

Entwicklung und Qualifizierung autonomer Messsysteme für den pH-Wert und die Gesamtkalinität von Meerwasser

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Steffen Aßmann

Geesthacht 2012

Erstgutachter:	Prof. Dr. Arne Körtzinger
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Gernot Friedrichs
Tag der mündlichen Prüfung:	21.12.2012
Zum Druck genehmigt:	21.12.2012

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Ne discere cessa.
Höre nicht auf zu lernen.

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	vii
Kurzzusammenfassung	ix
Abstract	xi
1 Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Wissenschaftlicher Hintergrund	3
1.2.1 Der globale Kohlenstoffkreislauf	3
1.2.2 Das marine Carbonatsystem	6
1.3 Stand der Forschung	8
1.3.1 Bestimmung der Parameter des Carbonatsystems	8
1.3.2 Bestimmung des pH-Wertes	10
1.3.3 Bestimmung der Gesamtalkalinität	12
1.3.4 Wahl der Gleichgewichtskonstanten	14
1.4 Rahmen dieser Arbeit	14
2 Entwicklung eines pH-Messsystems	17
2.1 Einführung	17
2.1.1 pH-Skalen	17
2.1.2 Wahl der Bestimmungsmethode des pH-Wertes	19
2.2 Publikation: Spectrophotometric underway pH determination	22
2.3 Komponentenauswahl	34
2.3.1 Publikation: Nonlinearity correction for CCD spectrometers	34
2.3.2 Betrachtung einzelner Schlüsselkomponenten	55
2.4 Qualifizierung der Methode	65
2.5 Messergebnisse und Diskussion	73

3	Entwicklung eines A_T-Messsystems	77
3.1	Einführung	77
3.2	Publikation: Review for determination of total alkalinity	78
3.3	Materialien	108
3.3.1	Allgemeiner Messaufbau	108
3.3.2	Betrachtung einzelner Komponenten	109
3.4	Methoden und Ergebnisse	114
3.4.1	Methodischer Rahmen	114
3.4.2	Closed-Cell-Titration	115
3.4.3	Open-Cell-Titration	121
3.4.4	Datenauswertung	123
3.5	Qualifizierung der Methoden	126
3.6	Diskussion und Schlussfolgerung	131
4	Feldeinsatz in der Nordsee	133
4.1	Einführung	133
4.2	Messung der Carbonatparameter	134
4.3	Thermodynamische Konsistenz	136
4.3.1	Auswahl der Gleichgewichtskonstanten	136
4.3.2	Quervalidierung	138
4.4	Charakterisierung des Carbonatsystems	140
4.5	Diskussion und Schlussfolgerung	145
5	Schlussfolgerung	147
6	Ausblick	151
	Literaturverzeichnis	159
	Verzeichnis der Abkürzungen	161
	Danksagung	165
	Eidesstattliche Erklärung	167
	Lebenslauf	169

Publikationen

Diese Dissertation beruht auf den nachfolgenden wissenschaftlichen Publikationen. Weite Teile der Arbeit wurden allerdings nicht veröffentlicht, da diese die Dokumentation der wissenschaftlichen Vorgehensweise aufzeigen und demnach nicht für eine Veröffentlichung geeignet sind.

Aßmann, S., Frank, C. und Körtzinger, A., *Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems*, Ocean Science, 7(5), 597-607, doi:10.5194/os-7-597-2011, 2011.

Frank, C., **Aßmann, S.**, *Simple nonlinearity correction for charge-coupled device (CCD) spectrometers*, Analytica Chimica Acta, 2012 (submitted).

Aßmann, S., Körtzinger, A., *Automated determination of total alkalinity in seawater: A systematic review guiding future developments*, 2012 (manuscript in preparation).

Kurzzusammenfassung

Die Dokumentation der sich stark verändernden Carbonatchemie im Meerwasser ist von großer Bedeutung, da die Ozeane einen Großteil des CO_2 aus der Atmosphäre aufnehmen und durch die daraus folgende Bildung von Kohlensäure versauern. Dies hat weitreichende Auswirkungen auf das Ökosystem Meer, welche nur durch die Aufnahme hochpräziser Messdaten mit einer hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung zufriedenstellend nachvollzogen werden kann.

Zur Beschreibung des Carbonatsystems werden mindestens zwei der folgenden vier messbaren Parameter benötigt: der pH-Wert, der Partialdruck von CO_2 ($p\text{CO}_2$), die Gesamtalkalinität (A_T) und der gelöste anorganische Kohlenstoff (C_T). Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Qualifizierung robuster autonomer Messsysteme zur Bestimmung des pH-Wertes und der Gesamtalkalinität zum Einsatz auf Messplattformen für den Oberflächenozean, mit deren Hilfe das marine Carbonatsystem vollständig charakterisiert werden kann. Die Präzision des in dieser Arbeit entwickelten pH-Systems beträgt $\pm 0,0007$ pH-Einheiten bei einer Richtigkeit von $\pm 0,003$ bei der Verwendung von Standards. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte A_T -System besitzt in der Ausführung der Open-Cell-Titration eine Präzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei einer Richtigkeit von $\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Es kann allerdings bei Anwendung einer Closed-Cell-Titration eine Richtigkeit von $\pm 0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreicht werden, wobei die Präzision dann $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ beträgt. Die Qualifizierung des pH-System erfolgte durch den Vergleich mit einem Referenzsystem im Labor und durch Verwendung von zertifizierten Standards. Das A_T -System wurde hauptsächlich durch die Verwendung von zertifizierten Standards und Realproben aus dem Atlantik validiert.

Des Weiteren wurde das pH-System im Feld (Nordsee) eingesetzt und in Kombination mit einem $p\text{CO}_2$ -Sensor zur vollständigen Charakterisierung der Carbonatchemie verwendet. Dabei wurden zusätzlich Proben für C_T und A_T genommen und somit das Carbonatsystem überbestimmt. Es wird in dieser Arbeit beschrieben, wie eine Qualitätssicherung durch die Überbestimmung des Carbonatsystems stattfinden kann und aufgezeigt, wie die Daten dementsprechend korrigiert werden können.

Das pH-System war in diesem Experiment mit einem 95 %-igem Signifikanzniveau konsistent zu den Referenzmessungen (C_T , A_T) und kann bei Verwendung eines Standards direkt zur Berechnung der Carbonatparameter verwendet werden. Es stellte sich heraus, dass die Kombination von pH-Wert und $p\text{CO}_2$ nur unzureichende Genauigkeiten von ca. 1 % der berechneten Parameter ergab. Die Kombination mit einem anderen autonom gemessenen Parameter wie A_T kann dieses Problem jedoch lösen. Die Entwicklung für ein solches System ist hier zu großen Teilen durchgeführt und kann bereits, je nach Methode, mit eingeschränkter Präzision bzw. Richtigkeit durchgeführt werden.

Abstract

The comprehensive documentation of the rapid changes in the carbonate chemistry due to the increased uptake of CO₂ from the atmosphere is very important. The CO₂ forms carbonic acid in seawater and leads thus to the phenomenon of ocean acidification causing expansive follow-ups for the ecosystem in the oceans.

For a full specification of the carbonate system in seawater two out of the following four measurable parameters have to be known: the pH value, the partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$), the total alkalinity (A_T), and the dissolved inorganic carbon (C_T). The focus of this work lies on the development and qualification of a robust and autonomous measurement system for determination of the pH value and the total alkalinity of seawater. The application of this system is aimed at measurement platforms for the surface ocean providing the possibility for a full characterization of the carbonate system. The developed pH system yields a precision of $\pm 0,0007$ pH units with an accuracy of $\pm 0,003$ using standards. The A_T system developed in this study using the open-cell titration yields a precision of $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ with an accuracy of $\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$. The application of the closed-cell titration improves the accuracy to $\pm 0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ with a precision of $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$. The pH system was qualified using a reference system in the laboratory and certified reference material. For qualification of the A_T system certified reference material and samples from the Atlantic Ocean were used.

A field test of the pH system was performed in the North Sea in combination with a $p\text{CO}_2$ sensor for a full characterization of the carbonate chemistry. Samples for A_T and C_T were taken providing an overdetermined carbonate system. It has been shown how quality assurance can be carried out using more than two carbonate parameters and a method for correction of systematic errors is described. Application of the pH system provides data which is consistent to the reference measurements (A_T , C_T) in a 95 % confidence interval. These data can directly be used for carbonate system calculations. It turned out that the combination of the pH value and the $p\text{CO}_2$ yields insufficient uncertainties of $\pm 1\%$ of the calculated parameters. The combination with another autonomous system for A_T could solve this issue. The

development of such a system is carried out in this work to a large extent and can already be used with certain restrictions for the accuracy or rather the precision, depending on the method used.

1 Einleitung

1.1 Einführung

Seit Beginn der Industrialisierung (Mitte 18. Jh.) steigt die atmosphärische CO₂-Konzentration stetig, so dass sie mittlerweile ein seit mehr als 22 Millionen Jahren nicht mehr erreichtes Niveau von 390 ppm erreicht hat (Pearson & Palmer 2000). Vor der Industrialisierung waren es noch durchschnittlich 280 ppm. Das entspricht einem Anstieg von fast 40 %. Dieses CO₂ sorgt als Treibhausgas nicht nur für einen Anstieg der Oberflächentemperatur auf der Erde, sondern gleichzeitig für eine Abnahme des pH-Wertes in den Ozeanen. Die kumulativen Emissionen von anthropogenem CO₂ seit ca. 1750 wurden schon zu 41 % von den Ozeanen aufgenommen (Sabine & Tanhua 2010), was einen Abfall des pH-Wertes um ca. 0,1 bewirkte. Dies entspricht einer Zunahme der Säurekonzentration von ca. 30 %. Damit wird das Problem der Erderwärmung zwar gelindert, es entsteht jedoch ein weiteres Problem, das der Ozeanversauerung (Doney et al. 2009).

Durch den Anstieg der CO₂-Konzentration kommt es zu einer Veränderung des gesamten marinen Carbonatsystems. Abbildung 1.1 zeigt, wie sich allein in gut 10 Jahren an zwei unabhängigen Messstationen die Konzentration an CO₂ im Meerwasser erhöht hat. Als Folge sinken sowohl der pH-Wert als auch die Konzentration an Carbonat (CO₃²⁻) und der Sättigungsgrad von Calciumcarbonat (CaCO₃). Dies hat insbesondere Auswirkungen auf z. B. kalzifizierende Organismen wie Coccolithophoriden, deren Außenskelett aus Kalk besteht. Bei weiterem Sinken des Sättigungsgrades kann es zu einer Störung der Ausbildung dieses Skelettes führen oder sogar zum Lösen der Kalkhülle (Riebesell et al. 2000). Es gibt eine Reihe von Berichten, die auf die durch Menschen verursachten Probleme hinweisen. Die wohl bekanntesten sind der *Intergovernmental Panel on Climate Change 2007* (IPCC, Solomon et al. 2007) oder der *Quality Status Report 2010* (OSPAR, Moffat et al. 2010).

