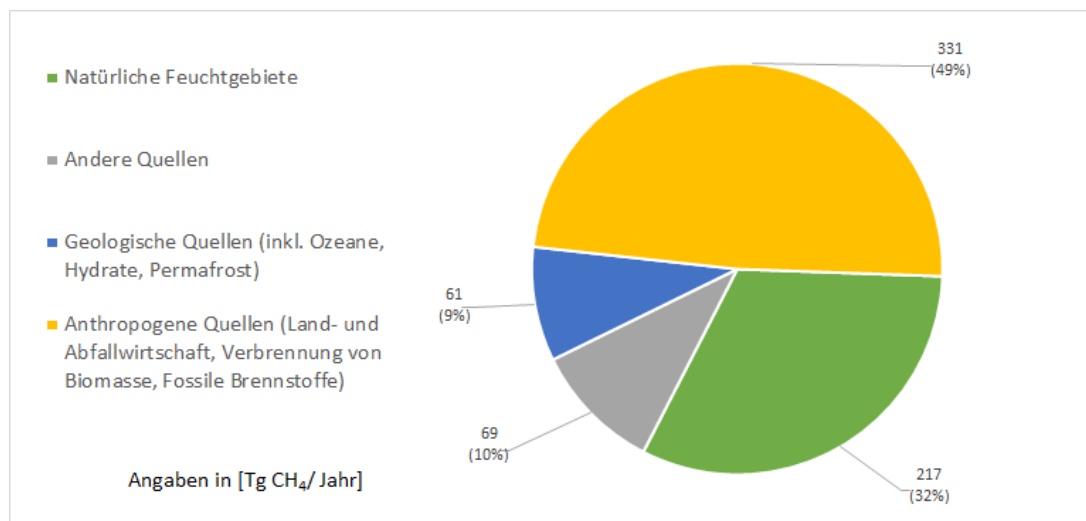


ABBILDUNG 2.5: Unterteilung der globalen Methanquellen (Jahresmittel 2000 - 2009) in [Tg CH<sub>4</sub>/Jahr] und prozentualer Verteilung. (Tignor, 2013, Tabelle 6.8)

von organischem Material und werden durch natürliche Feuchtgebiete, Abfälle, Reisfelder, Süßwasser sowie kleinere Quellen (hier in 'Andere Quellen' zusammengefasst) repräsentiert. Die thermogenen Quellen entstehen durch die chemisch-physikalische Zersetzung von organischem Material in fossile Produkte wie Kohle und Öl sowie Gase wie Methan, Ethan, Propan und Butan. Zuletzt sind die pyrogenen Quellen zu nennen, welche die Verbrennung von organischem Material wie Biokraftstoff und Biomasse als Ursprung haben. Möglich sind auch Kombinationen dieser Emissionsarten. Insbesondere die Kombination aus biogenen und thermogenen kann bei geologischen Quellen beobachtet werden (Tignor, 2013, Kapitel 6).

Nach Whiticar (1999), Neef, Weele und Velthoven (2010) sowie Monteil et al. (2011) kann mittels Top-Down-Ansatz und der Bestimmung des Isotopenverhältnisses <sup>13</sup>C zu <sup>12</sup>C des Methans die Herkunft der Emissionen ermittelt werden. So hat das CH<sub>4</sub> bei biogenen Quellen typischerweise -55 - 7 ‰, thermogene Quellen -25 - 45 ‰ und pyrogene Emissionen -13 - 25 ‰.

Der Methanabbau in der Atmosphäre erfolgt primär durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen (OH-Radikale) in Troposphäre und Stratosphäre. Insgesamt wird durch diese chemische Reaktion eine Größenordnung von etwa 90 % der jährlichen Oberflächenemissionen an Methan oxidiert. Dies geschieht anhand der folgenden Formel 2.1.





Formel 2.1: Oxidation von Methan durch Hydroxyl-Radikale in der Atmosphäre. (Prados-Roman et al., 2020a)

Die Oxidation von Methan im Boden des Festlandes erfolgt nach Wuebbles und Hayhoe (2000) durch methanotrophe Bakterien. Bei dieser Reaktion geht  $CO_2$  aus dieser Reaktion hervor. Der Mechanismus um Methan in aquatischen Systemen wird in Kapitel 2.2.2 erläutert.

### 2.1.3 Auswirkungen auf Mensch und Umwelt

Die Ermittlung der Auswirkungen des Klimawandels auf Mensch und Umwelt beschäftigt eine Vielzahl von Menschen unterschiedlichster Forschungsgebiete. Die Erderwärmung verursacht sowohl an Land als auch in aquatischen Systemen diverse Veränderungen des ökologischen Gleichgewichts. An Land sind insbesondere die Desertifikation durch reduzierte Frischwasserverfügbarkeit in Dürreperioden des Sommers zu nennen (Masson-Delmotte et al., 2019).

Laut Von Andrian-Werburg et al. (2015) treten Wetterextreme wie Temperaturschwankungen, Starkniederschläge oder auch Dürrephasen in den vergangenen Jahren auch in Deutschland häufiger auf. Houghton et al. (2001) verdeutlicht, dass es einen Zusammenhang zwischen solchen Ereignissen und dem anthropogenen Einfluss geben kann. Auswirkungen von kausalen Abhängigkeiten durch Temperaturerhöhungen und Windströmungen, können durch Phänomene wie El Niño veranschaulicht werden (Anderson, 2004). Da die bislang generierten Daten über diese Wetterextreme begrenzt sind, erfolgt eine stetige Weiterentwicklung von Modellen, um insbesondere den anthropogenen Einfluss quantifizieren zu können (Stott, 2016).

Die biologische Artenvielfalt ändert sich ebenfalls sowohl an Land als auch in aquatischen Systemen. Es ist eine Verschiebung des Lebensraums zu beobachten. In aquatischen Systemen ist z.B. eine räumliche Verschiebung der Fischvorkommen feststellbar. Die Abhängigkeit von Meeresorganismen von Salinität und Temperatur kann eine Migration von Fischarten verursachen, sodass diese in tiefere Gewässer und in Richtung der Pole driften können (Sumaila et al., 2011).

An den Polen wirken sich die klimatischen Veränderungen am deutlichsten aus, die Erderwärmung hat in der dortigen Kryosphäre besonders starke Auswirkungen. Die Erhöhung des Meeresspiegels hat durch Abschmelzen von Meereis einen direkten Einfluss auf die Bevölkerung. Nach Merkens et al. (2016) haben im Jahr 2010 etwa 11 % der Weltbevölkerung (ca. 680 Mio Menschen) in Küstenregionen mit weniger als 10 m über dem Meeresspiegel gelebt. Bis zum Jahr 2050 wird Modellrechnungen nach ein Anstieg dieser Bevölkerungszahl auf über 1 Mrd. prognostiziert (Merkens et al., 2016; Daigneault et al., 2018).

## 2.2 Aquatische Systeme als Quelle für Methan und Senke für Kohlendioxid

Die Wasser-Atmosphären-Grenzschicht hat mit einer Fläche von etwa 360 Mio km<sup>2</sup> (ca. 71 % der Erdoberfläche) einen wesentlichen Einfluss im globalen Budget der Treibhausgase. Die in den gesamten aquatischen Gewässern gelöste Menge an CO<sub>2</sub>, ist mit einem Faktor von > 50, höher als der Gehalt von in Atmosphäre und an Land gespeichertem Kohlendioxid (Reay et al., 2007). Die Einlagerung bzw. Speicherung von Kohlendioxid in aquatische Systeme beruht auf drei Prinzipien. Physikalisch-chemische Vorgänge sind hier die Löslichkeit (Partialdruck) sowie das Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht. Die biologische Einlagerung geschieht durch den Kohlenstoffkreislauf bzw. die Kohlenstoffpumpe (Ott, 1988; Lalli und Parsons, 1997; Vallero, 2014).

### 2.2.1 Aquatische Systeme als Senke für Kohlendioxid

Die Funktion des Ozeans als Senke für Kohlendioxid basiert auf der Einlagerung durch Gasaustausch im Oberflächenwasser. Hierbei können Gase zwischen den Medien Atmosphäre und Wasser übergehen, sodass sich anhand des Partialdruckes nach dem Henry-Gesetz ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellt (Vallero, 2014; Wiesenburg und Guinasso, 1979).

Das Oberflächenwasser wird durch Turbulenzen und Verwirbelungen durchmischt, sodass über die ersten Meter Wassersäule ein Austausch von gelösten Gasen erfolgt. Der Verbleib des in aquatischen Systemen gelösten Kohlendioxids kann in verschiedenen Mechanismen im Kohlenstoffkreislauf interagieren, diese werden in Abbildung 2.6 dargestellt.

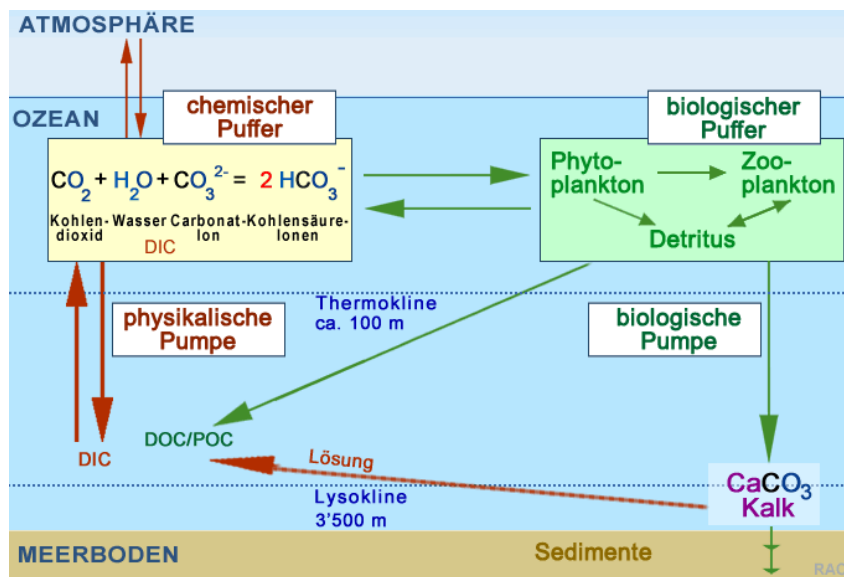


ABBILDUNG 2.6: Der Kohlenstoffkreislauf in aquatischen Systemen. (RAOnline, 2015)

Der chemische Puffer basiert auf dem gelösten anorganischem Kohlenstoff (Dissolved Inorganic Carbon, DIC) und wird durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gebildet. Dieses Gleichgewicht sorgt für eine geringere Anfälligkeit des Wassers gegenüber pH-Wert-Schwankungen, es fungiert als Puffer und stellt damit einen essentiellen Baustein für die dortigen Ökosysteme dar. Eine größere Menge an gelöstem Kohlendioxid durch einen höheren Partialdruck in der Atmosphäre bedeutet somit auch eine größere Menge Kohlensäure nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Dies führt zur einer Versauerung der Ozeane.

Ebenfalls auf dem gelösten Kohlendioxid basierend, erfolgt die Fixierung des Kohlenstoffs in Form von Biomasse durch Fotosynthese von Plankton im Oberflächenwasser. Die gebildete Biomasse liegt als Schwebestoff (Detritus) vor und bildet den biologischen Puffer. Der Detritus besteht aus gelöstem organischen Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon, DOC), partikulärem organischen Kohlenstoff (Particulate Organic Carbon, POC) sowie Calciumkarbonaten ( $\text{CaCO}_3$ ). Diese sinken in der so genannten biologischen Pumpe mittels Erdanziehungskraft durch die Wassersäule (Hydrosphäre) in Richtung Grund (Houghton et al., 2001).

Die physikalische Pumpe ist ein weiterer Mechanismus, um mit Gas durchmishtes Oberflächenwasser in tiefere Bereiche der Ozeane zu bringen. Basierend auf der Geographie der Ozeane sowie Dichtegradienten (Temperatur- und Salinitätsunterschiede)

von Meeresströmungen zu dem umliegenden Gewässer, erfolgt in sogenannten Konvektionsgebieten eine pumpen-ähnliche Beförderung der Wassermassen in die Tiefsee. Diese physikalische Pumpe ermöglicht den Transport von mit Kohlenstoffverbindungen versetzten Wassermassen in die Tiefsee, sodass im Wasser gelöste Gase nicht weiter in dem Gleichgewicht zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre wirken. Der Golfstrom zum Beispiel, ist eine bekannte Strömung im Rahmen der physikalischen Pumpe (Houghton et al., 2001; Shukla et al., 2019).

Auch dieser Mechanismus wird durch die Erderwärmung beeinflusst. Der zunehmende Temperaturanstieg hat einen direkten Einfluss auf das Oberflächenwasser, sodass bei höherer Temperatur weniger Gase im Wasser gelöst werden können und ein geringerer Dichtegradient die Wirkung der physikalischen Pumpe abschwächend beeinflusst (Houghton et al., 2001; Shukla et al., 2019).

### 2.2.2 Methan in aquatischen Systemen

Laut Brennan (2008) befinden sich große Mengen des in Methan gebundenem terrestrischen und submarinen Kohlenstoff im Permafrost (7,5 - 400 Gigatonnen Kohlenstoff, Gt C) und als Methan-Gashydraten im Meeresboden (500 - 10.000 Gt C). Im Vergleich dazu beläuft sich der in atmosphärischem Methan gebundene Kohlenstoff nach Dlugokencky et al., 1998 im Jahr 1998 auf etwa 4 Gt C. Bei einer Betrachtung der Spannweite der angegebenen Werte wird ersichtlich, dass dieses Feld noch nicht gänzlich erforscht ist. Aquatische Systeme stellen die Schnittstelle zwischen den Sedimenten und der Atmosphäre dar, sodass Vorgänge im Wasser in Form von Produktion/ Entstehung, Einlagerung und Speicherung sowie Freisetzung und Abbau den Einfluss der Ozeane als Quelle bzw. Senke beeinflussen. Weiterführende, möglichst detaillierte Kenntnisse über die Prozesse und Wechselwirkungen stellen bei der wissenschaftlichen Aufarbeitung der Thematik Methan in aquatischen Systemen eine große Rolle dar. Die klimatischen Veränderungen beeinflussen zunehmend die Einlagerungs- und Speichermöglichkeiten von Gasen in Sediment und Wasser. Derzeit liegt die durchschnittliche Methankonzentration in Ozeanen zwischen 2 und 4 nmol/L.

#### Produktion/ Entstehung

Gebundener organischer Kohlenstoff (Ditritus) aus oberflächennahen Gewässern sinkt in Form von Biomasse in tiefere Schichten der Wassersäule (Hydrosphäre) und wird

abgebaut. Insbesondere an Küstengebieten und Kontinentalhängen ist der Eintrag von Nährstoffen in die Gewässer erhöht, sodass ein Anstieg der Produktion an Biomasse resultiert. Dies bedeutet, dass ebenfalls eine größere Menge dieser Biomasse zum Meeresgrund sinkt und im Sediment eingelagert wird. Abseits von Küsten sind die Nährstoffe limitiert, sodass weniger Biomasse produziert wird und folglich auch weniger Einlagerungen im Sediment resultieren. Mechanismen wie Respiration von Lebewesen in der obersten, sauerstoffreichen Sedimentschicht, gefolgt von Nitrat-, Manganoxid- und Eisenoxid-Reduktion, bauen die Biomasse unter Remineralisierung von Kohlenstoffverbindungen zu  $\text{CO}_2$  als Endprodukt ab. In den tieferen, sauerstofffreien Sedimentschichten (so auch in Feuchtgebieten und geothermalen Quellen) kommen methanbildende Bakterien und Archaea als letztes Glied im Abbau der Biomasse vor, welche in der Methanogenese Methan als Endprodukt freisetzen. Dieses Methan liegt im Sediment vor, kann sich im Porenwasser entsprechend des Henry-Gesetzes anreichern oder bei Übersättigung in Gasblasen sammeln und durch die geringere Dichte in Richtung Oberfläche aufsteigen (Lehmköster, 2014).

Die in tieferen Sedimentschichten abgelagerte Biomasse kann thermokatalytisch fraktioniert werden. In dieser chemischen Mineralisation erfolgt, durch die vorherrschenden hohen Drücke von 200 - 400 bar und Temperaturen von über 100 °C, die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und Erdgasen wie Methan (Berkowitz, 1997; Bohrmann und Suess, 2014; Lehmköster, 2014).

### Einlagerung und Speicherung

Eine besondere Rolle bei der permanenten Speicherung von Methan haben Gashydrate. Als Methan-Gashydrate werden Verbindungen aus Methan und Wasser bezeichnet, die in einem Gefüge aus physikalischen, chemischen und geologischen Bedingungen gebildet werden. Die Hydratisierung beschreibt die Bildung einer Käfigstruktur aus Wasser um Gasmoleküle wie Methan. Ein hoher hydrostatischer Druck sowie niedrige Temperaturen und eine hohe Gaskonzentration, sind Voraussetzungen für die Bildung dieser Gashydrate, wobei höhere Wassertemperaturen einen höheren Wasserdruck erfordern. Nach Goshovskyi und Zurian (2019) ist dieses Phänomen erstmals in den 1960er Jahren von einem ukrainischen Erdölingenieur in natürlichem Sediment entdeckt worden. Unter speziellen Parametern ist die Bildung jedoch auch an der Atmosphäre möglich (beispielsweise in Permafrost-Boden), hierbei sind konstant sehr niedrige Temperaturen die Voraussetzung. Bei Wassertemperaturen von 2 - 4 °C reicht

eine Wassertiefe von ca. 500 m aus, um Methan-Gashydrate entstehen zu lassen. Diese Grenze wird als Gashydrat-Stabilitäts-Zone (GHSZ) bezeichnet und wird schematisch in Abbildung 2.7 in Abhängigkeit von Temperatur und Wassertiefe dargestellt.

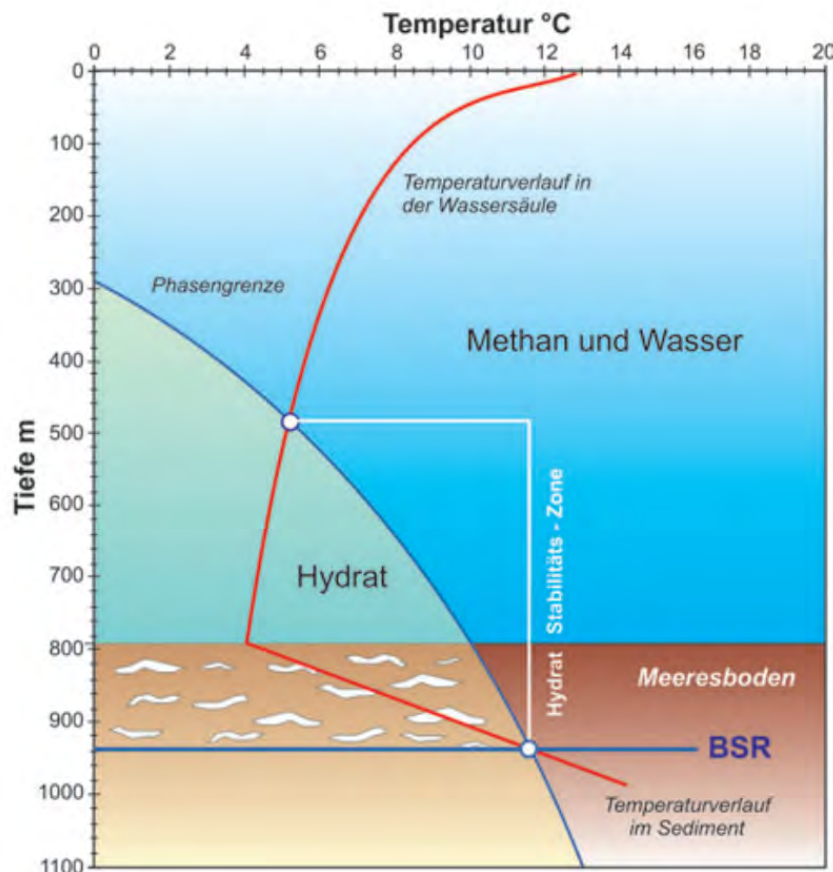


ABBILDUNG 2.7: Stabilität von Methanhydrat in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Wassertiefe) anhand des Nordostpazifik nach Suess et al. (1999) (GHSZ von ca. 480 - 940 m Tiefe).

Im Sediment gebildete Gasblasen in einem Temperatur-Druck-Gefüge innerhalb der GHSZ werden somit hydratisiert und es kommt zu einer Speicherung. Die GHSZ kann somit als Richtlinie über die Stabilität von Gashydratvorkommen herangezogen werden, variiert jedoch durch abweichende Umgebungsparameter (Wassertiefe, Methankonzentration und Temperatur) zwischen Regionen. Eine schematische Darstellung der Verteilung von Methan-Gashydrat-Vorkommen erfolgt in Abbildung 2.8. Typischerweise sind diese Hydrate in Tiefen von bis maximal 2000 m zu finden, in tiefere Sedimentschichten gelangen die Kohlenstoffverbindungen durch vorherigen Abbau zu meist nicht. Die Methankonzentration ist zu niedrig und es können keine Gashydrate



mehr entstehen (Suess et al., 1999; Reay et al., 2007; Brennan, 2008; Lehmköster, 2010; Lehmköster, 2014).

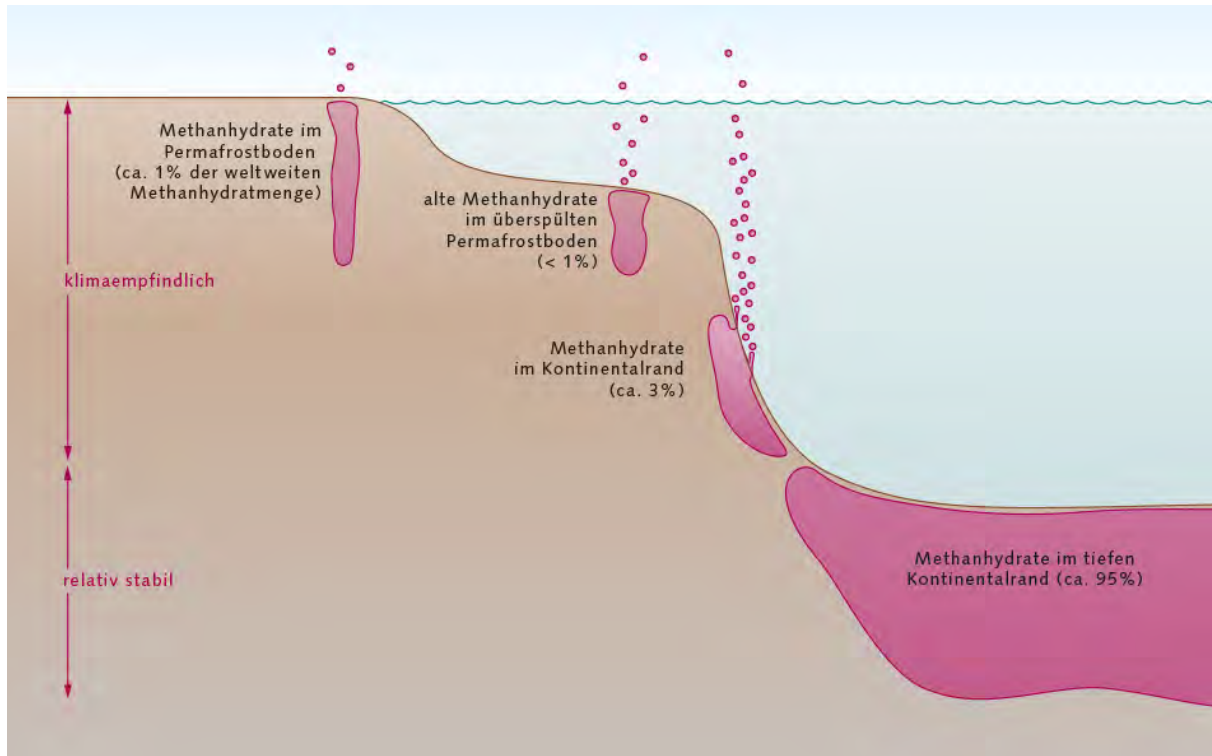
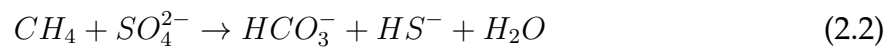


ABBILDUNG 2.8: Vorkommen und Verteilung von Methanhydraten in aquatischen Systemen. (WOR, 2014)

### Freisetzung und Abbau

Eine Veränderung der Umgebungsparameter von Methan-Gashydraten außerhalb der GHSZ bewirkt das Schmelzen der Gashydrate. Die Methanmoleküle steigen durch Dichtegradienten und hydrostatischen Druck in Richtung Hydrosphäre. Dies geschieht ebenfalls mit gebildeten Gasblasen im Porenwasser in Regionen die sich außerhalb der GHSZ befinden. Während der gesamten Wegstrecke geschieht ein Konzentrationsausgleich der Gasblasen mit der Umgebung und es kann Methan durch methanotrophe Mikroorganismen abgebaut werden. Nach Boetius et al., 2000, ist eine weitere Form des Methanabbaus durch eine Symbiose aus Archaeen und sulfatreduzierende Bakterien in der so genannten Sulfat-Methan-Übergangszone (SMTZ) im Sediment möglich. Hierbei wird in einer anaeroben Oxidation Methan (AOM) mittels Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), Schwefelwasserstoff ( $\text{HS}^-$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , vgl. Formel 2.2).



Formel 2.2: Anaerobe Oxidation von Methan durch Symbiose aus Archaeen und sulfatreduzierende Bakterien. (Boetius et al., 2000)

Anders als bei der Oxidation mit Sauerstoff, wird durch diese Form des Abbaus von Methan kein Kohlendioxid freigesetzt. In der Sediment-Wasser-Grenzschicht steigen durch Übersättigung des Wassers Methanblasen in der Hydrosphäre auf und stellen Ausgasungsstellen in die aquatischen Systeme dar. Auch in der Wassersäule geschieht durch Diffusion ein stetiger Konzentrationsaustausch der Gasblase mit dem umgebenden Wasser, sodass in Abhängigkeit von der Zeit, Größe und Form der Gasblasen in der Hydrosphäre die Methankonzentration in der Blase abnimmt, sofern die Blasen nicht innerhalb der GHSZ von einer dünnen Schicht Gashydrat ummantelt sind (Sauter et al., 2006). So können nach Gentz et al. (2014) Strömungen in Kombination mit Dichteübergängen zwischen Wasserschichten (Pyknokline) den Eintrag von Methan aus aufsteigenden Gasblasen in die Atmosphäre durch lateralen Transport verzögern oder gar unterbinden. In der verlängerten Verweilzeit in der Hydrosphäre diffundiert mehr Methan in die Wasserphase (Leifer und Patro, 2002; McGinnis et al., 2006).

Eine durch die Klimaerwärmung resultierende Verschiebung der GHSZ, kann zusätzlich zu der Freisetzung von gespeichertem Methan aus Permafrostböden und den oberflächennahen Einlagerungen an Kontinentalhängen, zum Schmelzen der zuvor stabilen Gashydrate führen. Die Hydrosphäre dient hierbei als Puffer, sodass die temperaturbedingte Verschiebung der GHSZ und dessen Auswirkungen, Prognosen zufolge erst in über 100 Jahren an der Erdoberfläche feststellbar sein könnten. Unsicherheiten in den Schätzungen der Methan-Gashydratmengen und Unklarheit über genaue Mechanismen in der Hydrosphäre wie schnellere bzw. verstärkte Erderwärmung, bei einem vermehrten Eintrag von Methangasblasen, erschweren diese Prognosen (Reay et al., 2007).

Nach Reay et al. (2007) kann das Schmelzen von Methan-Gashydraten an Kontinentalhängen zu Instabilität führen, da diese dort eine festigende Wirkung haben. Das Abrutschen dieser Hänge kann resultieren und neben der Veränderung der Küstengebiete auch Naturkatastrophen wie Tsunamis verursachen. Der ansteigende Meeresspiegel erhöht den Wasserdruck auf die in den Sedimenten befindlichen Methan-Gashydrate.



Es wird jedoch angenommen, dass diese Druckerhöhung den Einfluss der erhöhten Wassertemperatur nicht ausgleicht (Reay et al., 2007; Brennan, 2008; Lehmköster, 2010; Lehmköster, 2014).

So genannte Schlammvulkane sind ebenfalls Austrittsorte mit großen Emissionen an Methan. Diese auf geothermalen Prozessen beruhenden Phänomene (bspw. Vulkanen oder Hydrothermalquellen von Schelfgebieten und Tiefsee), stellen einen konstanten Eintrag von Gasen, insbesondere Methan, aus thermalem Ursprung in die Ökosysteme dar. Ein solcher Eintrag wird anhand der Sonaraufnahme einer Methanwolke am Håkon Mosby Schlammvulkan in Abbildung 2.9 veranschaulicht. Die dargestellte Gaswolke hat eine strömungsbedingte Drift und reicht über 500 m oberhalb des Meeresbodens in die Wassersäule hinauf. Nach Sauter et al. (2006) kann festgestellt werden, dass in der Methanwolke Hydrat-ummantelte Gasblasen sowie Gashydrat-Flocken über weite Strecken, bis über der GHSZ hinaus, mitgetragen werden. Eine Freisetzung des Methans aus den Hydraten erfolgt somit erst oberflächennah, sodass die Verweilzeit der Methangasblasen in der Hydrosphäre entsprechend geringer ausfällt. Folglich ist die Methankonzentration in den Gasblasen beim Erreichen der Wasseroberfläche höher, sodass ein potentieller Eintrag in die Atmosphäre vorliegt (Leifer und Patro, 2002; Leifer und MacDonald, 2003; Sauter et al., 2006; Niemann et al., 2006; Leifer, Boles und Luyendyk, 2007; Etiope et al., 2007).

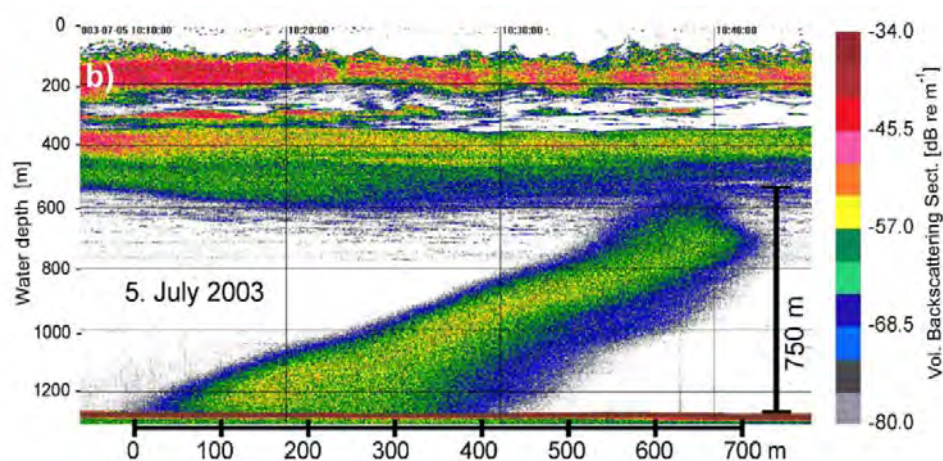


ABBILDUNG 2.9: Echolotaufnahme einer Methanwolke des Håkon Mosby Schlammvulkans. (Sauter et al., 2006)

## 2.3 Messmethoden in aquatischen Systemen

Die Wasseranalytik ist ein zentraler Bestandteil bei der Ermittlung des Einflusses aquatischer Systeme im Bezug auf den Klimawandel. Als Quelle und Senke für Treibhausgase ist insbesondere die Analytik im Wasser gelöster Spurengase von Bedeutung. Auch die lokale Betrachtung der Entwicklung von potentiellen Methanquellen in aquatischen Systemen hat eine hohe wissenschaftliche Relevanz. Die zu generierenden Messwerte ermöglichen die Erstellung von wissenschaftlichen Modellen zur Erstellung von Prognosen und helfen die Ursachen von Veränderungen zu ermitteln, stellen somit die wissenschaftliche Basis dar. Durch ein Netzwerk aus langfristig aufzeichnenden Messinstrumenten, auf Bojen, Fähren oder auch stationären Einrichtungen (bspw. auf Ölförderanlagen oder an Küstenregionen), sind bereits umfangreiche Messungen an der Wasseroberfläche möglich. Die bei solchen Anwendungen erforderliche geringe Wartungsintensität ist eine Anforderung an Messinstrumente. Messsysteme zum Einsatz im Feld können in zwei Kategorien unterteilt werden:

- in-situ- (lat: 'vor Ort', Messsystem unmittelbar am Ort der Probe, hier in der Wassersäule) (OED, 2021)
- ex-situ-Einsatz (lat: 'abseits des Ortes', Probennahme mit anschließendem Transport und Messung im Labor) (OED, 2021)

Die Anforderungen an in-situ Messinstrumente resultieren aus den Umgebungsbedingungen, die je nach Anwendung differieren können. So bestimmt die Druckstabilität z.B. die mögliche Einsatztiefe des Messsystems und die erwarteten Konzentrationen benötigte die Performanz. Die Performanz setzt sich in dieser Arbeit aus den nachfolgenden Kennwerten zusammen:

- Ansprechzeit ( $t_{> 90 \%}$ )
- Abklingzeit ( $t_{< 10 \%}$ )
- Nachweisgrenze
- Bestimmungsgrenze

### 2.3.1 Gelöstgasanalytik

Die Konzentration von in Wasser gelösten Gasen ist bei konstanter Temperatur proportional zu dem Partialdruck. Diese Proportionalität ist gasspezifisch und kann durch die Henry-Konstante ausgedrückt werden. An der Oberfläche eines Gewässers besteht somit ein Gleichgewicht zwischen den im Wasser und in der Atmosphäre befindlichen Gasen. Ist in der Atmosphäre eine höhere Konzentration eines Gases als im Wasser, bedeutet dies ein Anstieg des Partialdrucks und es gehen mehr Moleküle in Lösung, als zurück in die Atmosphäre übergehen. Es kommt zu einer Anreicherung des Gases im Oberflächenwasser. Andersherum werden vermehrt Moleküle freigesetzt, wenn im Wasser eine höhere Konzentration vorliegt als in der Atmosphäre. Bei diesen stetigen Wechselwirkungen können regionale Konzentrationsgradienten bereits innerhalb weniger Meter Entfernung festgestellt werden (Sander, 2015; Vallero, 2014). Für die Darstellung dieses gasspezifischen Gleichgewichts findet die so genannte Henry-Konstante Anwendung (Vallero, 2014; Wiesenburg und Guinasso, 1979).

$$H_i = \frac{p_i}{c_i} \quad (2.3)$$

*Formel 2.3: Berechnung des Henry-Konstante mit:  $p_i$  = Partialdruck des Stoffes  $i$ ,  $H_i$  = temperaturabhängige Henry-Konstante des Stoffes  $i$  und  $c_i$  = Konzentration des Stoffes  $i$  (Vallero, 2014; Wiesenburg und Guinasso, 1979).*

Ebenfalls von Bedeutung für das Löslichkeitsverhalten sind die Wassertemperatur und die Salinität. Die Gaslöslichkeit sinkt bei steigender Salinität ('Salting-out'-Effekt) und Temperatur (Endo, Pfennigsdorff und Goss, 2012; Kim et al., 2016).