Aufgrund der so schnell voranschreitenden anthropogenen Störung der Ökosysteme im Meer, ist es wichtig ein ausgedehntes Beobachtungsnetzwerk zu entwickeln, mit dem diese Veränderungen aufgenommen und interpretiert werden können. Viele

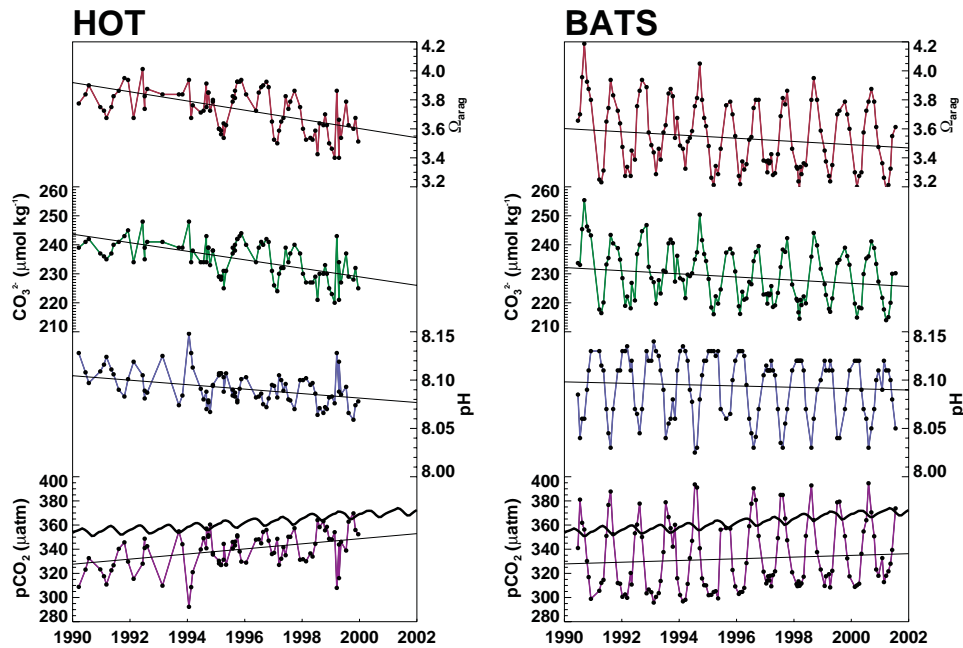


Abbildung 1.1: Konzentrationen von Carbonatparametern in Meerwasser zweier verschiedener Messstationen: Hawaii ocean time-series (HOT, 23°N, 158°W, Dore et al. (2009)); Bermuda atlantic time-series study (BATS, 31/32°N, 64°W, Bates (2007)). Die schwarzen Linien im unteren Bereich der Grafik zeigen die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre. Die Linien mit Punkten sind Werte des Oberflächenwassers. Die Grafik stammt aus Kleypas et al. (2006). CO₂-Daten von GLOBALVIEW-CO₂ (2011).

Auswirkungen sind noch unbekannt und bedürfen einer Beobachtung auf größeren Zeitskalen sowie einer zeitlich und räumlich höheren Auflösung. Auch wenn es mittlerweile viele groß angelegte Beobachtungsprojekte gibt, die regelmäßig wiederholte Messkampagnen, Stationen für Zeitserien und die Anwendung von sogenannten *voluntary observing ships* (VOS) umfassen, beruht der Großteil unseres Verständnisses meist auf den Zeitserien einiger weniger Messstationen (e. g. Bates 2007, Dore et al. 2009), die kontinuierlich Daten aufnehmen (Solomon et al. 2007).

Entsprechend besteht Bedarf für autonome Messsysteme, die zur vollständigen Charakterisierung des marinen Carbonatsystems eingesetzt werden können. Für pCO₂ und pH sind solche Sensoren bereits kommerziell erhältlich und werden schon eingesetzt (Cullison Gray et al. 2011). Eine Qualitätssicherung der Messwerte ist allerdings nur möglich, wenn autonome Sensoren für die Alkalinität und den gelösten anorganischen Kohlenstoff verfügbar sind. Damit wäre eine umfassende Beschreibung des Carbonatsystems möglich, die unser Verständnis des anthropogenen Einflusses verbessern würde.

1.2 Wissenschaftlicher Hintergrund

1.2.1 Der globale Kohlenstoffkreislauf

Der globale Kohlenstoffkreislauf entsteht durch das Zusammenspiel der Austauschprozesse zwischen den einzelnen Kohlenstoffreservoirs (siehe Abschnitt 1.2). Die Reservoirs, die auf kurzen Zeitskalen von einigen Jahrzehnten bis Jahrhunderten miteinander interagieren, sind dabei für uns Menschen von besonderer Bedeutung. Es handelt sich um die Atmosphäre, die Ozeane und die terrestrische Biosphäre. Von diesen stellt der Ozean mit 38 000 Gt C das bei weitem größte Reservoir dar. Das ist ca. 16-mal so viel Kohlenstoff, wie in der terrestrischen Biosphäre und ca. 60-mal so viel wie in der vorindustriellen Atmosphäre enthalten ist.

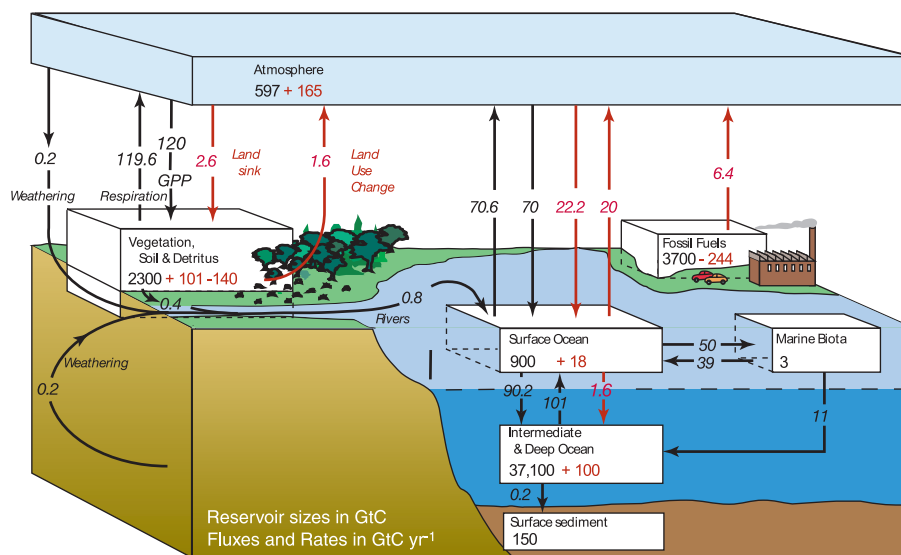


Abbildung 1.2: Der globale Kohlenstoffkreislauf der 1990er Jahre mit den jährlichen Austauschflüssen in Gigatonnen Kohlenstoff pro Jahr (Gt C a^{-1}) sowie der Kohlenstoffinhalt der verschiedenen Speicher in Gigatonnen Kohlenstoff (Gt C). Die vorindustriellen natürlichen Flüsse sind in schwarz und die anthropogenen Änderungen sind in rot dargestellt. Die Grafik stammt aus dem IPCC Report 2007 (Solomon et al. 2007).

Kohlenstoff nimmt vor allem in Form von CO_2 an einem kontinuierlichen Kreislauf teil, bei dem große Mengen zwischen den einzelnen Reservoirs ausgetauscht werden. Atmosphärisches CO_2 wird durch Pflanzen mittels Photosynthese in Biomasse umgewandelt. Die Respiration von Biomasse befördert das CO_2 dann wieder in die Atmosphäre. Des Weiteren steht das CO_2 der Atmosphäre in einem ständigem Austausch mit dem Ozean. Dabei kommt es nicht nur zur physikalischen Lösung des Gases im

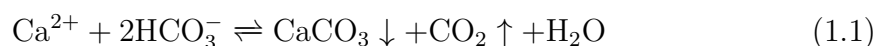
Meerwasser, sondern es bildet die instabile Kohlensäure (H_2CO_3), die sofort zu Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) weiter dissoziiert. Die ausführliche Beschreibung der Carbonatchemie in Meerwasser erfolgt in Abschnitt 1.2.2.

Wie bereits erwähnt hat seit Beginn der Industrialisierung die atmosphärische CO_2 -Konzentration stetig zugenommen. Das damals vorherrschende Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase ist nun gestört, was einen Netto C-Fluss von $2,2 \pm 0,4 \text{ Gt C a}^{-1}$ (Referenzjahr 1995, Takahashi et al. 2002) in Richtung Ozean zur Folge hat. Befindet sich das CO_2 einmal im Meer, so finden eine Reihe physikalischer und biochemischer Prozesse statt, die das CO_2 gegen einen Gradienten durch drei so genannte *Pumpen* transportieren (Emerson & Hedges 2008). Es handelt sich dabei um die *physikalische Pumpe*, die *organische Pumpe* und die *anorganische Pumpe* (siehe Abbildung 1.3).

Die physikalische Pumpe (auch Löslichkeitspumpe) ist durch die thermohaline Zirkulation, die auch als *Global Ocean Conveyor* bezeichnet wird, angetrieben. CO_2 löst sich z. B. im kalten Nordatlantikwasser (Labradorsee, Grönlandsee) sehr gut und wird dann durch die Tiefenwasserbildung vom Oberflächenozean in die Tiefe transportiert. Damit wird ein erheblicher Teil des anthropogenen CO_2 , welches sich in der Atmosphäre und somit auch im Oberflächenozean anreichert, abtransportiert.

Des Weiteren befördert die biologische Pumpe Kohlenstoff in tiefere Gewässer. Aus der Atmosphäre stammendes CO_2 wird durch Primärproduktion in Biomasse gebunden, stirbt ab und sinkt als Detritus langsam in die Tiefe. Währenddessen wird das organische Material durch Bakterien remineralisiert, was wiederum zur Bildung von CO_2 in den tieferen Wasserschichten führt. Nur ein kleiner Teil von $< 1\%$ gelangt in Form von POC tatsächlich in die Tiefsee und wird dem Kontakt mit der Atmosphäre über längere Zeitskalen entzogen.

Die dritte Pumpe, die anorganische Pumpe oder CaCO_3 -Pumpe, transportiert zwar auch anorganischen Kohlenstoff (C_T) in die Tiefe, wirkt aber auf das atmosphärische CO_2 genau entgegengesetzt zur organischen Pumpe. Hierbei wird nämlich Kalk biogen abgeschieden, was zur Bildung von CO_2 führt und damit zur Erhöhung des Partialdruckes ($p\text{CO}_2$) im Meerwasser (siehe Gleichung 1.1). Das verringert dann die Aufnahmefähigkeit und kann sogar zum Ausgasen von CO_2 führen.



Der Nettoeffekt der Primärproduktion auf das atmosphärische CO_2 hängt vom

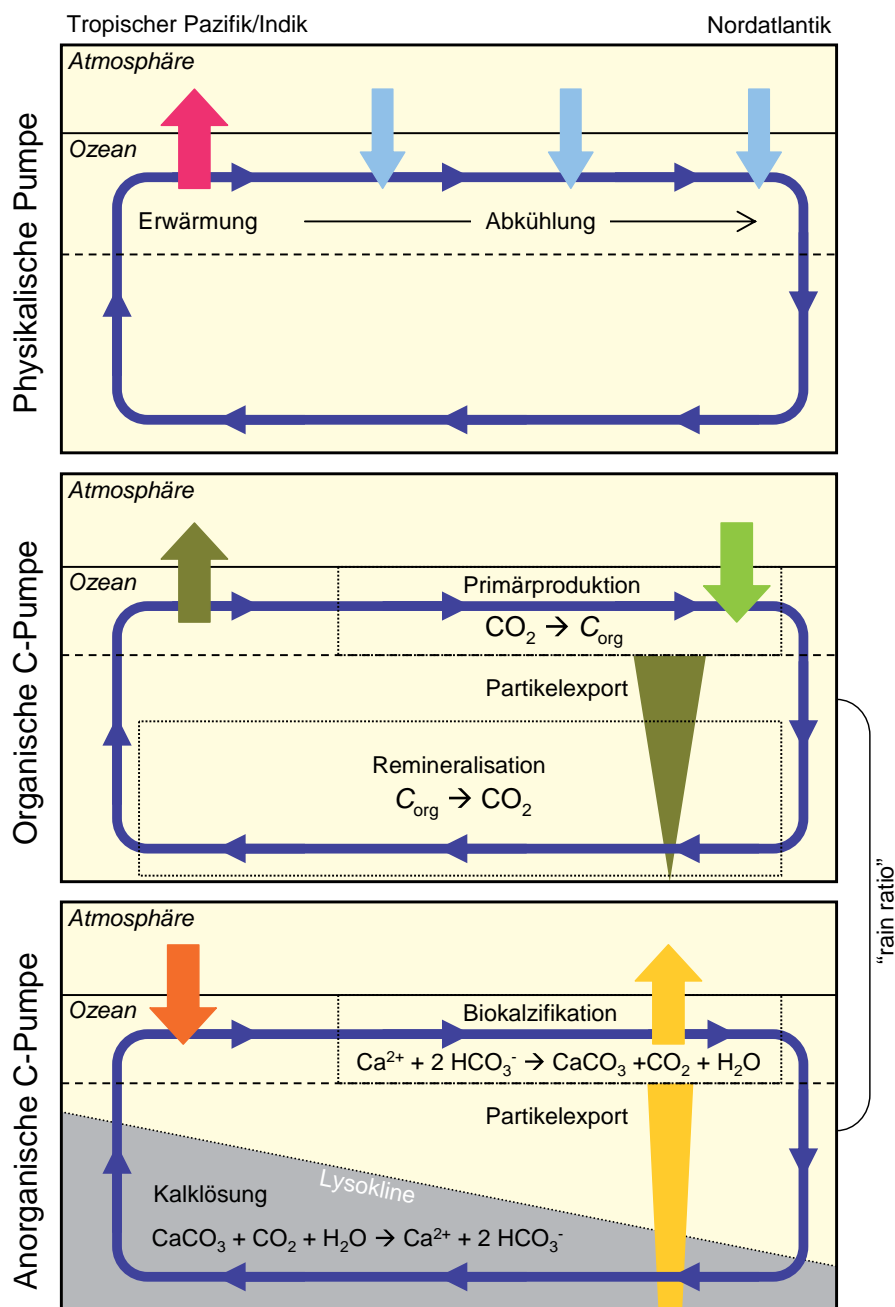


Abbildung 1.3: Die drei großen Kohlenstoffpumpen: Die physikalische Pumpe und die biologische Pumpe, welche wiederum in die organische und die anorganische Pumpe unterteilt wird, sind abgebildet. Die Grafik stammt aus Körtzinger (2010).

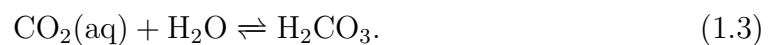
Verhältnis der anorganischen Pumpe zur organischen Pumpe ab, der sogenannten *rain ratio*. Durch die C-Pumpen wird nicht nur C_T transportiert, sondern auch Alkalinität (A_T), was weitreichende Auswirkungen auf den Kohlenstoffkreislauf hat. Denn mit A_T wird Pufferkapazität transportiert und somit die Fähigkeit des Meerwassers Säure aufzunehmen erhöht. Wäre dieses Puffersystem nicht vorhanden, wären die Ozeane wesentlich anfälliger für den Eintrag CO_2 (Kohlensäure).

1.2.2 Das marine Carbonatsystem

Wenn man verstehen möchte, wie sich z. B. der zusätzliche Eintrag von CO_2 auf das Meerwasser auswirkt, muss man sich die Carbonatchemie genauer betrachten. Das Carbonatsystem im Meerwasser stellt mit ca. 95% der Pufferkapazität das dominierende Puffersystem dar. Nur dadurch kann ein etwas alkalischer pH-Wert von 7,5 bis 8,5 (Raven et al. 2005) recht stabil gehalten werden. Durch den Anstieg der atmosphärischen CO_2 -Konzentration jedoch kommt es zu einem Anstieg des $p\text{CO}_2$ im Meerwasser, da sich das Gas physikalisch in Wasser löst:



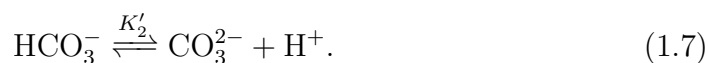
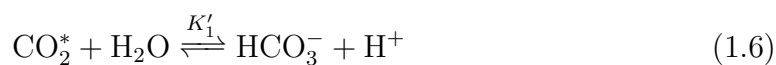
K_0 ist dabei die Löslichkeitskonstante als Funktion der Temperatur T und des Salzgehaltes S . Wie bereits erwähnt löst sich CO_2 nicht nur in Wasser, sondern reagiert damit zur Kohlensäure:



Da diese Reaktion aufgrund der Instabilität von H_2CO_3 sehr stark nach links verlagert ist, kann $\text{CO}_2(\text{aq})$ mit H_2CO_3 zusammengefasst werden:

$$[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (1.4)$$

Die eckigen Klammern stellen Konzentrationen des jeweiligen Stoffes dar. Damit ergibt sich für die Lösung und die Dissoziation von CO_2 in Wasser folgendes Puffersystem:



K'_i sind dabei die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (GGK), die alle eine Funktion von T , S und p darstellen. Diese wurden von diversen Arbeitsgruppen bestimmt (z. B. Hansson 1973, Mehrbach et al. 1973, Goyet & Poisson 1989, Roy et al. 1993, Mojica-Prieto & Millero 2002, Millero et al. 2006).

Um nun das Carbonatsystem vollständig charakterisieren zu können, benötigt man neben den GGK noch mindestens zwei Parameter. Die Carbonatspezies können jedoch nicht direkt analytisch bestimmt werden. Es gibt insgesamt vier messbare Parameter, mit denen eine Beschreibung des Carbonatsystems möglich ist: pH , A_{T} , C_{T} und $p\text{CO}_2$. Diese werden nachfolgend beschrieben.

pH Der pH-Wert gibt den negativ dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der Wasserstoffionenkonzentration an,

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]. \quad (1.8)$$

Dieser wird in der Ozeanografie häufig in stöchiometrischen Konzentrationskalen angegeben. Die Umrechnung in Ionenaktivitäten entfällt damit. Das liegt u. a. daran, dass die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten aller gelösten Salze im Meerwasser nahezu unmöglich ist (Dickson 1984). Bei den verschiedenen Skalen handelt es sich um die *freie Skala* $[\text{H}^+]_{\text{F}}$, die *totale Skala* $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ und die *Meerwasserskala* $[\text{H}^+]_{\text{SWS}}$, die je nach Anwendungsgebiet bzw. geforderter Genauigkeit verwendet werden. Eine genaue Beschreibung der Skalen erfolgt in Abschnitt 2.1.1.

A_{T} Die Gesamtalkalinität oder Titrationsalkalinität ist definiert als die Anzahl der Mole an Wasserstoffionen, welche der Anzahl an Protonen-Akzeptoren (korrespondierende Basen schwacher Säuren mit einer Dissoziationskonstante $K \leq 10^{-4.5}$ bei 25°C und einer Ionenstärke von Null) vermindert um die Anzahl der Protonendonatoren (Säuren mit $K > 10^{-4.5}$) in einem Kilogramm Meerwasser entspricht (Dickson 1981). Mit anderen Worten ist A_{T} die Summe aller Basen minus die Sum-

me aller Säuren in der Probe. Demnach gibt die A_T die Pufferkapazität einer Meerwasserprobe an. In einer Gleichung lässt sich das wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + \dots \quad , \end{aligned} \quad (1.9)$$

wobei die Dreifachpunkte weitere entweder vernachlässigbare oder undefinierte organische Säuren bzw. Basen darstellen. $[\text{H}^+]_F$ stellt die Konzentration an freien Wasserstoffionen dar.

C_T Der gesamt gelöste anorganische Kohlenstoff ist die Summe aller gelösten anorganischen Carbonatspezies:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (1.10)$$

$p\text{CO}_2$ Der Partialdruck ist der Teildruck, den ein einzelnes Gas in einem idealen Gasgemisch ausübt. Dieser lässt sich nach Dalton als Produkt des Stoffmengenanteils (Molenbruchs) x und dem Gesamtdruck p ausdrücken. Für CO_2 gilt:

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_2 \cdot p. \quad (1.11)$$

Genauer ist die Verwendung der Fugazität $f\text{CO}_2$, die das nicht ideale Verhalten von CO_2 berücksichtigt. Das reale Verhalten unterscheidet sich bei CO_2 allerdings nur wenig vom idealen, was einen sehr kleinen Unterschied bewirkt und nur bei sehr hohen Genauigkeitsanforderungen berücksichtigt werden muss. Bei 1 bar Luftdruck und 390 ppm CO_2 ist die Differenz ca. 1,3 ppm (0,3 %).

1.3 Stand der Forschung

1.3.1 Bestimmung der Parameter des Carbonatsystems

In den letzten zwei Dekaden wurde eine Reihe von Entwicklungen zur Messung der einzelnen Parameter durchgeführt. Eine Anleitung zur Bestimmung aller wichtigen CO_2 -Parameter ist im *Guide to Best Practices for Ocean CO_2 Measurements* (Dickson et al. 2007) verfügbar. In Tabelle 1.1 sind Beispiele zu aktuell erreichbaren Prä-

Tabelle 1.1: Angaben zur analytischen Präzision (*precision*) und Richtigkeit (*accuracy*) der vier messbaren Parameter des Carbonatsystems pH, A_T , C_T und $p\text{CO}_2$. Die Fehler sind als 1σ Standardabweichung angegeben (Millero 2007).

Parameter	Präzision	Richtigkeit	Quelle
pH (optisch)	0,0004	0,002	Clayton & Byrne (1993)
A_T (potentiometrisch)	$1 \mu\text{mol kg}^{-1}$	$3 \mu\text{mol kg}^{-1}$	Millero et al. (1993)
C_T (coulometrisch)	$1 \mu\text{mol kg}^{-1}$	$2 \mu\text{mol kg}^{-1}$	Johnson et al. (1993)
$p\text{CO}_2$ (Infrarot)	$0,5 \mu\text{atm}$	$2 \mu\text{atm}$	Wanninkhof & Thoning (1993)

Tabelle 1.2: Abgeschätzte maximale Fehler der berechneten Parameter bei Verwendung der in Tabelle 1.1 angegebenen Genauigkeiten. Die Fehler ergeben sich aus der Differenz der größten und der kleinsten berechneten Werte, die sich aus den ungünstigsten Konstellationen der Eingangsdaten ergeben. Zur Berechnung wurde das Programm CO2SYS (Pierrot et al. 2011) verwendet.

Eingangsparameter	ΔpH	ΔA_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔC_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\Delta p\text{CO}_2$ (μatm)
pH – A_T			5,6	4,9
pH – C_T		6,4		3,5
pH – $p\text{CO}_2$		40,0	35,4	
$p\text{CO}_2$ – C_T	0,004	2,5		
$p\text{CO}_2$ – A_T	0,004		7,1	
A_T – C_T	0,009			7,7

zisionen ($\pm 1\sigma$ Standardabweichung der Wiederholungsmessung) und Richtigkeiten (Abweichung des Mittelwertes $\Delta\bar{x}$ vom wahren Wert) gegeben.

Hier handelt es sich um Analysenverfahren im Labor und nicht um autonome Messungen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden. Dennoch orientieren sich die Anforderungen auch für autonome Systeme an den Genauigkeiten in Tabelle 1.1. Größere Abweichungen entstehen bei Berechnungen fehlender Parameter. Werden nämlich zwei der vier Messparameter bestimmt und die fehlenden berechnet, so ergeben sich die in Tabelle 1.2 angegebenen Unsicherheiten bei Annahme fehlerfreier GGK. Die Werte stellen ein *worst case* Szenario dar. Bei kontinuierlichen Messungen mit einer statistischen Verteilung wird dieser Fehler geringer ausfallen. Millero et al.

(2006) und Dickson (2010) haben die Unsicherheiten mittels Fehlerfortpflanzung berechnet, die auftreten wenn sowohl die GGK als auch die Messwerte fehlerbehaftet sind. Bei Berechnung von z. B. der Carbonatkonzentration $[\text{CO}_3^{2-}]$ können je nach Kombination der Eingangsvariablen Fehler von bis zu 5 %, entstehen.

1.3.2 Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes im Meerwasser kann auf unterschiedliche Arten erfolgen (Dickson 1993). Am geeignetsten sind wohl die potentiometrische und die spektrometrische/optische Bestimmung des pH-Wertes.

Potentiometrisch Die potentiometrische Bestimmung mittels einer Einstabmesskette ist die wohl am weitesten verbreitete Methode. Hierbei handelt es sich um zwei Halbzellen, die zum einen aus einer pH-abhängigen Halbzelle – der Glaselektrode – und zum anderen aus einer pH-unabhängigen Halbzelle – der Referenzelektrode – bestehen. Der Aufbau eines solchen galvanischen Elementes kann wie folgt beschrieben werden:



Die zwischen den beiden Elektroden auftretende elektromotorische Kraft (E) ist ein Maß für die H^+ -Konzentration. Der pH-Wert einer Probe X ergibt sich demnach durch:

$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + \frac{E_S - E_X}{RT \ln 10 / F}, \quad (1.12)$$

mit einem Standardpuffer S bekannten (definierten) pH-Wertes. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante.