### 2.3.2 Messsysteme in der Wasseranalytik

Die klassische etablierte Methode der Probennahme stellt ein Probenwasserschöpfer-system, erweitert durch verschiedene Messsonden dar. Bei diesem erfolgt eine diskrete Beprobung der Wassersäule mittels Probenflaschen (z.B. Nansenflasche) mit mehreren Litern Fassungsvermögen, welche elektronisch von Deck des Schiffes geschlossen werden können. Als Trägersysteme für Messinstrumente sowie auch der Probenflaschen können Schiffswinden, ferngesteuerte- (remotely operated underwater vehicle, ROV)

oder autonome Unterwasserfahrzeuge (autonomous underwater vehicle, AUV) eingesetzt werden. Die Selektion der Beprobungstiefen erfolgt zumeist auf Basis von Sensorik wie dem Echolot des Schiffes und in-situ Messinstrumenten wie einer CTD-Messsonde (Conductivity/Temperature/Depth, Leitfähigkeit/Temperatur/Tiefe) oder der Fluoreszenz. Für die Gelöstgasanalyse erfolgen anschließend Transport, Aufbereitung und Messung der Wasserprobe in einem Labor an Bord des Schiffes oder auch mit größerer zeitlicher Verzögerung an Land. Die gängige Form der Gelöstgasbestimmung ist die 'Headspace Analytik' mit einem Gaschromatographen (GC). Die erforderlichen Schritte Probenaufarbeitung und -transport erhöhen die Fehleranfälligkeit der Messung durch Veränderung der Umgebungsparameter der Probe (Druck und Temperatur) und möglicher Kontaminationen. Eine Limitation der Einsatztiefen erfolgt bei dieser Probennahme durch die Kapazitäten der Schiffswinde, die Beprobungsanzahl ist auf die Anzahl der Probenflaschen begrenzt. Sowohl die zu erreichende Auflösung als auch die benötigte Zeit vom Sammeln der Probe bis zum Erhalt der Messwerte sind hierbei wesentliche Nachteile. Die Präzision dieser Messmethode für leicht flüchtige, gelöste Gase ist stark abhängig von Arbeitsroutinen und den Umgebungsbedingungen wie veränderte Temperatur und Druck. Insbesondere bei der Probennahme in tiefen Gewässern können Temperaturunterschiede zwischen 2 - 4 °C (Tiefsee) und z.B. 30 °C an der Wasseroberfläche vorkommen, was die Löslichkeit von Gasen in Wasser erheblich verschlechtert. Ein Vorteil der diskreten Wasserprobennahme ist die Flexibilität in der Wahl des Messinstruments.

Optimierungen im Bereich von Kontinuität und Anzahl der Messpunkte, Echtzeitauswertung und Reaktionsmöglichkeiten auf Messergebnisse, können durch in-situ Messsysteme ermöglicht werden. Echtzeitauswertungen von Messdaten ermöglichen eine direkte Reaktion auf lokale Veränderungen in der Wassersäule, was insbesondere bei Messungen des Spurengases Methan von Relevanz sein kann. So kann eine aktive Anpassung von Messposition und -tiefe, insbesondere bei Messungen von Ausgasungsstellen, Vorteile bringen. Die Trägersysteme liefern Rahmenbedingungen, so dass an die in-situ Messinstrumente spezifische Anforderungen wie die Dimensionierung, der Stromverbrauch, das Gewicht oder die Gerätekommunikation gestellt werden. Hieraus ergeben sich die Einsatzmöglichkeiten des Gesamtsystems. Die Einsatzzeit korreliert somit mit dem Stromverbrauch im Batteriebetrieb und Dimensionierung

sowie Gewicht des Messsystems muss zu den Spezifikationen des Trägersystems passen (Auftriebskörper und Ladevolumen). Durch eine direkte Verbindung des Messgerätes zu Computern, z.B. an Bord eines Schiff oder der Trägersysteme ROV und AUV, kann die Echtzeitauswertung ermöglicht werden.

Gebräuchliche, auf dem Markt zu findende Messsysteme zur Detektion von Methan, sind der 'HydroC CH<sub>4</sub> Sensor' (Contros), der 'METS Methane Sensor' (Franatech) und der 'Mini CH<sub>4</sub>' (Pro Ozeanus), welche sich in Aufbau, Funktion und Spezifikationen ähneln. Laut Herstellerangaben liegen die maximalen Einatztiefen der Sensoren zwischen 3000 m und 6000 m mit Nachweisgrenzen von 10 nmol/L bei Franatech und < 6 nmol/L bei dem Partialdrucksensor von Contros. Der 'Mini CH<sub>4</sub>' ermöglicht in der feinsten Auflösung einen Messbereich von 0 - 300 µg/L bei ± 3 %, bei einer T<sub>> 63 %</sub> von 8 Minuten mit aktiver Probenförderung über die Membraneinheit. Diese Messsysteme basieren auf einer Entgasung des Wassers an einer Membran, die mittels einer gesinteren Platte stabilisiert wird. Im Inneren der Sensoren erfolgt die Messung über TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) bei dem Contros und Halbleitertechnik (SnO<sub>2</sub> Halbleiter) bei Franatech (Franatech, 2012; Contros, 2018; Ozeanus, 2016; Boulart, Connelly und Mowlem, 2010). Im regulären Betrieb operieren diese Sensoren ohne einen aktiven Probenfluss über die Membran, dies ermöglicht einen wartungsarmen Betrieb und lange Laufzeiten. Die Ansprech- und Abklingzeiten (insbesondere T<sub>> 90 %</sub>) der Sensoren fallen jedoch erfahrungsgemäß, im Vergleich zu Systemen mit aktiver Probenförderung, lang aus. Man kann von einer hohen Trägheit der Messsysteme sprechen.

Weitere hochauflösende Messinstrumente zum Einsatz im Feld sind solche wie der 'Ultra-portable Greenhouse Gas Analyzer' von Los Gatos Research (LGR), 'GPS Kit and Mobile Soil Flux System - G4301' von Picarro Inc. (Christiansen und Jørgensen, 2016; LGR, 2014). Die Systeme von LosGatos und Picarro sind mobile Geräte zur Konzentrationsmessung an der Atmosphäre, die mittels einer ergänzten Entgasungseinheit (z.B. Membran oder Zerstäuber kammer) zur Gelöstgasanalytik von Wasser verwendet werden können. Dies bedeutet eine ex-situ Anwendung in der Wasseranalytik mit einer Probenpumpe, sodass die zu messende Wasserprobe zu der Messstation, meist an Bord eines Schiffes, gefördert wird (Hartmann et al., 2018). Hierdurch wird ebenfalls die mögliche Tiefe der Beprobung limitiert. Laut Datenblatt der Hersteller liegt der Messbereich für Methan bei dem System von LGR zwischen 0,01 - 100 ppm (± < 2 ppb)

und bei dem Gerät der Firma Picarro Ltd. bei 0 - 800 ppm ( $\pm 3$  ppb, LGR, 2014; Christiansen und Jørgensen, 2016). Mit einem in-situ Massenspektrometer können die Vorteile präziser Messinstrumente mit einer aktiven Probenförderung in einem modularen Aufbau genutzt werden. Eine möglichst kurze Wegstrecke der Wasserprobe sowie ein kompakter Aufbau eines für Restgasanalysen entwickelten Massenspektrometers, ermöglicht kontinuierliche Messungen von Gelöstgasen in der Wassersäule.

### 2.3.3 Unterwasser-Massenspektrometrie

Massenspektrometer können durch die Variabilität der Systemkomponenten sowie der umfangreichen Möglichkeiten der Messmethodik wesentliche Fortschritte in der Wasseranalytik ermöglichen.

Eine gute Performanz bei einer hohen Quantität an Messwerten ist das wesentliche Argument zur Nutzung eines Unterwasser-Massenspektrometers. Die aktive Förderung der Probe zum und im Messgerät ermöglicht eine Vergleichbarkeit von Messwerten, wobei durch die Vakuumpumpe eine schnelle Verfügbarkeit der Gase am Detektor realisiert wird.

#### Funktionsprinzip

Massenspektrometer sind tief in der modernen Diagnostik verankert und existieren in diversen Ausführungen und Messprinzipien. Das hier zugrunde gelegte Prinzip basiert auf der Ionisierung von Atomen und Molekülen sowie der anschließenden quantitativen Messung in einem Vakuum. Die gängige Art der Ionisierung in der Restgasanalytik ist die Elektronenstoßionisation (EI). Diese Ionisierung erfordert für eine effektive Arbeitsweise ein Hochvakuum, da ansonsten ein Überladen der Ionenquelle in einer reduzierten Messgenauigkeit resultiert. Die Messung basiert auf dem Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ), sodass eine Quantifizierung von Atomen bzw. Molekülen auf Basis von Größe und Ladung durchgeführt wird. Die Auftrennung verschiedener Komponenten einer Probe geschieht in einem Magnetfeld, welches dem Anwendungsfeld angepasst werden kann. Eine kompakte Methode zur Auftrennung von ionisierten Komponenten im elektrischen Feld ist der Quadrupol (Quadrupol-Massenspektrometer, QMS). Phasenverschobene Hochfrequenzspannung sowie eine Gleichspannung an den gegenüberliegenden Stäben zwingen die Ionen in eine spiralförmige Bahn (bahndrehimpuls, vgl. Abbildung 2.10, resonantes- und nichtresonantes



Ion). In Abhängigkeit der angelegten Hochfrequenzspannung geraten die zwischen den Stäben befindlichen Ionen in Schwingung, spezifische  $m/z$ -Verhältnisse (resonante Ionen) erreichen schließlich den Detektor. Nichtresonante Ionen jedoch prallen, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, an die Stäbe oder andere Bauteile und werden neutralisiert. Im Detektor erfolgt eine Signalverstärkung der eintreffenden Ionen pro spezifischer Hochfrequenzspannung, sodass ein elektrisches Signal in Abhängigkeit der Quantität der eintreffenden Ionen gemessen werden kann (Güssregen, 2018). Veränderungen der Hochfrequenzspannung ermöglichen die Messung mehrerer unterschiedlicher Massen in einem kurzen Zeitraum. So wird die Messung mehrerer unterschiedlicher Massen pro Sekunde ermöglicht. So können beispielsweise quasi simultane Messungen von Methan, Wasserdampf, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid ermöglicht werden.

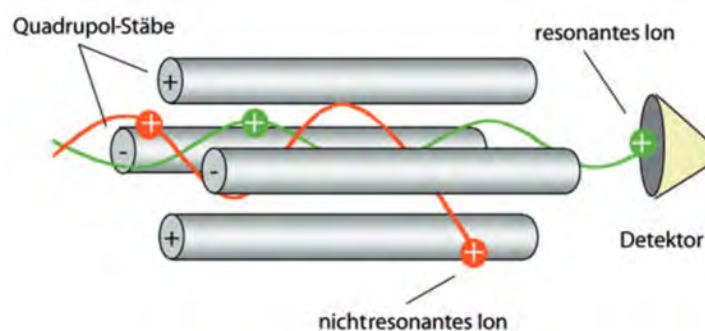


ABBILDUNG 2.10: Schematische Darstellung eines Quadrupols zur Auftrennung von Ionen in einem Massenspektrometer (Güssregen, 2018, Abbildung 2).

Bei Betrachtung der Gase Kohlendioxid (Masse: 44 Da) und Methan (Masse: 16 Da) sowie den sonstigen im Wasser befindlichen Komponenten, fallen Überlagerungen der  $m/z$ -Verhältnisse von Methan und Sauerstoff auf (Massen 16 und 17 Da: Sauerstoff und fragmentiertes Wasser). Die Lösung dieser Überlagerung wird in der Messung der Masse 15 Da für Methan-Fragmente gefunden, sodass ein Signal mit geringerer Kontamination zur Messung genutzt werden kann. Es erfolgt somit die Messung des bei der Ionisierung fragmentierten  $\text{CH}_3^+$ . Auf der Masse 14 wird das Signal für Stickstoff gemessen.

## Systemkomponenten eines UWMS

In-situ-Messungen in aquatischen Systemen stellen Messsysteme durch die Anforderungen an die Druckstabilität vor Herausforderungen. Die Druckstabilität eines Messsystemes wie eines UWMS erfordert ein druckstabiles Gehäuse, in welchem die Systemkomponenten integriert werden können. Die Dimensionierung des Gesamtsystems sowie der Stromverbrauch haben eine hohe Relevanz. Diese Faktoren bestimmen die Einsatzzeit durch Kapazitäten von Energiespeichern (z.B. Batterien) und möglicher Gehäusedimensionen die Einsatztiefe sowie die Integration in Trägersysteme (z.B. AUV).

Ein Massenspektrometer operiert in einem Hochvakuum bei einem Druck  $< 1e^{-4}$  bar, wobei die Mindestanforderungen an den Druck mit der Standzeit der Ionenquelle korreliert. Erforderlich sind also eine Vorvakuumpumpe (z.B. Membranpumpe) sowie eine Hochvakuumpumpe zum Erzeugen des Vakuums. Das QMS sitzt in einer Vakuumkammer und wird über Rohre mit dem MIS gasdicht verbunden. Die wässrige Probe wird mittels Peristaltikpumpe kontinuierlich über eine im MIS befindliche, semipermeable Membran gefördert. Im Wasser gelöste Gase und Wasserdampf diffundieren durch die Membran in das Hochvakuum des QMS und werden durch die Vakuumpumpen angesogen. Die Gase gelangen in die Ionisierungseinheit, werden selektiert und quantifiziert.

Die Ansteuerung der Systemkomponenten geschieht über mindestens ein Mikrocontroller-Board, welches ebenfalls die Auswertung der am MS generierten Daten ermöglicht. Eine Erweiterung des Systems um optionale Komponenten ist im Rahmen der Dimensionen des Gehäuses möglich. Hierzu zählen beispielsweise ein Sicherheitsventil für eine Absicherung gegen Wassereinbruch an der Membran oder auch eine Kühlfalle zur Reduzierung des Wasserdampfs nach Gentz und Schlüter (2012). Demnach kann der Wasserdampf im Messsystem um bis zu 98 % mittels Hochleistungskühler (kühlt auf bis zu  $-85$  °C) reduziert werden. Hierdurch wird sowohl ein besseres Vakuum für das QMS als auch eine bessere Auswertbarkeit erreicht.

### 2.3.4 Membraneinlasssysteme

Das MIS stellt mit einer semipermeablen Membraneinheit die Schnittstelle zwischen Messgerät und aquatischen Systemen dar. In dieser Einheit erfolgt die Separation der gelösten Gase vom Wassers durch Verarmung an der Membran, daher kann dieses



auch als Entgasungseinheit bezeichnet werden kann. Diese Schnittstelle zwischen Messgerät und aquatischen Systemen ist durch den semipermeablen Aufbau eine Schlüsselposition für Performanz und Druckstabilität. Membranmaterial und -stärke sowie die Differenz der Konzentration zwischen den beiden Seiten der Membran, beeinflussen die Gaspermeabilität (Ansprech- und Abklingzeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze). Wobei die Menge des durch die Membran diffundierenden Gases an der Membran durch eine erhöhte Temperierung der Wasserprobe gesteigert werden kann (Henry-Gesetz). Die Permeabilität ist jedoch auch druckabhängig, sodass es in Abhängigkeit der Einsatztiefe zur Komprimierung der Membran bei steigender Differenz zwischen Innen- und Außendruck kommt. Hierdurch verschließen bzw. verkleinern sich die Poren in der Membran und die Permeation von Gasen wird erschwert (Merkel et al., 2000; Zhang, Li und Gray, 2011).

Ein Membranmaterial mit einer guten Durchlässigkeit im niederen Molekularbereich (z.B. für CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>) ist Polydimethylsiloxan (PDMS), welches für die Anwendung im MIS verwendet werden kann (Merkel et al., 2000). Die Membran als Barriere gegen einströmendes Wasser wird durch eine Membranstützstruktur stabilisiert. Diese Stützstruktur soll bei bestmöglicher Permeabilität und einer hohen Reproduzierbarkeit in der Fertigung die flexible Membran vor dem kollabieren schützen und eine konstante Entgasungsoberfläche gewährleisten. Hierbei sind mit zylindrischen und planaren Formen zwei verschiedene Typen möglich. Die zylindrische Struktur wird möglichst turbulent umströmt, die planare hingegen frontal mit der Probe angeströmt. Da die zylindrischen Strukturen eine größere Oberfläche haben und eine größere Variabilität in der Wahl der Stützstrukturen ermöglichen, werden lediglich solche in dieser Arbeit betrachtet.

Die Gaspermeabilität bei PDMS-Membranen kann mittels der folgenden Formel 2.4 berechnet werden.

$$P = \frac{Nl}{p_2 - p_1} \quad (2.4)$$

Formel 2.4: Berechnung des Permeabilitäts-Koeffizienten  $P$  mit:  $p_2$  = Partialdruck Probenseite,  $p_1$  = Partialdruck Ausgleichsseite,  $l$  = Membranstärke und  $N$  = stationärer Fluss durch die Membran (Merkel et al., 2000).

Die Formel zur Berechnung des Permeabilitäts-Koeffizienten zeigt den resultierenden Einfluss der Membranstärke auf die Permeabilität. Unter sonst gleichbleibenden Bedingungen gilt: je größer die Membranstärke, desto geringer der Permeabilitäts-Koeffizient.

Durch die spezifischen Anforderungen an die Membranstützstrukturen ergibt sich eine Nische von in Frage kommenden Materialien und Fertigungsansätzen. Gesinterte Stützstrukturen haben in diesem Kontext eine weite Verbreitung, da diese einfach zu fertigen sind und eine hohe Druckstabilität aufweisen. Da der Prozess des Sinterns jedoch von einigen Faktoren abhängig ist (z.B. Material, Zeit und Temperatur), welche die Porosität der Stützstruktur beeinflussen, ist die Reproduzierbarkeit fertigungsbedingt schlecht. Dies ist begründet in den zumeist nicht gradlinig verlaufenden, freien Wegstrecken innerhalb der gesinterten Struktur, sodass die Entgasungsleistung gemindert wird (freie Fläche). Somit kann es zu Verschleppungen durch lange Wege der Moleküle sowie Toträume kommen. Auch Federn können zu diesem Zweck mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit und einer prozentual großen freien Oberfläche eingesetzt werden. Die Druckstabilität ist jedoch durch den instabilen Aufbau (Gefahr des Kollabierens) nur bedingt gegeben.

Neue Fertigungsansätze nach Frank und Höhn (2019) durch 3D-Druck und Laserbohrungen erweitern das Portfolio an Membranstützstrukturen. Diese Fertigungsverfahren operieren automatisiert und mit hoher Präzision, sodass eine hohe Reproduzierbarkeit bei einem Kompromiss aus Porosität und Stabilität ermöglicht wird. Abbildung 2.11 bietet einen visuellen Vergleich der aufgeführten Strukturen anhand von Makro-Aufnahmen. Ersichtlich werden wesentliche Unterschiede im Unterstützungsgrad der Membranen und der Fertigungspräzision (3D-MicroPrint GmbH, 2019; LLT Applikation GmbH, 2021; Frank und Höhn, 2019).

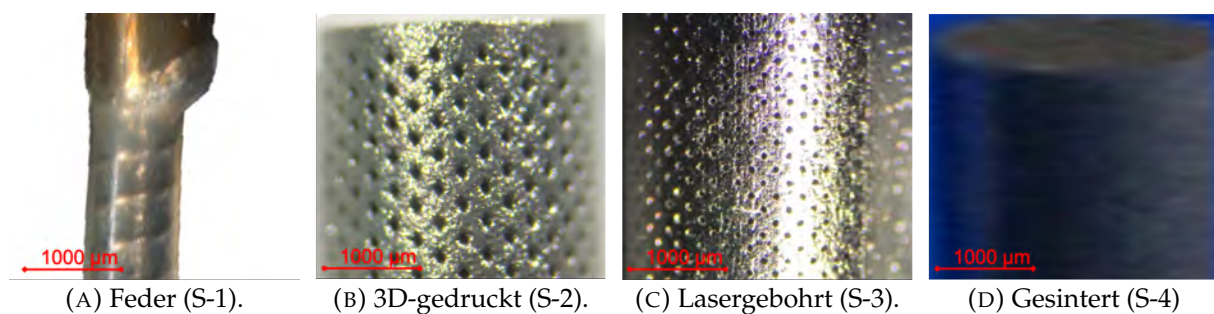


ABBILDUNG 2.11: Makroskopische Aufnahmen der Stützstrukturen.

Die Eigenschaften der bislang verwendeten Stützstrukturen Feder (S-1) und dem gesintertem Zylinder (S-4) weisen, in Bezug auf Druckstabilität oder Performanz und Reproduzierbarkeit, Nachteile auf. Die neuartigen Stützstrukturen nach Frank und Höhn (2019) weisen hier einige Optimierungen auf, eine grobe Übersicht der wichtigen Eigenschaften Druckstabilität, Reproduzierbarkeit und erwartete Performanz werden in Tabelle 2.1 dargestellt.

TABELLE 2.1: Darstellung der betrachteten Membranstützstrukturen und derer relativer Vor- (Haken) und Nachteile (Kreuz) in Bezug auf Druckstabilität, Performanz und Reproduzierbarkeit nach Frank und Höhn (2019).

Stützstruktur	Druckstabilität	Performanz	Reproduzierbarkeit
Feder (S-1)	✗	✓	✓
3D-gedruckt (S-2)	✓	✓	✓
Lasergebohrt (S-3)	✓	✓	✓
Gesintert (S-4)	✓	✗	✗

Bei einem Vergleich der technischen Spezifikationen der Membranstützstrukturen aus Tabelle 2.2 wird ersichtlich, dass es starke Abweichungen zwischen den Strukturen in Bezug auf Art und Größe der freien Oberfläche gibt. Diese beeinflusst sowohl die Stützkraft der Membran als auch die Entgasungsleistung.

TABELLE 2.2: Technischer Vergleich der Membranstützstrukturen (Cardenas-Valencia et al., 2014; Frank und Höhn, 2019).

Spezifikation	Feder (S-1)	3D-gedruckt (S-2)	Lasergebohrt (S-3)	Gesintert (S-4)	Geätzt (S-5)
Durchmesser	1/16"	1/8"	1/8"	1/8"	1/8"
Länge [mm]	ca. 13	ca. 13	ca. 13	k. A.	k. A.
Art der Porosität	Helix s: 0,25 mm	Raute ø: 100 µm	Rund ø: 50 µm	Unspezifisch	Unspezifisch
freie Oberfläche	45 mm <sup>2</sup>	38 mm <sup>2</sup>	16 mm <sup>2</sup>	< 10 mm <sup>2</sup>	< 10 mm <sup>2</sup>

## 2.4 Problemstellung und Zielsetzung

Die in den vorherigen Kapiteln aufgezeigten Zusammenhänge und Problematiken zeigen Optimierungsbedarf im Bereich der Wasseranalytik, insbesondere im Bereich von gelöstem Methan.

Die derzeitig verwendeten Messsysteme entsprechen in weiten Bereichen nicht den gestiegenen Anforderungen der modernen Wissenschaft. Insbesondere in der zukünftigen Klimaforschung durch die globale Erwärmung werden hochauflösende Messinstrumente mit einem möglichst weiten Anwendungsgebiet von Bedeutung sein. Die Probleme resultieren durch die erwünschte Kombination aus einer guten Performanz bei einer hohen Druckstabilität.

Die Kombination verschiedener, neuartiger MIS mit einem neu aufgebauten UWMS ('UWMS3000') soll eine Erweiterung der Einsatztiefen auf bis zu 3000 m bei einer mit dem UWMS nach Gentz und Schlüter (2012) vergleichbaren Performanz ermöglichen. Hierfür erfolgt eine Kalibration verschiedener MIS auf das Gas Methan, ergänzt von einem Vergleich der Performanz unter Druckbelastung sowie einem Maximaldrucktest. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen mit der zuvor verwendeten Feder als Membranzützstruktur verglichen und die Eignung des neuartigen MIS zur Anwendung in dem neu aufgebauten UWMS validiert werden. Diese neue Generation des Messinstrumentes soll im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit Beaver-Creek-Analytical LLC mittels moderner Komponenten geplant, designt und gebaut werden. Ebenfalls sollen hierbei der Stromverbrauch und die Dimensionierung des 'UWMS3000' verringert werden.

## 2.5 Arbeitshypothesen

Basierend auf den Zielsetzungen und den Variationen der für die MIS verwendeten Komponenten ergeben sich die folgenden Arbeitshypothesen:

- Je stärker die Membran, desto träger sind die Ansprech- und Abklingzeiten.
- Die Ansprech- und Abklingzeiten der neuartigen MIS mit der dünneren 0,25 mm Membran sind vergleichbar mit denen des Feder-MIS.
- Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der neuartigen MIS sind vergleichbar mit denen des Feder-MIS.
- Die Druckstabilität der stärkeren 0,51 mm Membran weist im Vergleich zu der 0,25 mm Membran eine höhere Druckstabilität auf.
- Die Entgasungsleistung der MIS ist abhängig vom Wasserdruck.

- Das 'UWMS3000' bietet in den Bereichen Dimensionierung, Stromverbrauch und Erweiterbarkeit des Systems Optimierungen gegenüber dem 'In-Spectr 200-200'.

## Kapitel 3

# Material und Methoden

Das folgende Kapitel umfasst die für die Bearbeitung der Zielsetzung benötigten Materialien und Methoden. Es erfolgt eine Unterteilung in die Bereiche Kalibrierung, Validierung und Optimierung.

### 3.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung stellt die Grundlage der durchgeführten Messungen dar, sodass die am UWMS gemessenen Methanproben quantifiziert und für die Auswertung genutzt werden konnten. Es erfolgt eine Unterteilung in die Kalibrierung des Gaschromatographen und die Probenvorbereitung.

#### 3.1.1 Kalibrierung des Gaschromatographen

Zur Quantifizierung von Gasmessungen mit einem GC, wird eine Kalibriergerade zur Bestimmung unbekannter Proben auf Basis des Messsignals verwendet. Die Kalibriergerade des Gaschromatographen 'Varian 450-GC' wurde anhand von drei Methanstandards unterschiedlicher Konzentrationen (basi Schöberl GmbH & Co. KG) und Mehrfachbestimmungen im niedrigen Konzentrationsbereich durchgeführt. Exemplarisch hierfür werden in Abbildung 3.1 die Verläufe der unterschiedlichen Gaskonzentrationen dargestellt.

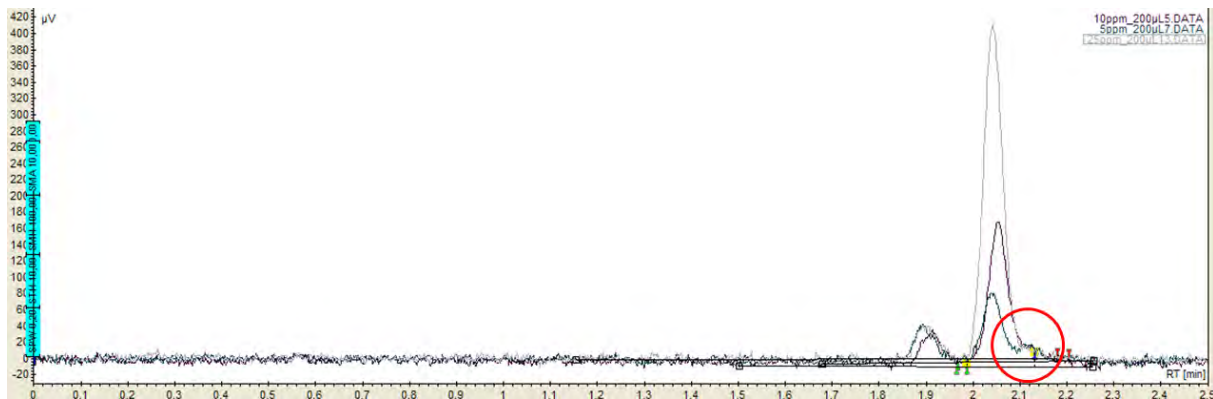


ABBILDUNG 3.1: Exemplarische Chromatogramme von drei Methanstandards (5, 10 und 25 ppm) und einem sekundären Peak (rot markiert), aufgenommen mit dem 'Varian 450-GC' und dargestellt mit der Software 'Galaxy'.

Bei der Messung am 'Varian 450-GC' fiel ein sekundärer Peak unmittelbar nach dem Methanpeak auf, welche insbesondere im niedrigen Konzentrationsbereich von 5 ppm einen hohen relativen Einfluss (ca. 18 %) auf die Gesamtpeakfläche hatte (vgl. Abbildung 3.1). Dieser über die Konzentrationen konstante Fehler wurde in einer 10-fach-Bestimmung auf  $0,9 \mu\text{V} \cdot \text{min}$  quantifiziert und wurde konstant von den GC-Peakflächen abgezogen. Die korrigierten und gemittelten Messwerte werden in nachfolgender Tabelle 3.1 dargestellt.

TABELLE 3.1: Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade zur Messung von Methan mit dem 'Varian 450-GC'.

Methankonzentration [ppm]	Messungen [n]	Gemittelttes Messsignal [ $\mu\text{V} \cdot \text{min}$ ]
5	10	$5,0 \pm 10,36 \%$
10	10	$10,3 \pm 3,90 \%$
25	6	$23,8 \pm 2,36 \%$

Die in nachfolgender Abbildung 3.2 ersichtliche Regressionsgerade der Kalibrierung wird verwendet um rechnerisch auf Basis der Peakfläche die Methankonzentration zu bestimmen. Als Fehler wird in x-Richtung der Fehler entsprechend der Standardabweichung der Mehrfachbestimmungen und in y-Richtung der Fehler von 5 % entsprechend des Methanstandards dargestellt.

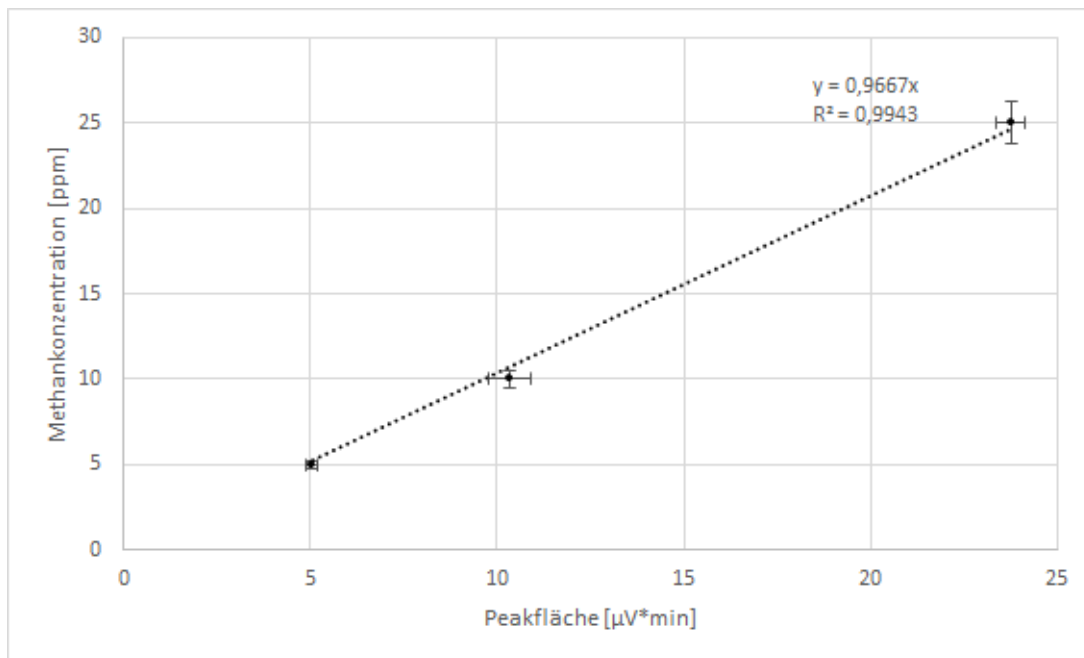


ABBILDUNG 3.2: Kalibriergerade zur Messung von Methan mit dem 'Varian 450-GC' anhand von drei Methanstandards (5, 10 und 25 ppm).

Die Berechnung der Methankonzentrationen erfolgt somit auf Basis der folgenden Formel:

$$C_{CH_4} = 0,9667 * A_{Probe} \quad (3.1)$$

Formel 3.1: Formel zur Gaschromatographischen Bestimmung der Methankonzentration  $C_{CH_4}$  [ppm] der Probe mittels  $0,9667 = \text{Konstante der Kalibriergeraden des 'Varian 450-GC' [ppm} * (\mu V \cdot \text{min})^{-1}]$  und  $A_{Probe} = \text{Peakfläche der Probe [}\mu V \cdot \text{min}]$ .

### 3.1.2 Probenvorbereitung

Zur gezielten Herstellung der Methanproben (Standards) für die Kalibrierung der MIS wurden definierte Mengen von an der Atmosphäre entgastem, deionisiertem Wasser (nachfolgend Nullwasser genannt) mit Methangasstandard (basi Schöberl GmbH & Co. KG) versetzt (vgl. Tabelle 3.2). Das Nullwasser hatte hierbei eine mit der Atmosphäre korrelierende Methankonzentration und konnte in der Auswertung als Messwert berücksichtigt werden. Insgesamt wurden sechs Standards entsprechend der nachfolgenden Tabelle 3.2 in gasdichten Beuteln (Ritter Apparatebau GmbH) gemischt und



über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden bei einer konstanten Raumtemperatur von 22 °C ruhen gelassen. Es stellte sich ein Gleichgewicht nach dem Henry-Gesetz ein und gewährleistete gezielte Methankonzentrationen in den Wasserproben für die unterschiedlichen Messreihen. Die so entstandenen Standards wurden anschließend aus den gasdichten Beuteln in 120 mL Glasfläschchen (Rollrandflasche, VWR) abgefüllt und unmittelbar gasdicht verschlossen (gecrimpt).

TABELLE 3.2: Zusammensetzung der Methanproben aus Nullwasser und Methangasstandard zum Zweck des Vergleichs der Membranstützstrukturen.

Methanprobe	Vol. 'Nullwasser' [mL]	Konzentration Gasstandard [ppm]	Vol. Gasstandard [mL]
'1'	1500	100	320
'2'	1500	100	175
'3'	1500	100	110
'4'	1500	100	50
'5'	1500	50	35
'6'	1500	10	130

Zudem wurde je Messreihe eine weitere Methanprobe '1' nach der Tabelle 3.2 in einem gasdichten Beutel angefertigt, welcher als Druckstandard verwendet wurde. Dieser wurde als Methanprobe zum Vergleich des Verhaltens der Membran unter Druck verwendet. Dieser Standard ist in dem gasdichten Beutel verblieben und wurde unmittelbar aus diesem durch die HPLC-Pumpe in den Messaufbau gefördert.

## 3.2 Validierung

### 3.2.1 Das Unterwasser-Massenspektrometer

Der Vergleich der Messeigenschaften der Membranstützstrukturen erfolgt mittels dem in mehreren vorangegangenen Studien genutzten 'In-Spectr 200-200' der Firma Applied Microsystems LTD (AML, AML, 2005; Short et al., 2006; Schlüter und Gentz, 2008). Das Transpector® CPM 200 (Inficon) basierte Unterwasser-Massenspektrometer ist nach Gentz und Schlüter (2012) um eine Kühlfalle (K508, Ricor) erweitert worden. Die Installation der Membranstützstrukturen erfolgte jeweils in druckstabilen Stahlkörpern, die unmittelbar vor der Kühlfalle in der Vakuumlinie angeordnet wurden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Testläufe wurde das MIS nicht beheizt, die Messungen wurden bei konstanter Umgebungstemperatur von 22 °C durchgeführt.