Diese Elektroden sind in kleinen Bauweisen und für wenig Geld erhältlich, können aber nicht ohne größeren Aufwand den Qualitätsanforderungen zur Charakterisierung des Carbonatsystems gerecht werden. Probleme wie Drift des Potentials zwischen KCl-Lösung und Probenlösung (Elektrolytbrücke), die zunehmende Abweichung vom Nernstschen Idealverhalten der Glaselektrode und das Fehlen von

ionenstarken Puffern (Ionenstärke $\approx 0,7$) zur Kalibrierung machen diese Methode ungeeignet für langzeitstabile Systeme.

Abhilfe können Messketten ohne einer solchen Elektrolytbrücke sein (Tishchenko et al. 2011), wobei die anderen genannten Probleme immer noch bestehen bleiben. Dennoch kommt man über eine Präzision von $\pm 0,003$ nicht hinaus. Auch die Richtigkeit ist auf $\pm 0,004$ pH-Einheiten limitiert (Dickson et al. 2007).

Spektrometrisch Besser geeignet sind dagegen optische Methoden (siehe Tabelle 1.1), die sich einen farbigen Säure-Base-Indikator z. B. *m*-Kresolviolett oder Kresolrot zunutze machen (Dickson 1993, Byrne & Breland 1989). Voraussetzung ist, dass im interessierenden pH-Bereich sowohl die Indikatorsäure als auch die Indikatorbase vorhanden sind. Diese haben unterschiedliche Absorptionseigenschaften im sichtbaren Bereich, was die Bestimmung der Konzentrationen und damit die Bestimmung des pH-Wertes ermöglicht. Dieser wird wie folgt berechnet:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{I}} + \log_{10} \frac{[\text{I}^{2-}]}{[\text{HI}^{-}]} \quad (1.13)$$

mit den Konzentrationen von Indikatorbase $[\text{I}^{2-}]$ und Indikatorsäure $[\text{HI}^{-}]$ sowie der Dissoziationskonstante $\text{p}K_{\text{I}}$. Vorteil ist, dass bei diesem Messprinzip keine Kalibrierung benötigt wird, da hier nur relative Werte, also Verhältnisse von Extinktionen gemessen werden. Eine Kalibrierung im eigentlichen Sinne bleibt aus. Es muss lediglich der $\text{p}K_{\text{I}}$ der Indikatorsäure als Funktion von S und T sehr genau bekannt sein. Damit ist die Messung von Salzgehalt und Temperatur ebenfalls nötig. Wenn S und T driftfrei bestimmt werden können, ist auch die pH-Messung driftfrei. Eine ausführliche Betrachtung zur optischen Messung des pH-Wertes erfolgt in Abschnitt 2.1.

ISFET Eine weitere vielversprechende Methode ist die Anwendung eines *ion sensitive field effect transistor* (ISFET) (Martz et al. 2010). Diese sind auch in ähnlich kleinen Bauweisen wie kommerzielle Einstabmessketten erhältlich. Sie weisen eine Präzision von $\pm 0,0005$ pH-Einheiten auf und können über einen Zeitraum von einigen Wochen stabil bleiben (Drift von 0,005 pH-Einheiten). Sie sind optimal für den Einsatz auf Floats oder Glidern geeignet, da sie wenig Energie und keine Chemikalien benötigen. Eine Kalibrierung ist allerdings erforderlich.

1.3.3 Bestimmung der Gesamtalkalinität

Die Bestimmung der Alkalinität A_T geschieht durch Titration, weswegen sie auch als Titrationsalkalinität bezeichnet wird. Dickson et al. (2007, SOP3) haben die Methodik genau beschrieben und zwei Ansätze genannt: *Open-Cell-Titration* und *Closed-Cell-Titration*.

Open-Cell-Titration Hierbei wird zu einer bekannten Menge Meerwasser eine bestimmte Menge an HCl gegeben und simultan der pH-Wert – also $[H^+]$ – gemessen. Die anschließende Auswertung erfolgt unter Anwendung eines vereinfachten chemischen Meerwassermodells. Dabei wird u. a. A_T im Modell (siehe Gleichung 1.16) an die aufgenommene Titrationskurve mittels der Methode der kleinsten Quadrate angepasst.

Eine kurze Herleitung des Meerwassermodells sei hier gegeben: Die Gesamtkonzentration an verfügbaren Wasserstoffionen (C_H) ist zu jedem Zeitpunkt der Titration definiert als die Summe der vorhandenen Säuren minus die Summe der vorhandenen Basen (nach Dickson 1981). Das entspricht der negativen Alkalinität A_T (vgl. Gleichung 1.9). Wird nun während einer Titration Säure mit der Masse m und der Konzentration C zur Probe der Masse m_0 und der Alkalinität A_T hinzugegeben, lässt sich C_H zu jedem Zeitpunkt der Titration folgendermaßen berechnen:

$$C_H = \frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m}. \quad (1.14)$$

Die Open-Cell-Titration wird bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 4,5$) durchgeführt, so dass sämtliche Carbonatspezies in Form von CO_2 ausgasen und sich der Messung entziehen. Außerdem können in diesem Titrationsbereich alle Säuren bzw. Basen außer $[H^+]_F$, $[\text{HSO}_4^-]$ und $[\text{HF}]$ vernachlässigt werden (Dickson et al. 2003). Damit ergibt sich für C_H

$$C_H = [H^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}]. \quad (1.15)$$

Das Gleichstellen mit Gleichung 1.14 ergibt

$$\frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m} = [H^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}]. \quad (1.16)$$

Es sind bis auf A_T alle Variablen bekannt. $[H^+]_F$ wird durch die pH-Messung be-

stimmt. $[\text{HSO}_4^-]$ und $[\text{HF}]$ lassen sich bei bekanntem S aufgrund des Prinzips der konstanten Proportionen im Meerwasser und durch bekannte GGK berechnen. Durch die Aufnahme mehrerer Titrationspunkte kann nun A_T bis auf $< \pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bestimmt werden.

Closed-Cell-Titration Diese Bestimmungsmethode ist prinzipiell ähnlich der Open-Cell-Titration. Allerdings entweicht hier kein CO_2 , wodurch der C_T in der Auswertung mit berücksichtigt werden muss. Der Titrationsbereich ist damit nicht mehr auf einen sehr kleinen pH-Bereich festgelegt und kann sich über den gesamten titrierbaren Bereich erstrecken. Das Meerwassermodell wird dadurch allerdings komplizierter. Es müssen nun alle Säuren und Basen mit einbezogen werden:

$$\begin{aligned} \frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m} = & [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \\ & - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-]. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Nun wird neben A_T auch C_T angepasst, wobei das Ergebnis von C_T nur auf ca. $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ genau ist. Die coulometrische Bestimmung von C_T nach Dickson et al. (2007, SOP2) ergibt wesentlich genauere Ergebnisse. Bei Anwesenheit von Nährstoffen sind für eine exakte Bestimmung der A_T die Konzentrationen von Gesamtphosphat und Gesamtsilikat erforderlich.

Messung des pH-Wertes während der Titration Während der Titration muss der pH-Wert gemessen werden. Für die Methodik gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Entsprechend kann sowohl potentiometrisch als auch spektrometrisch mittels eines Säure-Base-Indikators gemessen werden. Der Indikator muss im entsprechenden pH-Bereich einen Umschlagbereich besitzen. Bromkresolgrün wäre z. B. ein Farbstoff, der in Meerwasser eine Säurekonstante von $\text{p}K_1 = 4,3$ (Breland & Byrne 1993) besitzt und im pH-Bereich 3,3 bis 5,3 umschlägt.

Da bei der potentiometrischen pH-Bestimmung, wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, alle Probleme bzgl. der pH-Elektrode auftreten können, bietet die Anwendung eines Säure-Base-Indikatorfarbstoffes eine alternative Möglichkeit, driftfreie und genaue A_T -Messungen durchzuführen (Martz et al. 2006).

1.3.4 Wahl der Gleichgewichtskonstanten

Wenn eine vollständige Charakterisierung des Carbonatsystems mittels zweier Parameter durchgeführt werden soll, muss die Wahl der GGK K_1 und K_2 mit Sorgfalt geschehen. Mehrere Arbeitsgruppen haben die GGK bestimmt, die zum Teil auf unterschiedlichen experimentellen Ansätzen beruhen. So haben z. B. Mehrbach et al. (1973), Mojica-Prieto & Millero (2002) und Millero et al. (2006) die Konstanten im natürlichen Meerwasser bestimmt, wohingegen Hansson (1973), Goyet & Poisson (1989) und Roy et al. (1993) mit künstlichem Meerwasser gearbeitet haben. Millero et al. (2002) hingegen haben die bis dahin ermittelten GGK der genannten Autoren zusammengeführt und mittels der vier im Feld gemessenen Parameter pH, A_T , C_T und $p\text{CO}_2$ angepasst. Auch Dickson & Millero (1987) haben K_1 und K_2 von Mehrbach et al. (1973) und Hansson & Jagner (1973) zusammengefasst bzw. überarbeitet und schlagen diese als in der Ozeanographie allgemein anzuwendende Konstanten vor. Die später von Lueker et al. (2000) erneut angepassten Konstanten von Mehrbach et al. (1973) werden nun im *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements* (Dickson et al. 2007) empfohlen.

Idealer Weise sollte immer ein überbestimmtes System vorliegen, so dass die Quervalidierung der Messwerte gegeben ist und außerdem die Wahl der GGK einfacher ausfällt. In der Praxis wird oft pragmatisch der Satz an GGK gewählt, der die beste Übereinstimmung mit den Messergebnissen erzielt. Untersuchungen von Lee et al. (1996, 2000), Lueker et al. (2000), Wanninkhof et al. (1999) haben jedoch ergeben, dass die Konstanten von Mehrbach et al. (1973) die wohl zuverlässigsten sind.

Aktuellere Ergebnisse von Millero et al. (2006) und Millero (2010) lassen Berechnungen des Carbonatsystems in einem größeren Temperatur- und Salzbereich zu.

1.4 Rahmen dieser Arbeit

Diese Arbeit befasst sich in erster Linie mit der Validierung von autonomen Messsystemen für den pH-Wert und der Gesamtalkalinität für den Einsatz in Meerwasser, die für eine vollständigen Charakterisierung des Carbonatsystems verwendet werden können. Es wird gezeigt wie die Entwicklung eines pH-Messsystems umgesetzt wurde, im Feld zum Einsatz kam und zuverlässige Daten lieferte (Kapitel 2). Ein zweiter Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines A_T -Messsystems, welches den gleichen Anforderungen genügen soll (Kapitel 3). Im Vordergrund stehen

dabei die Zuverlässigkeit, Robustheit und Genauigkeit der Messwerte der autonomen Messsysteme. Die Entwicklung des A_T -System wurde hier noch nicht mit der Genauigkeitsanforderung von $\pm 0,1\%$ umgesetzt. Es kann allerdings gezeigt werden, dass bestimmte Methoden der A_T -Bestimmung den Anforderungen zum Großteil gerecht werden.

Es wird außerdem gezeigt, wie eine Quervalidierung der vier messbaren Carbonatparameter anhand eines überbestimmten Systems erfolgen kann (Kapitel 4). Dabei wurde das Carbonatsystem durch die kontinuierliche Messung von pH-Wert und $p\text{CO}_2$ vollständig bestimmt und anhand von Referenzmessungen der beiden Parameter A_T und C_T auf ihre Richtigkeit überprüft. Des Weiteren wurde die Anwendung verschiedener GGK zur Charakterisierung des Carbonatsystems ausgewertet und eine Empfehlung zur Verwendung der Konstanten in der Nordsee gegeben. Anhand des Fallbeispiels der Charakterisierung des Carbonatsystems in der Nordsee wird gezeigt, dass die Kombination von pH und $p\text{CO}_2$ gut geeignet ist, um die Variabilität in einem hoch dynamischen Gebiet widerzuspiegeln. Jedoch bringt diese Kombination große Unsicherheiten ($\pm 1\%$) mit sich und kann aus diesem Grund die Messung von A_T bzw. C_T nicht entbehren.

2 Entwicklung eines pH-Messsystems

2.1 Einführung

2.1.1 pH-Skalen

Die Wahl der *richtigen* pH-Skala ist ein oft diskutiertes Thema in der Ozeanografie. Dies wird insbesondere dann zu einem Problem, wenn Messdaten ausgetauscht werden, die nicht auf der gleichen pH-Skala bestimmt wurden. Es kann im ungünstigsten Fall bei Verwendung unterschiedlicher pH-Skalen zu unterschiedlichen pH-Werten von bis zu $\Delta\text{pH} = 0,25$ kommen (Marion et al. 2011). Die verschiedenen Skalen sind in Tabelle 2.1 angeführt. Neben den in Abschnitt 1.2.2 erwähnten Skalen gibt es noch die wohl geläufigste Skala, die der Aktivitäten. Diese ist oftmals auch als pH_{NBS} angegeben, was für eine alte Bezeichnung des *National Bureau of Standards* (NBS) steht, welches den pH-Wert definierte. Heute heißt diese Einrichtung *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Die Aktivitätenskala wird hier mit dem Index a gekennzeichnet.

Für eine Probe Meerwasser mit $S = 35$, $T = 25^\circ\text{C}$, $A_{\text{T}} = 2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ und $C_{\text{T}} = 2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ergeben sich pH-Werte von $\text{pH}_{\text{a}} = 8,182$, $\text{pH}_{\text{F}} = 8,153$, $\text{pH}_{\text{T}} = 8,045$ und $\text{pH}_{\text{SWS}} = 8,036$. Die Berechnungen wurden mit dem Programm CO2Calc (Hunter 2007) unter Verwendung der GGK von Mehrbach et al. (1973) angepasst durch Dickson & Millero (1987) durchgeführt.

Tabelle 2.1: Definitionen der in der chemischen Ozeanografie verwendeten pH-Skalen.

pH-Skala	Symbol	Definition
Skala nach NIST	$[\text{H}^+]_{\text{a}}$	$\text{pH}_{\text{a}} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$
Freie Skala	$[\text{H}^+]_{\text{F}}$	$\text{pH}_{\text{F}} = -\log_{10} ([\text{H}^+]_{\text{F}})$
Totale Skala	$[\text{H}^+]_{\text{T}}$	$\text{pH}_{\text{T}} = -\log_{10} ([\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-])$
Meerwasserskala	$[\text{H}^+]_{\text{SWS}}$	$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log_{10} ([\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}])$

Die Angabe der verwendeten pH-Skala ist also sehr wichtig, da sonst bei Querrechnungen zu anderen Carbonatparametern sehr große Fehler auftreten. Es ist jedoch möglich, von einer Skala in eine andere umzurechnen. Dafür eignen sich Programme wie seacarb (Lavigne & Gattuso 2010), CO2SYS (Pierrot et al. 2011), SWCO2 (Hunter 2007) oder das Matlab-Modul von Zeebe & Wolf-Gladrow (2001). Einige häufig verwendete Umrechnungen sind in folgenden Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{T}} &= [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] \\ &= [\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + [\text{SO}_4^{2-}] / K_{\text{S}} \right) \\ &\approx [\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + S_{\text{T}} / K_{\text{S}} \right), \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{F}} &= \frac{[\text{H}^+]_{\text{T}}}{1 + [\text{SO}_4^{2-}] / K_{\text{S}}} \\ &\approx \frac{[\text{H}^+]_{\text{T}}}{1 + S_{\text{T}} / K_{\text{S}}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{SWS}} &= [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] \\ &= [\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + [\text{SO}_4^{2-}] / K_{\text{S}} + [\text{F}^-] / K_{\text{F}} \right) \\ &\approx [\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + S_{\text{T}} / K_{\text{S}} + F_{\text{T}} / K_{\text{F}} \right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

K_{S} ist dabei die zweite GGK der Schwefelsäure, K_{F} die GGK der Flusssäure, S_{T} die Gesamtsulfatkonzentration und F_{T} die Gesamtfluoridkonzentration. Bei pH-Werten um $\text{pH} \approx 8$ gilt $S_{\text{T}} = [\text{SO}_4^{2-}]$ und $F_{\text{T}} = [\text{F}^-]$.

Nicht nur die Definition der einbezogenen chemischen Spezies, die zur Protonenbilanz und damit zum pH-Wert beitragen, sind von Bedeutung. Auch die Angabe der Konzentrationseinheit sollte einheitlich sein. So werden z. B. Aktivitäten traditionell in mol L^{-1} angegeben, wohingegen in der Ozeanografie mol kg^{-1} Meerwasser verwendet wird. Je nach Dichte des Mediums kann dieses einen Unterschied von ca. $\Delta\text{pH} = 0,01$ bewirken. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Molalität (mol kg^{-1}) auf der totalen Skala verwendet. Die Verwendung anderer Konzentrationskalen wird dementsprechend kenntlich gemacht.

2.1.2 Wahl der Bestimmungsmethode des pH-Wertes

Die optische Bestimmung des pH-Wertes, also die Verwendung einer Absorptionsmessung, wurde gewählt, da diese als einzige Methode vom Messprinzip her driftfrei und außerdem frei von Kalibrierungen im Feld ist. Glaselektroden sind zwar günstig, können jedoch nicht stabil mit der geforderten Genauigkeit von $\pm 0,002$ (SCOR Working Group 75 1988) längerfristig betrieben werden. Probleme bereiten hier zum einen das Altern der Glasmembran selbst und die damit einhergehende Abweichung vom Nernstschen Idealverhalten ($E = E^\circ + (RT/F) \ln [H^+]$) und zum anderen die Verunreinigung der Fritte (Culberson 1981), die eine Elektrolytlösung zum Schließen des Stromkreises enthält. Des Weiteren ändert sich über die Zeit die Konzentration der ca. 3 mol L^{-1} Elektrolytlösung, was zu einem Abfall des Diffusionspotentials führen kann. Dieses Potential ist auch abhängig von der Ionenstärke (bzw. Salinität) der Probenlösung, was bei einer Kalibrierung berücksichtigt werden müsste (Easley & Byrne 2012), aber oft vernachlässigt wird. Schlimmer noch werden Glaselektroden oft mit ionenschwachen Puffern auf der Aktivitätenskala kalibriert, was bei einer Umrechnung in z. B. die totale Skala zu signifikanten Fehlern führt. Der Einsatz in autonomen Messsystemen ist damit nicht für höchste Genauigkeitsanforderungen geeignet. Besser sind ISFET pH-Sensoren, die zwar genau wie Glaselektroden kalibriert werden müssen, allerdings wesentlich stabiler über einen Zeitraum von wenigen Wochen bis Monaten im Bereich $\pm 0,005$ arbeiten (Martz et al. 2010). Hierbei wird auf das Diffusionspotential über eine Fritte verzichtet, indem eine Elektrode selektiv für Na^+ -Ionen direkt in der Probenlösung verwendet wird:



Es muss allerdings die Salinität gemessen werden, um die Menge an Na^+ -Ionen berechnen zu können. Ähnliche Entwicklungen existieren bereits für Glaselektroden, jedoch ist die Langzeitstabilität nur für einen Tag gewährleistet (Tishchenko et al. 2011). Danach muss erneut kalibriert werden.

Bei der Verwendung von Säure-Base-Indikatoren, die sowohl in der Säureform als auch in der Baseform absorbieren und unterschiedliche Extinktionskoeffizienten ϵ besitzen, werden nur relative Messwerte aufgenommen, was diese Methode sehr robust macht. Jegliche Drift der Lichtquelle oder des Detektors durch Alterung bzw. Fouling hat somit keine Auswirkung auf den Messwert. Die genaue Methodenbeschreibung ist in Abschnitt 2.2 (Aßmann et al. 2011) beschrieben. Mögliche Indi-

Tabelle 2.2: Säure-Base-Indikatoren und deren GGK bei $S = 35$ und $T = 25\text{ °C}$ geeignet für den Einsatz in Meerwasser.

Indikator	pK_a	Autor
Phenolrot (PR)	7,63	Robert-Baldo et al. (1985)
Kresolrot (CR)	7,82	Byrne & Breland (1989)
<i>m</i> -Kresolviolett (mCP)	8,01	Clayton & Byrne (1993)
Thymolblau (TB)	8,53	Zhang & Byrne (1996)

katoren sind in Tabelle 2.2 aufgezeigt. Diese wurden von den angegebenen Autoren in einem bestimmten Salz- und Temperaturbereich charakterisiert. Die GGK der Indikatoren sind stark abhängig von S und T , so dass genau auf den Arbeitsbereich in dem diese Charakterisierung gültig ist, geachtet werden muss.

All diese Farbindikatoren wurden direkt in der käuflichen Qualität verwendet und nicht weiter aufgereinigt. Die Indikatoren enthalten jedoch bis zu 10 % Verunreinigungen, welche die optische Messung stören können. Dabei kann es zu Fehlern von bis zu 0,02 pH-Einheiten kommen (Liu et al. 2011, Yao et al. 2007). Für mCP wurde eine Reinigung des Indikatorfarbstoffes bereits durchgeführt und dieser erneut von Liu et al. (2011) charakterisiert. Allerdings ist der aufgereinigte Indikator noch nicht verfügbar und konnte in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden (siehe Fehleranalyse in Abschnitt 2.4). Eine eigene Herstellung ist nicht ohne weiteres möglich, da die Aufreinigung sehr aufwendig ist. Es kann allerdings durch Vergleichsmessungen mit aufgereinigtem mCP eine Korrekturfunktion erstellt werden, die auf die bisher durchgeführten pH-Messungen anwendbar ist, sofern die verwendete Charge des Indikators noch zur Verfügung steht.

Die GGK und der Umschlagbereich von mCP passen am besten zu den natürlichen pH-Bereichen im Ozean von 7,5 bis 8,5 (Raven et al. 2005) und wurde somit für die vorliegende Arbeit verwendet.

2.2 Publikation: Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems

Aßmann, S., Frank, C. und Körtzinger, A., Ocean Science, 7(5), 597-607, doi: 10.5194/os-7-597-2011, 2011.

Mein Beitrag:

- Entwicklung und Optimierung des Konzeptes zur pH-Bestimmung,
- Aufbau, Test und Einsatz des Messsystems im Labor und im Feld,
- Auswertung und Evaluierung der Daten,
- Validierung des Messsystems mittels Standards und eines Referenzsystems,
- Verfassen der Publikation zum größten Teil.

Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems

S. Aßmann¹, C. Frank¹, and A. Körtzinger²

¹Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institute of Coastal Research, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht, Germany

²Leibniz Institute of Marine Sciences, Marine Biogeochemistry, Düsternbrooker Weg 20, 24105 Kiel, Germany

Received: 27 May 2011 – Published in Ocean Sci. Discuss.: 14 June 2011

Revised: 14 September 2011 – Accepted: 17 September 2011 – Published: 4 October 2011

Abstract. Autonomous sensors are required for a comprehensive documentation of the changes in the marine carbon system and thus to differentiate between its natural variability and anthropogenic impacts. Spectrophotometric determination of pH – a key variable of the seawater carbon system – is particularly suited to achieve precise and drift-free measurements. However, available spectrophotometric instruments are not suitable for integration into automated measurement systems (e.g. FerryBox) since they do not meet the major requirements of reliability, stability, robustness and moderate cost. Here we report on the development and testing of a new indicator-based pH sensor that meets all of these requirements. This sensor can withstand the rough conditions during long-term deployments on ships of opportunity and is applicable to the open ocean as well as to coastal waters with a complex matrix and highly variable conditions. The sensor uses a high resolution CCD spectrometer as detector connected via optical fibers to a custom-made cuvette designed to reduce the impact of air bubbles. The sample temperature can be precisely adjusted ($25\text{ °C} \pm 0.006\text{ °C}$) using computer-controlled power supplies and Peltier elements thus avoiding the widely used water bath. The overall setup achieves a measurement frequency of 1 min^{-1} with a precision of $\pm 0.0007\text{ pH units}$, an average offset of $+0.0005\text{ pH units}$ to a reference system, and an offset of $+0.0081\text{ pH units}$ to a certified standard buffer. Application of this sensor allows monitoring of seawater pH in autonomous underway systems, providing a key variable for characterization and understanding of the marine carbon system.