Die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Membraneinheiten erforderte konstante Rahmenbedingungen, vor den Messreihen war somit ein umfangreiches Tuning des MS notwendig. Da die Voreinstellungen des Transpektor CPM 200 auf das gesamte Massenspektrum 1 - 200 Da ausgelegt waren und in den durchgeführten Messungen lediglich der niedrige Massenbereich detektiert werden sollte, erfolgte eine Spezifizierung des Messbereiches. Hierzu wurden in einem speziellen Steuerungsmodus der verwendeten Software (TWare32) die Detektionsgrenzen, insbesondere der Massen 14, 15, 16, 18, 28 und 32 Da, optimiert, um eine möglichst hohe Signalamplitude und klare Übergänge zwischen den Massen zu erreichen. Während der Einstellungen wurde kontinuierlich mit einer Peristaltikpumpe atmosphärische Luft durch das MIS gepumpt, das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen N<sub>2</sub> (78 %) und O<sub>2</sub> (21 %) hierbei erhalten bleiben musste. Zur Verdeutlichung der Signalgrenzen des Peaks der Masse 15 Da (CH<sub>4</sub>) konnte ein hochkonzentrierter Gasstandard (1000 ppm CH<sub>4</sub> in synthetischer Luft, Air Liquide) verwendet werden. Zu den anzupassenden Geräteeinstellungen gehörten die Ionisierungsenergie, die Spannung am Signalverstärker (Electron-Multiplier, EM) und die Polarität des Quadrupols. Um eine Vergleichbarkeit des Messsignals vom Massenspektrometer zu erreichen, war die Einstellung des Signalverstärkers entsprechend der Entgasungsleistung notwendig. Eingestellt wurde die Spannung des Signalverstärkers (EM-Volt in [eV]) anhand der Entgasungsleistung der Membraneinheit auf Basis des Messsignals der Masse 28 (N<sub>2</sub>), während des aktiven Flusses von Atmosphäre durch die Membraneinheit. Der Signalverstärker wurde auf eine Spannung zur Erreichung einer Signalintensität von  $1e^{-7}$  amps auf der Masse 28 Da eingestellt. Hierdurch sollte die Vergleichbarkeit auf Basis von Signalamplitude am MS ermöglicht werden. Zwischen den Messreihen wurde lediglich die Spannung am Signalverstärker entsprechend dieser Vorgaben angepasst, die restlichen Einstellungen blieben über die Testreihen hinweg konstant.

### 3.2.2 Verwendete Membraneinheiten

Projektresultate aus 'SensorEPlus' (drittmittelfinanziertes Projekt der Bremerhavener Gesellschaft für Investitionsförderung und Stadtentwicklung mbH, BIS) erweitern das Feld der Membranstützstrukturen durch optimierte Eigenschaften in Druckstabilität und Reproduzierbarkeit (Frank und Höhn, 2019). Auch mit dem Fraunhofer IFAM

(Herstellung und Charakterisierung von porös gesinterten Strukturen für Membranen, 2011) entwickelte 'German frit 1200' aus gesintertem Material sowie durch Ätzen gefertigte poröse Strukturen in 1/8"-Bauweise. Diese ergänzen die Möglichkeiten zum Einsatz im MIS. Es wurden bestehende Datensätze nach Cardenas-Valencia et al. (2014) aus einer Kooperation zwischen SRI International und dem AWI-Bremerhaven verwendet, um diese in dem Vergleich der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berücksichtigen zu können. Demnach hat die 'German-frit 1200' eine volumenbezogene Porosität von 48,3 %, für die geätzte Struktur sind keine Angaben verfügbar.

Die Stützstrukturen S-2 und S-3 wurden nach Frank und Höhn (2019) mit zwei Membranstärken (0,25 mm und 0,51 mm, Helix Mark®) diversen Tests zur Prüfung der Druckstabilität unterzogen, sodass, in Abhängigkeit von Membranstärke und Stützstruktur, reproduzierbare Druckstabilitäten von mehr als 3000 m festgestellt werden konnten. Die Integration der Stützstruktur in die Vakuumlinie des UWMS wird in Abbildung 3.3 ersichtlich. Die Einbringung der hier dargestellten 3D-gedruckten Stützstruktur erfolgte zwischen dem vakuumseitigen 1/8"-Rohr und einem Blindstopfen für die Zentrierung im MIS sowie der Auflagefläche der Membran. Eine Temperatursteuerung des MIS wurde durch Bohrungen für Heizelemente und Temperatursensoren ebenfalls unterstützt.

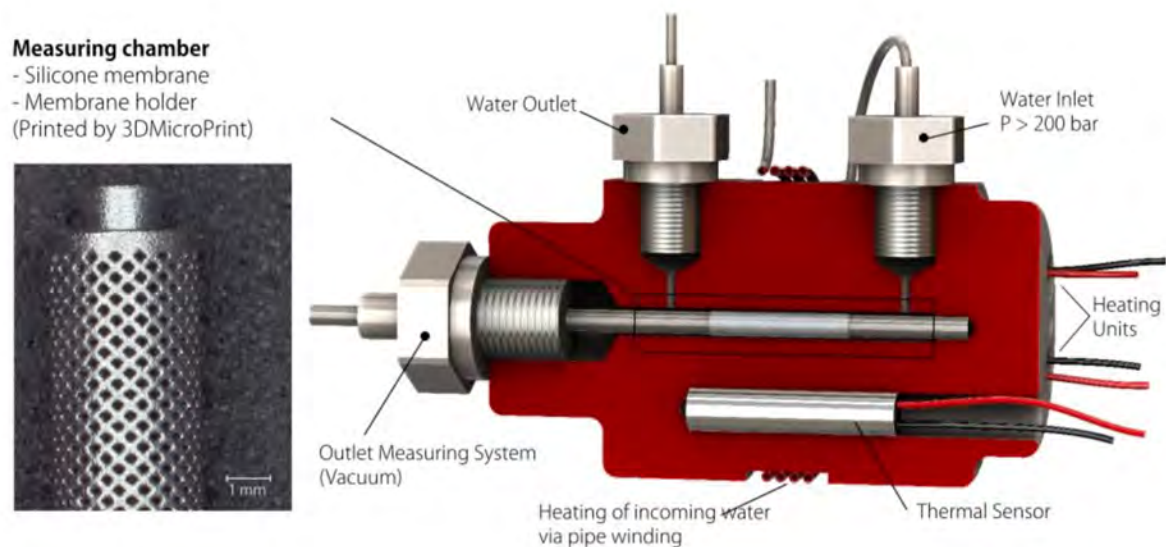


ABBILDUNG 3.3: Darstellung eines 3D-CAD-Querschnittes des nach Frank und Höhn (2019) entwickelten Membraneinlasssystems 'V2' (rechts) und einer makroskopischen Aufnahme der 3D-gedruckten Struktur (links).

Die Einbringung der lasergebohrten Stützstruktur erfolgte in dem identischen Stahlzylinder. Der Aufbau wird exemplarisch in Abbildung 3.4 anhand der Stützstruktur, mit einer 0,51 mm Membran sowie Verschraubung und Dichtring, vor der Integration in das MIS ersichtlich. Bei dieser Membranstützstruktur befinden sich die Laserbohrungen unmittelbar in dem in der Vakuumlinie befindlichen Edelstahlrohr, sodass Kontaktflächen und mögliche Leckagen reduziert werden konnten.

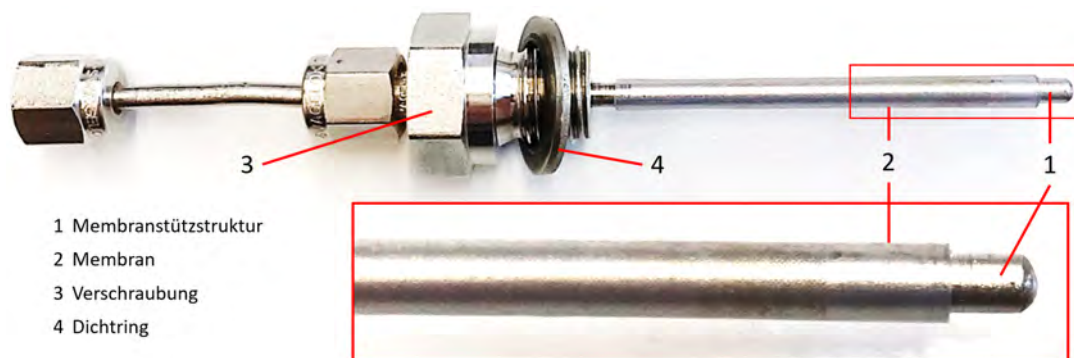
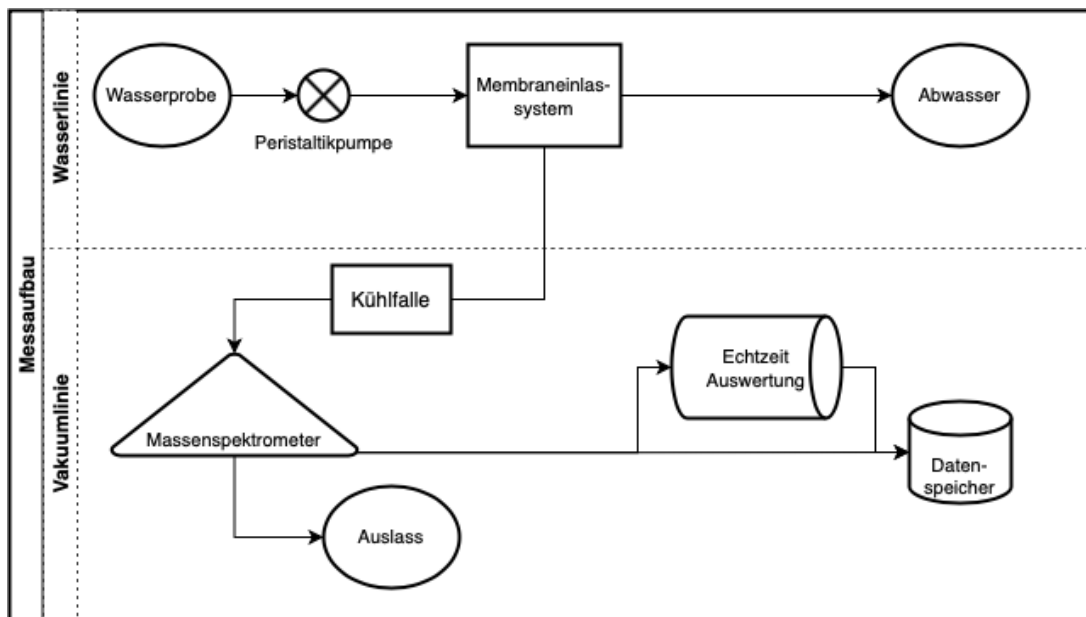


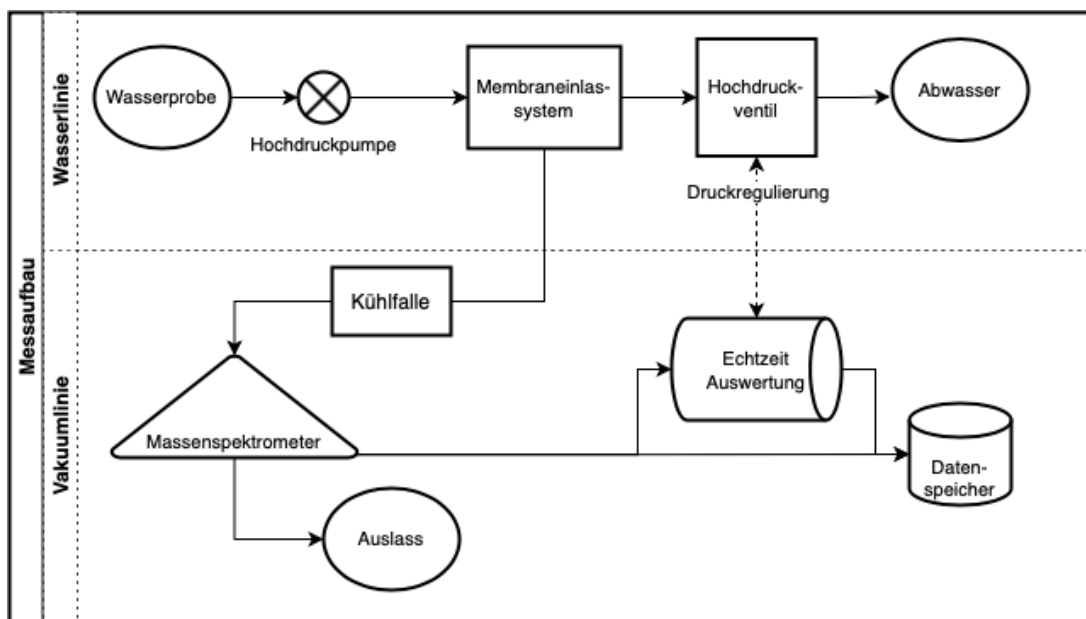
ABBILDUNG 3.4: Exemplarische Darstellung der lasergebohrten Stützstruktur mit der 0,51 mm Membran, inklusive Verschraubung und Dichtring, vor dem Einbau in das Membraneinlasssystem 'V2'.

### 3.2.3 Messaufbau

Basierend auf den zuvor definierten Vergleichsparametern, ergeben sich die in Abbildung 3.5 dargestellten Szenarien des Messaufbaus. Der Ablauf des Messprozesses von Wasserproben, mittels Membraneinlasssystem, Manometer, Ventilen und Massenspektrometer, wurde in zwei Szenarien unterteilt. Diese Unterteilung ist durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Pumpen begründet, der im Einsatz verwendeten Peristaltikpumpe (Rollenpumpe, Eigenbau: 12V-Getriebemotor mit Rollenpumpen-Einheit) zur Gerätekalibration und einer Hochdruckpumpe aus dem HPLC-Bereich (High Performance Liquid Chromatographie; Agilent 1200) für die Drucksimulationen.



(A) Messaufbau: Szenario 1, Ermittlung der Performanz.



(B) Messaufbau: Szenario 2, Drucktest.

ABBILDUNG 3.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Realisierung des Vergleichs der Membraneinlasssysteme zum Test der Performance (A) und der Druckstabilität (B).

In der Messreihe war ein Wechsel zwischen den beiden Pumpen erforderlich, sodass alle Testanforderungen bearbeitet werden konnten. Die unterteilten Szenarien werden nachfolgend dargestellt.

**Szenario 1:** Die Ermittlung der Performanz wurde möglichst nahe an in-situ Einsatzbedingungen durchgeführt. Hierfür kam die ebenfalls im Feld verwendete Peristaltikpumpe zum Einsatz, sodass ein möglichst realitätsnaher Messaufbau ohne weitere Fehlereinflüsse realisiert wurde.

**Szenario 2:** Für den Drucktest kam eine HPLC-Pumpe zum Einsatz. Die Pumpe sowie die Ergänzung von Ventilen ermöglichten eine replizierbare Regulation des Druckes an der Membranstützstruktur.

Die Echtzeitauswertung bestand, neben der manuellen Überwachung der Messwerte des MS und des Manometers, auch aus der Dokumentation der Schaltzeiten von Ventilen oder Probenwechseln. Insbesondere der Systemdruck des MS sowie der Wasserdruck auf der Membran in Szenario 2 waren von großer Wichtigkeit, sodass bei einem Defekt der Membran eine direkte Reaktion und eine Abkopplung des MS vom MIS ermöglicht würde. Auch bei einer zu hohen Entgasungsleistung der Membran wäre eine Beschädigung des MS anhand des intern gemessenen Druckes zu verhindern gewesen (erhöhter Verschleiß durch Überladung der Ionenquelle).

Der in Abbildung 3.5 schematisch dargestellte Messaufbau Szenario 1 mit angeschlossener Ventil-Manometer-Kombination wird in Abbildung 3.6 fotografisch festgehalten. Ersichtlich wird das mit dem UWMS verbundene Membraneinlasssystem und die Peristaltikpumpe. Die Kühlfalle befindet sich in dieser Aufnahme hinter der Peristaltikpumpe. Der Probentransport zwischen den Komponenten wird durch flexible und gasdichte Schläuche realisiert (Tygon®).

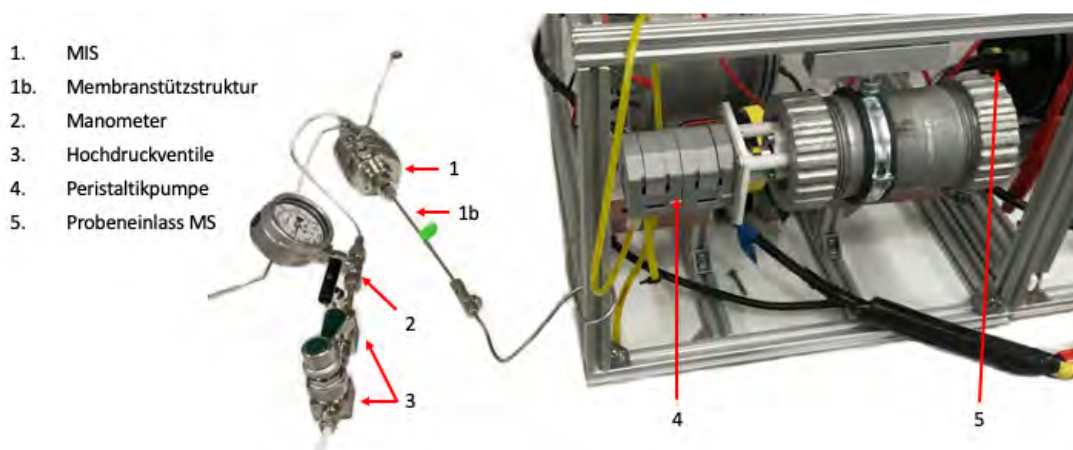
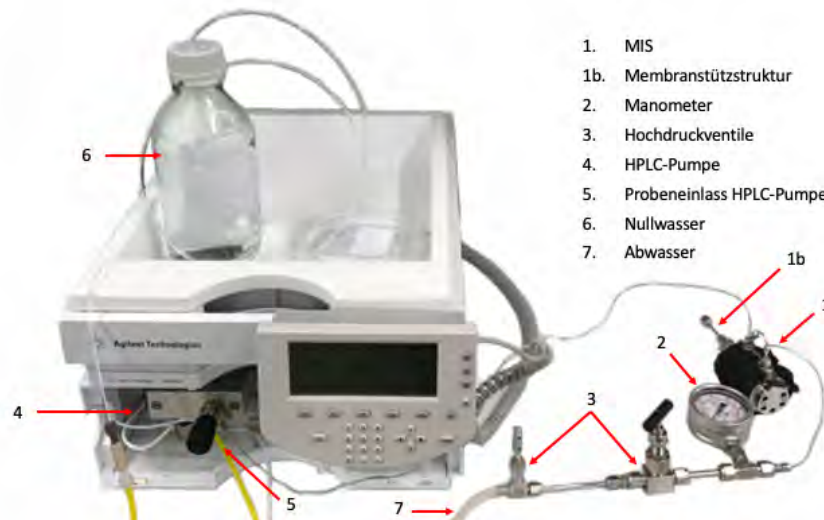


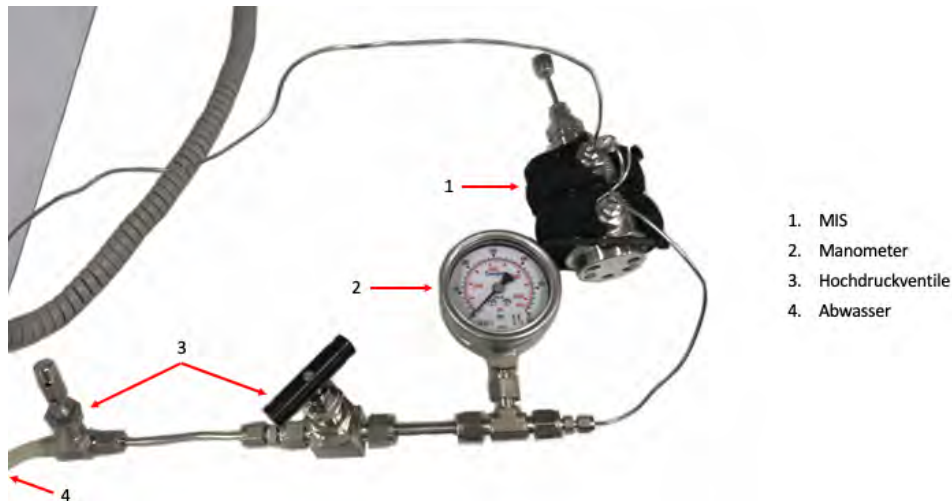
ABBILDUNG 3.6: Aufbau zur Messung der Membransysteme mit dem In-Spectr 200-200.



Der Aufbau für die Testreihen zur Bestimmung des Maximaldruckes von bis zu 400 bar aus Szenario 2 wird in Abbildung 3.7b dargestellt. In Abbildung 3.7a werden die Anschlüsse am MIS ersichtlich. Die Probe wurde mittels HPLC-Pumpe über die Membran in dem MIS, durch Manometer (Industriemanometer BG600, Swagelok) und Ventile (Serie-3N, Swagelok) gespült. Die entgaste Probe wurde anschließend in einem Sammelbehälter (Abwasser) aufgefangen.



(A) Messaufbau für die Drucktests - Allgemein.



(B) Komponenten des Druckaufbaus - Membraneinheit und Druck-Regel-Komponenten.

ABBILDUNG 3.7: Fotografien des Messaufbaus für die Maximaldrucktests.

Zu beachten war, dass während des Probenwechsels bei Szenario 2 kein Gas (atmosphärische Luft oder Headspace) in das MIS gefördert wurde. Dies hätte zu fehlerhaften Verläufen führen und die Auswertung der Reaktionszeiten verfälschen können.

### 3.2.4 Messablauf

Der Leitfaden des Messablaufs kann dem Ablauf in Abbildung 3.8 entnommen werden, die Protokolle der Messreihen befinden sich im Anhang.

1.	Installation der Membranstützstruktur in dem Stahlkörper vor der Kühlfalle.
2.	Start der Vakuumpumpen (mindestens 24 Stunden vor Messbeginn).
3.	Start der Kühlfalle (mindestens 6 Stunden vor Messbeginn).
4.	Start des MS und Einstellung des Signalverstärkers auf der Masse 28 Da zu einem Messsignal von $1e^{-7}$ .
5.	Generieren eines Grundsignals durch Förderung von 'Nullwasser' durch das MIS (Szenario 1).
6.	Abfüllung einer Probe 'Nullwasser' zur Messung am GC
7.	Messen der Methanprobe '1' für eine erste Prüfung der Systemperformanz (Sichtprüfung der Echtzeitdaten).
8.	Start der Messreihe, beginnend mit geringeren Methankonzentrationen (Probenreihenfolge: '6', '5', '4', '3', '2').
9.	Wechsel der Pumpen und Anschluss der Ventile.
10.	Abfüllung des Druckstandards zur Messung am GC.
11.	Messreihe des Druckstandards bei Atmosphäre (1 bar), mittlerem Druck (10 bar) und hohem Druck (100 bar).
12.	Abkopplung des Massenspektrometers.
13.	Test des Maximaldruckes.

ABBILDUNG 3.8: Messablauf der Testreihen zum Vergleich der verschiedenen MIS.



Um Verschleppungen zwischen Proben zu verhindern und zwischen den Membranstützstrukturen vergleichbare Messwerte der verschiedenen Konzentrationen generieren zu können, erfolgte zwischen den Proben jeweils das Pumpen und Messen von Nullwasser. Hierdurch war ebenfalls eine Validierung der Stabilität der Basislinie, und somit des Messsignals, möglich. Zusätzlich wurde, zur Reduktion des Einflusses von Verschleppungen auf die Messung, die Probenreihenfolge mit ansteigender Methankonzentration gewählt. Bei dem Wechsel zwischen Probe und Nullwasser wurden die Pumpen abgeschaltet, sodass keine Gasblasen mit atmosphärischer Luft auf die Membran gefördert wurden.

Die Ansprech- und Abklingzeiten wurden anhand der Probe '1' bestimmt. Hierfür wurde die Signalamplitude zwischen Basislinie (Nullwasser) vor- bzw. nach der Probe und dem Signalmaximum gewählt, um den relativen Anstieg ( $t_{> 90\%}$ ) bzw. Abfall ( $t_{< 10\%}$ ) des Messsignals bei Konzentrationsveränderung zu messen.

Der in Abbildung 3.8 dargestellte Messablauf wurde mit den Stützstrukturen S-1 bis S-3 durchgeführt, wobei S-2 und S-3 je mit den Membranstärken 0,25- und 0,51 mm getestet wurden. Der Vergleich von S-4 erfolgte auf Basis einer Kalibrationsgerade einer, in einem Poster für ein HEMS Workshop (2014) verwendeten, Messreihe.

Die Wahl der Druckbelastungen von 1-, 10- und 100 bar basieren auf den in Frank und Höhn, 2019 dargestellten Ergebnissen zur Druckstabilität der Membranstützstrukturen. Die 3D-gedruckte Struktur mit der 0,25 mm Membran hatte dem Bericht zufolge Leckagen bei einem Druck ab 80 bar, sodass diese lediglich bis 10 bar getestet wurde. Die lasergebohrte Struktur hatte demnach Leckagen ab einem Druck von ca. 300 bar, sodass eine Druckbelastung bis 100 bar durchgeführt wurde.

Der Test auf die maximale Druckstabilität erfolgte bei einer sukzessiven Druckerhöhung auf bis zu 400 bar. Hierbei wurde mit einem Druckanstieg von ca. 100 bar/min der Druck erhöht, bis es zu einer Leckage des MIS oder der bestätigten Stabilität bei 400 bar über 2 min kam. Der Defekt der Membran wurde durch abrupten Druckabfall und aus der Vakuumseite des MIS austretendes Wasser festgestellt.

### 3.2.5 Auswertung

Die Gelöstgasanalytik mit der Bestimmung des Methangehalts der hergestellten Wasserproben war ein wesentlicher Schritt bei der Kalibration der MIS und erfolgte rechnerisch. Die Berücksichtigung der Parameter Temperatur und Salinität, in der Analyse von flüchtigen Komponenten aus Wasser, erfolgte in dem auf dem Henry-Gesetz aufbauenden Bunsen-Löslichkeitskoeffizienten nach Wiesenburg und Guinasso (1979). Dieser wird nachfolgend dargestellt.

$$\ln\beta = A_1 + A_2 * \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 * \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S * \left[B_1 + B_2 * \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 * \left(\frac{T}{100}\right)^2\right] \quad (3.2)$$

Formel 3.2: Berechnung des Bunsen-Löslichkeitskoeffizienten erfolgt nach Wiesenburg und Guinasso (1979) mit:  $A_i$ ,  $B_i$  = Konstanten nach Wiesenburg und Guinasso (1979),  $T$  = Temperatur [K] und  $S$  = Salinität [‰].

Die Gleichung zur Berechnung der Gesamtkonzentration wurde mit der folgenden Formel durchgeführt.

$$C_{CH_4} = X * \left(1 + \beta * \left(\frac{V_{H_2O}}{V_{Gas}}\right) * 0,01223\right) \quad (3.3)$$

Formel 3.3: Berechnung der Methankonzentration der Probe  $C_{CH_4}$  [ $\mu\text{mol}$ ] mittels  $X$  = Methankonzentration im Headspace [ppm],  $\beta$  = Bunsen-Löslichkeitskoeffizient nach Wiesenburg und Guinasso (1979),  $V_{H_2O}$  = Volumen der wässrigen Phase [mL],  $V_{Gas}$  = Volumen der Gasphase [mL] und 0,01223 als Konstante zur Umrechnung ppmV in  $\mu\text{mol}$ .

Die Quantifizierung von in Wasser gelösten Gasen erfolgte anhand der Headspace-Analytik und basierte auf der Berechnung der im Wasser gelösten Gase anhand der Formeln 3.2 und 3.3. Hierfür wurde ein Gefäß mit einem bekannten Volumen mit einer Probe gefüllt (z.B. Nullwasser) und gasdicht verschlossen. Das Einspritzen eines reinen Trägergases (hier Stickstoff, so genannter Headspace) mit entsprechendem Druckausgleich (Entnahme des selben Volumens an Probe) ermöglichte das Einstellen eines Gleichgewichts in dem Gefäß über die Zeit (hier 24 Stunden). Die Spezifikationen der GC-Messungen werden in Tabelle 3.3 dargestellt. Die Bestimmung der Konzentration des zu ermittelnden Gases in dem Headspace mittels eines präzisen Messinstrumentes (hier GC) ermöglichte so die Berechnung der Gaskonzentration in der Flüssigkeit.

Der verwendete Varian 450-GC hat einen linearen Konzentrationsverlauf und einen Flammenionisationsdetektor (FID).

TABELLE 3.3: Spezifikationen der Probenvorbereitung zur Gelöstgasanalytik von Methan mittels Headspace-Methode im Konzentrationsbereich  $< 100$  nmol/L mit dem 'Varian 450-GC'.

Injektionsvolumen	200 $\mu$ L
Trägergas des Headspace	Stickstoff
Flaschenvolumen [mL]	120
Vol. wässrige Phase [mL]	100
Vol. Trägergas [mL]	20

Durch den linearen Konzentrationsverlauf der beiden Messinstrumente GC und UWMS erfolgte die Erstellung einer Kalibriergerade für das UWMS entsprechend der Fehler-toleranzen der Messinstrumente. Die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde für beide Messsysteme Anhand der DIN-32645:2008-11 (2008) unter Verwendung der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) durchgeführt.

### 3.2.6 Fehlerbetrachtung

Bei der Berechnung von Messgrößen unter Bezugnahme verschiedener Parameter, erfolgte die Beurteilung des Messfehlers auf Basis der linearen Fehlerfortpflanzung. Dieser gibt den größten Fehler des Gesamtergebnisses anhand der individuellen Messfehler der Einflussgrößen an. Es ergaben sich die nachfolgend aufgeführten Fehlereinflüsse (Meyer, Scharffenberg und Helfersdorf, 2003):

1. Standardfehler der Kalibrationsgerade des GC auf die Kalibriergerade
2. Standardfehler der Kalibrationsgerade des GC auf Konzentrationsbestimmung der Probe
3. Fehler bei der Volumenbestimmung des Headspace
4. Fehler bei der Volumenbestimmung der Wasserphase
5. Fehler bei der Bestimmung der Raumtemperatur

Zur Ermittlung des Vertrauensbereiches der Kalibrationsgerade wird die nachfolgende Formel 3.4 verwendet.

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{1 - R^2}{R^2}} * \frac{m}{\sqrt{n - 2}} \quad (3.4)$$

Formel 3.4: Berechnung des Standardfehlers der Kalibrationsgerade  $\sigma_m$  [ $\text{ppm} * (\mu\text{V} * \text{min})^{-1}$ ] anhand der Parameter  $m$  = Steigung der Ausgleichsgerade [ $\text{ppm} * (\mu\text{V} * \text{min})^{-1}$ ],  $R^2$  = Bestimmtheitsmaß und  $n$  = Anzahl Messpunkte der Kalibrationsgerade. Morrison, 2014

Aus Formel 3.4 resultiert unter Bezugnahme der Regressionsgerade aus 3.2 folgender Standardfehler.

$$\sigma_m = 0.015 \text{ ppm} * (V * \text{min})^{-1} \quad (3.5)$$

Formel 3.5: Standardfehlers der Kalibrationsgerade  $\sigma_m$  [ $\text{ppm} * (\mu\text{V} * \text{min})^{-1}$ ].

Für die Fehler von Messparametern mit Anzeigeskala (z.B. Spritze) wird der Fehler auf den halben Wert der kleinsten Skalierung festgelegt. Bei einer digitalen Anzeige wird die letzte Stelle der Anzeige als Fehlergröße festgelegt. Hieraus ergeben sich die folgenden Fehlergrößen aus den Messungen und Rechnungen der Methankonzentrationen ( $C_{CH_4}$ ) mittels GC (Meyer, Scharffenberg und Helfersdorf, 2003):

- $\Delta T = \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $\Delta V_{\text{Headspace}} = \pm 0,5 \text{ mL}$  (halber Wert der kleinsten Skalierung)
- $\Delta V_{\text{wässrige Phase}} = \pm 0,1 \text{ mL}$  (niedrigste Stelle der Digitalwaage)

Der Einfluss der Parameter auf das Gesamtergebnis der Methankonzentration wird in der nachfolgenden Fehlergleichung 3.6 dargestellt.

$$\Delta C_{CH_4} = \frac{\sigma_m}{m} + \frac{4 * \sigma_m}{A_{MW} \text{ Peakfläche Headspace}} + \frac{2 * \Delta T}{T} + \frac{2 * \Delta V_{\text{Headspace}}}{V_{\text{Headspace}}} + \frac{2 * \Delta V_{\text{wässrige Phase}}}{V_{\text{wässrige Phase}}} \quad (3.6)$$

Formel 3.6: Berechnung des Fehlers der Methankonzentration der Probe  $C_{CH_4}$  mit  $\sigma_m$  = Standardfehler der GC-Kalibrationsgerade [ $\text{ppm} * (\mu\text{V} * \text{min})^{-1}$ ],  $m$  = Steigung der GC-Kalibrationsgerade [ $\text{ppm} * (\mu\text{V} * \text{min})^{-1}$ ],  $A$  = Mittelwert der Peakfläche der Probe [ $\mu\text{V} * \text{min}$ ],  $\Delta T$  = Fehler der Raumtemperaturmessung [K],  $T$  = Raumtemperatur [K],  $\Delta V_{\text{Headspace}}$  = Ablesefehler der Spritze [mL],  $V_{\text{Headspace}}$  = Volumen des Headspace [mL],  $\Delta V_{\text{wässrige Phase}}$  = Messfehler des Volumens der wässrigen Phase [mL] und  $V_{\text{wässrige Phase}}$  = Volumen der wässrigen Phase [mL].

Die mittels UWMS gemessenen Konzentrationen zur Ermittlung der Kalibrationsreihen ergaben sich aus dem Mittelwert von mindestens 30 Messwerten. Laut der gauß'schen Normalverteilung kann von einer 95 %-igen Übereinstimmung der Messwerte bei doppelter Standardabweichung der Datenreihe ausgegangen werden. Dieser Fehlerindikator wird in den Ergebnissen der Methankalibration von Signalintensität über Methankonzentration in y-Richtung dargestellt.

Die Ermittlung der Ansprech- und Abklingzeiten erfolgten anhand von Schwellenwerten des Messsignals ( $> 90\%$  bzw.  $< 10\%$  der Signalamplitude des Messsignals). Durch Rauschen, Schaltzeiten der Peristaltikpumpe sowie Messunsicherheiten wird ein Fehler von  $\pm 5$  Sekunden festgelegt.

### 3.3 Optimierte Messsystem 'UWMS3000'

Das neu aufgebaute 'UWMS3000' bietet viele Optimierungen in Bereichen der in-situ-Diagnostik. Das Messsystem basiert auf den Grundkomponenten eines UWMS (vgl. Kapitel 2.3.3) mit der Erweiterung durch eine Kühlfalle nach Gentz und Schlüter (2012) und dem MIS nach Frank und Höhn (2019). Die Basis des Systems ist eine Hardware-Software-Lösung aus 'Underway 2.1 Premium' und der Mikrocontroller Platine von Beaver-Creek-Analytical LLC. (nachfolgend BCA genannt). Die Stromversorgung, Steuerung und Auswertung erfolgt über eine einzelne und für UWMS dieser Bauart entwickelte Platine, welche durch vielfältige Anschlussmöglichkeiten Erweiterungen des UWMS ermöglicht. Hierzu zählen Sensoren wie CTD, Altimeter, verschiedene Probenpumpen sowie die Integration und Steuerung der Kühlfalle. Die Spannungsausgänge der Platine sind schaltbar und teils isoliert, sodass eine Absicherung der Platine gegen Kurzschlüsse realisiert wurde. Die Kommunikation zwischen Platine und der Steuersoftware 'Underway 2.1 Premium' erfolgt über das RS232-Protokoll. Hierüber wird die einzelne Schaltung der angeschlossenen Geräte, eine direkte Statusabfrage der Energieaufnahme sowie der Messwerte zur Echtzeitauswertung ermöglicht. Zusätzlich werden aufgezeichnete Messwerte, auf einer auf der Platine befindlichen Speicherkarte, gesichert.

#### 3.3.1 Systemkomponenten des 'UWMS3000'

Die weiteren gewählten Systemkomponenten sind in Tabelle 3.4 ersichtlich. Diese wurden individuell, in Abhängigkeit der Spezifikationen, auf die Eignung geprüft und

ausgewählt. Hierunter zählen insbesondere die in der in-situ Anwendung relevanten Parameter für Dimensionierung und Stromverbrauch.