1 Introduction

The pH of seawater is one of the four variables used to analytically determine the parameters of the seawater CO_2 system (Millero, 2007). It has been shown that the pH of the surface ocean is decreasing by about 0.0019 pH units per year (Dore et al., 2009; Feely et al., 2009) as a consequence of CO_2 uptake due to the increasing atmospheric CO_2 concentration (Sabine et al., 2004). The oceanic sink for anthropogenic CO_2 amounts to approx. 41 % (Sabine and Tanhua, 2010) of the entire cumulative emissions. This phenomenon, also known as ocean acidification (Doney et al., 2009), may have significant effects on marine ecosystems (Fabry et al., 2008) and has become a major research area. To adequately document natural variability a high temporal and spatial resolution of high quality pH measurements is needed. Therefore, there is a large interest to include CO_2 system parameters as standard parameters during ship cruises and on monitoring stations. Especially in coastal areas these monitoring devices have to be very robust to withstand rough environmental conditions as well as rapid changes in the composition of the water body.

For the measurement of seawater pH different approaches are described in the literature. The most promising approach for pH determination are spectrophotometric measurements employing an indicator dye, refined by Clayton and Byrne (1993). The use of glass electrodes for potentiometric pH determination of seawater can not be recommended due to the limited accuracy ($\pm 0.01\text{ pH units}$) of these sensors (SCOR Working Group 75, 1988). However, another promising approach is the application of Durafets (ion sensitive field effect transistor based pH sensors) tested by Martz et al. (2010).

The spectrophotometric method uses an indicator dye with an appropriate and precisely known pK_a value and



Correspondence to: S. Aßmann
(steffen.assmann@hzg.de)

acceptable extinction coefficient ratios of the basic and acidic form. The robustness of this method lies in the potential stability of such a system, which relies only on the accurate measurement of salinity and temperature, thereby circumventing all problems associated with the calibration of such a system. It has been realized successfully in various designs and applications. Many designs already focus on in-situ applications like profiling and moorings (Martz et al., 2003; Liu et al., 2006; Nakano et al., 2006; Seidel et al., 2008) and also on underway systems (Bellerby et al., 2002). These instruments measure the pH at in-situ temperature and thus have to use the thymol blue indicator whose pK_a value is known over a large temperature range (Zhang and Byrne, 1996). Due to the slight mismatch of the indicator range of thymol blue and of the natural seawater pH range, this indicator dye is not as well suited for use in coastal waters as m-Cresol Purple (mCP). Liu et al. (2011) specified the pK_a temperature range of mCP to a large extent ($5^\circ\text{C} \leq T \leq 35^\circ\text{C}$) which makes it now suitable for in-situ application. However, this specification is only valid for purified mCP which was not used here. Another approach is to use mCP and adjust the temperature of the sample to 25°C to circumvent the problem of the limited temperature range as demonstrated by Friis et al. (2004). Friis used a water bath to adjust the temperature of the sample and had to cope with all the problems related to maintaining and transporting such a bath.

These designs are not suitable for integration into an automated water measurement system like the FerryBox (Petersen et al., 2003). This system is commonly used in coastal regions which can have large changes in water temperature and a wide range of pH values due to e.g. high primary production. The FerryBox devices are usually built into ships of opportunity operating under highly varying conditions without user interaction.

The system described here uses mCP as a pH indicator and finely adjusts the sample temperature to 25°C using Peltier elements. The system design is simple and has proven to be very robust against changing environmental conditions as well as changes in the water composition and sediment load. Additionally, the non-linearity of the CCD spectrometer is compensated using a technique similar to that of Salim et al. (2011).

2 Theory

Three different seawater pH scales are described in the literature, the “free”, “total” and “seawater” scale. The difference between these scales refers to the seawater model employed. Details can be found in Dickson (1984) and Zeebe and Wolf-Gladrow (2001). Measured pH values on one scale can be recalculated to another scale under certain boundary conditions. In this study the total scale is used since the applied equilibrium constants and the pH value of the certified reference material (CRM) were determined on this scale. The

formal definition of the total scale is given by the following equations:

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = [\text{H}^+]_{\text{F}} \left(1 + \frac{S_{\text{T}}}{K_{\text{S}}} \right), \quad (1)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} \approx [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-], \quad (2)$$

where S_{T} is the total sulfate concentration, K_{S} is the second dissociation constant of sulfuric acid and $[\text{HSO}_4^-]$ represents the hydrogen sulfate ion concentration.

Spectrophotometric pH determination is based on the second dissociation reaction of the diprotic sulfonephthalein indicator dye meta-Cresol Purple,



where HI^- and I^{2-} are the protonated and unprotonated forms of the two indicator species and pK'_a is the second apparent dissociation constant of the dye. The indicator mCP was chosen due to the good match of the indicator pH range 7.4 to 9.0 (Milne, 2005) and the pH range 7.5 to 8.5 present in natural seawater (Raven et al., 2005). The pK'_a is a function of temperature T and salinity S ,

$$pK'_a = \frac{1245.69}{T/\text{K}} + 3.8275 + 0.00211(35 - S) \quad (4)$$

and valid for temperatures in the range from 293 K to 303 K and salinities from 30 to 37 (Clayton and Byrne, 1993). The correction of the pK'_a suggested by DelValls and Dickson (1998) was disregarded in this study. We refer to current literature (Dickson et al., 2007) where this correction is not taken into account.

The pH of seawater can be calculated using:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{T}} &= -\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{T}} \\ &= pK'_a + \log_{10} \left(\frac{R - e_1}{e_2 - R \cdot e_3} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

where R is the absorbance ratio A_{578}/A_{434} corresponding to the peak maximum wavelengths 578 nm and 434 nm of the indicator species I^{2-} and HI^- . e_i are the ratios of the molar extinction coefficients ε (Clayton and Byrne, 1993) as defined below:

$$e_1 = \frac{\varepsilon_{578}^{\text{HI}^-}}{\varepsilon_{434}^{\text{HI}^-}}, \quad e_2 = \frac{\varepsilon_{578}^{\text{I}^{2-}}}{\varepsilon_{434}^{\text{HI}^-}}, \quad e_3 = \frac{\varepsilon_{434}^{\text{I}^{2-}}}{\varepsilon_{434}^{\text{HI}^-}}, \quad (6)$$

$$e_1 = 0.00691, \quad e_2 = 2.2220, \quad e_3 = 0.1331.$$

To calculate the absorbance ratio R , the raw spectrophotometric data are corrected for stray light and non-linearity of the CCD detector/AD-converter (see Sect. 3.5). Furthermore the pH perturbation resulting from the addition of indicator dye solution is corrected as presented in Sect. 3.5.

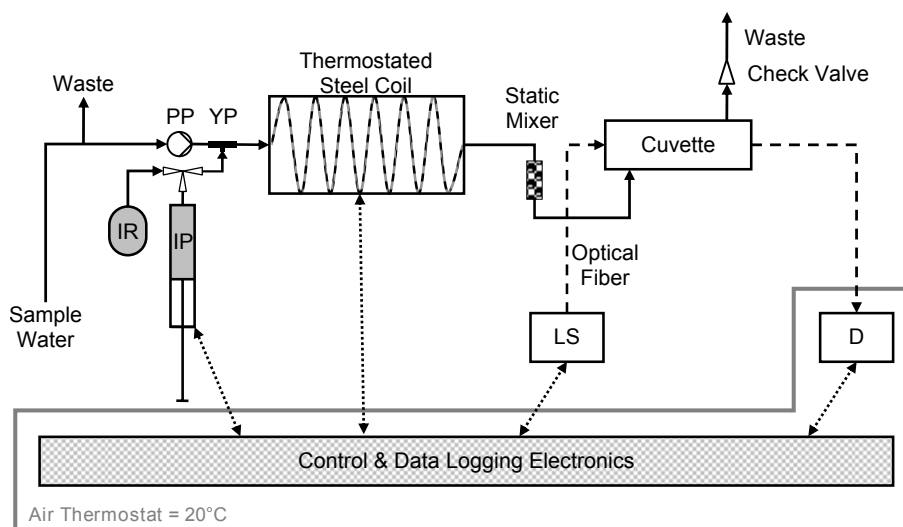


Fig. 1. Overview of the spectrophotometric pH system. IR: Indicator Reservoir, PP: Peristaltic Pump, IP: Indicator Pump, YP: Y-piece, LS: Light Source, D: Detector. The steel coil is embedded in an aluminum body providing a temperature regulation of the continuous flow in the cuvette to $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.006\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1σ). The cuvette is isolated with polystyrene for protection from environmental temperature fluctuations.

Recent publications (Yao et al., 2007; Liu et al., 2011) indicate that the pH determination has an error of approx. 0.01 pH units using an indicator dye directly obtained from the manufacturers without further purification. New constants are available for purified mCP, which is not yet commercially available. It would be questionable to use constants for pure mCP while measuring with impure mCP. Clayton and Byrne (1993) also used an impure indicator dye for their calibration. These constants are used here.

3 Materials and methods

3.1 System design and sample handling

The setup presented here is a bench-top system which consists of a syringe pump, a heat exchange system, a cuvette composed of polyethylene terephthalate (PET), a control and data logging unit, and the optical system (Fig. 1).

The liquid handling is performed by a peristaltic pump (ISMATEC, ISM597D) to ensure a continuous stable flow and a syringe pump (Hamilton, PSD/2) for accurate injection of the indicator. All tubing, which is in contact with sample water, has at least 1 mm i.d. preventing obstruction of the sample flow due to particles (e.g. in coastal waters). A gas tight plastic bag with an aluminum coating (Calibrated Instruments, Cali5Bond) is used as the indicator reservoir (IR). The indicator stock solution consists of $2\text{ mmol kg-soln}^{-1}$ mCP sodium salt (Sigma Aldrich, 211761) in a $0.7\text{ mol kg-soln}^{-1}$ NaCl (Merck, 106404) solution (ionic strength $I = 0.7$) to keep the equilibrium constants of the carbon system nearly undisturbed. An injection of $112.5\text{ }\mu\text{l}$ indicator stock solution by the indicator pump (IP) into the

continuous sample flow of approx. 10 ml min^{-1} results in an indicator concentration of up to $115\text{ }\mu\text{mol kg-soln}^{-1}$. This equates to absorbance values up to 0.9 at the isosbestic point of the dye (487.6 nm) and to absorbance values up to 1.8 at the indicator maxima (434 nm , 578 nm). Although a non-linear behavior of the absorbance above 1.4 is possible, no such effects were observed here. Mixing of indicator dye and sample is realized by injecting the indicator solution through a tight Y-piece (YP) followed by a static mixer (piece of tubing filled with glass balls). Due to the laminar flow it is very important to place the mixer near to the cuvette to ensure a homogeneous solution in the optical path.

The seawater sample is provided by an automated water measurement system called FerryBox (Petersen et al., 2003) which is fed with a continuous flow of seawater from the clean seawater pump of the vessel. The seawater stream passes a T-piece and ends up in an open outflow to waste. The other end of the T-piece is connected to the peristaltic pump (PP).