Die Positionierung der Komponenten sowie das grundlegende Design wurde in Kooperation mit BCA geplant und erfolgte in 3D-CAD (SolidWorks). Eine Darstellung des 'UWMS3000' sowie einer Übersicht der Positionierung der Bauteile wird in Abbildung 3.9 ersichtlich.

TABELLE 3.4: Wesentliche im 'UWMS3000' verwendete Systemkomponenten.

Komponente	Hersteller	Bezeichnung
Membranpumpe	Pfeiffer Vacuum®	MVP-003-2 DC
Turbopumpe	Pfeiffer Vacuum®	HiPace 10 TC110
Massenspektrometer	Inficon	Transpector CPM 200
Vakuumkammer	Eigenanfertigung	
Einlass Vakuumkammer	Pfeiffer Vacuum®	ISO-KF - Rohradapter
Positionierungselemente	Eigenanfertigung	
Verschraubungen	Swagelok®	diverse
Galvanischer Isolator	Lesker	Keramikisolator
Kühlfalle	Ricor	K508
Membraneinlasssystem	SensorEPlus	
Mikrocontroller Platine	Beaver-Creek-Analytical LLC.	

Die Anordnung der verbauten Komponenten erfolgte anhand eines bereits vorhandenen, auf 3000 m Einsatztiefe validierten Titan-Zylinders. Die Positionierung der Bauteile wurde vor dem Zusammenbau durch Simulationen bestimmt. Ein weiterer Hintergrund in der Anordnung ist die Reduktion der Wegstrecke der Probe zwischen Komponenten (Wasserprobe sowie Gas) bei einem radial freien Zugang zu den Bauteilen für Wartungsarbeiten. Eine galvanische Isolation des Massenspektrometers erfolgte durch Kunststoff- und Keramikbauteile im Bereich der Vakuumkomponenten (Vakuumrohre und -befestigungen). Die Membranpumpe MVP-003-2 DC integriert ein schaltbares Vakuumventil zur Realisierung der Vakuumlinie. Die Unterbringung der Turbopumpe erfolgte unmittelbar an der Vakuumkammer und wurde durch eine 90 °-Rotation des Steuerkopfes (TC110) realisiert. Die Steuerplatine des UWMS wurde parallel zur Vakuumkammer untergebracht, sodass Anschlusskabel zu den Komponenten möglichst kurz gehalten werden konnten und eine optionale Integration eines

'905 MicroPirani™ Vacuum Pressure Transducer Kit' ermöglicht werden kann (MKS Instruments, 2021). Heizmöglichkeiten von Komponenten wie dem MIS oder der Vakuumkammer werden über PID- (Proportional Integral Derivative) bzw. modifizierte Bang-Bang-Temperatursteuerungen (an/aus) auf dem Board geregelt. Die Stromaufnahme der Heizelemente bei eingeschaltetem Probenfluss ist von verschiedenen Faktoren abhängig (z.B. Ist-Soll Temperaturdifferenz  $\Delta T$  oder Pumpgeschwindigkeit  $v_{Probe}$ ). Hierdurch resultiert eine Spannweite im Energieumsatz des UWMS durch die Proben-erwärmung (vgl. Tabelle 4.24). Die Anschlüsse (Energieversorgung, Peripherie sowie die Kommunikation) wurden an dem Titandeckel über druckstabile SubConn-Stecker der Firma MacArtney realisiert. Hier befindet sich ebenfalls ein Ventil zum Druckausgleich bspw. zur Prüfung der Dichtheit des Gehäuses vor dem in-situ Einsatz.

In dem freien Raum am Titaniumdeckel sowie hinter der Kühlfalle besteht die Möglichkeit zur Erweiterung des Systems durch weitere Komponenten. Die Bosch-Rexroth® Profile bieten vielfältige Möglichkeiten zur Fixierung ergänzender Komponenten innerhalb des Titangehäuses des 'UWMS3000'.

Für die Inbetriebnahme des 'UWMS3000' ist eine 24 V-Spannungsquelle mit einem Stromausgang von bis zu 5 A am Primär- oder Sekundäreingang erforderlich. Das unmittelbare Starten der Ventilatoren sowie LED's auf der Mikrokontroller-Platine, zeigt die Betriebsbereitschaft der Steuerplatine. Vor dem Starten der Pumpen ist die Initialisierung des 'UWMS3000' an dem verwendeten Computer mit einem RS232-zu-Seriell-Adapter (USB) erforderlich.

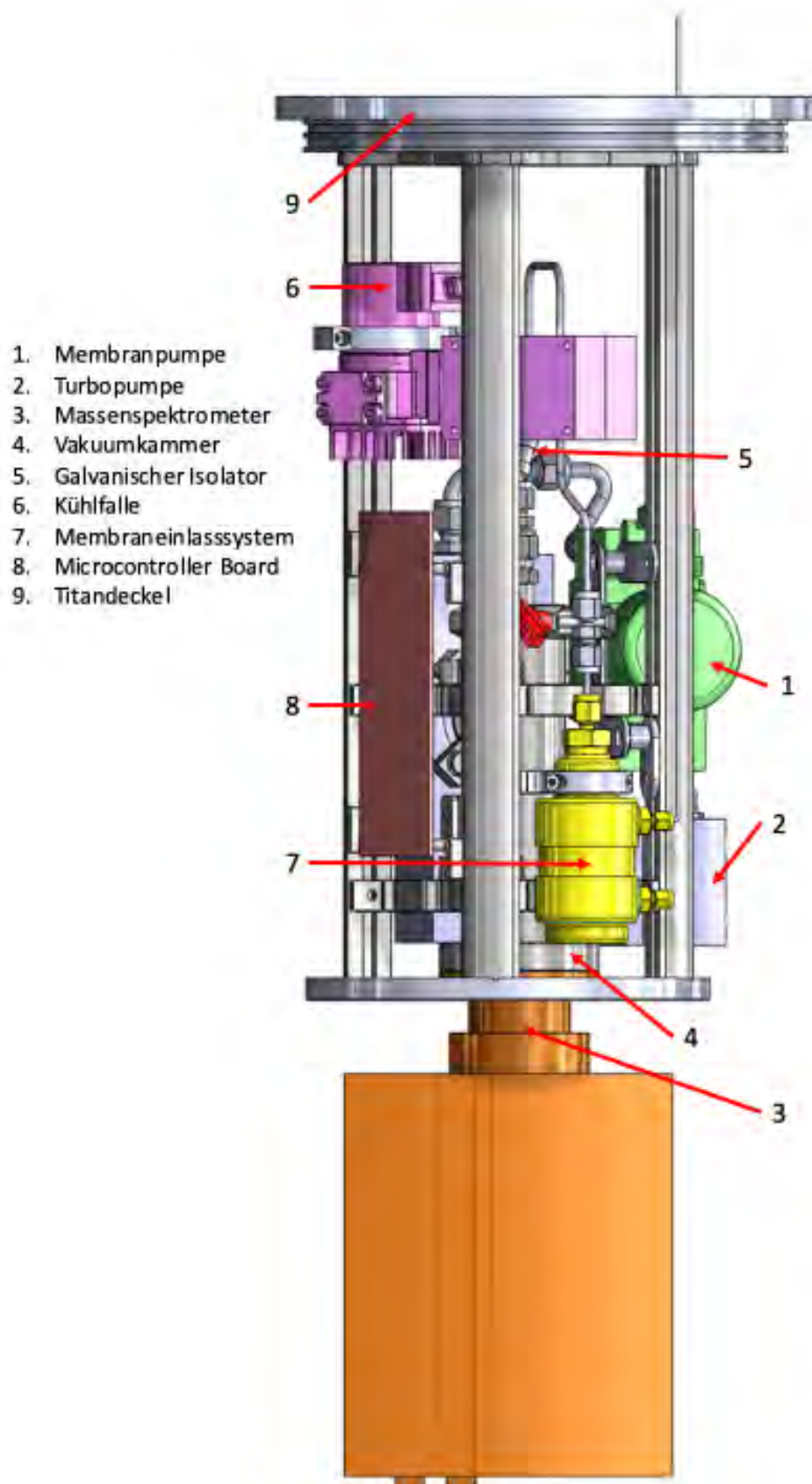


ABBILDUNG 3.9: 3D-CAD-Darstellung des neu aufgebauten 'UWMS3000'.



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]



[Redacted text line]

[Redacted text line]

## Kapitel 4

# Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse dargestellt, es erfolgt eine Unterteilung in Themen: Bestimmung der Methankonzentration, Methankalibration und Performanz der Stützstrukturen, Performanz unter Druckbelastung sowie die Darstellung des neu aufgebauten 'UWMS3000'. Eine abschließende tabellarische Auflistung fasst die wesentlichen Kennwerte für den Vergleich der MIS zusammen.

### **4.1 Bestimmung der Methankonzentrationen mittels GC**

Die mittels 'Varian 450-GC' berechneten Methankonzentrationen der Wasserproben werden mit dem durch Formel 3.6 berechneten Fehler in Tabelle 4.1 dargestellt.

Für die Auswertung wird die in Tabelle 4.1 aufgeführte Methanprobe 5.2 nicht weiter betrachtet, diese weicht stark von der erwarteten Konzentration zwischen den Proben 4.2 und 6.2 ab.

### **4.2 Methankalibration und Performanz der Stützstrukturen mit dem 'In-Spectr 200-200'**

Die mit den verschiedenen Membranstützstrukturen ermöglichten Spezifikationen von Performanz und Druckstabilität definieren deren Anwendungsgebiete als Entgasungseinheit. Ermittelte Messwerte und Literaturdaten werden nachfolgend zusammengetragen und für einen Vergleich bereitgestellt.

TABELLE 4.1: Methankonzentrationen der Wasserproben zum Zweck des Vergleichs der Membranstützstrukturen am UWMS, gemessen mit dem 'Varian 450-GC'.

Methanprobe	Methankonzentration [nmol/L]	Fehler [nmol/L]
'Nullwasser'	6,52	1,14
'1.1'	57,74	8,41
'2.1'	45,16	6,67
'3.1'	51,68	7,57
'4.1'	31,66	4,79
'5.1'	11,64	1,93
'6.1'	10,71	1,79
'1.2'	75,43	10,85
'2.2'	48,89	7,18
'3.2'	42,37	6,28
'4.2'	25,61	3,94
'5.2'	16,02	2,46
'6.2'	12,91	1,99
Drucktest - 3D - 0,25 mm	53,55	7,83
Drucktest - 3D - 0,51 mm	51,68	7,57
Drucktest - Laser - 0,25 mm	51,22	7,51
Drucktest - Laser - 0,51 mm	50,29	7,38
Drucktest - Feder	33,99	5,11

#### 4.2.1 Die Feder mit 0,28 mm Membran als Stützstruktur

Als Referenzwert für die in dem Anwendungsfall neu zu etablierenden Membranstützstrukturen, erfolgt zunächst die Darstellung der Ergebnisse der bereits etablierten und im Feld verwendeten 1/16"-Feder mit 0,28 mm Membran als Entgasungseinheit. Diese wurde in dem mit dem 'In-Spectr 200-200' ausgelieferten MIS getestet. Bei dem Tuning des UWMS wurde der Signalverstärker auf EM-Volt = 1023 eV eingestellt. Die Ansprech- und Abklingzeiten der Membran werden in Abbildung 4.1 dargestellt. Es werden das Messsignal (grau) und eine über fünf Messpunkte gemittelte Kurve (schwarz) dargestellt, um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren.

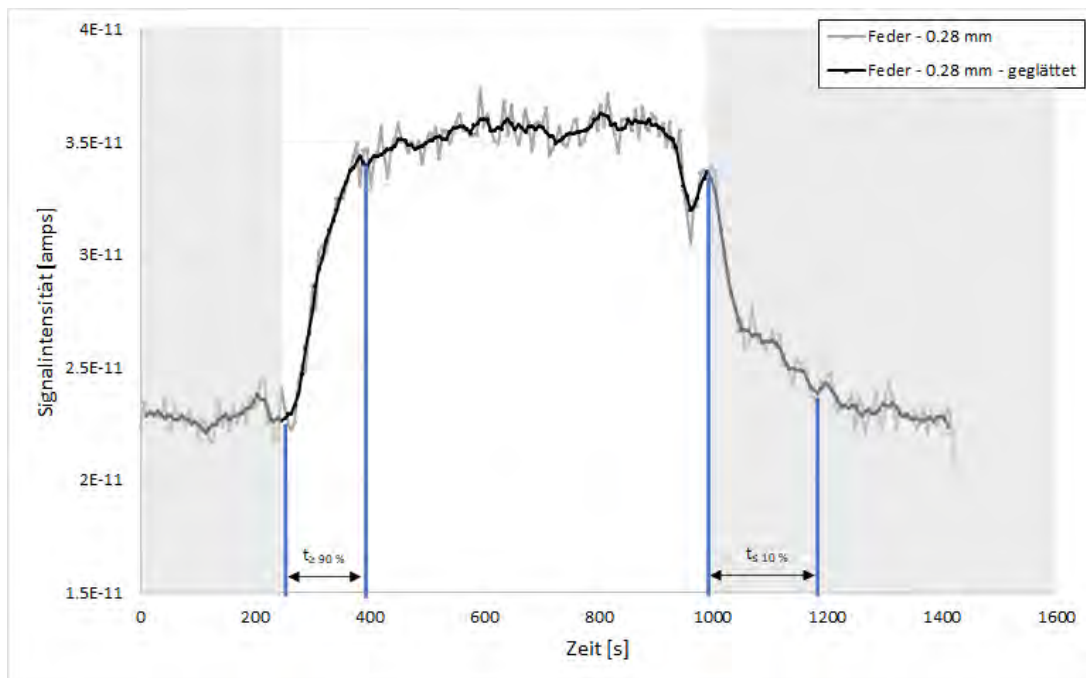


ABBILDUNG 4.1: Graphischer Verlauf der  $53,55 \pm 7,83$  nmol/L Methanprobe (weißer Bereich) und Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich) sowie Darstellung des Intervalls von Ansprech- und Abklingzeit (vertikale blaue Balken) der Feder, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Zu den Zeiten ca. 250- und 950 s wurden temporär verringerte Signale aufgenommen. Bei diesen Signalschwankungen fand ein Probenwechsel mit Aus- und Einschaltung der Pumpe statt, was zu einer Verarmung der Probe an der Membran geführt hat. Die Grenzen der Reaktionszeiten wurden jeweils zu den ersichtlichen Veränderungen im Signalverlauf gewählt, die Durchflusszeit der Probe in den Schläuchen wurde nicht betrachtet. Anhand der in Abbildung 4.1 dargestellten zeitlichen Grenzen im Signalverlauf (vertikale blaue Linien) ergeben sich die folgenden Reaktionszeiten:

- Ansprechzeit ( $T_{\geq 90\%}$ ):  $89 \pm 5$  sek
- Abklingzeit ( $T_{\leq 10\%}$ ):  $144 \pm 5$  sek.

Die gemessenen Methanproben zur Erstellung der Kalibriergerade werden in nachfolgender Tabelle 4.2 aufgeführt.

TABELLE 4.2: Messwerte zur Erstellung einer Kalibriergerade der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Methankonzentration [nmol/L]	Messsignal [amps]
53,55 ± 7,83	3,56E-11E <sup>-11</sup> ± 1,27E <sup>-12</sup>
45,16 ± 6,67	3,22E-11E <sup>-11</sup> ± 1,07E <sup>-12</sup>
11,64 ± 1,93	2,45E-11E <sup>-11</sup> ± 1,04E <sup>-12</sup>
6,52 ± 1,14	2,22E-11E <sup>-11</sup> ± 1,03E <sup>-12</sup>

Die graphische Darstellung der gemessenen Methanproben aus Tabelle 4.2 erfolgt in der in Abbildung 4.2 aufgezeigten Kalibriergerade.

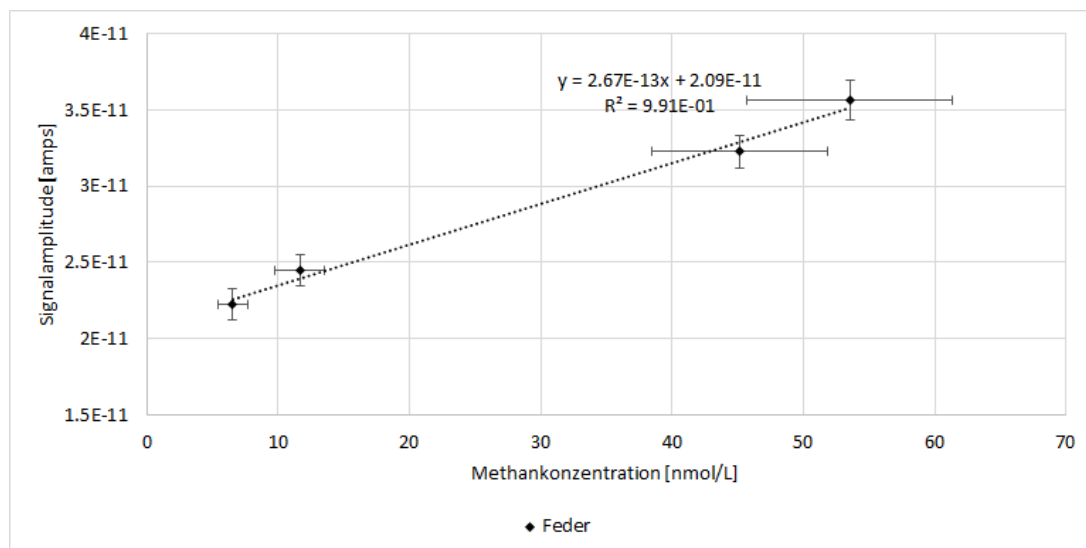


ABBILDUNG 4.2: Kalibriergerade der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Nach DIN-32645:2008-11, 2008 wurden mit der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt und in nachfolgender Tabelle 4.3 zusammengefasst. Das mit der Software generierte Protokoll befindet sich im Anhang.



TABELLE 4.3: Kennwerte der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran aus der Methankalibration.

	Feder - 0,28 mm
Gleichung	$y = 2,67E^{-13}x + 2,09E^{-11}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,991$
Lineare Kalibrierung	✓
Nachweisgrenze	5,21 nmol/L
Bestimmungsgrenze	17,08 nmol/L

### 4.2.2 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran

Für die Messungen erfolgte die Einstellung des Signalverstärkers während des Tunings auf EM-Volt = 836 eV. Die Reaktionszeiten wurden an dem Standard '1.1' ermittelt und wird in Abbildung 4.3 dargestellt.

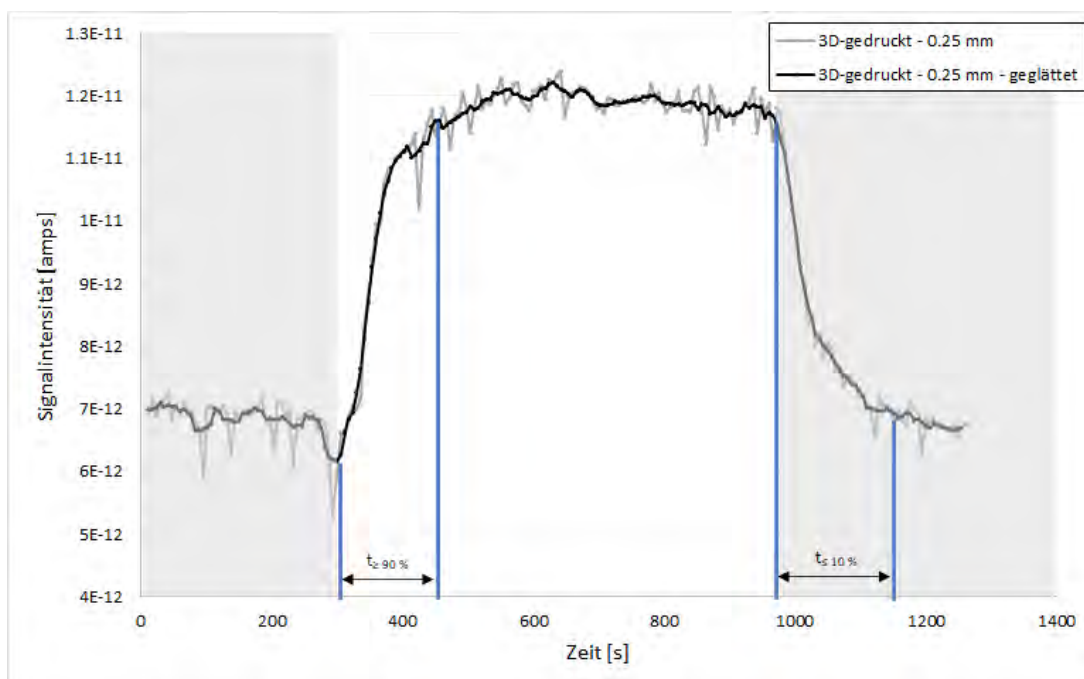


ABBILDUNG 4.3: Graphischer Verlauf der  $57,74 \pm 8,41$  nmol/L Methanprobe (weißer Bereich) und Null-wasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich) sowie Darstellung des Intervalls von Ansprech- und Abklingzeit (vertikale blaue Balken) der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Aufgenommen wurde ein Signalabfall zum Zeitpunkt ca. 300 s. Zu dieser Zeit der Signalschwankungen fand ein Probenwechsel mit Aus- und Einschaltung der Pumpe statt. Die Grenzen der Reaktionszeiten wurden jeweils zu den ersichtlichen Veränderungen im Signalverlauf gewählt, die Durchflusszeit der Probe in den Schläuchen wurde nicht betrachtet. Anhand der in Abbildung 4.3 dargestellten zeitlichen Grenzen im Signalverlauf (vertikale blaue Linien) ergeben sich die folgenden Reaktionszeiten:

- Ansprechzeit ( $T_{90\%}; 3D-0,2\text{ mm}$ ):  $83 \pm 5$  sek.
- Abklingzeit ( $T_{10\%}; 3D-0,2\text{ mm}$ ):  $114 \pm 5$  sek.

Die gemessenen Methanproben zur Erstellung der Kalibriergerade werden in nachfolgender Tabelle 4.4 aufgeführt.

TABELLE 4.4: Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal 3D-gedruckt - 0,25 mm [amps]
$51,68 \pm 7,57$	$1,19E^{-11} \pm 2,51E^{-13}$
$31,66 \pm 4,79$	$9,21E^{-12} \pm 2,85E^{-13}$
$10,71 \pm 1,79$	$6,61E^{-12} \pm 5,61E^{-13}$
$6,52 \pm 1,14$	$6,32E^{-12} \pm 7,06E^{-13}$

Die graphische Darstellung der gemessenen Methanproben aus Tabelle 4.4 erfolgt in der in Abbildung 4.4 dargestellten Kalibriergerade.

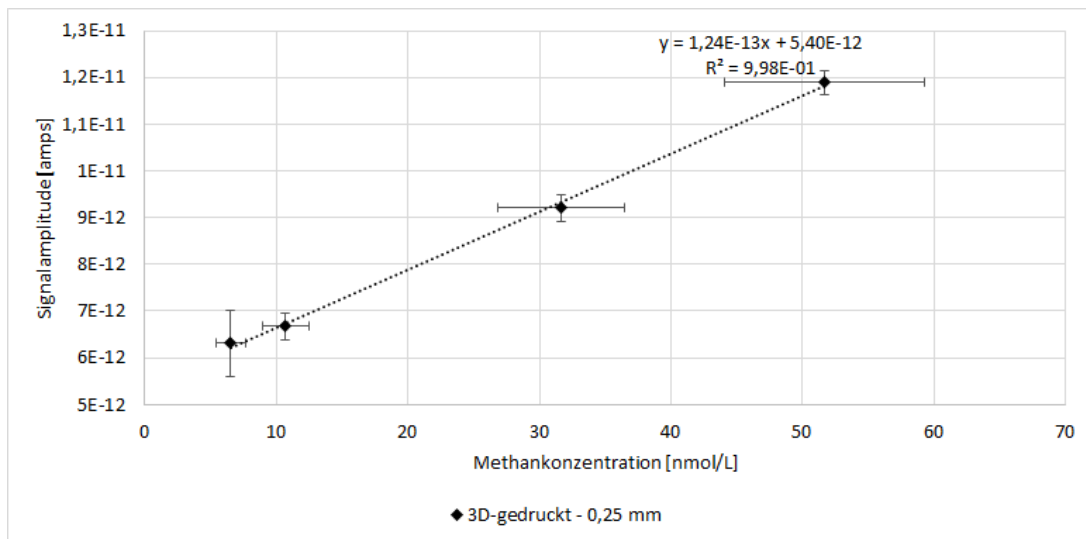


ABBILDUNG 4.4: Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Nach DIN-32645:2008-11, 2008 wurden mit der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt und in nachfolgender Tabelle 4.5 zusammengefasst. Das mit der Software generierte Protokoll befindet sich im Anhang.

TABELLE 4.5: Kennwerte der 3D-gedruckten Stützstruktur mit 0,25 mm Membran aus der Methankalibration.

	3D-gedruckt - 0,25 mm
Gleichung	$y = 1,24E^{-13}x + 5,4E^{-12}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,998$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	9,98 nmol/L
Bestimmungsgrenze	36,44 nmol/L

### 4.2.3 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran

Für die Messungen erfolgte die Einstellung des Signalverstärkers während des Tunings auf EM-Volt = 928 eV. Die Reaktionszeiten wurden an dem Standard '2.2' ermittelt und in Abbildung 4.5 dargestellt.

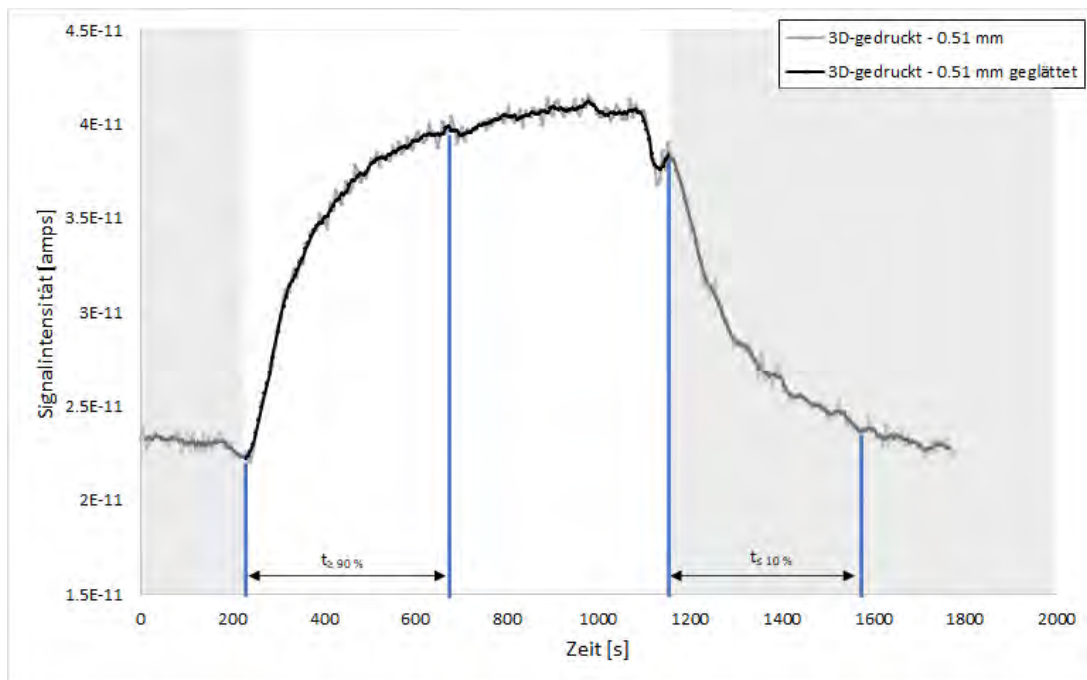


ABBILDUNG 4.5: Graphischer Verlauf der  $48,89 \pm 7,18$  nmol/L Methanprobe (weißer Bereich) und Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich) sowie Darstellung des Intervalls von Ansprech- und Abklingzeit (vertikale blaue Balken) der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Zu den Zeiten ca. 230- und 1100 s wurde ein temporär verringertes Signal aufgenommen. Bei diesen Signalschwankungen fand ein Probenwechsel mit Aus- und Einschaltung der Pumpe statt. Die Grenzen der Reaktionszeiten wurden jeweils zu den ersichtlichen Veränderungen im Signalverlauf gewählt, die Durchflusszeit der Probe in den Schläuchen wurde nicht betrachtet. Anhand der in Abbildung 4.5 dargestellten zeitlichen Grenzen im Signalverlauf (vertikale blaue Linien) ergeben sich die folgenden Reaktionszeiten:

- Ansprechzeit ( $T_{90\%}; 3D-0,5\text{ mm}$ ):  $215 \pm 5$  sek.
- Abklingzeit ( $T_{10\%} 3D-0,5\text{ mm}$ ):  $340 \pm 5$  sek.

Die gemessenen Methanproben zur Erstellung der Kalibriergerade werden in nachfolgender Tabelle 4.6 aufgeführt.

TABELLE 4.6: Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal 3D-gedruckt - 0,51 mm [amps]
48,89 ± 7,18	4,07E <sup>-11</sup> ± 7,65E <sup>-13</sup>
42,37 ± 6,28	3,85E <sup>-11</sup> ± 8,58E <sup>-13</sup>
25,61 ± 3,94	3,21E <sup>-11</sup> ± 6,84E <sup>-13</sup>
16,02 ± 2,46	2,84E <sup>-11</sup> ± 6,76E <sup>-13</sup>
12,91 ± 1,99	2,70E <sup>-11</sup> ± 8,54E <sup>-13</sup>
6,52 ± 1,14	2,36E <sup>-11</sup> ± 7,69E <sup>-13</sup>

Die graphische Darstellung der gemessenen Methanproben aus Tabelle 4.6 erfolgt in der in Abbildung 4.6 dargestellten Kalibriergerade.

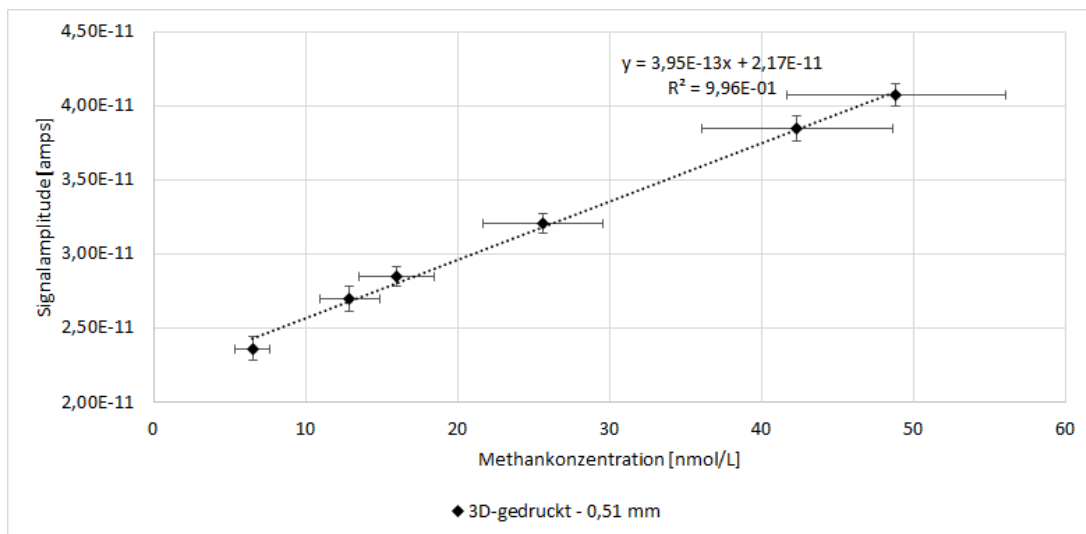


ABBILDUNG 4.6: Kalibriergerade der 3D-gedruckten Struktur mit der 0,51 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Nach DIN-32645:2008-11, 2008 wurden mit der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt und in nachfolgender Tabelle 4.7 zusammengefasst. Das mit der Software generierte Protokoll befindet sich im Anhang.

TABELLE 4.7: Kennwerte der 3D-gedruckten Stützstruktur mit 0,51 mm Membran aus der Methankalibration.

	3D-gedrukt - 0,51 mm
Gleichung	$3,95E^{-13}x + 2,17E^{-11}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,996$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	5,44 nmol/L
Bestimmungsgrenze	17,45 nmol/L

#### 4.2.4 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran

Für die Messungen erfolgte die Einstellung des Signalverstärkers beim Tuning auf EM-Volt = 863 eV. Die Reaktionszeiten wurden an dem Standard '1.1' ermittelt und in Abbildung 4.7 dargestellt.

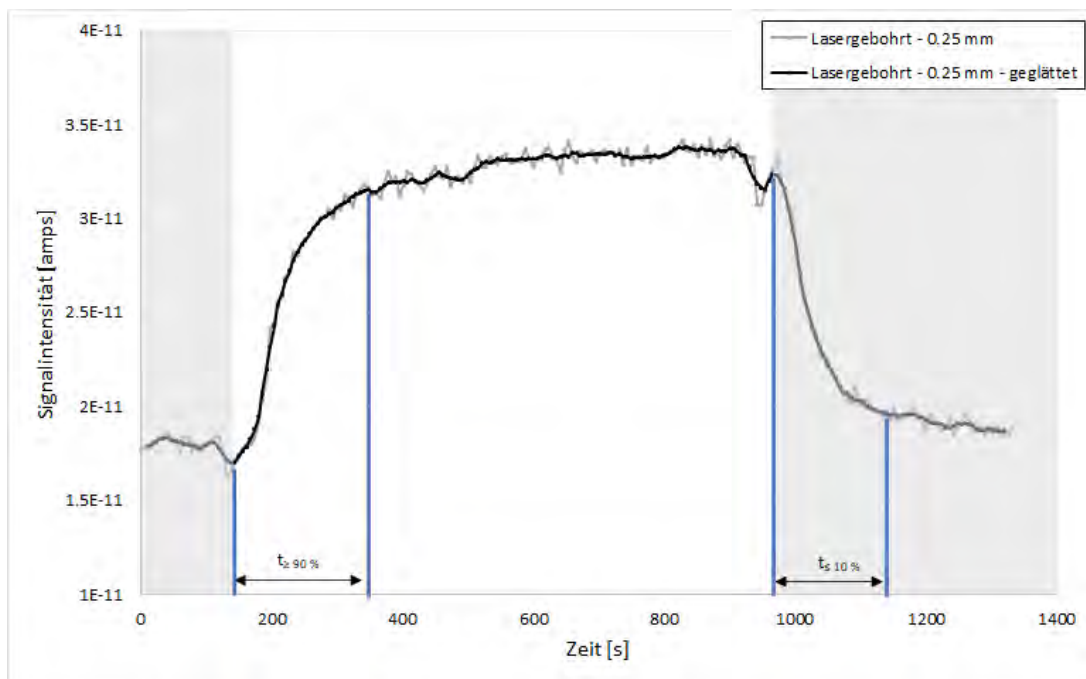


ABBILDUNG 4.7: Graphischer Verlauf der  $57,74 \pm 8,41$  nmol/L Methanprobe (weißer Bereich) und Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich) sowie Darstellung des Intervalls von Ansprech- und Abklingzeit (vertikale blaue Balken) der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Zu den Zeiten ca. 140 - und 950 s wurden temporär verringerte Signale ersichtlich. Bei diesen Signalschwankungen fand ein Probenwechsel mit Aus- und Einschaltung der Pumpe statt. Die Grenzen der Reaktionszeiten wurden jeweils zu den ersichtlichen Veränderungen im Signalverlauf gewählt, die Durchflusszeit der Probe in den Schläuchen wurde nicht betrachtet. Anhand der in Abbildung 4.7 dargestellten zeitlichen Grenzen im Signalverlauf (vertikale blaue Linien) ergeben sich die folgenden Reaktionszeiten:

- Ansprechzeit ( $T_{90\%}$ ; *Laser*-0,2 mm):  $100 \pm 5$  sek.
- Abklingzeit ( $T_{10\%}$ ; *Laser*-0,2 mm):  $110 \pm 5$  sek.