After indicator aspiration and injection the sample flows through a stainless steel tube (3 mm o.d.) embedded in an aluminum body which is kept at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (heat exchanger). The sample then passes the static mixer and enters the cuvette. The cuvette is made of black PET containing a typical Z-type optical path with an additional interface for a temperature sensor (Fig. 2). This sensor is used to regulate the temperature of the sample in the cuvette and also to correct the $\text{p}K'_a$ of mCP. In order to avoid bubble formation, the waste tube ends about 1 m higher than the outlet of the cuvette thus providing a constant back pressure. An additional check valve was needed to eliminate pressure changes due to the movement of the ship (caused by the swell of the sea). The overall setup

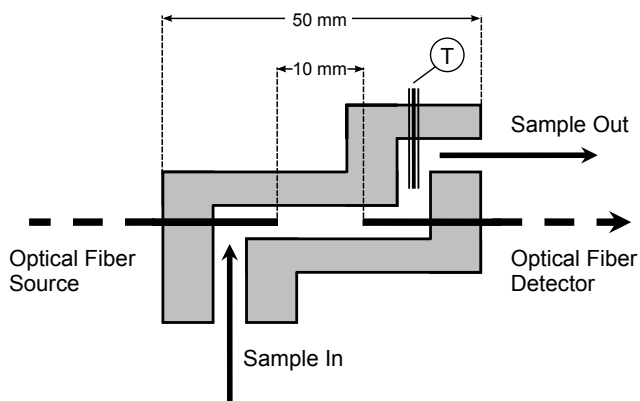


Fig. 2. Design of the custom made cuvette. The length of the optical path between the two fiber probes is 10 mm. Each fiber has an overlap into the cuvette of 5 mm to minimize perturbations caused by air bubbles. T is a temperature sensor for direct sample measurements and temperature regulation of the sample.

has an internal volume of about 13 ml of which the cuvette contains about 0.2 ml.

3.2 Temperature control

The temperature control of the sample flow is realized by means of a heat-exchange unit. Peltier elements are used to adjust the temperature of a custom-made aluminum body with an embedded steel tube. For temperature detection a calibrated temperature sensor (Jumo, Pt100 model PG 1.2812.1) is mounted in the cuvette. The temperature sensor is connected to a high precision signal amplifier and AD converter unit (Sea & Sun, custom model). This combination was calibrated to an accuracy of better than $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a freshly calibrated temperature reference sensor from Sea & Sun (custom model). Peltier elements (Reichelt, TECB 3, rated power = 60 W) excited by a programmable power supply (PeakTech, 1885) are used to provide the necessary heating or cooling. The necessary change of polarity is accomplished by a simple custom-made electronic circuit.

Once the sample flow is stable, the temperature fluctuation of the sample inside the cuvette was found to be $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.006\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1σ). The temperature of the sample may be in the range of at least $0\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ without an impact on the stability of the temperature control. However, as the Peltier elements are cooled using the surrounding air and only working up to a certain temperature difference, the temperature of the surrounding air should be within $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Data from a period of six days are shown in Fig. 3.

3.3 Optical design

For optical measurements an ultra-bright white LED (PerkinElmer, LED Fiber Optic Illuminator, OTFI-0100) with

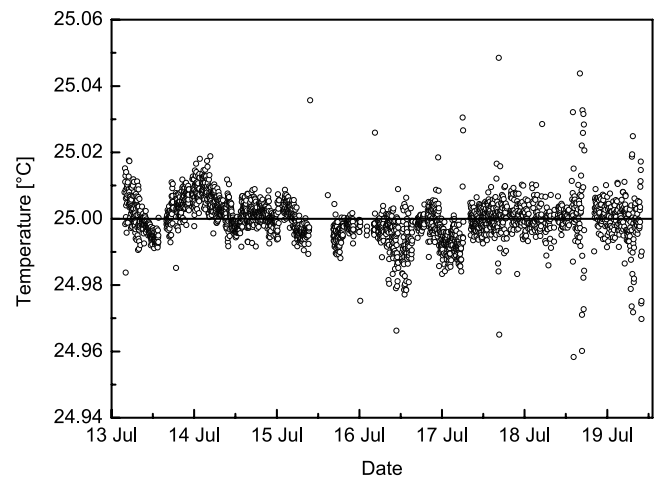


Fig. 3. Tightly controlled sample temperature at $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.006\text{ }^{\circ}\text{C}$ detected in the cuvette which is a main criterion for precise pH measurements. Temperature regulation is realized by Peltier elements in a preceding heat exchanger (see Fig. 1). Data are from a six-day period during HE331 cruise in July 2010 on R/V *Heincke*.

a lifetime of 25 000 h is used as light source. This light source has proven to be very stable. The long-term (3 days) drift amounts to approx. 2%. The short-term (15 min) fluctuations are in the range of $\pm 0.1\%$ (less than 20 counts). Due to the high stability a monitoring of the lamp intensity is redundant.

A 2048 pixel CCD spectrometer (Hamamatsu, C10082CAH) with a numerical aperture of 0.11, a slit width of $10\text{ }\mu\text{m}$ and a spectral response in the range between 200 and 800 nm is used as detector. The accuracy of the wavelength calculation polynomial and the optical resolution were determined in advance using a bench-top spectrometer (PerkinElmer, Lambda 950) in the laboratory. In contrast to CCD spectrometers from other manufacturers, a very good wavelength – pixel assignment and a spectral resolution of approx. 1 nm FWHM (Full Width Half Maximum) were determined over the entire spectrum.

Custom-engineered optical fibers from Ocean Optics (1 m length, 1000 μm diameter optical fiber bundle) are used in this setup. The optical fibers reach about 5 mm into the optical path of the cuvette thus avoiding problems caused by air bubbles (Fig. 2). This is an important prerequisite for precise and accurate measurements (Martz et al., 2003).

3.4 Electronics and software

The entire setup was controlled by in house software written in the python programming language (van Rossum, 1995). It is based on software already described by Frank and Schroeder (2007). The software consists of three small programs and one slightly larger program which communicate with each other using network sockets. The small programs each communicate with one external device (2 \times programmable power supply, 1 \times temperature unit, 1 \times

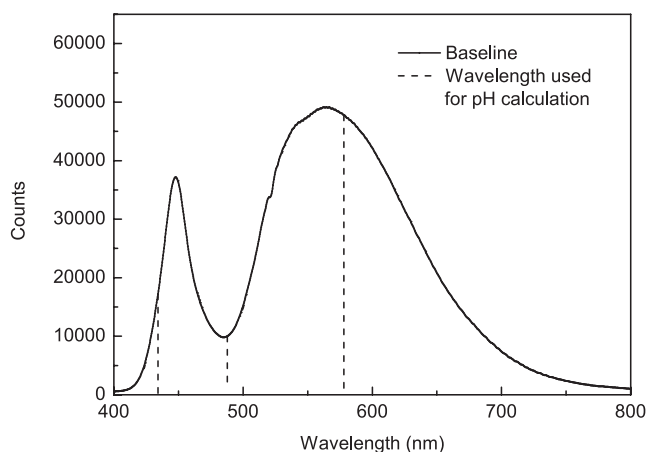


Fig. 4. Electrical counts of the emission spectrum of the ultra bright white LED taken with the CCD spectrometer during shipboard operation through seawater. The marked measurement wavelengths 434 nm and 578 nm are used for pH calculation and 487.6 nm (isosbestic point of mCP) is used for detection of the indicator dye concentration.

custom-made electronic circuit) of which one also accounts for the temperature regulation of the heat exchanger. The main program controls the whole setup.

During data collection a precalculated pH value is estimated assuming a salinity of $S = 35$. The final result is calculated later using the salinity measured either by an on-board thermosalinograph or the salinity data from the FerryBox. In the future on-line salinity and temperature data from the FerryBox will be used to directly calculate the final result.

3.5 Calculation procedure

A series of dark spectra is taken prior to every 100 measurement sequences and its average is subsequently subtracted from all other spectra. The dark spectrum only depends on the temperature of the CCD spectrometer's diode array which is held at constant temperature.

Even though the light source is very stable, a baseline spectrum was recorded prior to each measurement cycle to compensate for lamp aging as well as for changes of the optical properties of the seawater sample. Fifty baseline spectra are recorded and averaged simultaneously with the indicator injection into the sample flow. With an integration time of 10 ms, recording the baseline takes less than a second. The spectrum of the lamp taken during shipboard operation is shown in Fig. 4.

For pH calculations three wavelengths are used. The HI^- and I^{2-} maxima are detected at 578 nm and 434 nm for calculating the pH value using Eq. (5). The isosbestic point detected at 487.6 nm is used for the correction of the perturbation of the seawater sample caused by the indicator injection.

After subtraction of the dark spectrum the three light intensities at the mentioned wavelengths are estimated from the raw data of the spectrometer. Therefore, a polynomial best-fit curve through the intensities of the adjacent pixels in the range of ± 10 nm around each of the three mentioned wavelengths is calculated. Interpolation due to the generated polynomial permits the calculation of the light intensity at the precise wavelength. This approach also compensates for electrical noise on the pixels of the CCD spectrometer.

Another important step of raw data treatment is the compensation of non-linearity of the CCD sensor as well as the 16 bit A/D converter inside the spectrometer for each pixel. The polynomial used to correct for this non-linearity was gained from experiments with the same spectrometer in advance. This was done by taking spectra at different integration times. As the light source is very stable the intensity should be directly proportional to the integration time. Any deviation from this behavior was used to generate the mentioned polynomial. The magnitude of the non-linearity increases with intensity. At 30 000 counts an addition of 1044 counts is needed to maintain linearity. Hence, a correction for non-linearity is indispensable. Stray light inside the spectrometer which is compensated by this correction to a certain degree is neglected. Its maximum magnitude was found to be 50 counts resulting in a pH offset of less than -0.0004 units.

After these corrections the data can be used for the pH calculation procedure. The absorbance (A_λ) calculation procedure is given in Eq. (7).

$$A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \right). \quad (7)$$

I_λ and I_λ^0 are the intensities at the wavelength λ of the sample and the baseline spectrum. No correction for baseline drift is necessary due to the high lamp stability and the high frequency of baseline measurements which take place prior to every indicator dye injection. Moreover, in this setup no significant intensities above 690 nm are available, because of the limitations in the spectrum of the lamp (see Fig. 4).

The influence of the addition of indicator solution on the sample pH can be estimated using different indicator concentrations (Clayton and Byrne, 1993; Zhang and Byrne, 1996). In this case an indicator concentration gradient is induced by the injection of a small amount (approx. 100 μl) of indicator stock solution by the indicator pump into the continuous sample flow, similar to Seidel et al. (2008). The concentration peak (Fig. 5) is moving through the cuvette and corresponding spectra are recorded. With an integration time of 10 ms more than 200 spectra are available for the indicator correction. The pH of each spectrum was calculated and a linear regression of pH vs. $A_{487.6}$ was performed (Fig. 6). During that process outliers caused by particles or air bubbles are removed. Every pH value with a residual larger than $6\sigma_e$ (σ_e : standard error of estimate of the linear regression)

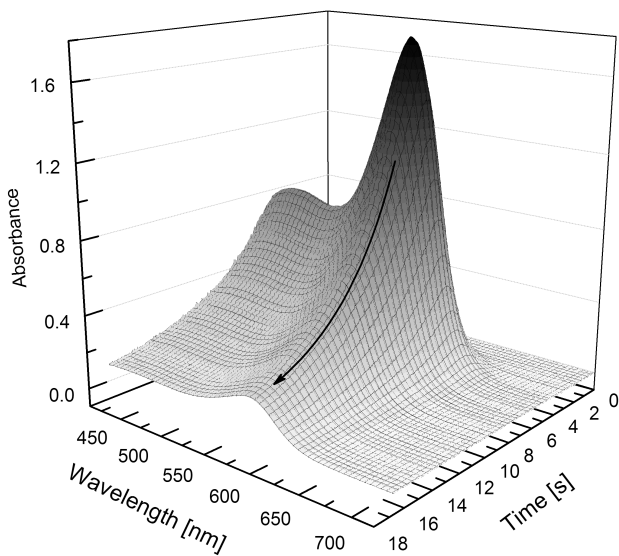


Fig. 5. Dilution curve passing the cuvette after indicator injection into a continuous sample flow and the recorded spectra. The smooth backward flank of the concentration peak is used for calculation of the perturbation-free pH value. For this more than 200 spectra are available (compare Fig. 6).

is removed which affects about 1 % of the pH values during one indicator injection. The pH value can still be calculated with sufficient precision. The error of the perturbation-free pH value (axis intercept) during one measurement amounts to ± 0.0002 (1σ of intercept of linear regression of pH vs. $A_{487.6}$).