TABELLE 4.8: Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal Lasergebohrt - 0,25 mm [amps]
$57,74 \pm 8,41$	$3,35E^{-11} \pm 6,36E^{-13}$
$51,68 \pm 7,57$	$3,11E^{-11} \pm 8,27E^{-13}$
$10,71 \pm 1,79$	$1,54E^{-11} \pm 6,42E^{-13}$
$6,52 \pm 1,14$	$1,36E^{-11} \pm 1,05E^{-13}$

Aus den Messungen der in Tabelle 4.8 aufgeführten Wasserproben ergibt sich die in Abbildung 4.8 dargestellte Kalibriergerade.

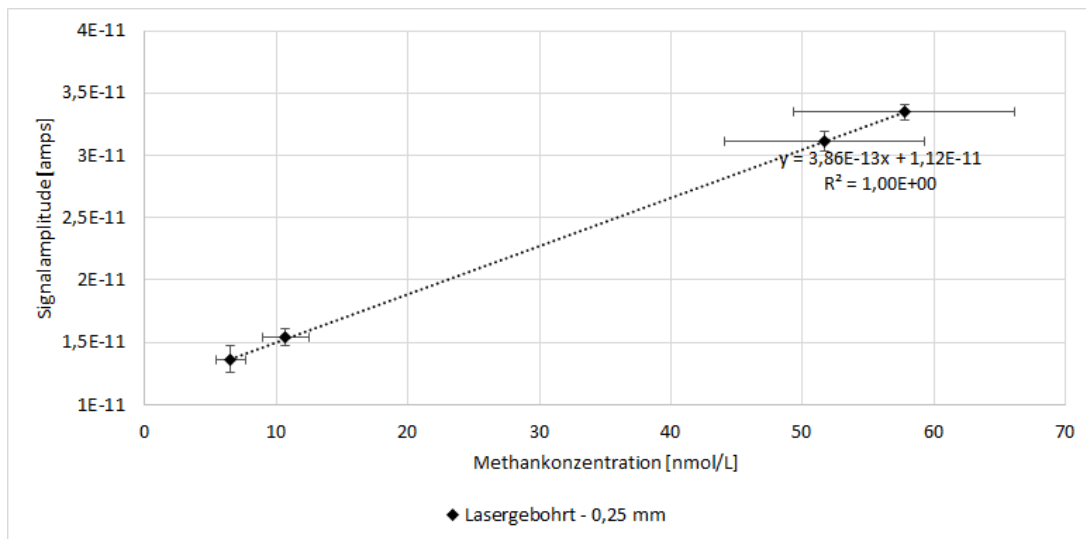


ABBILDUNG 4.8: Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Nach DIN-32645:2008-11, 2008 wurden mit der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt und mit den wesentlichen Kalibrationsdaten in nachfolgender Tabelle 4.9 zusammengefasst. Das mit der Software generierte Protokoll befindet sich im Anhang.

TABELLE 4.9: Kennwerte der lasergebohrten Stützstruktur mit 0,25 mm Membran aus der Methankalibration.

	Lasergebohrt - 0,25 mm
Gleichung	$y = 3,86E^{-13}x + 1,12E^{-11}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 1,00$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	1,68 nmol/L
Bestimmungsgrenze	6,88 nmol/L

#### 4.2.5 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran

Für die Messungen erfolgte die Einstellung des Signalverstärkers beim Tuning auf EM-Volt = 885 eV. Die Reaktionszeiten wurden an dem Standard '2.2' ermittelt und in Abbildung 4.9 dargestellt.



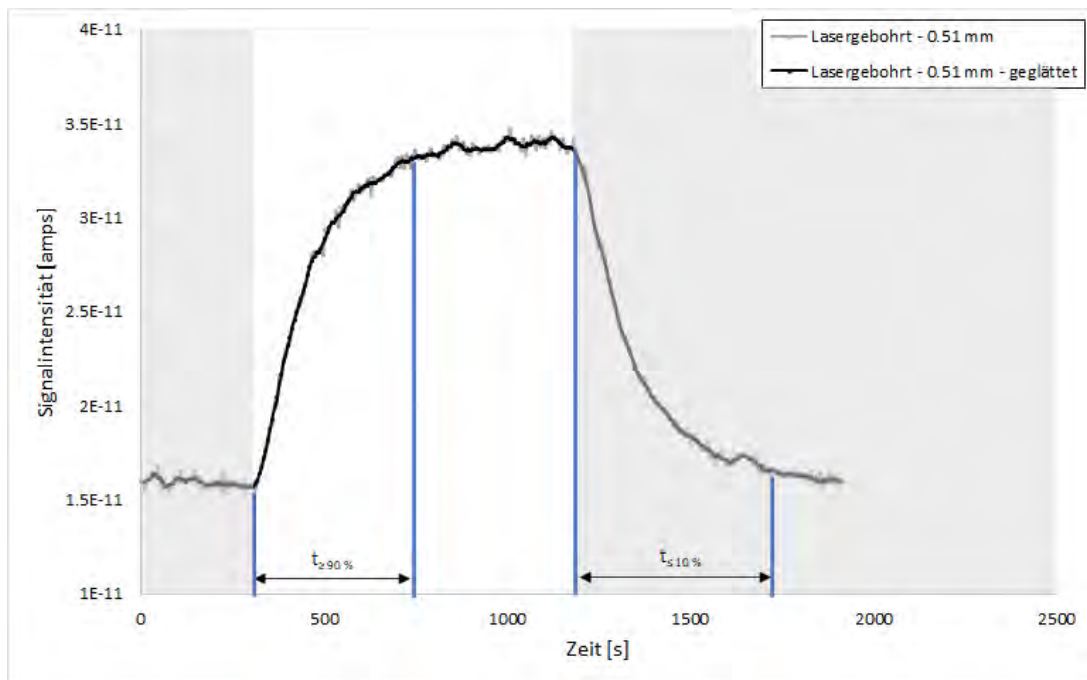


ABBILDUNG 4.9: Graphischer Verlauf der  $48,89 \pm 7,18$  nmol/L Methanprobe (weißer Bereich) und Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich) sowie Darstellung des Intervalls von Ansprech- und Abklingzeit (vertikale blaue Balken) der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran, gemessen mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Es wurden keine temporären Signalabfälle ersichtlich. Die Grenzen der Reaktionszeiten wurden jeweils zu den ersichtlichen Veränderungen im Signalverlauf gewählt, die Durchflusszeit der Probe in den Schläuchen wurde nicht betrachtet. Anhand der in Abbildung 4.9 dargestellten zeitlichen Grenzen im Signalverlauf (vertikale blaue Linien) ergeben sich die folgenden Reaktionszeiten:

- Ansprechzeit ( $T_{90\%}$ ;  $Laser-0,5\text{ mm}$ ):  $275 \pm 5$  sek.
- Abklingzeit ( $T_{10\%}$ ;  $Laser-0,5\text{ mm}$ ):  $330 \pm 5$  sek.

TABELLE 4.10: Messwerte zur Erstellung der Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal Lasergebohrt - 0,51 mm [amps]
48,89 ± 7,18	3,39E <sup>-11</sup> ± 6,45E <sup>-13</sup>
42,37 ± 6,28	3,10E <sup>-11</sup> ± 5,09E <sup>-13</sup>
25,61 ± 3,94	2,47E <sup>-11</sup> ± 5,44E <sup>-13</sup>
16,02 ± 2,46	2,84E <sup>-11</sup> ± 6,76E <sup>-13</sup>
12,91 ± 1,99	2,70E <sup>-11</sup> ± 8,54E <sup>-13</sup>
6,52 ± 1,14	1,68E <sup>-11</sup> ± 6,42E <sup>-13</sup>

Aus den Messungen der in Tabelle 4.10 aufgeführten Wasserproben ergibt sich die in Abbildung 4.10 dargestellte Kalibriergerade.

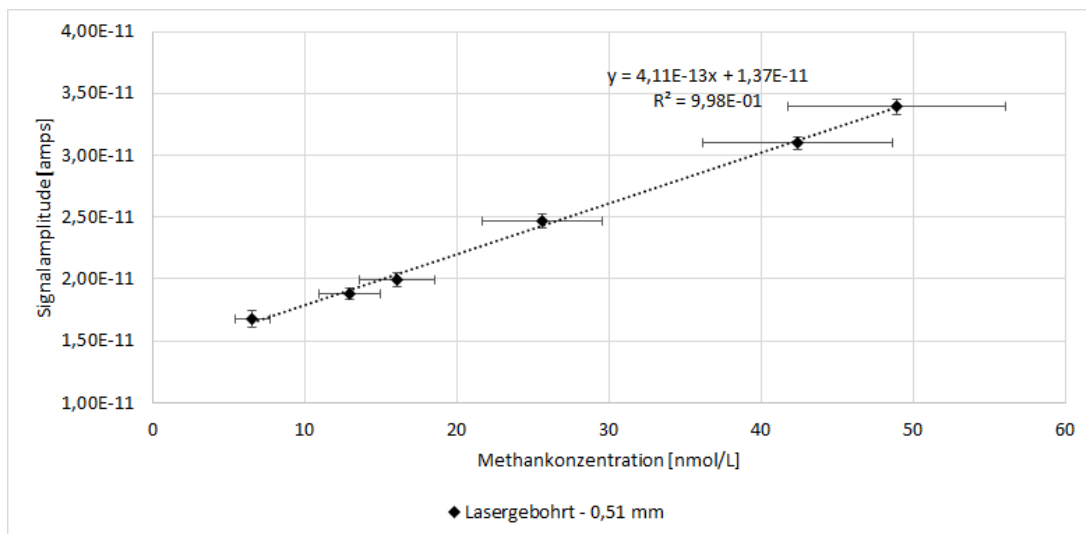


ABBILDUNG 4.10: Kalibriergerade der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran am 'In-Spectr 200-200'.

Nach DIN-32645:2008-11, 2008 wurden mit der Analytiksoftware Valoo (Nieto-Ernst, Scharbert und Ebel, 2020) die Nachweis- und Bestimmungsgrenze bestimmt und mit den wesentlichen Kalibrationsdaten in nachfolgender Tabelle 4.11 zusammengefasst. Das mit der Software generierte Protokoll befindet sich im Anhang.

TABELLE 4.11: Kennwerte der lasergebohrten Stützstruktur mit 0,51 mm Membran aus der Methankalibration.

	Lasergebohrt - 0,51 mm
Gleichung	$4,11E^{-13}x + 1,37E^{-11}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,998$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	4,50 nmol/L
Bestimmungsgrenze	14,67 nmol/L

#### 4.2.6 Die gesinterte Stützstruktur

Es stehen keine Daten über die Ansprech- und Abklingzeit zur Verfügung. Die Methankalibration basiert auf Messwerten nach Cardenas-Valencia et al., 2014, diese werden in der nachfolgenden Tabelle 4.12 dargestellt.

TABELLE 4.12: Messwerte zur Erstellung von Kalibriergeraden der gesinterten Struktur 'German frit 1200' nach Cardenas-Valencia et al. (2014).

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal 'German frit 1200' [amps]
800	$3,35E^{-11} \pm 6,36E^{-13}$
1.200	$2,45^{-13}$
14.700	$2,59E^{-12}$
39.000	$7,64E^{-12}$

Aus den Messungen der in Tabelle 4.12 aufgeführten Wasserproben ergibt sich die in Abbildung 4.11 dargestellte Kalibriergerade.

Nach Cardenas-Valencia et al., 2014 ergeben sich für die gesinterte Membranstützstruktur die in nachfolgender Tabelle 4.13 zusammengefassten Kennwerte.

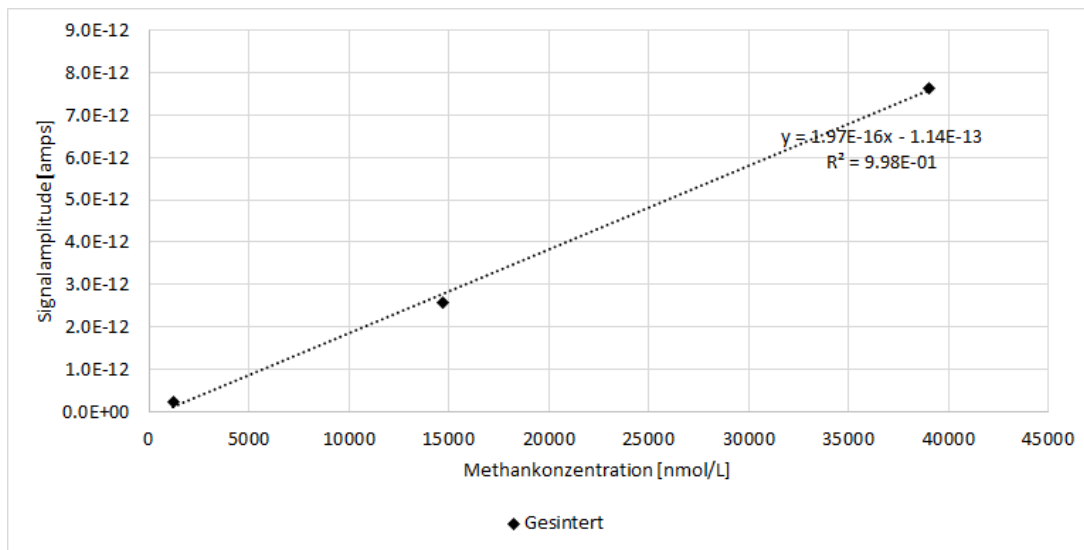


ABBILDUNG 4.11: Kalibriergerade der gesinterten Struktur am 'In-Spectr 200-200' bei einer Flussgeschwindigkeit der Probe von 8 mL/min.

TABELLE 4.13: Kennwerte der gesinterten Struktur 'German frit 1200' als Stützstruktur aus der Methankalibration nach Cardenas-Valencia et al., 2014.

	Gesinterte Struktur
Gleichung	$y = 1,93E^{-13}x - 6,67E^{-14}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,998$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	20 nmol/L

### 4.2.7 Die geätzte Stützstruktur

Es stehen keine Daten über die Ansprech- und Abklingzeit zur Verfügung. Die Methankalibration basiert auf Messwerten nach Cardenas-Valencia et al., 2014, diese werden in der nachfolgenden Tabelle 4.14.

TABELLE 4.14: Messwerte zur Erstellung von Kalibriergeraden einer geätzten Struktur nach Cardenas-Valencia et al. (2014).

Methankonzentration [nmol/L]	Messignal geätzte Struktur [amps].
800	$3,95E^{-13}$
3.000	$7,42E^{-13}$
14.000	$4,51E^{-12}$
40.000	$1,09E^{-11}$

Aus den Messungen der in Tabelle 4.14 aufgeführten Wasserproben ergibt sich die in Abbildung 4.12 dargestellte Kalibriergerade.

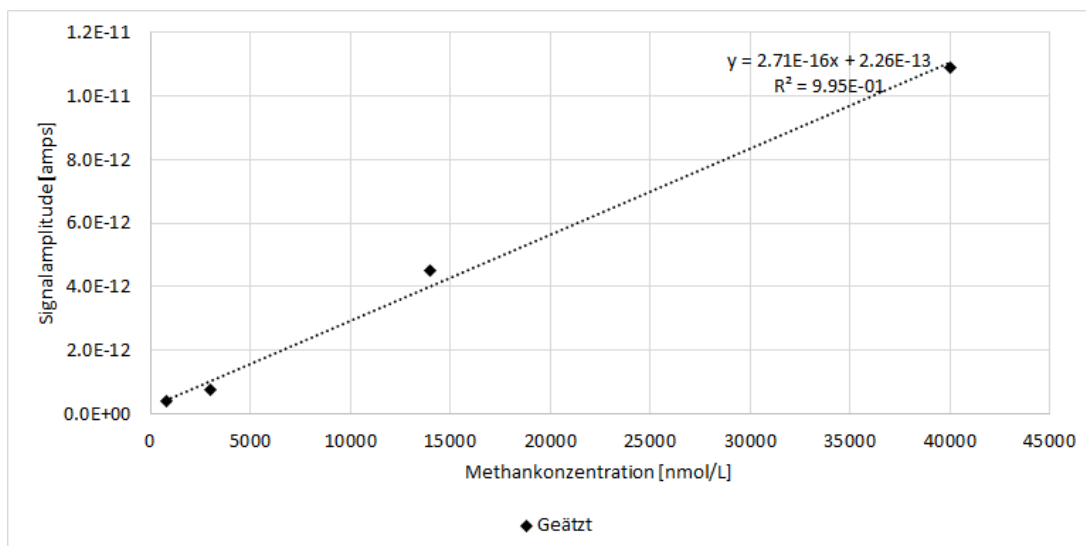


ABBILDUNG 4.12: Kalibriergerade der geätzten Struktur am 'In-Spectr 200-200'.

Nach Cardenas-Valencia et al., 2014 ergeben sich für die gesinterte Membranstützstruktur die in nachfolgender Tabelle 4.15 zusammengefassten Kennwerte.

TABELLE 4.15: Kennwerte der geätzten Struktur als Stützstruktur aus der Methankalibration nach Cardenas-Valencia et al., 2014.

	Geätzte Struktur
Gleichung	$y = 2,73E^{-13}x + 1,54E^{-13}$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,998$
Lineare Kalibrierung	Ja
Nachweisgrenze	30 nmol/L

### 4.3 Performanz unter Druckbelastung

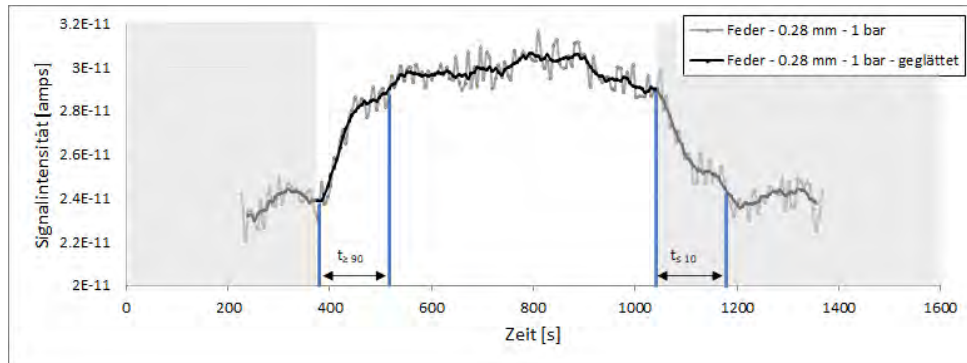
Die Ergebnisse der nachfolgenden Performanz unter Druckbelastung basieren auf der grafischen Visualisierung der Signalverläufe, welche mittels 'In-Spectr 200-200' in Kombination mit den jeweiligen MIS aufgezeichnet wurden. Daten der gesinterten sowie der geätzten Stützstrukturen liegen nicht vor. Es stehen somit keine Ergebnisse für deren Performanz unter Druckbelastung für einen Vergleich zur Verfügung.

#### 4.3.1 Die Feder mit 0,28 mm Membran als Stützstruktur

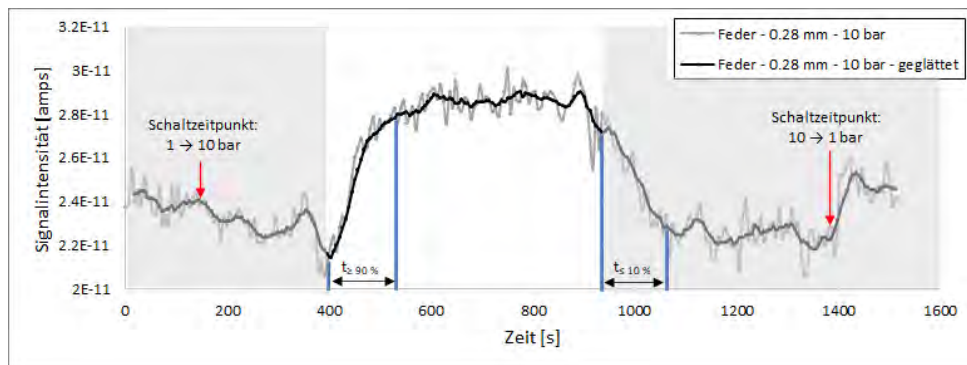
In den Spezifikationen des 'In-Spectr 200-200' (AML) wird eine maximale Druckstabilität der Feder von 200 m angegeben, für die Drucktests wurden somit Belastungen von maximal 10 bar auf die Membran gegeben. In Abbildung 4.13 werden die Verläufe der Methanprobe 'Drucktest - Feder' mit Signalintensität über der Zeit mit zwei Druckbelastungen im MIS sowie der mittels Ionenquelle gemessene Systemdruck beider Testreihen dargestellt. Visualisiert werden das reelle Messsignal (grau) und ein über fünf Messpunkte gemittelter Wert (schwarz), um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die Förderung von Nullwasser in das System wird durch grau hinterlegte Bereiche, diese der Methanprobe durch einen weißen Hintergrund dargestellt. Der Übergang zwischen grauem und weißem Hintergrund stellt somit die Schaltung der HPLC-Pumpe und den Wechsel zwischen Nullwasser und Methanprobe dar. Eine schematische Darstellung der Grenzen zur Bestimmung von Ansprech- und Abklingzeiten unter Druck erfolgt in blauen vertikalen Balken. Die Schaltzeiten der Ventile werden durch rote Pfeile markiert.

Bei dem Schaltzeitpunkt des Ventils nach 168 s zum Erreichen der 10 bar Wasserdruck auf der Membran, ist eine schrittweise Reduktion des Messsignals von  $2,40E^{-11}$  auf

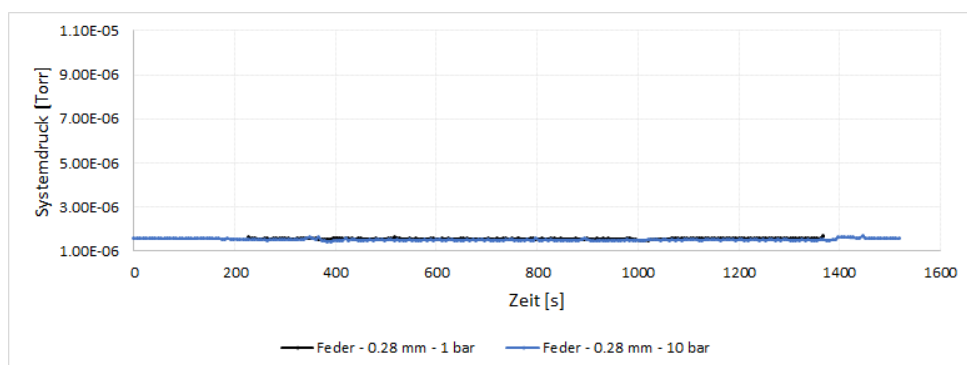
$2,26E^{-11}$  erkennbar. Auch bei dem Lösen des Ventils bei 1380 s ist ein Anstieg der Signalintensität ersichtlich (vgl. Abbildungen 4.13a und 4.13b). In Abbildung 4.13b sind markante Signalreduktionen nach 390- und 900 s erkennbar, diese überlagern sich mit den Schaltvorgängen der HPLC-Pumpe. Die Ansprech- und Abklingzeiten sowie Differenz in der Signalamplitude werden in Tabelle 4.16 veranschaulicht.



(A) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 1$  bar über die Zeit.



(B) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 10$  bar über die Zeit.



(C) Verlauf des wasserdruckabhängigen Systemdruckes über die Zeit.

ABBILDUNG 4.13: Vergleich des Messsignals der Stützstruktur Feder mit 0,28 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1$ - und 10 bar) mit identischem Standard ( $33,99 \pm 5,11$  nmol/L, weißer Bereich), flankiert von Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich, (A) und (B)) sowie des Systemdruckes (C) über die Zeit, mit einer HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

TABELLE 4.16: Veränderung der Reaktionszeiten der Feder mit 0,28 mm Membran unter Druckbelastung mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

Wasserdruck [bar]	Ansprechzeit [s]	Abklingzeit [s]	Signalamplitude [amps]
1 bar	$89 \pm 5$	$174 \pm 5$	$6,21E^{-12}$
10 bar	$87 \pm 5$	$170 \pm 5$	$6,11E^{-12}$

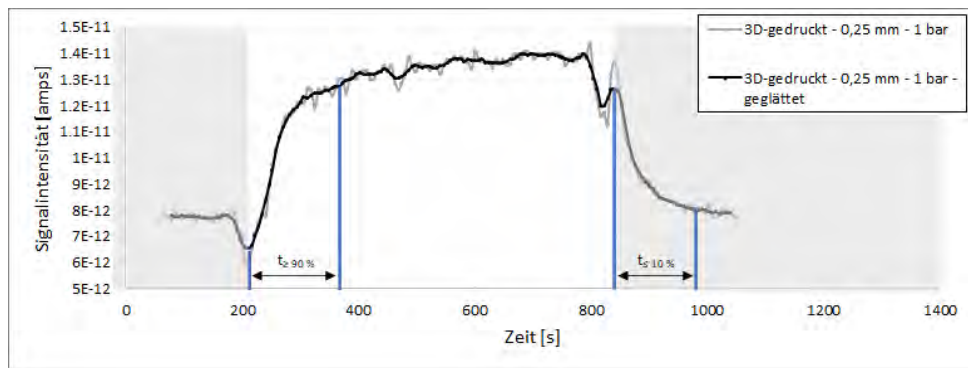
Die Signalamplitude sowie die Reaktionszeiten zwischen den Belastungen mit  $p_{H_2O} = 1$ - bzw. 10 bar verringerten sich im Rahmen der Messunsicherheit bei zunehmendem Druck. Der mittels Ionenquelle ermittelte Druck im Messsystem wird in Abbildung 4.13c dargestellt. In der gewählten y-Achsen-Dimensionierung zum Vergleich der Stützstrukturen (Amplitude von  $1,1E^{-5}$  Torr), ist keine signifikante Veränderung des Systemdrucks in Abhängigkeit des Wasserdrucks auf der Membran feststellbar.

In dem Test der maximalen Druckstabilität der Kombination aus Feder und 0,28 mm Membran wurde ein Defekt bei einem Druck von 85 bar festgestellt.

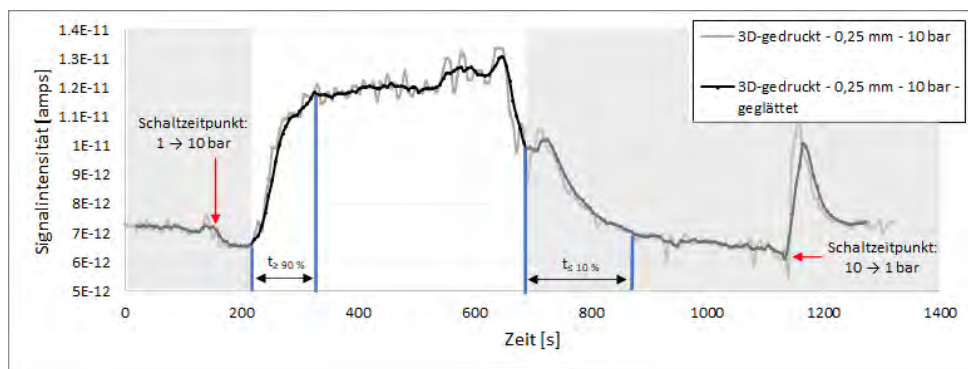
### 4.3.2 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran

Die in Frank und Höhn, 2019 dargestellten Druckstabilitäten haben Instabilitäten und Defekte der Membran bei ca. 80 bar Druckbelastung gezeigt, sodass das System in dieser Konfiguration mit bis zu 10 bar belastet wurde. In Abbildung 4.14 werden die Verläufe der Methanprobe 'Drucktest - 3D - 0,25 mm' mit Signalintensität über der Zeit mit zwei Druckbelastungen im MIS sowie der mittels Ionenquelle gemessene Systemdruck beider Testreihen dargestellt. Visualisiert werden das reelle Messsignal (grau) und ein über fünf Messpunkte gemittelter Wert (schwarz), um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die Förderung von Nullwasser in das System wird durch grau hinterlegte Bereiche, diese der Methanprobe durch einen weißen Hintergrund dargestellt. Der Übergang zwischen grauem und weißem Hintergrund stellt somit die Schaltung der HPLC-Pumpe und den Wechsel zwischen Nullwasser und Methanprobe dar. Eine schematische Darstellung der Grenzen zur Bestimmung von Ansprech- und Abklingzeiten unter Druck erfolgt in blauen vertikalen Balken.

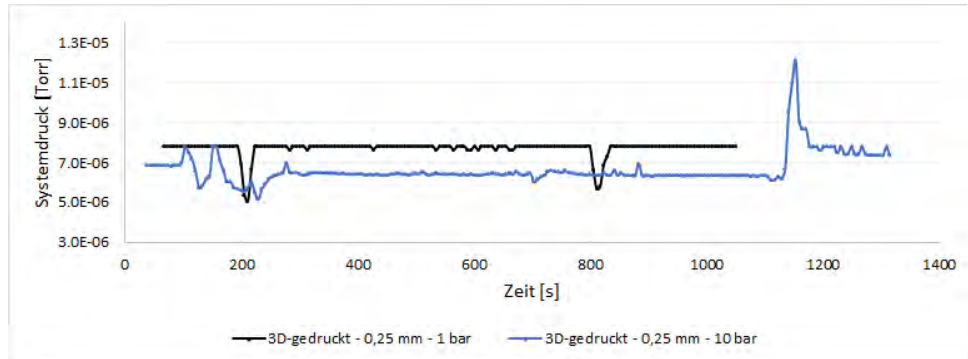




(A) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 1$  bar über die Zeit.



(B) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 10$  bar über die Zeit.



(C) Verlauf des wasserdruckabhängigen Systemdruckes über die Zeit.

ABBILDUNG 4.14: Vergleich des Messsignals der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1$ - und 10 bar) mit identischem Standard ( $53,55 \pm 7,83$  nmol/L, weißer Bereich), flankiert von Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich, (A) und (B)) sowie des Systemdruckes (C) über die Zeit, mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

Ersichtlich wird ein abfallendes Basissignal des Nullwassers von  $7,74E^{-12}$  auf  $6,56E^{-12}$  (vgl. Abbildungen 4.14a und 4.14b). Das Signal des Nullwasser bei 1 bar variiert zwischen den Abbildungen 4.14a (90 - 162 s) mit  $7,74E^{-12}$  und 4.14a (30 - 114 s) mit  $7,17E^{-12}$

vor den Methanproben bzw. Ventilbetätigungen. Bei dem Wechsel zwischen Methanprobe und Nullwasser wird zeitgleich zu der Aus- und Einschaltung der Pumpen ein Signalabfall ersichtlich. Der mittels Ionenquelle ermittelte und in Abbildung 4.14c dargestellte Druck im Messsystem wird, zum Vergleich der Membranstützstrukturen, in einheitlicher y-Achsen-Dimensionierung (Amplitude von  $1,1E^{-5}$  Torr) dargestellt. Festgestellt wurde eine Veränderung des Systemdruckes, sodass dieser bei höherem Wasserdruck mit  $6,42E^{-6}$  zu  $7,79E^{-6}$  geringer ausfiel. Zudem sind Schwankungen im Systemdruck zum Zeitpunkt der Regulierung des Ventils zwischen 108- und 192 s sowie des Lösens bei 1128 s ersichtlich. Die Reaktionszeiten sowie Differenzen in den Signalamplituden werden in Tabelle 4.17 veranschaulicht.

TABELLE 4.17: Veränderung der Reaktionszeiten der 3D-gedruckten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druckbelastung mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

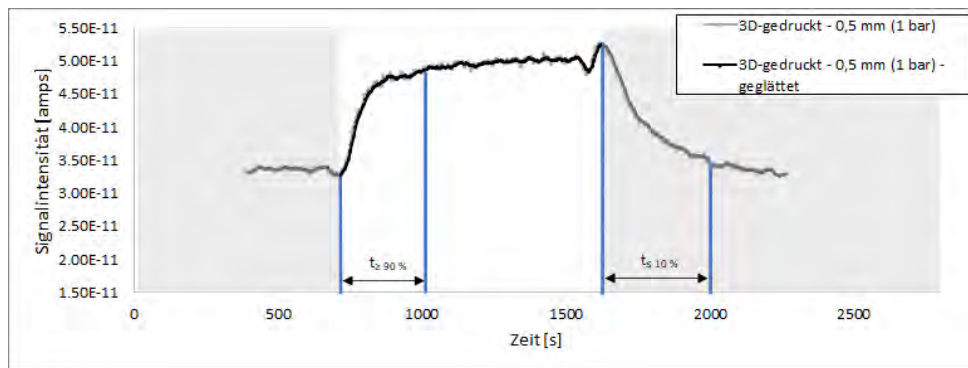
Wasserdruck [bar]	Ansprechzeit [s]	Abklingzeit [s]	Signalamplitude [amps]
1 bar	$83 \pm 5$	$114 \pm 5$	$5,95E^{-12}$
10 bar	$71 \pm 5$	$200 \pm 5$	$6,56E^{-12}$

Bei vergleichender Betrachtung von Signalamplitude sowie Reaktionszeiten zwischen den Belastungen mit  $p_{H_2O} = 1$ - bzw. 10 bar wurden Veränderungen ersichtlich. Demnach sank die Signalamplitude am Massenspektrometer von  $5,95E^{-12}$  auf  $6,56E^{-12}$  um 6,56 %.

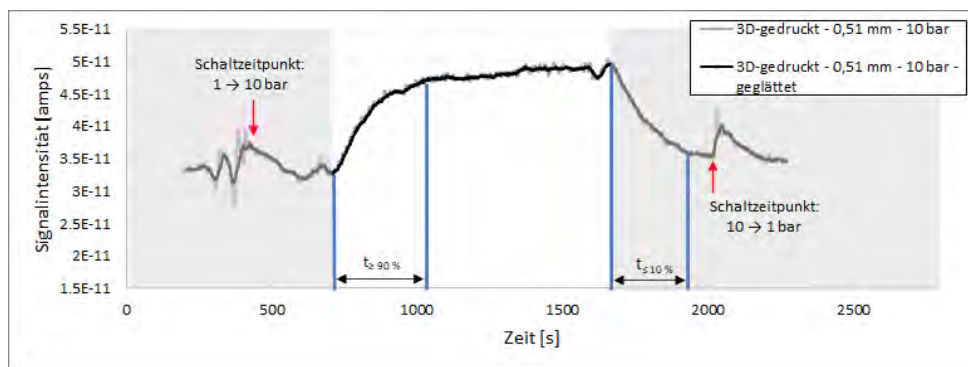
In dem Test der maximalen Druckstabilität der Kombination aus 3D-gedruckter Struktur und 0,25 mm Membran wurde ein Defekt bei einem Druck von 300 bar festgestellt.

### 4.3.3 Die 3D-gedruckte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran

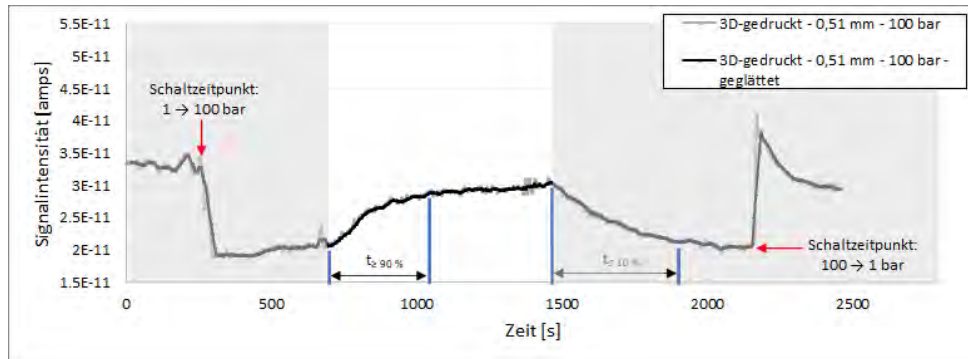
Nach Frank und Höhn, 2019 ist die Kombination aus 0,51 mm Membran mit der 3D-gedruckten Struktur druckstabil bis über 400 bar. Die Testreihe erfolgte somit über drei Druckbelastungen von bis zu 100 bar auf die Membran. In Abbildung ?? werden die Verläufe der Methanprobe 'Drucktest - 3D - 0,51 mm' mit Signalintensität über der Zeit mit zwei Druckbelastungen im MIS sowie der mittels Ionenquelle gemessene Systemdruck beider Testreihen dargestellt. Visualisiert werden das reelle Messsignal (grau) und ein über fünf Messpunkte gemittelter Wert (schwarz), um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die Förderung von Nullwasser in das



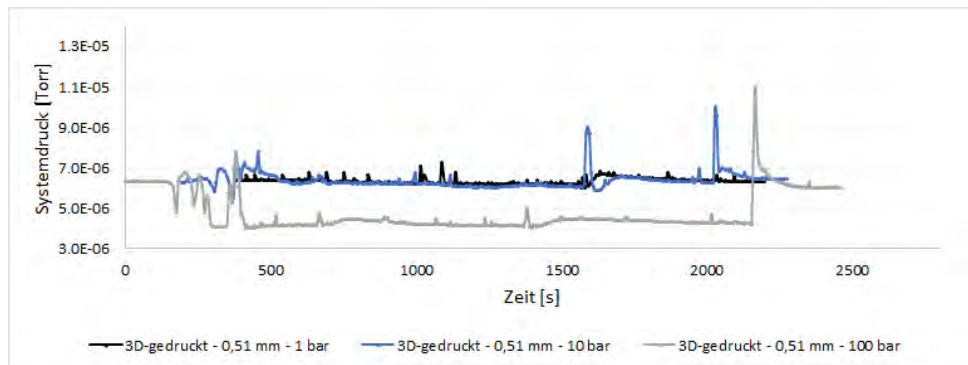
(A) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 1$  bar über die Zeit.



(B) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 10$  bar über die Zeit.



(C) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 100$  bar über die Zeit.



(D) Verlauf des wasserdruckabhängigen Systemdruckes über die Zeit.

ABBILDUNG 4.15: Vergleich des Messsignals der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1, 10$  und  $100$  bar) mit identischem Standard ( $51,68 \pm 7,57$  nmol/L, weißer Bereich), flankiert von Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich, (A), (B) und (C)) sowie des Systemdruckes (D) über die Zeit, mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

System wird durch grau hinterlegte Bereiche, diese der Methanprobe durch einen weißen Hintergrund dargestellt.

Der Übergang zwischen grauem und weißem Hintergrund stellt somit die Schaltung der HPLC-Pumpe und den Wechsel zwischen Nullwasser und Methanprobe dar. Eine schematische Darstellung der Grenzen zur Bestimmung von Ansprech- und Abklingzeiten unter Druck erfolgt in blauen vertikalen Balken.

Ersichtlich wird ein abfallendes Basissignal des Nullwassers von  $3.36E^{-11}$  (1 bar) über  $3.29E^{-11}$  (10 bar) auf  $2.04E^{-11}$  (100 bar, vgl. Abbildungen 4.15a, 4.15b und 4.15c)). Bei dem Wechsel zwischen Methanprobe und Nullwasser wird zeitgleich zu der Aus-/Einschaltung der Pumpen bei den Abbildungen 4.15a und 4.15b eine Signalschwankung ersichtlich. Der mittels Ionenquelle ermittelte und in Abbildung 4.15d dargestellte Druck im Messsystem wird zum Vergleich der Membranstützstrukturen in einheitlicher y-Achsen- Dimensionierung (Amplitude von  $1,1E^{-5}$  Torr) dargestellt. Ersichtlich wird eine Veränderung des Systemdruckes, sodass dieser bei höherem Wasserdruck mit  $6,42E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 1$  bar) über  $6,05E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 10$  bar) auf  $4,13E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 100$  bar) geringer ausfiel. Zudem waren Schwankungen im Systemdruck zum Zeitpunkt der Regulierung des Ventils zwischen 312- und 426 s sowie des Lösens bei 2034 s ( $p_{H_2O} = 10$  bar) bzw. 2154 s ( $p_{H_2O} = 100$  bar) bei den Signalverläufen ersichtlich. Die Reaktionszeiten sowie Differenzen in der Signalamplitude werden in Tabelle 4.18 veranschaulicht.

TABELLE 4.18: Veränderung der Reaktionszeiten der 3D-gedruckten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druckbelastung mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

Wasserdruck [bar]	Ansprechzeit [s]	Abklingzeit [s]	Signalamplitude [amps]
1 bar	$319 \pm 5$	$489 \pm 5$	$1,65E^{-11}$
10 bar	$184 \pm 5$	$257 \pm 5$	$1,58E^{-11}$
100 bar	$214 \pm 5$	$400 \pm 5$	$8,90E^{-12}$

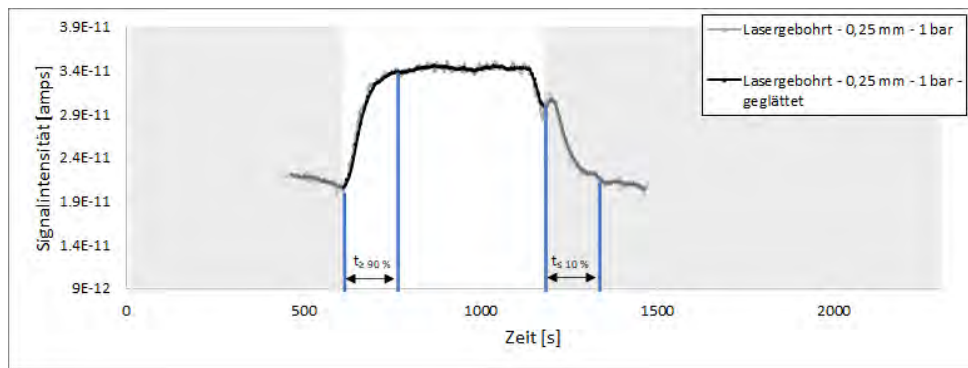
Bei vergleichender Betrachtung von Signalamplitude sowie Reaktionszeiten zwischen den Belastungen mit  $p_{H_2O} = 1$ -, 10 bzw. 100 bar wurden Veränderungen ersichtlich. Demnach verringerte sich die mit dem MS aufgezeichnete Signalamplitude von 1- auf 100 bar um ca. 46,06 %.

In dem Test der maximalen Druckstabilität der Kombination aus 3D-gedruckter Struktur und 0,51 mm Membran konnte kein Defekt bei Druckbelastungen bis 400 bar festgestellt werden.

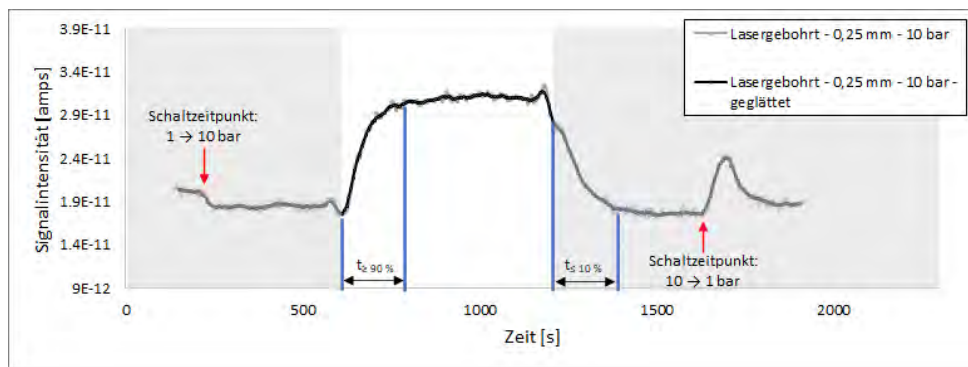
#### 4.3.4 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,25 mm Membran

Die in Frank und Höhn, 2019 dargestellten Druckstabilitäten stellen Instabilitäten und defekte der Membran bei ab ca. 350 bar Druckbelastung dar, sodass das System in dieser Konfiguration mit bis zu 100 bar belastet wurde. In Abbildung 4.16 werden die Verläufe der Methanprobe 'Drucktest - Laser - 0,25 mm' mit Signalintensität über der Zeit mit zwei Druckbelastungen im MIS sowie der mittels Ionenquelle gemessene Systemdruck beider Testreihen dargestellt. Visualisiert werden das reelle Messsignal (grau) und ein über fünf Messpunkte gemittelter Wert (schwarz), um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die Förderung von Nullwasser in das System wird durch grau hinterlegte Bereiche, diese der Methanprobe durch einen weißen Hintergrund dargestellt. Der Übergang zwischen grauem und weißem Hintergrund stellt somit die Schaltung der HPLC-Pumpe und den Wechsel zwischen Nullwasser und Methanprobe dar. Eine schematische Darstellung der Grenzen zur Bestimmung von Ansprech- und Abklingzeiten unter Druck erfolgt in blauen vertikalen Balken.

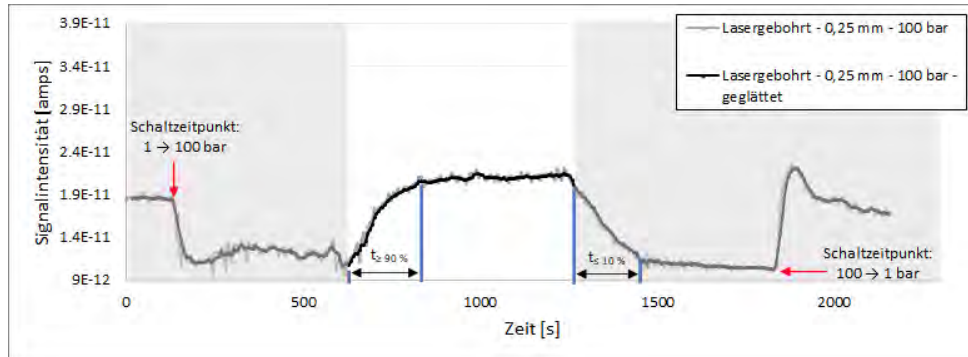
Ersichtlich wird ein abfallendes Basissignal des Nullwassers von  $2.03E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 1$  bar) über  $1.84E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 10$  bar) auf  $1.22E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 100$  bar, vgl. Abbildungen 4.16a, 4.16b und 4.16c). Bei dem Wechsel zwischen Methanprobe und Nullwasser wird zeitgleich zu der Aus-/Einschaltung der Pumpen bei den Abbildungen 4.16a und 4.16b eine Signalschwankung ersichtlich. Der mittels Ionenquelle ermittelte und in Abbildung 4.16d dargestellte Druck im Messsystem wird zum Vergleich der Membranstützstrukturen in einheitlicher y-Achsen-Dimensionierung (Amplitude von  $1,1E^{-5}$  Torr) dargestellt. Ersichtlich wird eine Veränderung des Systemdruckes, sodass dieser bei höherem Wasserdruck mit  $7,79E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 1$  bar) über  $7,29E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 10$  bar) auf  $4,10E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 100$  bar) geringer ausfällt. Zudem wurden verringerte Signale im Systemdruck zum Zeitpunkt der Regulierung des Ventils, nach 486- ( $p_{H_2O} = 10$  bar) bzw. 138 s ( $p_{H_2O} = 100$  bar) sowie des Lösens bei 1506 s (10 bar) bzw. 1830 s ( $p_{H_2O} = 100$  bar), bei den Signalverläufen ersichtlich. Die Reaktionszeiten sowie Differenzen in der Signalamplitude werden in Tabelle 4.19 veranschaulicht.



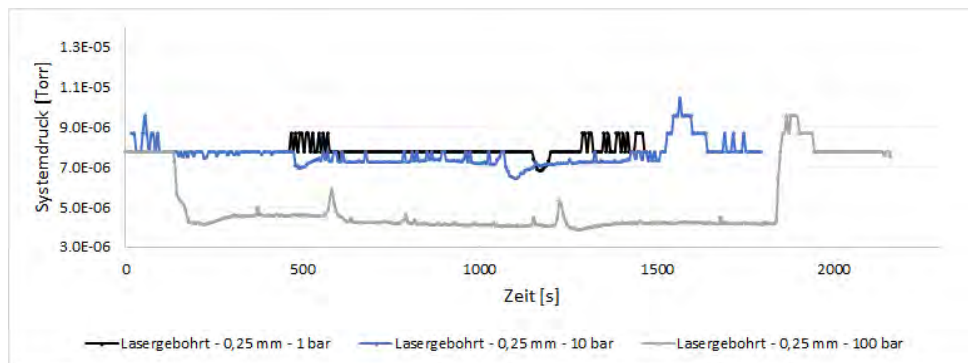
(A) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 1$  bar über die Zeit.



(B) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 10$  bar über die Zeit.



(C) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 100$  bar über die Zeit.



(D) Verlauf des wasserdruckabhängigen Systemdruckes über die Zeit.

ABBILDUNG 4.16: Vergleich des Messsignals der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1$ , 10 und 100 bar) mit identischem Standard ( $51,22 \pm 7,51$  nmol/L, weißer Bereich), flankiert von Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich, (A), (B) und (C)) sowie des Systemdruckes (D) über die Zeit, mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.



TABELLE 4.19: Veränderung der Reaktionszeiten der lasergebohrten Struktur mit 0,25 mm Membran unter Druckbelastung mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

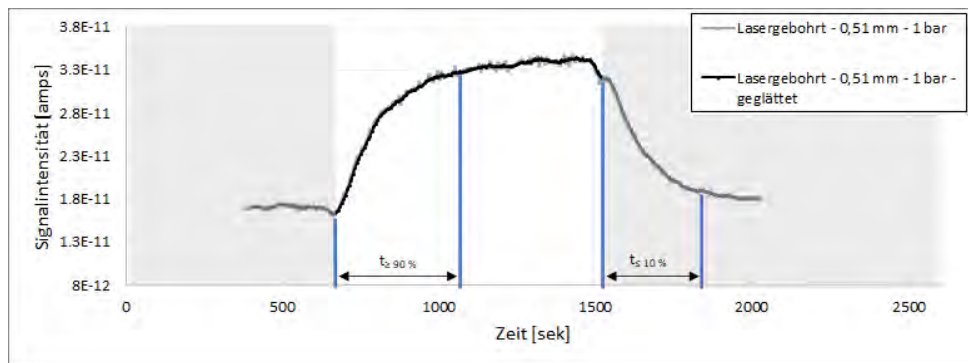
Wasserdruck [bar]	Ansprechzeit [s]	Abklingzeit [s]	Signalamplitude [amps]
1 bar	141 ± 5	110 ± 5	1,40E <sup>-11</sup>
10 bar	130 ± 5	167 ± 5	1,27E <sup>-11</sup>
100 bar	163 ± 5	200 ± 5	8,78E <sup>-12</sup>

Bei vergleichender Betrachtung von Signalamplitude sowie Reaktionszeiten zwischen den Belastungen mit  $p_{H_2O} = 1$ -, 10 bzw. 100 bar wurden Veränderungen ersichtlich. Demnach verringerte sich die mit dem MS aufgezeichnete Signalamplitude von 1- auf 100 bar um ca. 37,28 %.

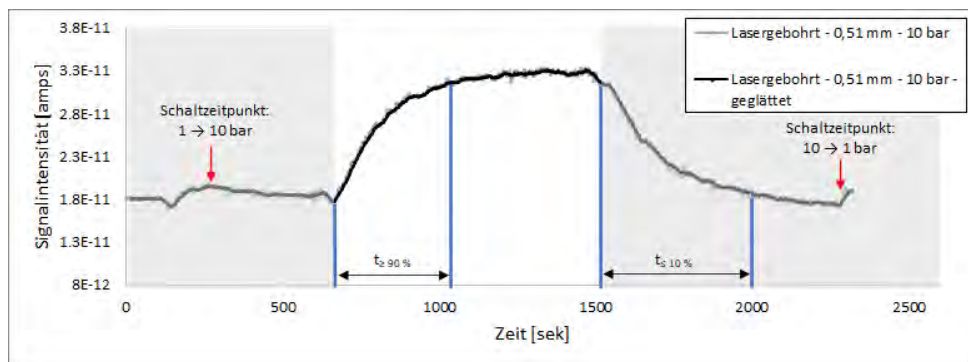
In dem Test der maximalen Druckstabilität der Kombination aus lasergebohrter Struktur und 0,25 mm Membran wurde ein Defekt bei einem Druck von 300 bar festgestellt. Weitere Druckbelastungen der MIS-Kombination in weiteren Tests bestätigen reproduzierbare Defekte bei ca. 300 bar.

#### 4.3.5 Die lasergebohrte Stützstruktur mit 0,51 mm Membran

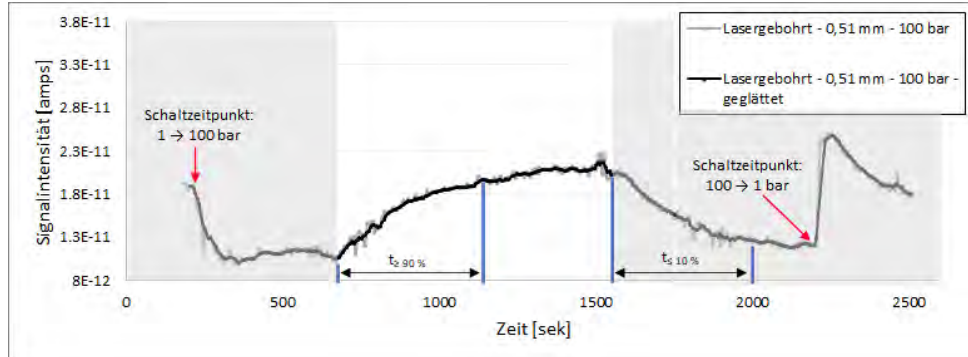
Nach Frank und Höhn, 2019 ist die Kombination aus 0,51 mm Membran mit der lasergebohrten Struktur druckstabil bis über 400 bar. Die Testreihe erfolgte somit über drei Druckbelastungen von bis zu 100 bar auf die Membran. In Abbildung 4.17 werden die Verläufe der Methanprobe 'Drucktest - Laser - 0,51 mm' mit Signalintensität über der Zeit mit zwei Druckbelastungen im MIS sowie der mittels Ionenquelle gemessene Systemdruck beider Testreihen dargestellt. Visualisiert werden das reelle Messsignal (grau) und ein über fünf Messpunkte gemittelter Wert (schwarz), um temporäre Schwankungen und Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die Förderung von Nullwasser in das System wird durch grau hinterlegte Bereiche, diese der Methanprobe durch einen weißen Hintergrund dargestellt. Der Übergang zwischen grauem und weißem Hintergrund stellt somit die Schaltung der HPLC-Pumpe und den Wechsel zwischen Nullwasser und Methanprobe dar. Eine schematische Darstellung der Grenzen zur Bestimmung von Ansprech- und Abklingzeiten unter Druck erfolgt in blauen vertikalen Balken.



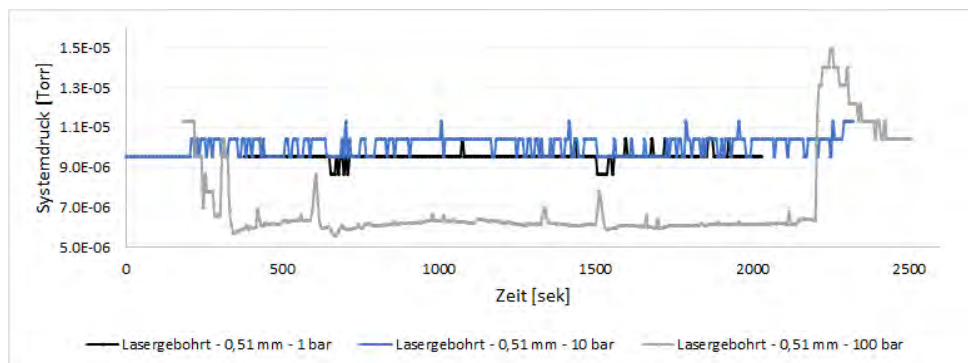
(A) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 1$  bar über die Zeit.



(B) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 10$  bar über die Zeit.



(C) Verlauf der Signalintensität bei  $p_{H_2O} = 100$  bar Wasserdruck über die Zeit.



(D) Verlauf des wasserdruckabhängigen Systemdruckes über die Zeit.

ABBILDUNG 4.17: Vergleich des Messsignals der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druck ( $p_{H_2O} = 1$ , 10 und 100 bar) mit identischem Standard ( $50,29 \pm 7,38$  nmol/L, weißer Bereich), flankiert von Nullwasser ( $6,52 \pm 1,14$  nmol/L, grauer Bereich, (A), (B) und (C)) sowie des Systemdruckes (D) über die Zeit, mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.



Ersichtlich wird ein abfallendes Basissignal des Nullwassers von  $1,81E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 1$  bar) über  $1,76E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 10$  bar) auf  $1,13E^{-11}$  ( $p_{H_2O} = 100$  bar, vgl. Abbildungen 4.17a, 4.17b und 4.17c). Bei dem Wechsel zwischen Methanprobe und Nullwasser wurde zeitgleich zu der Aus-/Einschaltung der Pumpen ein Signalabfall festgestellt. Der mittels Ionenquelle ermittelte und in Abbildung 4.17d dargestellte Druck im Messsystem wird zum Vergleich der Membranstützstrukturen in einheitlicher y-Achsen-Dimensionierung (Amplitude von  $1,1E^{-5}$  Torr) dargestellt. Ersichtlich wird eine Veränderung des Systemdruckes, sodass dieser bei höherem Wasserdruck mit  $9,56E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 1$  bar) über  $1,04E^{-5} - 9,56E^{-6}$  schwankend ( $p_{H_2O} = 10$  bar) auf  $6,06E^{-6}$  ( $p_{H_2O} = 100$  bar) geringer ausfiel. Zudem wurde eine Veränderung des Systemdrucks zum Zeitpunkt der Regulierung des Ventils nach 150- ( $p_{H_2O} = 10$  bar) bzw. 216 s ( $p_{H_2O} = 100$  bar) sowie des LöSENS bei 2280 s ( $p_{H_2O} = 10$  bar) bzw. 2202 s ( $p_{H_2O} = 100$  bar) bei den Signalverläufen ersichtlich. Die Reaktionszeiten sowie Differenzen in der Signalamplitude werden in Tabelle 4.20 veranschaulicht.

TABELLE 4.20: Veränderung der Reaktionszeiten der lasergebohrten Struktur mit 0,51 mm Membran unter Druckbelastung mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

Wasserdruck [bar]	Ansprechzeit [s]	Abklingzeit [s]	Signalamplitude [amps]
1 bar	$330 \pm 5$	$363 \pm 5$	$1,69E^{-11}$
10 bar	$300 \pm 5$	$347 \pm 5$	$1,43E^{-11}$
100 bar	$270 \pm 5$	$315 \pm 5$	$9,53E^{-12}$

Bei vergleichender Betrachtung von Signalamplitude sowie Reaktionszeiten zwischen den Belastungen mit  $p_{H_2O} = 1$ -, 10 bzw. 100 bar wurden Veränderungen ersichtlich. Demnach verringerte sich die mit dem MS aufgezeichnete Signalamplitude von 1- auf 100 bar um ca. 43,68 %.

In dem Test der maximalen Druckstabilität der Kombination aus lasergebohrter Struktur und 0,51 mm Membran konnte kein Defekt bei Druckbelastungen bis 400 bar festgestellt werden.

## 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Basierend auf den ermittelten Ergebnissen der einzelnen Messungen wird nachfolgend eine Zusammenfassung der Kennwerte der MIS zu den Parametern Ansprech- und Abklingzeiten (vgl. Abbildung 4.21), der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (vgl. Abbildung 4.22) und der Performanz unter Druckbelastung (vgl. Abbildung 4.23) dargestellt.

TABELLE 4.21: Zusammenfassung der Ansprech- ( $T_{\geq 90\%}$ ) und Abklingzeiten ( $T_{\leq 10\%}$ ) der verschiedenen MIS aus den Kapiteln 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.5.

Stützstruktur Membranstärke [mm]	$T_{\geq 90\%}$ [s]	$T_{\leq 10\%}$ [s]
Feder (S-1) 0,28	$89 \pm 5$	$144 \pm 5$
3D-gedruckt (S-2) 0,25	$83 \pm 5$	$114 \pm 5$
3D-gedruckt (S-2) 0,51	$215 \pm 5$	$340 \pm 5$
Lasergebohrt (S-3) 0,25	$100 \pm 5$	$110 \pm 5$
Lasergebohrt (S-3) 0,51	$275 \pm 5$	$330 \pm 5$

TABELLE 4.22: Zusammenfassung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze der MIS für Methanmessungen aus den Tabellen 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11, 4.13 und 4.15 (Cardenas-Valencia et al., 2014) mit dem 'In-Spectr 200-200'.

Stützstruktur (Membranstärke [mm])	Nachweisgrenze [nmol/L]	Bestimmungsgrenze [nmol/L]
Feder (S-1) 0,28	5,21	17,08
3D-gedruckt (S-2) (0,25)	9,98	36,44
3D-gedruckt (S-2) (0,51)	5,44	17,45
Lasergebohrt (S-3) (0,25)	1,68	6,88
Lasergebohrt (S-3) (0,51)	4,50	14,67
Gesinterte Struktur (S-4) (k.A.)	20	/
Geätzte Struktur (S-5) (k.A.)	30	/

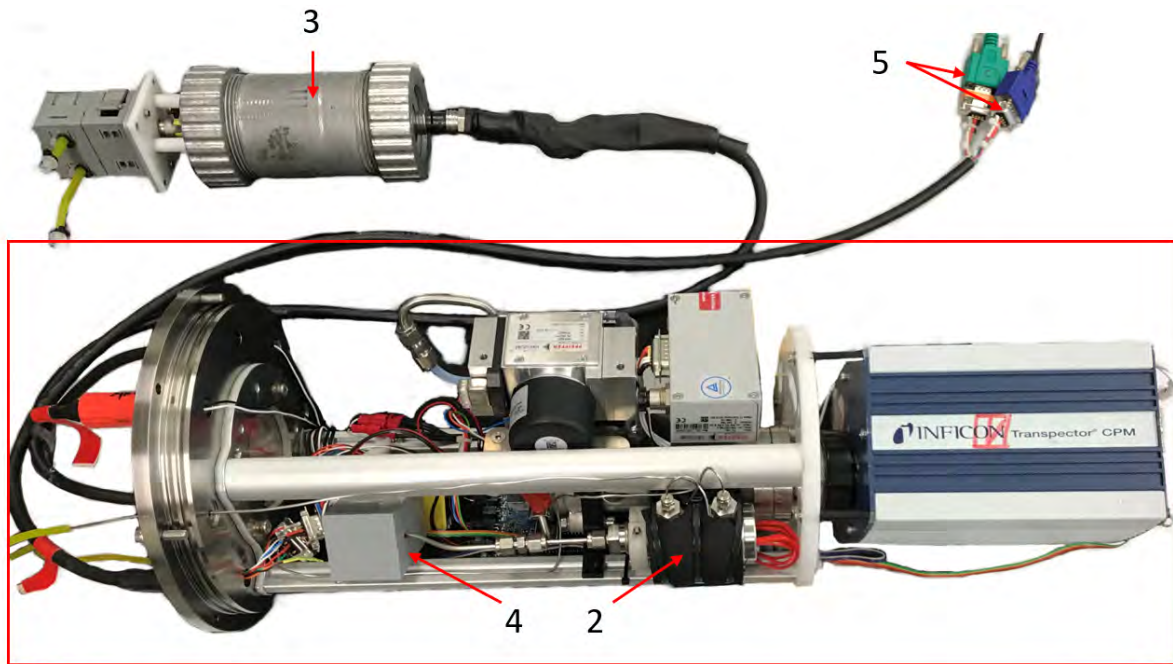
TABELLE 4.23: Zusammenfassung der Kennwerte Ansprech- ( $T_{\geq 90\%}$ ) und Abklingzeit ( $T_{\leq 10\%}$ ) sowie der Signalamplitude zwischen Nullwasser und Methanprobe ( $\Delta S$ ) der getesteten MIS unter Druckbelastung ( $p_{H_2O}$ ) bei bekannter Methankonzentration ( $c_{CH_4}$ ) mit der HPLC-Pumpe zur Probenförderung.

	$p_{H_2O}$ [bar]	$C_{CH_4}$ [nmol/L]	$T_{\geq 90\%}$ [s]	$T_{\leq 10\%}$ [s]	$\Delta S$ [amps]	$\Delta S$ zu 1 bar [%]
Feder	1	$33,99 \pm 5,11$	$89 \pm 5$	$174 \pm 5$	$6,21E^{-12}$	/
	10		$87 \pm 5$	$170 \pm 5$	$6,11E^{-12}$	1,63
3D-gedruckt 0,25 mm	1	$53,55 \pm 7,83$	$83 \pm 5$	$114 \pm 5$	$5,59E^{-12}$	/
	10		$71 \pm 5$	$200 \pm 5$	$6,56E^{-12}$	6,56
3D-gedruckt 0,51 mm	1	$51,68 \pm 7,57$	$319 \pm 5$	$489 \pm 5$	$1,65E^{-11}$	/
	10		$184 \pm 5$	$257 \pm 5$	$1,58E^{-11}$	4,28
	100		$214 \pm 5$	$400 \pm 5$	$8,90E^{-12}$	46,06
Lasergebohrt 0,25 mm	1	$51,22 \pm 7,51$	$141 \pm 5$	$110 \pm 5$	$1,40E^{-11}$	/
	10		$130 \pm 5$	$167 \pm 5$	$1,27E^{-11}$	9,34
	100		$163 \pm 5$	$200 \pm 5$	$8,78E^{-12}$	37,28
Lasergebohrt 0,51 mm	1	$50,29 \pm 7,38$	$330 \pm 5$	$363 \pm 5$	$1,69E^{-11}$	/
	10		$300 \pm 5$	$347 \pm 5$	$1,43E^{-11}$	15,67
	100		$270 \pm 5$	$315 \pm 5$	$9,53E^{-12}$	43,68

## 4.5 UWMS3000

Der simulierte Aufbau des 'UWMS3000' in 3D-CAD konnte mit wenigen Anpassungen durchgeführt werden und erfolgte in enger Zusammenarbeit mit BCA. In Abbildung 4.18 wird das betriebsbereite Gerät mit Kühlfalle, MIS und einer Peristaltik-Pumpe zur Probenförderung dargestellt. Die Verbindung der elektrischen Kontakte sowie dem Probenein- und auslass wurden im Titan-Deckel realisiert. Die Kommunikation mit der

Mikrocontroller-Platine wurde über einen achtpoligen Subconn®-Stecker ermöglicht, in dem zwei parallele RS232-Schnittstellen realisiert wurden. Die erste Schnittstelle ermöglicht hierbei die Steuerung der Systemkomponenten, die zweite Schnittstelle die direkte Kommunikation mit dem Transpector 200 zum Zweck des Tunings. Zur Steuerung wird die Software 'Underway 2.1 Premium' verwendet.



- 1 UWMS
- 2 MIS
- 3 Peristaltik-Pumpe
- 4 Kühlfalle
- 5 2x RS232-Schnittstellen

ABBILDUNG 4.18: Darstellung des aufgebauten 'UWMS3000' und der Peristaltik-Pumpe.

Die Wegstrecke zwischen MIS und Vakuumkammer wurde mit der Kühlfalle ergänzt und betriebsbereit in die Hardwaresteuerung integriert. Das System wurde auf Leckagen geprüft und konnte ersten Tests unterzogen werden. Die Probenpumpe konnte über die Betriebssoftware 'Underway 2.1 Premium' gesteuert werden (an/aus), und

sowohl die Membran- als auch die Turbopumpe konnten innerhalb der Gerätespezifikationen in der Drehzahl gedrosselt werden. Hierbei resultierte eine Verringerung von Energieaufnahme und Lautstärke.

Bei einem Vergleich des zuvor verwendeten UWMS 'In-Spectr 200-200' mit der Neuentwicklung in Bezug auf direkt messbare Gerätespezifikationen in Tabelle 4.24, wird die wesentliche Reduzierung der Länge des Gesamtsystems um mehr als 55 %; bei einer um den Faktor 15 gesteigerten Einsatztiefe und einem auf 45 - 85 W etwa halbierten Energieverbrauch, ersichtlich. Das Gewicht der beiden UWMS unterscheidet sich nur unwesentlich. Abbildung 4.19 ermöglicht den visuellen Vergleich der beiden Systeme in Form von CAD-Darstellungen. Hierdurch wird die Vergleichbarkeit der Dimensionierung sowie der Anordnung der Komponenten ermöglicht.

TABELLE 4.24: Tabellarischer Vergleich der Gerätespezifikationen des 'In-Spectr 200-200' und 'UWMS3000', wobei sich das In-Spectr 200-200 aus den Teilen UWMS (A) sowie MIS und Kühlfalle (B) zusammensetzt.

Spezifikation	'In-Spectr 200-200'	'UWMS3000'
Größe [cm]	A: 119 x 19 B: 30 x 22,5	66 x 23,5
Gewicht in Luft [kg]	45,6	44,3
Einsatztiefe [m]	200	3000
Energieumsatz [W]	80 - 130	45 - 85

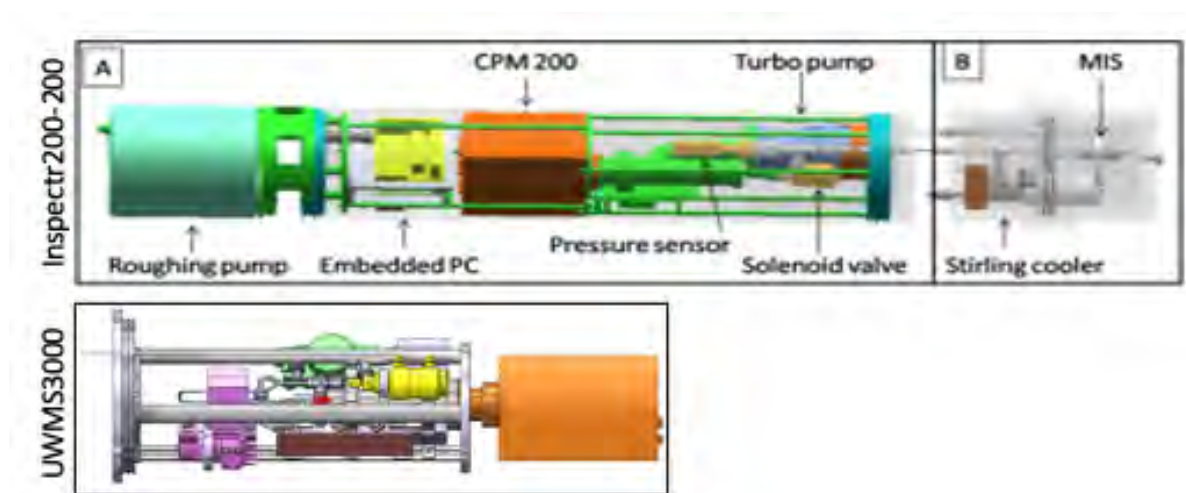


ABBILDUNG 4.19: Relativer Systemvergleich (Größe und Komponentenanzahl) des 'In-Spectr 200-200' und 'UWMS3000' anhand von CAD-Darstellungen.

## Kapitel 5

# Diskussion

Eine vielschichtige Vergleichbarkeit von Membraneinlasssystemen wird durch eine hohe Quantität von Messwerten sowie einer breit gefächerten und diversen Betrachtung von Kennwerten ermöglicht. Die weitreichende Auswertung der generierten Messwerte, in Bezug auf Performanz und Druckstabilität, gibt umfangreiche Erkenntnisse über das Verhalten der MIS unter Einsatzbedingungen.

Für die Bestimmung der definierten Parameter Performanz sowie Druckstabilität, wurde das selbe UWMS inkl. Kühlfalle verwendet. Es gibt einige Unterschiede zwischen dem Messaufbau der durchgeführten Testreihen im Labor und jenem zur Anwendung im Feld. Zu nennen ist hier zunächst die Länge des 1/8"-Rohres zwischen MIS und UWMS (Vakuumkammer). Dieses wurde aufgrund des Bedarfs zum schnellen Austausch der MIS und dem Wechsel der Probenpumpe, etwa 40 cm länger gewählt und generiert somit ein größeres Totvolumen. Eine solche Veränderung kann, zusammen mit den zusätzlichen Verschraubungen und Biegungen in der Vakuumlinie, zu Verschleppungen und veränderten Reaktionszeiten des MS führen. Ebenfalls wird das MIS nicht beheizt, sodass die Entgasung der Probe an der Membran auf Basis der Raumtemperatur von konstanten 22 °C geschieht. Der Einfluss dieser Verschleppungen und der ausgeschalteten Heizung wird in diesem Vergleich nicht betrachtet, da die Daten der getesteten Systeme in dem selben Systemaufbau und unter gleichen Umgebungsbedingungen aufgenommen wurden.

Für die Kalibration der Messreihen der unterschiedlichen MIS, erfolgte eine Abschaltung der Vakuumkomponenten sowie die Öffnung der Vakuumlinie des Messinstrumentes. Hierdurch können Veränderungen am Messsystem, beispielsweise durch Verunreinigungen, Alterung von Komponenten wie Pumpen oder MS, Kühlleistung des

Hochleistungskühlers oder Wassereinlagerungen, nicht ausgeschlossen werden.

## 5.1 Ansprech- und Abklingzeiten

Echtzeitmessungen sowie spontane Reaktionen auf Messverläufe können als ein wichtiges Werkzeug in der in-situ Diagnostik bezeichnet werden. Die Reaktionszeiten  $T_{\geq 90\%}$  sowie  $T_{\leq 10\%}$  sind, beim Vergleich von Messinstrumenten sowie zur Bestimmung der Eignung für einen Einsatz in der in-situ Gelöstgasanalytik von Spurengasen, wichtige Vergleichsparameter. Die in dieser Arbeit ermittelten Reaktionszeiten der verschiedenen MIS werden in Tabelle 4.21 dargestellt.

Ein erster Blick auf diese Zusammenfassung zeigt, dass  $T_{\geq 90\%}$  bei allen MIS geringer ausfällt als  $T_{\leq 10\%}$ . Die Membranstärke beeinflusst die Ansprech- und Abklingzeiten stark, sodass die ermittelten Zeiten der 0,51 mm im Vergleich zur 0,25 mm Membran mit einem Faktor von  $> 2,5$  verlängert werden. Dies kann auf physikalische Grundsätze zurückgeführt werden. Der der Diffusion entgegenstehende Widerstand des Membranmaterials ist hiernach abhängig von der Membranstärke, sodass bei der mit 0,51 mm dickeren Membranstärke nach Zhang, Li und Gray, 2011 eine höhere Trägheit sowie Verschleppungen durch verlängerte Wegstrecken der Gasmoleküle in der Matrix der Membran vorliegt. Die grundsätzlich längere Abklingzeit gegenüber der Ansprechzeit aller MIS-Kombinationen kann auf die Trägheit der aus und durch die Membran diffundierenden Moleküle zurückgeführt werden. Diese diffundieren durch den geringeren Partialdruck des in der Wasserprobe gelösten Methans mit einem geringeren Permeations-Koeffizienten.

Die Ansprech- und Abklingzeiten der Feder mit 0,28 mm sowie der Stützstrukturen (lasergebohrt und 3D-gedruckt) mit 0,25 mm Membran weichen lediglich geringfügig voneinander ab. Unter Betrachtung des Fehlers von 5 s können die Ansprechzeiten als annähernd gleichwertig und die Abklingzeiten als schneller festgelegt werden. Die verlängerten Ansprech- und Abklingzeiten der 0,51 mm Membran lassen sich primär auf einen trägen Anstieg oberhalb von etwa 50 % der Signalamplitude zurückführen. Die Reaktionszeit, also die Veränderung der Signalintensität bei Konzentrationsänderung auf der Membran, geschieht unmittelbar (vgl. Abbildungen 4.1, 4.3, 4.5, 4.7 und 4.9). Für eine präzise Quantifizierung des gelösten Methans sollte mindestens eine Messzeit einer Wasserprobe mit den in Tabelle 4.21 aufgeführten Zeit  $T_{\geq 90\%}$  der spezifischen MIS ermöglicht werden.



Bei einem Vergleich der hier ermittelten Kennwerte der Ansprechzeit von  $T_{\geq 90\%} = 4,5$  min (275 s), liegt die bei dem 'Mini CH<sub>4</sub>' angegebene Ansprechzeit von  $T_{> 63\%} = 8$  min, trotz aktiver Probenförderung über die Membraneinheit und geringerer Amplitude (63 % verglichen mit 90 %), signifikant höher. Im Feldeinsatz ermöglicht die weit reduzierte Ansprechzeit demnach um mindestens 44 % schnellere Aussagen über die vorliegenden Konzentrationen. Hierdurch kann potentiell eine eindeutigere Abgrenzung der Konzentrationsverläufe in aquatischen Systemen erhöht und ggf. die Einsatzzeit im Feld verringert werden.

## 5.2 Methankalibration

Präzise und regelmäßige Kalibrationen bilden die Grundlage qualitativ hochwertiger und präziser Messungen, was insbesondere für die wissenschaftliche Betrachtung von sich verändernden Umweltparametern relevant ist. Ursachen für die Notwendigkeit regelmäßiger Kalibrationen sind die verschleißende Ionenquelle, gefrorenes Wasser innerhalb der Kapillare am Hochleistungskühler sowie Leistungsschwankungen der Turbopumpe und derer Auswirkungen auf das Signal-Konzentrations-Verhältnis (Basisliniendrift). Demnach wird eine Kalibration, erfahrungsgemäß nach Gentz (AWI-Bremerhaven), alle sechs Betriebsstunden bzw. vor- und nach dem Feldeinsatz empfohlen. Die Konzentrationsbestimmung der am UWMS gemessenen Wasserproben, wurde mittels Headspace-Analyse an einem GC bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen befanden sich im unteren Kalibrationsbereich des GC, sodass eine manuelle Auswertung der Messungen erfolgte. Der resultierende Messfehler liegt in der Größenordnung 14,56 - 17,77 % und kann u. a. durch die Verwendung eines GC für geringere Konzentrationen optimiert werden. Die vorangegangenen Tests zeigten eine gute Signalintensität für Methankonzentrationen von 5 ppm bei einem Injektionsvolumen von 200 µL (vgl. 5.1).

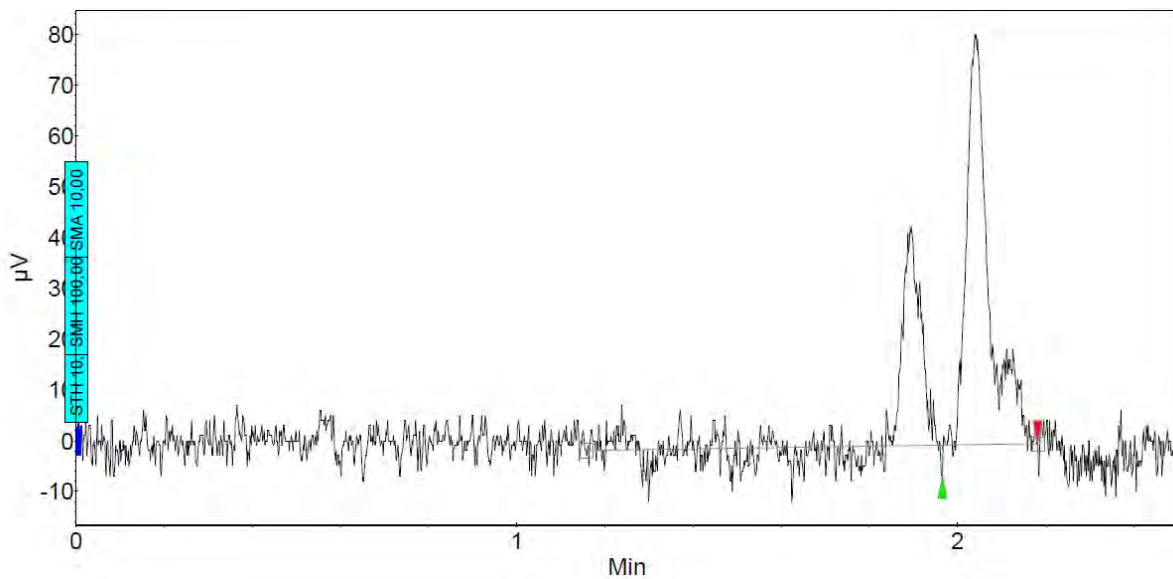


ABBILDUNG 5.1: Exemplarisches Chromatogramm eines 5 ppm Gasstandards (basi Schöberl GmbH Co. KG) mit einer Peakfläche von  $4,7 \mu\text{V} \cdot \text{min}$ , aufgenommen mit dem 'Varian 450-GC' und dargestellt mit der Software 'Galaxy'.

Bei den Messungen ersichtlich wurde ebenfalls die Anfälligkeit der Probenlagerung in den verschlossenen 120 mL Glasflaschen. In einem Fall konnte eine Entgasung des Wassers durch eine Leckage am Deckel festgestellt werden, was sich durch gemessene Atmosphärenkonzentration dargestellt hat. In einem weiteren Fall konnte eine signifikant erhöhte Methankonzentration festgestellt werden, was durch eine Gasblase beim Abfüllen der gasdichten Beutel in die Glasflaschen begründet werden kann.

Die Methankalibration als Grundlage für die Quantifizierung von Wasserproben mit dem UWMS ermöglicht die Bestimmung der Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG). Die ermittelten Kalibriergeraden für Methan haben mit einem Bestimmtheitsmaß von  $> 0,99$  hohe Übereinstimmungen und zeigen die Linearität der Messungen bei hoher Präzision der ermittelten Messdaten. Die Zusammenfassung der Parameter NG und BG für alle MIS wird in Tabelle 4.22 dargestellt. Als Referenz zu den neuartigen Stützstrukturen wird die Feder (S-1) mit einer 0,28 mm Membran verwendet. Für eine qualitativ gleichwertige Erfassung von Messwerten im Umweltmonitoring von Methan, gilt als Zielvorgabe in dieser Arbeit mindestens das Erreichen der Kennwerte von S-1 mit  $\text{NG} = 5,21 \text{ nmol/L}$  und  $\text{BG} = 17,08 \text{ nmol/L}$ , bis zur Bestimmung der durchschnittlichen Hintergrundkonzentration von Methan in den Ozeanen von 2 - 4 nmol/L, als erstrebenswert.

Die in Tabelle 4.22 aufgeführten Kennwerte der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der MIS wurden ohne Aufheizen der MIS und mit einer Kühlfalle zur Reduktion von Wasserdampf im Vakuum des MS bestimmt. Die NG = 20 - bzw. 30 nmol/L der gesinterten bzw. geätzten Strukturen liegen im Vergleich sowohl zu den Stützstrukturen nach Frank und Höhn, 2019 als auch mit der Feder signifikant höher. Anzumerken sind in diesem Zusammenhang die wesentlich höheren verwendeten Methankonzentrationen der Proben zur Erstellung der Kalibriergeraden. Die Konzentrationen von > 800 nmol/L (geätzt) bzw. > 1200 nmol/L (gesintert) ermöglichen lediglich eine theoretische Bestimmung der in der Performanz beschriebenen Kennwerte NG und BG im niedrigen Konzentrationsbereich (vgl. Abbildung 5.2). Es gibt keine Angaben zu den Einstellungen und Tuning-Parametern des verwendeten UWMS. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Messwerte ohne Signalverstärker aufgenommen wurden. Die durchgeführten Messungen mit den Strukturen S-1 bis S-3 lagen unterhalb von 60 nmol/L. Sämtliche resultierenden Kennwerte wurden in diesem niedrigeren Konzentrationsbereich unter Verwendung des Signalverstärkers erfasst. Somit wurde eine Validierung der Performanz der MIS im Bereich von 6,52 - 60 nmol/L durchgeführt. Die Abdeckung dieses im Vergleich zu Cardenas-Valencia et al. (2014) geringen Konzentrationsbereiches, ermöglicht die direkte Validierung des linearen Verlaufs des Messinstrumentes mit den verschiedenen MIS sowie die Replizierbarkeit der Messungen nahe der Nachweisgrenzen.

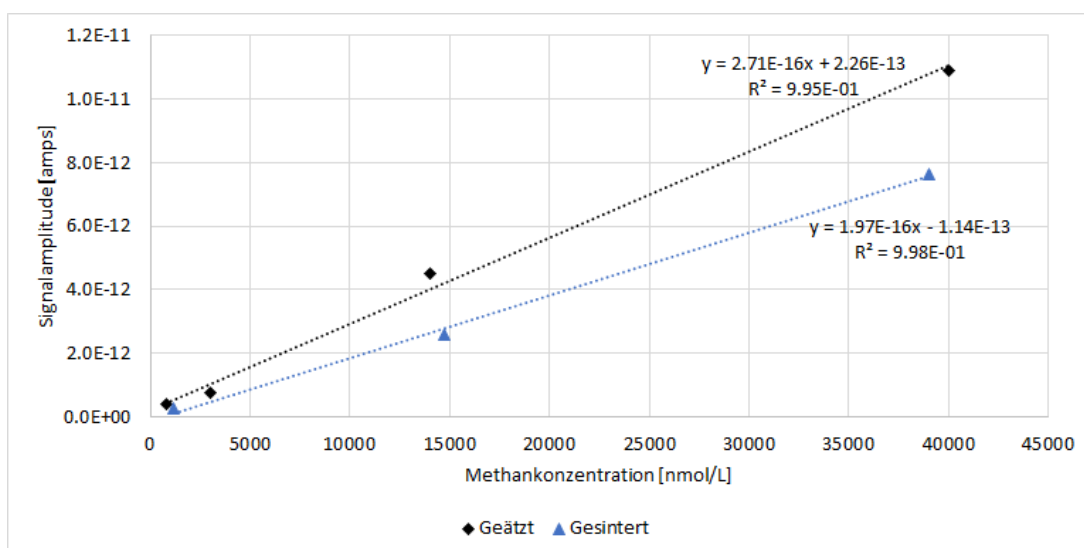


ABBILDUNG 5.2: Kalibriergerade der gesinterten und geätzten Strukturen mit der Signalamplitude [amps] über der Methankonzentration [nmol/L] nach Cardenas-Valencia et al., 2014.

Die Membranstärke kann als die Reaktionszeit beeinflussende Größe betrachtet werden und ist somit ein signifikantes Bauteil bei der Optimierung der Performanz (Merkel et al., 2000). In Abbildung 5.3 werden die Kalibrationsgeraden der beiden Strukturen aus Frank und Höhn, 2019 mit 0,25 mm Membran dargestellt. Ersichtlich wird ein signifikanter Unterschied zwischen den Steigungen der Regressionsgeraden. Die Probenzahl ist ausreichend und die Linearität der Kalibration ist gegeben, dennoch liegt bei S-2 (0,25 mm) ein, gegenüber S-3 (0,25 mm), etwa halbiertes Signalanstieg über die Methankonzentration vor. Auf Basis der freien Oberfläche der Stützstruktur, kann diese Beobachtung nicht begründet werden. Die 3D-gedruckte Struktur ließe, bei gleicher Membranstärke, mit einer freien Fläche von 38 mm<sup>2</sup> eine höhere Entgasungsleistung erwarten, als die lasergebohrte Struktur mit 16 mm<sup>2</sup>. Eine mögliche Ursache kann in der Überladung der Ionenquelle durch eine übermäßige Entgasung im MIS vermutet werden. Die Überladung der Ionenquelle könnte in einer verringerten Ionisierungsleistung und somit einer geringeren Signalamplitude und einem nicht-linearen Messverlauf im höheren Konzentrationsbereich resultieren. Bei Betrachtung des Systemdrucks von  $< 1E^{-5}$  wird ein scheinbar ausreichendes Vakuum gemessen, welches jedoch durch die Ionisierungsleistung am MS bestimmt wird. Ob Wechselwirkungen zwischen den Gasen im Vakuum und dem Filament die Messung des Systemdrucks, z.B. durch Ablagerungen auf dem Filament oder Haar-Risse, vorkommen und die Ionisierungsleistung beeinflussen können, ist nicht geklärt. Die Integration eines externen Drucksensors in der Vakuumkammer und die Speicherung der Messwerte in den Datenspeicher, wäre eine Möglichkeit zur optimierten Messung dieses Faktors.

Bei einem Vergleich von NG und BG von S-3 (0,25 mm) wird eine Verringerung der Kennwerte NG = 1,68 nmol/L sowie BG = 6,88 nmol/L ersichtlich. Dies entspricht einer optimierten Performanz der S-3 (0,25 mm), im Vergleich zu der Referenz S-1 (0,28 mm) und eine Annäherung der BG an die durchschnittlichen Hintergrundkonzentration von Methan in den Ozeanen.

Aus den Datensätzen der MIS, bestehend aus lasergebohrter- bzw. 3D-gedruckter Struktur mit der 0,51 mm- Membran, ergeben sich sichtbare Übereinstimmungen der Konzentrationsverläufe wie z.B. der Steigung der Regressionsgeraden (vgl. 5.4). Auch die Kennwerte NG und BG liegen sehr nahe beieinander und können als vergleichbar mit denen von S-1 bezeichnet werden. Als Ursache der Differenz der y-Achsen-Verschiebung zwischen den beiden Membranstützstrukturen, können die Unterschiede der Größe der freien Flächen vermutet werden. Mehr freie Fläche bedeutet, dass eine

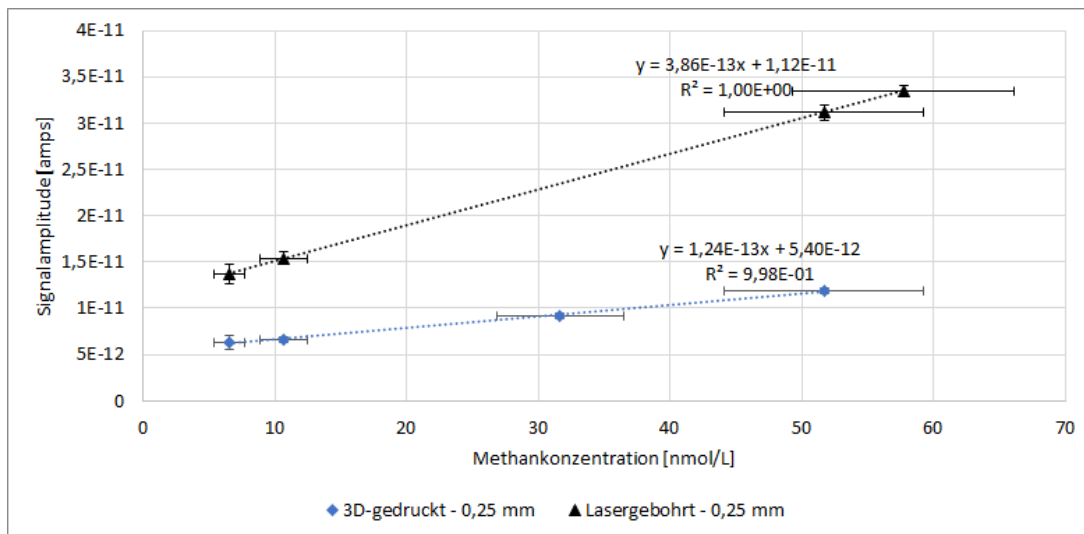


ABBILDUNG 5.3: Kalibriergerade der lasergebohrten- und 3D-gedruckten Strukturen mit 0,25 mm Membran mit der Signalintensität [amps] über der Methankonzentration [nmol/L] am 'In-Spectr 200-200'.

quantitativ größere Menge an Gas durch die Membran diffundieren kann. Die Linearität sowie die hohe Sicherheit der Regressionsgeraden lassen hierbei auf stabile und qualitativ hochwertige Messungen schließen.

Die Bedingung der gleichwertigen NG und BG beinahe aller neuartigen Stützstrukturen nach Frank und Höhn, 2019 können im Vergleich zu der Feder bestätigt werden. Lediglich die Kombination aus 3D-gedruckter Struktur mit 0,25 mm Membran weist höhere Kennwerte auf, was jedoch auch auf die Umgebungsbedingungen und Überladungen an der Ionenquelle zurückzuführen sein kann.

Andere Sensoren wie von Franatech oder Contros sind laut Herstellerangaben vergleichbar in den hier ermittelten Nachweisgrenzen. So werden laut technischen Spezifikationen der Hersteller Nachweisgrenzen von 10 nmol/L bei dem Sensor von Franatech bzw. < 6 nmol/L bei Contros ermöglicht. Die Umgebungsbedingungen der Messungen zur Bestimmung der technischen Spezifikationen der Hersteller (z.B. gemessene Konzentrationen, Anzahl an Messpunkten, Wassertemperatur und -druck) werden in den Datenblättern nicht weiter spezifiziert. Ein direkter Vergleich der Messinstrumente mit dem UWMS unter gleichen Bedingungen würde eine Vergleichbarkeit der Performanz ermöglichen.

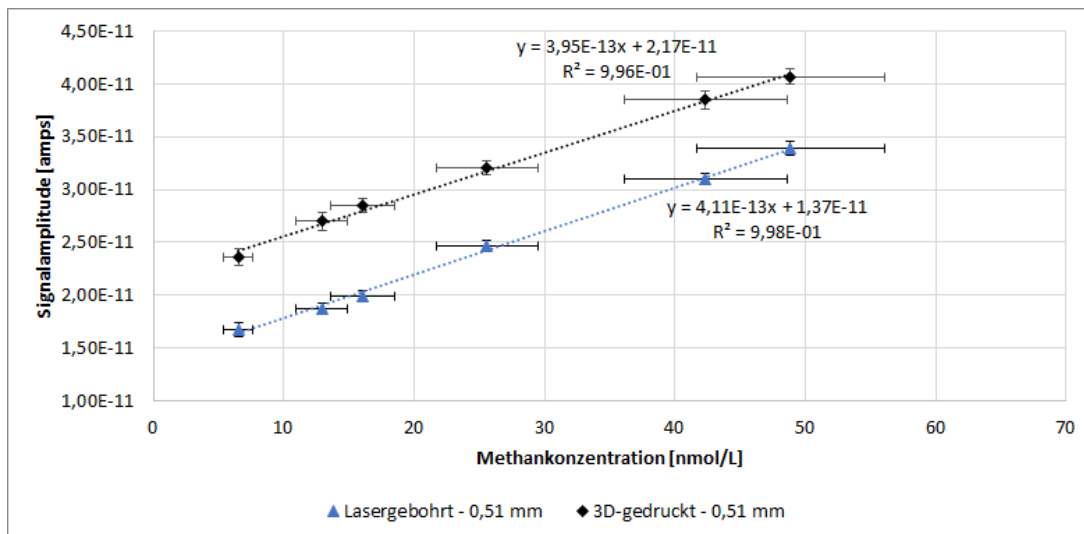


ABBILDUNG 5.4: Kalibriergerade der lasergebohrten- und 3D-gedruckten Strukturen mit 0,51 mm Membran mit der Signalintensität [amps] über der Methankonzentration [nmol/L] am 'In-Spectr 200-200'.

### 5.3 Performanz unter Druckbelastung

Bei der Erhöhung der Einsatztiefe des Gesamtsystems UMWS und den damit verbundenen erweiterten Einsatzmöglichkeiten, kann der Optimierung der MIS eine zentrale Rolle zugeordnet werden. Die Performanz verändert sich über die Einsatztiefe, dies kann durch den Veränderten hydrostatischen Druck auf der Membran zurückgeführt werden. Die durchgeführten Druckbelastungen von 1-, 10- und 100 bar Wasserdruck (entsprechend etwa Oberflächenwasser, 100 m und 1000 m Einsatztiefe) zeigen Tendenzen dieser Einflüsse und ermöglichen eine umfangreiche Vergleichbarkeit der verschiedenen Membraneinlasssysteme. Eine Zusammenfassung der aus den Drucktests ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.23 zu finden.

Die Annahme der wasserdruckabhängigen Beeinflussung der die Performanz betreffenden Kennwerte, kann auf Basis der ermittelten Daten bestätigt werden. Der sinkende Systemdruck veranschaulicht die geminderte Entgasungsleistung der Membran bei zunehmendem Druck. Bei der Messung gleicher Methankonzentrationen, unter Variation des Wasserdrucks, resultieren geringere Signalamplituden am MS (vgl. Tabelle 4.23). Dies kann auf die Komprimierung der Membran durch den erhöhten hydrostatischen Druck begründet werden Zhang, Li und Gray, 2011. Für eine Messung im Feld, mit veränderten Einsatz Tiefen über den Messverlauf, kann hieraus die Notwendigkeit einer wasserdruckabhängigen Kalibration abgeleitet werden (Bell et al., 2007).

Dies hätte den wesentlichen Vorteil, dass die Messergebnisse kontinuierlich und in-situ validiert werden könnten und macht die Bestimmung eines präzisen Modells, des Verhaltens der PDMS-Membran über den hydrostatischen Druck, obsolet. Eine mögliche Realisierung im Feld kann mittels Ventilen und gasdichten Beuteln erfolgen. Beispielsweise drei Methanproben unterschiedlicher Konzentrationen könnten hierdurch, unmittelbar vor dem Start den Messungen, in den jeweiligen Einsatztiefen in das MIS eingeleitet werden. Bislang erfolgt die Kalibration des UWMS lediglich vor dem Einsatz, ohne Variation des Wasserdrucks, an der Atmosphäre. Durch die Alterung des Messsystems, sowie der dargestellten Veränderung der Performanz über die Wassersäule, kann die so durchgeführte Kalibration für eine präzise Quantifizierung gelösten Methans als unzureichend betrachtet werden.

Zwischen den Testreihen gleicher Membranstärken der Strukturen in 1/8"-Bauweise, werden ebenfalls wesentliche Unterschiede ersichtlich. Die Ursache dieser Unterschiede kann mit den freien Oberflächen der Membranstützstrukturen von 38- (3D-gedruckt) bzw. 16 mm<sup>2</sup> (lasergebort, vgl. Tabelle 2.2) in Verbindung gebracht werden. Eine große freie Oberfläche der Stützstruktur ermöglicht eine hohe Entgasungsleistung, was im Falle der 3D-gedruckten Struktur mit der 0,25 mm-Membran, auch in den hier durchgeführten Tests, vermutlich zu einer Überladung der Ionenquelle geführt hat. Die Auswirkungen des Wasserdrucks auf die Entgasungsleistung kann über die Veränderung der Signalamplitude bei gleicher Methanprobe betrachtet werden. Durch das Verhältnis der Signalamplitude unter erhöhtem Wasserdruck (10 - und 100 bar) zu der Signalamplitude bei 1 bar Wasserdruck, kann die reduzierte Entgasung quantifiziert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Entgasungsleistung im Fall von S-2 (0,51 mm) bei  $p_{H_2O} = 100$  bar um bis zu 46,06 % reduziert wurde. Diese signifikante Reduzierung der Signalamplitude konnte auch bei S-3 (0,51 mm) mit 43,68 % festgestellt werden. Auch S-3 (0,25 mm) wies eine reduzierte Entgasungsleistung von bis zu 37,28 % bei  $p_{H_2O} = 100$  bar auf. Bei dem geringeren Wasserdruck von  $p_{H_2O} = 10$  bar wurden ebenfalls verringerte Signalamplituden von 1,63 % bei der Feder, 6,56 % bei S-2 und 9,34 % bei S-3 mit 0,25 mm Membran gemessen. Für die 0,51 mm Membran wurden reduzierte Signalamplituden von 4,28 % bei S-2 und 15,67 % bei S-3 festgestellt. Diese Veränderung der semipermeablen Eigenschaften der PDMS-Membran durch die Komprimierung unter hydrostatischem Druck, kann auf den erhöhten Widerstand gegen die Migration der Moleküle durch die Matrix der Membran zurückgeführt werden.

Aus dem Verlauf des Systemdrucks der Tests mit erhöhtem Wasserdruck wird ersichtlich, dass die geminderte Entgasungsleistung eine Verbesserung des Vakuums zur Folge hat. Dies kann potentiell die Standzeit der Ionenquelle verlängern. Aus der Datenlage lassen sich keine spezifischen Prognosen über die Veränderung der Entgasungsleistung in Abhängigkeit des Wasserdrucks treffen. Lediglich der Trend der reduzierten Entgasung bei Erhöhung des Wasserdrucks auf der Membran kann dargestellt und mit der Komprimierung der Membran begründet werden (Zhang, Li und Gray, 2011).

Die Bestimmung von  $T_{\geq 90\%}$  und  $T_{\leq 10\%}$  unter Druck erfolgt ebenfalls als Teil der druckabhängigen Performanz der MIS. Anzumerken ist, dass die Probenförderung mittels HPLC-Pumpe zu Artefakten und Verschleppungen über den Messverlauf geführt hat. Die ermittelten Werte unter Atmosphäre unterscheiden sich teils stark von denen der mittels Peristaltikpumpe ermittelten Kennwerten. Die Ursache hierfür konnte in dieser Arbeit nicht ermittelt werden, mögliche Gründe können die turbulente Pumpmethode, der Druckdämpfer bzw. die Filtereinheiten in der HPLC-Pumpe oder ein Eintrag aus Schmiermitteln sein, wobei alle dieser Hypothesen eher als unwahrscheinlich einzustufen sind. Dennoch können die in Tabelle 4.23 zusammengefassten Daten für eine Betrachtung der MIS-Performanz unter Druck herangezogen werden. Die Reaktionszeiten sowie die prinzipiellen Signalverläufe zwischen Peristaltik- und HPLC-Pumpe können als vergleichbar bezeichnet werden.

Die Tests auf Maximaldruck der einzelnen MIS belegen die erwarteten Stabilitäten. Lediglich die 3D-gedruckte Struktur mit 0,25 mm Membran weist höhere Stabilitäten bis ca. 300 bar auf. Dieser von Frank und Höhn, 2019 abweichende Wert gibt jedoch keinen Aufschluss über die Langzeitstabilität der Kombination unter Druck und kann eine Anomalie in der Stabilität als Ursache haben. Auch die Feder hat eine Stabilität von bis zu 85 bar bis zum finalen Defekt der Membran gezeigt. Ob die Entgasungsleistung durch vorheriges Kollabieren der Feder beeinflusst wurde, geht aus dem durchgeführten Test nicht hervor. Lediglich der Durchbruch von Wasser durch die Membran konnte ermittelt werden.



## 5.4 UWMS3000

Der überarbeitete Aufbau des 'UWMS3000' sowie die optimierten Druckstabilitäten des Gesamtsystems stellen wesentliche Optimierungen eines UWMS dar. Die zentrale Steuerung sowie die offene Kommunikation über das RS232-Protokoll und die Möglichkeit zur Erweiterung des Messsystems, bspw. durch Peripherie wie CTD oder Altimeter, stellen eine Neuerung gegenüber dem 'In-Spectr 200-200' dar. Die Implementierung der Kühlfalle verbessert die Performanz des Messsystems, weiterer freier Raum innerhalb des Druckgehäuses bietet Platz für ergänzende Bauteile. Die gezielte Teilung von MIS und UWMS beim 'In-Spectr 200-200' nach Gentz und Schlüter, 2012 wird in diesem Aufbau vor dem Hintergrund der Platz- und Gewichtsersparnis gezielt rückgängig gemacht. Das MIS nach Frank und Höhn (2019) konnte in das 'UWMS3000' integriert und angeschlossen werden. Die kleinere Bauweise der Systemkomponenten ermöglichen, neben dem platzsparenden Aufbau (55 % verringerte Länge), auch eine verringerte Energieaufnahme (35 - 44 %) des UWMS im Betrieb (vgl. 4.19). Die Reduktion von Dichtflächen durch Verschraubungen, Stecker oder zusätzliche Gehäuse, insbesondere bei erhöhter Einsatztiefe, verringert das Risiko von Leckagen. Die Funktionalität des Systems wurde bislang lediglich in einem feldähnlichen Test im Labor geprüft. Ein Einsatz an Bord eines Schiffes stellt veränderte Bedingungen an das System dar, sodass vor einem Langzeiteinsatz umfangreiche Testmessungen mit möglichen Optimierungen erfolgen sollten.

## 5.5 Fazit

Die Arbeitshypothese der steigenden Trägheit mit zunehmender Membranstärke kann somit bestätigt werden. Ebenfalls kann festgestellt werden, dass die Ansprech- und Abklingzeiten der neuartigen MIS mit der dünneren 0,25 mm Membran mit denen der Feder vergleichbar sind.

Die Ergebnisse der getesteten MIS-Varianten bestätigen die in den Arbeitshypothesen erwarteten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen im Vergleich zu denen des Feder-MIS. Im Falle der lasergebohrten Stützstruktur (S-3) mit 0,25 mm Membran kann diese gar mit  $NG = 1,68 \text{ nmol/L}$  und  $BG = 6,88 \text{ nmol/L}$  optimiert werden. In diesem Sinne kann der Hintergrundwert von gelöstem Methan in den Ozeanen noch nicht bestimmt werden, der Nachweis kann hiermit jedoch erreicht werden. Demnach können

Veränderungen in den Konzentrationen beispielsweise an Ausgasungsstellen am Meeresgrund zuverlässig detektiert und in vielen Fällen quantifiziert werden. Die in der Literatur zu findenden Werte der gesinterten und geätzten Stützstrukturen liegen mit der Nachweisgrenze erheblich oberhalb der Kennwerte der neuartigen MIS und der Referenz Feder. Zudem erfolgte die Bestimmung der Kalibrationsdaten in einem um ein Vielfaches höheren Konzentrationsbereich, als die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen.

Der Einfluss der unterschiedlichen Einstellungen des Signalverstärkers (EM-Volt) könnte potentiell die Auswertung der Ergebnisse beeinflussen, wobei in der Theorie das Verhältnis zwischen Signalintensität und Methankonzentration gleich bleiben sollte. Eine detaillierte Betrachtung dieses Einflusses kann mit den generierten Daten nicht durchgeführt werden.

Vorbereitend zu der Kalibration der verschiedenen MIS steht die Quantifizierung der Methanproben mittels GC. Die vorbereiteten Methanproben liegen im unteren Quantifizierungsbereich des GC, sodass im Rahmen der Fehlerfortpflanzung mit den weiteren Einflussgrößen eine ermittelte Unsicherheit von 14,56 - 17,77 % der Methankonzentrationen im Wasser bestimmt wird. Es ergeben sich, bei Betrachtung der am UWMS gemessenen Signalintensität zu den mittels GC bestimmten Methankonzentration, bei allen Messungen lineare Regressionsgeraden mit hohem Bestimmtheitsmaß.

Die Reaktionszeiten der neuartigen MIS können, wie in den Arbeitshypothesen angenommen, ebenso schnell und vergleichbar mit denen des Feder-MIS sein. Die Ansprech- und Abklingzeiten sind jedoch abhängig von der verwendeten Membranstärke sowie der freien Oberfläche der Stützstruktur. Grundlegend verlangsamt eine stärkere Membran die Zeiten durch längere Migrationszeiten der Gase in das Vakuum. Die 0,25 mm Membran ermöglicht mit beiden Stützstrukturen S-2 und S-3 vergleichbare Ansprech- und Abklingzeiten.

Die Druckstabilität konnte bei allen getesteten MIS-Kombinationen in Abhängigkeit der Membranstärke bestimmt werden, sodass für Einsatz Tiefen bis 3000 m die 0,51 mm Membran auf der lasergebohrten sowie der 3D-gedruckten Stützstruktur verwendet werden kann. Um einen Sicherheitsfaktor einrechnen zu können, wird die 0,25 mm Membran mit der lasergebohrten Stützstruktur lediglich bis maximal 2000 m Einsatztiefe empfohlen. Insbesondere bei mehrfacher Druckbelastung bis 300 bar sind in mehreren Tests Defekte an den Membranen aufgetreten. Dies bedeutet für den Einsatz

der MIS, insbesondere zusammen mit dem neu aufgebauten 'UWMS3000', erweiterte Einsatzmöglichkeiten im Umweltmonitoring vor komplexen Fragestellungen wie des Einflusses der Verschiebung der GHSZ. Auch das Einsatzfeld kombinierter Messsysteme und -techniken, wie einer benthischen Kammer mit einem UWMS, wird potentiell erweitert. Die Ergebnisse zeigen die vermutete verringerte Entgasungsleistung der Membranen bei zunehmendem Wasserdruck, sodass für eine präzise Gelöstgasanalytik mit dem UWMS eine Kalibrierung in Abhängigkeit der Einsatztiefe erfolgen sollte. Auch die Ansprech- und Abklingzeiten verändern sich mit dem Einflussfaktor Wasserdruck. Eine Quantifizierung sowie Tendenzen können jedoch auf Basis der generierten Daten nicht ermittelt werden.

Das neu aufgebaute und einsatzfähige 'UWMS3000' ermöglicht in Kombination mit den neuartigen MIS Einsatztiefen von bis zu 3000 m bei einer mit dem 'In-Spectr 200-200' vergleichbaren und teils optimierten Performanz. Dies bedeutet eine signifikante Erweiterung der Einsatztiefe bei Nachweisgrenzen nahe der Methan Hintergrundkonzentration der Ozeane.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Die mit 71 % aus aquatischen Systemen bedeckte Erdoberfläche hat im Rahmen der Klimaveränderungen einen wichtigen Einfluss. Insbesondere durch den Treibhauseffekt resultiert ein Temperaturanstieg der Erdoberfläche auf Basis ansteigender Konzentrationen von Treibhausgasen in der Atmosphäre. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Gase Methan und Kohlendioxid, welche den größten Einfluss im Kontext der Klimaerwärmung haben. Die Folgen des stetigen Temperaturanstiegs sind beispielsweise ein ansteigender Meeresspiegel durch abschmelzende Polarregionen sowie die Erwärmung der Ozeane, welche durch Konzentrationsgleichgewichte im Oberflächenwasser einen Einfluss auf die Atmosphärenkonzentration von Gasen haben. In diesem Zusammenhang können die Wassermassen als Quelle und auch als Senke für die einzelnen Gase fungieren. Entsprechend des Partialdrucks wird  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre im Wasser gelöst und kann im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sowie in Biomasse gebunden werden. Methan hat in diesem Zusammenhang einen eher indirekten Einfluss. Bei dem anaeroben Abbau von Biomasse in Sedimenten sowie thermischer Fraktionierung entstehen Minerale und Erdgase wie Methan. Bei Umgebungsbedingungen wie hohem Wasserdruck und/ oder niedrigen Temperaturen, kommt es zur Hydratisierung der Gasmoleküle zu Methan-Gashydraten, welche bis zu einem Schwellenwert von Temperatur und Druck stabil vorliegen (GHSZ). Bei einer Verschiebung dieser GHSZ kommt es zur Instabilität der Gashydrate oberhalb der Stabilitätszone, es können Ausgasungsstellen aus Meersgrund oder Permafrostböden resultieren. Zur Detektion solcher Ausgasungsstellen sowie Veränderungen von Methankonzentrationen im Wasser, sind die Gelöstgasanalytik und Messsysteme zum Einsatz in der Wassersäule wichtige wissenschaftliche Werkzeuge. Die ursprünglichen

Messungen basieren auf der diskreten Beprobung der Wassersäule mit Probenwassererschöpfern und Analysen im Labor. Entwicklungen, basierend auf physikalischen Prinzipien wie Diffusion, Ionisierung oder auch Leitfähigkeit, ermöglichen Messsysteme für die in-situ Gelöstgasanalytik. Zu nennen ist insbesondere die Technik der Massenspektrometrie, welche hohe Auflösung und Präzision vorweisen kann. Kompakte Systemkomponenten ermöglichen den Aufbau eines druckstabilen Unterwasser-Massenspektrometers mit überschaubarer Dimensionierung. Ein MIS ermöglicht hierbei in-situ Messungen von im Wasser gelösten Molekülen wie Methan.

Im Rahmen von Optimierungen dieser UWMS werden neuartige MIS, bestehend aus einer Polydimethylsiloxan-Membran und einer Stützstruktur, auf verschiedene Kennwerte, wie Ansprech- und Abklingzeit bei Konzentrationsänderung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, das Verhalten bei Wasserdruck sowie die maximale Druckstabilität, getestet und verglichen. Das Verhalten bei verändertem Wasserdruck kommt im Zuge der Erhöhung der Einsatztiefe des UWMS besondere Beachtung zu. In diesem Kontext wird ebenfalls das neue 'UWMS3000' designt und aufgebaut, welches mit modernen Komponenten die Anforderungen an Einsatztiefe sowie Dimensionierung und Stromverbrauch erfüllt. Die Integration eines Drucksensors in das 'UWMS3000' ist unmittelbar an der Vakuumkammer mit Anschlussmöglichkeiten auf der Mikrocontroller-Platine möglich und wird für den zukünftigen Einsatz vorgesehen. Der Drucksensor 'MicroPirani™ Vacuum Sensor Kit' (MKS) ist derzeit in der Beschaffung und kann in der Zukunft den Ist-Stand des Vakuums aufzeichnen.

Verwendet werden eine 3D-gedruckte sowie eine lasergebohrte Membranstützstruktur mit zwei unterschiedlichen Membranstärken. Der Vergleich der neuartigen MIS erfolgt auf Basis der Performanz der bereits etablierten Feder als Stützstruktur und einer Zielgröße der Druckstabilität von bis zu 3000 m Einsatztiefe. Die verschiedenen kombinierten MIS ermöglichen in Abhängigkeit der Membranstärke die erwünschte Druckstabilität von bis zu 300 bar bei moderaten Ansprech- und Abklingzeiten (0,51 mm Membran) und vergleichbarer NG und BG zur Feder. Mit der Kombination aus 3D-gedruckter Stützstruktur mit 0,25 mm Membran, resultieren unerwartet geringe Signalintensitäten bei den Messungen der Methanproben. Die Ursache kann in einer Überladung der Ionenquelle durch eine zu hohe Entgasungsleistung des MIS liegen. Dieser Sachverhalt kann in weiterführenden Tests mit veränderten Parametern, wie Pumpgeschwindigkeit der Probe, alternativer Membranstärken oder auch einer höheren Quantität an Messläufen unter gleichen Bedingungen mit neuer Ionenquelle,

geprüft werden. Die lasergebohrte Stützstruktur mit gleicher Membran übertrifft die NG und BG der Feder und kann Einsatziefen von bis zu 2000 m bei einer sehr guten Performanz ermöglichen.

Die durchgeführten Kalibrationen der verschiedenen MIS erfolgen durch die Einstellung des Signalverstärkers, welcher auf einheitlicher Basis der Signalintensität von Stickstoff (28 Da) von  $1E^{-7}$  amps erfolgt. Eine alternative Möglichkeit des Vergleichs der reinen Entgasungsleistung könnte durch einen ausgeschalteten Signalverstärker ermöglicht werden. In diesem Fall könnte der Einfluss der unterschiedlichen Spannungen des Signalverstärkers eliminiert werden. Dafür würden die Signalverläufe entsprechend der verwendeten Membranstärke und der freien Oberfläche der Stützstruktur niedriger ausfallen und in größeren Differenzen zwischen den MIS resultieren.

Die Kombination aus dem neu entwickelten 'UWMS3000' und den neuen Varianten der MIS, ermöglicht somit eine wesentliche Erweiterung der Anwendungsgebiete in Bezug auf die Einsatztiefe bei vergleichbarer- und teils verbesserter Performanz der Methanmessung im Wasser.

Die durchgeführten Testreihen, insbesondere der Druckbelastung der MIS, wurden mit manueller Regulation und Manometern durchgeführt. Dies stellt suboptimale Bedingungen in der Replizierbarkeit und dem Vergleich verschiedener Testläufe dar. Elektronisch gesteuerte Hochdruckventile (Ist-soll-Abgleich) sowie Zeitsteuerung für replizierbare Messungen sind durch technische Erweiterungen möglich und bieten insbesondere bei der Kalibration unter Druck wesentliche Vorteile. Die manuelle Einstellung der Hochdruckventile erfordert eine ständige Überwachung des Druckverlaufes, sodass eine Betrachtung der Messwerte in Echtzeit nur schwer möglich ist. Ebenfalls können 3-Wege-Ventile einen gasblasenfreien Übergang zwischen den verschiedenen Proben bei der Kalibration ermöglichen.

Die in den durchgeführten Drucktests ermittelten Daten liefern gute erste Aussagen über das Verhalten der MIS unter Druck. Mit einer Kalibration sowie weiterer Testreihen, mit größerer Variation des Wasserdrucks, könnten präzisere Voraussagen über das Verhalten der Membran über die Einsatztiefe in einem Modell zusammengefasst werden.

Die mechanische Absicherung des UWMS gegen eindringendes Meerwasser bei einem Defekt der Membran ist ein potentiell wichtiger Schritt zur weiteren Aufwertung des

Messsystems. Dies kann durch ein druckstabiles Sicherheitsventil realisiert werden. Zu diesem Zwecke erfolgte bereits die Kontaktaufnahme zum Max-Planck-Institut, Bremen (Kleint, MPI), welche als potentielle Quelle für ein der Anwendung entsprechendes und elektronisch steuerbares Ventil in Frage kommt.

# Literatur

- 3D-MicroPrint GmbH (2019). *Micro Laser Sintering*. Techn. Ber. URL: [https://www.3dmicroprint.com/files/2019/02/Technologie\\_EN\\_v04\\_Download.pdf](https://www.3dmicroprint.com/files/2019/02/Technologie_EN_v04_Download.pdf) (besucht am 08.04.2021).
- AdP (2020). *Archiv für deutsche Polarforschung (AdP) - AWI*. URL: <http://adpsrv2.awi.de/dzeig.FAU?sid=67453A313&dm=1&thes=1&ipos=%2300000100%23> (besucht am 09.03.2021).
- Alley, R.B. (2011). „Reliability of ice-core science: Historical insights“. In: *Journal of Glaciology* 56.200, S. 1095–1103. DOI: [10.3189/002214311796406130](https://doi.org/10.3189/002214311796406130).
- AML (2005). *In-Spectr 200-200 - User's Manual*. Applied Microsystems LTD.
- Anderson, D. (2004). „Testing time for El Niño“. In: *Nature* 428.6984, S. 709–711. DOI: [10.1038/428709a](https://doi.org/10.1038/428709a).
- Anthony, W. et al. (2012). „Geologic methane seeps along boundaries of Arctic permafrost thaw and melting glaciers“. In: *Nature Geoscience* 5.6, S. 419–426. DOI: [10.1038/ngeo1480](https://doi.org/10.1038/ngeo1480).
- Augustin, L. et al. (2004). „Eight glacial cycles from an Antarctic ice core“. In: *Nature* 429.6992, S. 623–628. DOI: [10.1038/nature02599](https://doi.org/10.1038/nature02599).
- AWI (2019). *The Mission - MOSAiC Expedition*. URL: <https://mosaic-expedition.org/science/mission/> (besucht am 15.03.2021).
- Bell, R.J. et al. (2007). „Calibration of an in situ membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater“. In: *Environmental Science and Technology* 41.23, S. 8123–8128. DOI: [10.1021/es070905d](https://doi.org/10.1021/es070905d).
- Berkowitz, N. (1997). *Fossil Hydrocarbons*. Academic Press. DOI: [10.1016/B978-0-12-091090-8.X5000-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-091090-8.X5000-X).
- BMU (2019). *Der Weltklimarat IPCC*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. URL: <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/ipcc/> (besucht am 15.03.2021).



- BMU (2020). *Die Treibhausgase | Umweltbundesamt*. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/die-treibhausgase> (besucht am 09. 03. 2021).
- Boetius, A. et al. (2000). „A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation methane“. In: *Nature* 407.6804, S. 623–626. DOI: [10.1038/35036572](https://doi.org/10.1038/35036572).
- Bohrmann, G. und Suess, E. (2014). *Gashydrate der Meeresböden: Ein dynamischer Methanspeicher im Ozean*. Techn. Ber. Universität Bremen, IFM-Geomar. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/11901398.pdf>.
- Boulart, C., Connelly, D. P. und Mowlem, M. C. (2010). „Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels“. In: *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 29.2, S. 186–195. DOI: [10.1016/j.trac.2009.12.001](https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.12.001).
- Bousquet, P. et al. (2006). „Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability“. In: *Nature* 443.7110, S. 439–443. DOI: [10.1038/nature05132](https://doi.org/10.1038/nature05132).
- Brennan, W.J. (2008). *Abrupt Climate Change - Final Report, Synthesis and Assessment Product*. Techn. Ber. U.S. Climate Change Science Program And the Subcommittee on Global Change Research. URL: <http://www.noaanews.noaa.gov/stories/iq.htm>.
- Cardenas-Valencia, A.M. et al. (2014). „Membrane Interface Evaluations for Underwater Mass Spectrometers“. In: *HEMS Workshop 2014*. (Poster).
- Chamard, P. et al. (2001). *Atmospheric CO2 record from flask measurements at Lampedusa Island*. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. URL: <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/co2/lampis.html> (besucht am 09. 03. 2021).
- Christiansen, J.R. und Jørgensen, C.J. (2016). *Spatial Survey of CH4 Uptake in an Arctic Landscape in Greenland*. Techn. Ber. URL: <http://www.picarro.com/sites/default/files/G4301-CS01-V1.0-170301.pdf>.
- Contros (2018). *HydroC™ CH4 methane sensor Contros*. URL: <https://www.kongsberg.com/globalassets/maritime/km-products/product-documents/hydroc-ch4-accurate-long-term-stable-methane-sensor.pdf> (besucht am 12. 03. 2021).

- CSIRO (2020). *Latest Cape Grim greenhouse gas data*. Techn. Ber. URL: [http://capegrim.csiro.au/GreenhouseGas/data/CapeGrim\\_CH4\\_data\\_download.csv](http://capegrim.csiro.au/GreenhouseGas/data/CapeGrim_CH4_data_download.csv) (besucht am 09. 03. 2021).
- Daigneault, A. et al. (2018). „Developing Detailed Shared Socioeconomic Pathway (SSP) Narratives for the Global Forest Sector“. In: *Journal of Forest Economics* 34.1-2, S. 7–15. DOI: [10.1561/112.00000441](https://doi.org/10.1561/112.00000441).
- DIN-32645:2008-11 (2008). *Chemische Analytik-Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen*. Techn. Ber.
- Dlugokencky, E. J. et al. (1994). „The growth rate and distribution of atmospheric methane“. In: *Journal of Geophysical Research* 99.D8. DOI: [10.1029/94jd01245](https://doi.org/10.1029/94jd01245).
- Dlugokencky, E. J. et al. (2009). „Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH<sub>4</sub> burden“. In: *Geophysical Research Letters* 36.18. DOI: [10.1029/2009GL039780](https://doi.org/10.1029/2009GL039780).
- Dlugokencky, E.J. (2021). *Trends in Atmospheric Methane*. NOAA/GML. URL: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends\\_ch4/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/).
- Dlugokencky, E.J. et al. (1998). „Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden“. In: *Nature* 393.6684, S. 447–450. DOI: [10.1038/30934](https://doi.org/10.1038/30934). URL: <https://www.nature.com/articles/30934>.
- Edenhofer, O. et al. (2014). *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Techn. Ber. URL: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc\\_wg3\\_ar5\\_full.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_full.pdf).
- Endo, S., Pfennigsdorff, A. und Goss, K.U. (2012). „Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: Trends with size and polarity of solute molecules“. In: *Environmental Science and Technology* 46.3, S. 1496–1503. DOI: [10.1021/es203183z](https://doi.org/10.1021/es203183z).
- EPA (2021). *U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2019*. Techn. Ber. US EPA, Climate Change Division. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>.
- Etheridge, D.M. et al. (1998). *Historical CO<sub>2</sub> records from the Law Dome DE08, DE08-2, and DSS ice cores*. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. (Besucht am 09. 03. 2021).
- Etheridge, D.M. et al. (2002). *Historical CH<sub>4</sub> Records Since About 1000 A.D. From Ice Core Data*. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. URL: [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/atm\\_meth/lawdome\\_meth.html](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/atm_meth/lawdome_meth.html) (besucht am 09. 03. 2021).

- Etiopie, G. et al. (2007). „Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe“. In: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 165.1-2, S. 76–86. DOI: [10.1016/j.jvolgeores.2007.04.014](https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.04.014).
- Feseker, T. et al. (2014). „Eruption of a deep-sea mud volcano triggers rapid sediment movement“. In: *Nature Communications* 5.1, S. 1–8. DOI: [10.1038/ncomms6385](https://doi.org/10.1038/ncomms6385).
- Franatech (2012). *Laser Methane Sensor - Product Sheet*. URL: [https://www.franatech.com/img/products/pdf/franatech\\_METSsensor\\_productsheet.pdf](https://www.franatech.com/img/products/pdf/franatech_METSsensor_productsheet.pdf) (besucht am 12. 03. 2021).
- Frank, M. und Höhn, M. et al. (2019). *Abschlussbericht - SensorEPlus: Innovative Probeneinlasssysteme für Sensoren zur kontinuierlichen Umweltüberwachung*. Techn. Ber. (unveröffentlicht). AWI Bremerhaven, BIS Bremerhaven, SubSeaSpec UG.
- Gentz, T. (2007). „Optimierung eines neuartigen in-situ Massenspektrometers zur Analyse von Spurengasen wie Methan in aquatischen Systemen.“ Diplomarbeit. Fachhochschule Lübeck.
- Gentz, T. und Schlüter, M. (2012). „Underwater cryotrap-membrane inlet system (CT-MIS) for improved in situ analysis of gases“. In: *Limnology and Oceanography: Methods* 10.5, S. 317–328. DOI: [10.4319/lom.2012.10.317](https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.317).
- Gentz, T. et al. (2014). „A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin“. In: *Continental Shelf Research* 72, S. 107–118. DOI: [10.1016/j.csr.2013.07.013](https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.07.013).
- GEOMAR (2014). *Klimawandel: Ozeanzirkulation im Atlantik war stabiler als erwartet*. URL: <https://www.geomar.de/news/article/klimawandel-ozeanzirkulation-im-atlantik-war-stabiler-als-erwartet>.
- Goshovskiy, S. V. und Zurian, O. (2019). „Gas Hydrates – History of Discovery“. In: 1, S. 45–49. DOI: [10.31996/mru.2019.1.45-49](https://doi.org/10.31996/mru.2019.1.45-49).
- Graßl, H. et al. (2002). *Numerische Klimamodelle - Was können sie, wo müssen sie verbessert werden?* Kap. 2.
- Güssregen, B. (2018). „Massenspektrometrie“. In: *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*. Hrsg. von Axel M Gressner und Torsten Arndt. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–5. ISBN: 978-3-662-49054-9.
- Haberhauer, H. (2018). „Grundlagen“. In: *Maschinenelemente*. Springer Berlin Heidelberg, S. 1–63. DOI: [10.1007/978-3-662-53048-1\\_{\\\_}1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-53048-1_{\_}1).
- Hartmann, J.F. et al. (2018). „A fast and sensitive method for the continuous in situ determination of dissolved methane and its  $\delta^{13}\text{C}$ -isotope ratio in surface waters“.

- In: *Limnology and Oceanography: Methods* 16.5, S. 273–285. DOI: [10.1002/lom3.10244](https://doi.org/10.1002/lom3.10244).
- Henry Law - an overview. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/henry-law> (besucht am 05.03.2021).
- Houghton, J.T. et al. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Techn. Ber.
- IEA (2020). *CO<sub>2</sub>-Ausstoß weltweit nach Sektoren*. International Energy Agency. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/#professional> (besucht am 15.03.2021).
- Jouzel, J. et al. (2007). „Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800,000 years“. In: *Science* 317.5839, S. 793–796. DOI: [10.1126/science.1141038](https://doi.org/10.1126/science.1141038).
- Kasang, D. (2019). *Der Strahlungshaushalt der Atmosphäre*. URL: <https://wiki.bildungsserver.de/klimawandel/upload/Strahlungshaushalt.gif> (besucht am 14.03.2021).
- Kim, K. et al. (2016). „Investigation and prediction of the salting-out effect of methane in various aqueous electrolyte solutions“. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34, S. 117–121. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.10.041](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.041).
- Klockenhoff, J. (2009). „Product Carbon Footprinting und der Kohlendioxid-bewusste Konsument“. In: *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 4.2, S. 199–201. DOI: [10.1007/s00003-009-0489-y](https://doi.org/10.1007/s00003-009-0489-y).
- Kobiela, G. et al. (2020). *CO<sub>2</sub>-neutral bis 2035: Eckpunkte eines deutschen Beitrags zur Einhaltung der 1,5-°C-Grenze; Diskussionsbeitrag für Fridays for Future Deutschland (2. korrigierte Auflage)*. Techn. Ber. URL: [www.wupperinst.org](http://www.wupperinst.org).
- Lalli, C.M. und Parsons, T.R. (1997). *Biological Oceanography: An Introduction 2nd Edition*. Butterworth-Heinemann, S. 320. ISBN: 9780750633840.
- Lehmköster, J. et al. (2010). *World Ocean Review - Wirkung des Klimawandels auf Methanhydrate*. Techn. Ber. URL: <https://worldoceanreview.com/de/wor-1/meer-und-chemie/methanhydrate/>.
- (2014). *World Ocean Review - Energie aus brennendem Eis*. Techn. Ber. URL: <https://worldoceanreview.com/de/wor-3/methanhydrat/die-folgen-des-hydratabbaus/>.

- Leifer, I., Boles, J.R. und Luyendyk, B.P. (2007). „Measurement of Oil and Gas Emissions from a Marine Seep“. In: *Development and Technology, University of California Energy Institute, UC Berkeley* January. URL: <http://www.escholarship.org/uc/item/6ns670dt>.
- Leifer, I. und MacDonald, J. (2003). „Dynamics of the gas flux from shallow gas hydrate deposits: Interaction between oily hydrate bubbles and the oceanic environment“. In: *Earth and Planetary Science Letters* 210.3-4, S. 411–424. DOI: [10.1016/S0012-821X\(03\)00173-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00173-0).
- Leifer, I. und Patro, R.K. (2002). „The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface: A review and sensitivity study“. In: *Continental Shelf Research*. Bd. 22. 16. Pergamon, S. 2409–2428. DOI: [10.1016/S0278-4343\(02\)00065-1](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00065-1).
- Letcher, T. M. und Vallerio, D.A. (2019). „Waste and Biogeochemical Cycling“. In: *Waste*. Academic Press. Kap. 5, S. 91–125. DOI: [10.1016/b978-0-12-815060-3.00005-0](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815060-3.00005-0).
- LGR (2014). „Ultraportable Methane Analyzer (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O)“. In: LLT Appilikation GmbH (2021). *Laser-Bohren*. URL: <https://www.llt-ilmenau.de/lohnfertigung/laser-bohren/> (besucht am 08.04.2021).
- Loulergue, L. et al. (2008). „Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years“. In: *Nature* 453.7193, S. 383–386. DOI: [10.1038/nature06950](https://doi.org/10.1038/nature06950).
- Lumpkin, R. und Speer, K. (2007). *Umwälzzirkulation im Südozean - AWI*. URL: <https://www.awi.de/forschung/klimawissenschaften/physikalische-ozeanographie/schwerpunkte/umwaelzzirkulation-im-suedozean.html> (besucht am 10.03.2021).
- Lüthi, D. et al. (2008). „High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present“. In: *Nature* 453.7193, S. 379–382. DOI: [10.1038/nature06949](https://doi.org/10.1038/nature06949). URL: <https://www.nature.com/articles/nature06949>.
- Masson-Delmotte, V. et al. (2019). *Climate Change and Land An IPCC Special Report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems* Head of TSU (Operations) IT/Web Manager Senior Administrator. Techn. Ber. URL: [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch).
- Matthes, F.C. (2008). *Klimawandel und Klimaschutz*. URL: <https://www.bpb.de/izpb/8988/klimawandel-und-klimaschutz> (besucht am 09.03.2021).

- McGinnis, D.F. et al. (2006). „Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere?“ In: *Journal of Geophysical Research* 111.C9, S. C09007. DOI: [10.1029/2005JC003183](https://doi.org/10.1029/2005JC003183).
- Merkel, T. C. et al. (2000). „Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly (dimethylsiloxane)“. In: *Journal of Polymer Science* 38, S. 415–434.
- Merkens, J.L. et al. (2016). „Gridded population projections for the coastal zone under the Shared Socioeconomic Pathways“. In: *Global and Planetary Change* 145, S. 57–66. DOI: [10.1016/j.gloplacha.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.08.009).
- Meyer, L., Scharffenberg, B. und Helfersdorf, H. (2003). *Physik - Basiswissen Schule - Abitur*. Dudenverlag, PAETEC Verlag. ISBN: 3-411-71751-3.
- MKS Instruments (2021). *Electronics Module, MicroPirani Vacuum Sensor Kit, Nude Sensor - Modell 905-0003*. URL: <https://www.mksinst.com/p/905-0003#specs> (besucht am 15.05.2021).
- Monteil, G. et al. (2011). „Interpreting methane variations in the past two decades using measurements of CH<sub>4</sub> mixing ratio and isotopic composition“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.17, S. 9141–9153. DOI: [10.5194/acp-11-9141-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-9141-2011).
- Morrison, F.A. (2014). *Obtaining Uncertainty Measures on Slope and Intercept of a Least Squares Fit with Excel's LINEST*. Techn. Ber. (Besucht am 15.05.2021).
- Mueller, G. (2016). *Klimawandel - Zeit zu handeln; Klimapolitik im Kontext der Agenda 2030*. Techn. Ber. Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (BMZ), Sondereinheit Klima, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. URL: [https://www.bmz.de/de/mediathek/publikationen/reihen/infobroschueren\\_flyer/infobroschueren/Materialie262\\_klimaschutz\\_konkret.pdf](https://www.bmz.de/de/mediathek/publikationen/reihen/infobroschueren_flyer/infobroschueren/Materialie262_klimaschutz_konkret.pdf).
- Neef, L., Weele, M. van und Velthoven, P. van (2010). „Optimal estimation of the present-day global methane budget“. In: *Global Biogeochemical Cycles* 24.4, n/a–n/a. DOI: [10.1029/2009GB003661](https://doi.org/10.1029/2009GB003661).
- Neftel, A. et al. (1994). *Historical CO<sub>2</sub> record from the Siple Station ice core*. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. URL: <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/co2/siple.html> (besucht am 09.03.2021).
- Niemann, H. et al. (2006). „Novel microbial communities of the Haakon Mosby mud volcano and their role as a methane sink“. In: *Nature* 443.7113, S. 854–858. DOI: [10.1038/nature05227](https://doi.org/10.1038/nature05227).
- Nieto-Ernst, S., Scharbert, B. und Ebel, S. (2020). *Analytik-Software - Valoo*. URL: <https://analytik-software.de/downloads.php>.



- OED (2021). *Oxford English Dictionary (OED)*. URL: <https://www.oed.com/> (besucht am 12.03.2021).
- Ott, J. (1988). *Meereskunde : Einführung in die Geographie und Biologie der Ozeane*. Ulmer. ISBN: 3800125846.
- Ozeanus, Pro (2016). *Mini CH<sub>4</sub> - Product Sheet*. URL: <https://pro-oceanus.com/images/pdf/PSIInstrumentSheets2021MiniCH4.pdf> (besucht am 06.04.2021).
- Petit, J. R. et al. (1999). „Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica“. In: *Nature* 399.6735, S. 429–436. DOI: [10.1038/20859](https://doi.org/10.1038/20859).
- Prados-Roman, C. et al. (2020a). „Atmospheric formaldehyde at El Teide and Pic du Midi remote high-altitude sites“. In: *Atmospheric Environment* 234, S. 117618. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2020.117618](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117618).
- Prados-Roman, C. et al. (2020b). „Atmospheric formaldehyde at El Teide and Pic du Midi remote high-altitude sites“. In: *Atmospheric Environment* 234, S. 117618. DOI: [10.1016/J.ATMOSENV.2020.117618](https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2020.117618).
- Prather, M.J., Holmes, C.D. und Hsu, J. (2012). „Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry“. In: *Geophysical Research Letters* 39.9, n/a–n/a. DOI: [10.1029/2012GL051440](https://doi.org/10.1029/2012GL051440).
- RAOnline (2015). *RAOnline EDU: Meere - Ozeane - Ozeanversauerung - Kohlenstoffkreislauf und Kohlendioxid-Lösungsprozesse*. URL: <https://www.raonline.ch/pages/edu/st4/ozeane1801.html> (besucht am 27.02.2021).
- Raschke, E. (2008). *Welt der Physik: Der Treibhauseffekt in der Erdatmosphäre*. Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V., Bundesministerium für Bildung und Forschung. URL: <https://www.weltderphysik.de/gebiet/erde/atmosphaere/klimaforschung/treibhauseffekt/> (besucht am 09.03.2021).
- Reay, D. et al. (2007). *Intergovernmental Panel on Climate Change. Fourth Assessment Report. Geneva, Switzerland: Inter-governmental Panel on Climate Change.f*, S. 103. DOI: [10.1038/446727a](https://doi.org/10.1038/446727a).
- Sander, R. (2015). „Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent“. In: *Atmos. Chem. Phys* 15, S. 4399–4981. DOI: [10.5194/acp-15-4399-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015).
- Sauer, G.W. (2001). „Treibhauseffekt“. In: *Die ökologische Herausforderung*. Deutscher Universitätsverlag, S. 51–87. DOI: [10.1007/978-3-322-83451-5\\_{\\\_}3](https://doi.org/10.1007/978-3-322-83451-5_{\_}3).

- Saunois, M. et al. (2020). „The global methane budget 2000-2017“. In: *Earth System Science Data*.
- 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“. In: *Earth and Planetary Science Letters* 243.3-4, S. 354–365. DOI: [10.1016/j.epsl.2006.01.041](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.041).
- Schlüter, M. und Gentz, T. (2008). „Application of Membrane Inlet Mass Spectrometry for Online and In Situ Analysis of Methane in Aquatic Environments“. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 19.10, S. 1395–1402. DOI: [10.1016/j.jasms.2008.07.021](https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.07.021).
- Short, R.T. et al. (2006). „Detection and quantification of chemical plumes using a portable underwater membrane introduction mass spectrometer“. In: *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 25.7, S. 637–646. DOI: [10.1016/j.trac.2006.05.002](https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.002).
- Shukla, J. et al. (2019). *Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems*. Techn. Ber. URL: <https://www.ipcc.ch/srccl/>.
- Siegenthaler, U. et al. (2005). „Atmospheric science: Stable carbon cycle-climate relationship during the late pleistocene“. In: *Science* 310.5752, S. 1313–1317. DOI: [10.1126/science.1120130](https://doi.org/10.1126/science.1120130).
- Steele, L. P., Krumme, P. B. und Langenfelds, R. L. (2002). *Atmospheric CH<sub>4</sub> concentrations from sites in the CSIRO Atmospheric Research GASLAB air sampling network (October 2002 version)*. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. URL: [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/atm\\_meth/csiro/csiro-shetlandch4.html](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/atm_meth/csiro/csiro-shetlandch4.html) (besucht am 09.03.2021).
- Steele, L. P., Krummel, P. B. und Langenfelds, R. L. (2008). *Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentrations from the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) GASLAB Flask Sampling Network (March 1991 - December 2006)*. Oak Ridge National Laboratory (ORNL), U.S.) DOI: [10.3334/CDIAC/ATG.018](https://doi.org/10.3334/CDIAC/ATG.018).
- Stott, P. (2016). „How climate change affects extreme weather events: Research can increasingly determine the contribution of climate change to extreme events such as droughts“. In: *Science* 352.6293, S. 1517–1518. DOI: [10.1126/science.aaf7271](https://doi.org/10.1126/science.aaf7271).
- Suess, E. et al. (1999). „Brennendes Eis - Methanhydrat am Meeresgrund“. In: *Spektrum der Wissenschaft* 6, S. 62–73.



- Sumaila, U.R. et al. (2011). „Climate change impacts on the biophysics and economics of world fisheries“. In: *Nature Climate Change* 1.9, S. 449–456. DOI: [10.1038/nclimate1301](https://doi.org/10.1038/nclimate1301).
- Tans, P. und Keeling, R. (2021). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. NOAA/GML und Scripps Institution of Oceanography. URL: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) (besucht am 09.03.2021).
- Tignor, M. et al. (2013). *Climate Change 2013, Working Group I: The Science of Climate Change*. URL: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5\\_SummaryVolume\\_FINAL.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf).
- Vallero, D.A. (2014). *Fundamentals of Air Pollution*. Academic Press. Kap. 21. ISBN: 9780124017337. DOI: [10.1016/C2012-0-01172-6](https://doi.org/10.1016/C2012-0-01172-6).
- Van Pelt, A. (2008). „Real-Time Atmospheric Monitoring of Stable Isotopes and Trace Greenhouse Gases“. In: URL: [https://www.picarro.com/support/library/documents/realtime\\_atmospheric\\_monitoring\\_of\\_stable\\_isotopes\\_and\\_trace\\_greenhouse#](https://www.picarro.com/support/library/documents/realtime_atmospheric_monitoring_of_stable_isotopes_and_trace_greenhouse#).
- Von Andrian-Werburg, S. et al. (2015). *Monitoringbericht 2015 - zur Deutschen Anpassungsstrategie an den Klimawandel*. Techn. Ber. URL: <http://www.umweltbundesamt.de/>.
- Whiticar, M.J. (1999). „Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane“. In: *Chemical Geology* 161.1, S. 291–314. DOI: [10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3).
- Wiesenburg, D.A. und Guinasso, N.L. (1979). „Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Water and Sea Water“. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 24.4, S. 356–360. DOI: [10.1021/je60083a006](https://doi.org/10.1021/je60083a006).
- WOR (2014). *Die Folgen des Hydratabbaus* « *World Ocean Review*. URL: <https://worldoceanreview.com/de/wor-3/methanhydrat/die-folgen-des-hydratabbaus/> (besucht am 05.03.2021).
- Wuebbles, D.J. und Hayhoe, K. (2000). „Atmospheric Methane: Trends and Impacts“. In: *Non-CO2 Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation*, S. 1–44. DOI: [10.1007/978-94-015-9343-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-015-9343-4_1).
- Zhang, J., Li, J.D. und Gray, S. (2011). „Effect of applied pressure on performance of PTFE membrane in DCMD“. In: *Journal of Membrane Science* 369.1-2, S. 514–525. DOI: [10.1016/j.memsci.2010.12.033](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.033).

## Kapitel 7

# Angehängene Dokumente

<b>A</b>	<b>Versuchsprotokolle</b>
A1	Feder - 0,28 mm Membran
A2	3D-gedruckte Struktur - 0,25 mm Membran
A3	3D-gedruckte Struktur - 0,51 mm Membran
A4	Lasergebohrte Struktur - 0,25 mm Membran
A5	Lasergebohrte Struktur - 0,51 mm Membran
<b>B</b>	<b>Hilfsprotokolle zur Bestimmung der Performanz</b>
B1	Feder - 0,28 mm Membran
B2	3D-gedruckte Struktur - 0,25 mm Membran
B3	3D-gedruckte Struktur - 0,51 mm Membran
B4	Lasergebohrte Struktur - 0,25 mm Membran
B5	Lasergebohrte Struktur - 0,51 mm Membran