The pH value of the indicator stock solution was roughly adjusted to $\text{pH}_{\text{NBS}} = 8.2$ with HCl/NaOH in the laboratory using a glass electrode to keep the perturbation of the seawater sample as small as possible. At a $\text{pH}_{\text{T}} = 8.1067$ of the sample the perturbation amounts to up to 0.004 pH units.

The final pH value is then converted from 25 °C to in-situ temperature using R (R Development Core Team, 2011) and Seacarb (Lavigne and Gattuso, 2010). For this conversion the alkalinity is estimated from the salinity (Millero et al., 1998).

4 Results and discussion

4.1 Measurement uncertainty

4.1.1 Precision

The system described here is aimed for but not limited to integration into a well-established autonomous measurement system such as the FerryBox (Petersen et al., 2005). These autonomous systems are usually placed on platforms such as ships of opportunity, buoys, or on-shore stations. These measurement systems are usually serviced once a week or

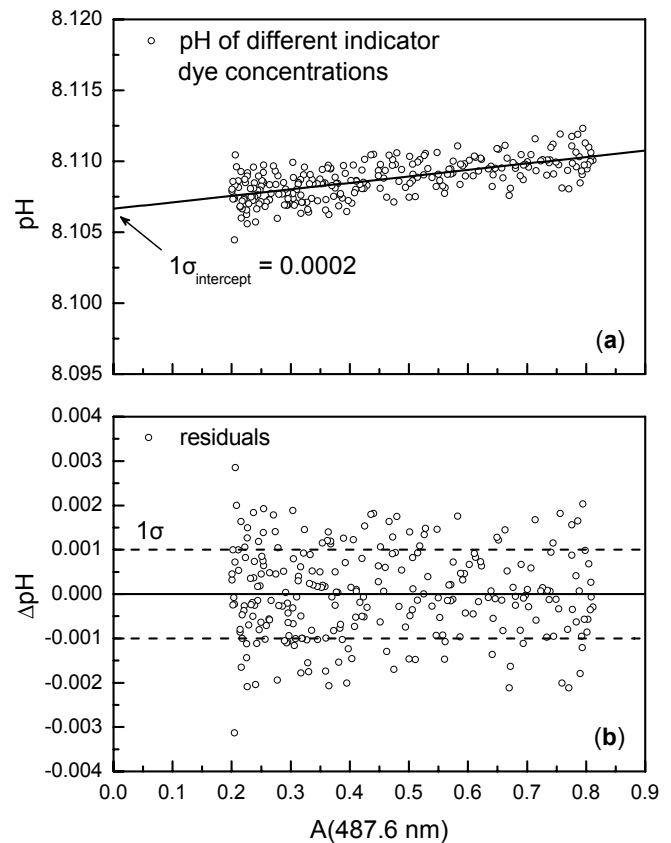


Fig. 6. Example plot for pH versus absorbance of mCP at 487.6 nm. The curve in (a) represents a linear regression and extrapolation to zero indicator concentration. Slope = 0.0046 ± 0.0003 ; axis intercept = 8.1067 ± 0.0002 ; $N = 258$. The residuals are given in (b). Errors are given as 1σ standard error.

less. Under such conditions robustness and reliability are important prerequisites for all integrated and attached sensors and analyzers. Further requirements are portability, size, and weight of the device. These preconditions have an impact on the design of the system and therefore on its precision and accuracy. To estimate the system's precision and accuracy as well as its robustness, several tests have been carried out on board research vessels of which an excerpt is provided here.

The usual short-term precision detected on TRIS (2-Amino-2-hydroxymethyl-propane-1,3-diol) buffers according to Dickson et al. (2007) was found to be ± 0.0007 pH units (see Fig. 7). The long-term precision was not determined here but is expected to be less than 0.001 pH units (Dickson, 1993). This could be assessed by frequent measurements of stable CRM buffers over several months. The precision for both short and long term is mainly generated by detector noise of the CCD spectrometer, errors in the measurement of the temperature in the cuvette, and vibration/bending of the fiber optics.

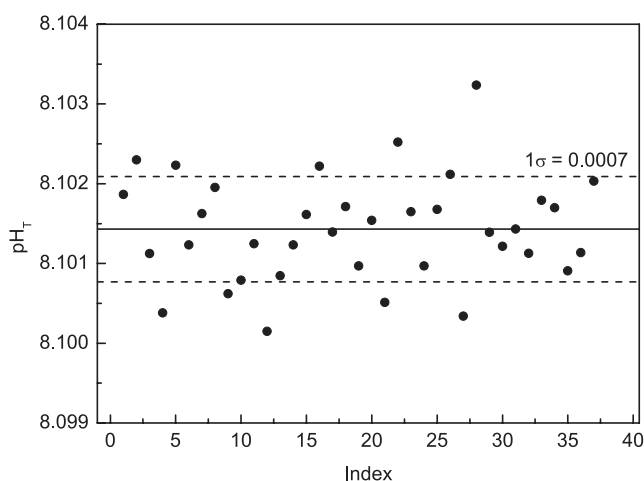


Fig. 7. Repetition measurements of a TRIS buffer based on the recipe in Dickson et al. (2007). The mean pH value is 8.1014 with a 1σ standard deviation of ± 0.0007 , $N = 37$. Index is the consecutive number of the repetition measurements.

4.1.2 Accuracy

To determine the accuracy of the system, a TRIS buffer provided by Scripps Institution of Oceanography in La Jolla/California (Batch 6: $\text{pH} = 8.0893 \pm 0.0009$) was used as CRM. Comparative measurements were made with a bench-top spectrometer (PerkinElmer, Lambda 950) in the laboratory where the pH of the CRM was found to be 8.0969 ± 0.0004 pH units. The measured pH using the underway pH-system was found to be 8.0974 ± 0.0006 . The average offset of the underway system compared to the bench-top spectrometer is $+0.0005$ pH units. The offset to the CRM amounts to $+0.0081$ pH units.

The accuracy of $+0.0081$ pH units at $\text{pH} = 8.0893 \pm 0.0009$ is caused by a number of factors. Impurities in the indicator dye which can cause offsets of up to 0.01 pH units (Yao et al., 2007) is most likely the determining factor. In addition the magnitude of this error depends on the pH value. This affects the previously found equilibrium constant and extinction coefficients by Clayton and Byrne (1993) but can be solved if the dye is purified and new constants are applied (Liu et al., 2011). The calibration of the temperature sensor has an accuracy of <0.01 °C resulting in an error of approx. ± 0.0002 pH units. Additional issues can be found in the linearity correction of the CCD spectrometer which amounts to approx. 50 counts resulting in ± 0.0004 pH units. Stray light in the spectrometer contributes to an error of approx. -0.0004 pH units as discussed above. Fluctuations of the light source (20 counts in 15 min) may cause errors of less than ± 0.0002 pH units.

Bench-top spectrometry is used as the reference method, because a well specified standard operating procedure exists (Dickson et al., 2007, SOP 6b). This reference system was

used to assess the indicator independent error of the underway system. However, concerning the offset of $+0.0005$ pH units there are some points that have to be mentioned. Although the measurement principle is the same, the sample handling is quite different. The bench-top system uses discrete samples and only a few points (at least two) for correction of the indicator perturbation. It takes some time for one pH determination (at least 5 min) while the underway system takes at most 1 min. Thus, the uptake of CO_2 from the surrounding atmosphere can change the pH of the sample during one pH determination with the bench-top system. In contrast, the underway system uses flow injection analysis (FIA) which is highly reproducible. Hence, any changes in the sample due to changes in the environment (e.g. air CO_2 concentration) will change all parts of the sample in the same way. A small error might be generated by the PTFE tubing used in this setup which is not absolutely gas tight. The reproducibility of the FIA system is therefore a very large advantage compared to the sample handling with the bench-top system. Another difference is given by the temperature control of the bench-top system. Here, the temperature is only assured to be 25 °C ± 0.1 °C while the underway system is much more stable (see Sect. 3.2). Stray light in the spectrometer changing with indicator concentration/light intensity only occurs with the underway system. Nevertheless, the offset to the bench-top spectrometer is expected to be within ± 0.0012 over the whole indicator range which is the sum of all aforementioned accuracy errors, except the error caused by the indicator dye.

For a comprehensive evaluation of accuracy of this system additional carbon system parameters such as total dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA), or CO_2 fugacity ($f\text{CO}_2$) are required to obtain an overdetermined system for cross validation. Wang et al. (2007) has introduced such a system with three carbon parameters achieving a good internal consistency.

4.2 Underway measurements

Underway measurements were performed during the R/V *Polarstern* cruises ANT-XXVI/1 (November 2009) and ANT-XXVI/4 (May 2010) over periods of six weeks each as well as on several shorter cruises of approx. six to ten days in the North Sea (August 2009, July 2010, September 2010). During these cruises, the system was further optimized and tested. One continuous dataset from 13 to 19 July 2010 generated in the North Sea is presented in Fig. 8. During that period of continuous operation more than 3000 measurements were carried out at a rate of about 1.5 min $^{-1}$. The program was only interrupted during cleaning cycles of the FerryBox (once a day) and for validation measurements. The FerryBox system provides flow rates of 14 l min $^{-1}$ and measures at near to in-situ conditions. A slight temperature uncertainty of ± 0.2 °C has to be considered because the sample water

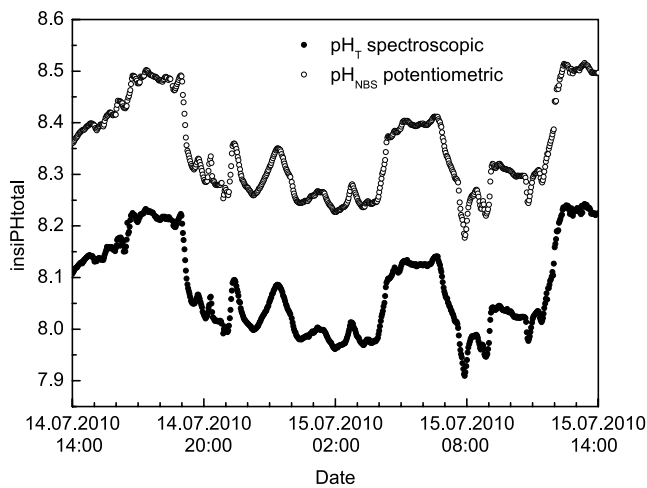


Fig. 8. Comparison of the optically (total scale) and potentiometrically (NBS scale) measured pH values for a selected period of 24 h with intense pH variations. pH values at NBS scale are measured at in-situ temperature, while pH values at total scale are converted to in-situ temperature. The average offset is 0.27 pH units. The last calibration of the glass electrode up to that point was more than a week earlier.

passes 6 m of tubing (30 mm i.d.) before entering the measuring system.

All pH values exceeding an error of ± 0.0005 pH units during the correction for indicator perturbation are discarded. This affects approx. 5 % of the data. These higher errors are mainly caused by high temperature fluctuations of the sample due to interruptions of the sample flow, air bubbles, or sediment load. With this filter nearly all outliers are eliminated. If the water supply is more stable, the amount of outliers could be reduced to less than 1 %.

For comparison purposes the pH data of this system are plotted along with FerryBox data generated by a glass electrode. The glass electrode was chosen because it is a part of the flow through system of the FerryBox. Up to now it is the only operational commercially available system suitable for FerryBox integration. The comparison is however limited to qualitative aspects as the accuracy and stability of these electrodes is very limited. Here, only a period of 24 h is plotted to avoid an excessively complex graph (Fig. 8). This graph provides a first overview of the behavior of the sensor such as a high peak/gradient resolution.

The glass electrode is calibrated once every seven days during a cruise using standard NBS buffers at pH 7 and 9 (Metrohm, Germany). In Fig. 9b on 16 July there is a step in the differences between both pH traces indicating such a calibration point. It has to be mentioned that the previous calibration of the electrode was made more than one week prior to this. This step illustrates the problems connected to potentiometric pH measurements such as liquid junction drift or problems with the reference electrode.

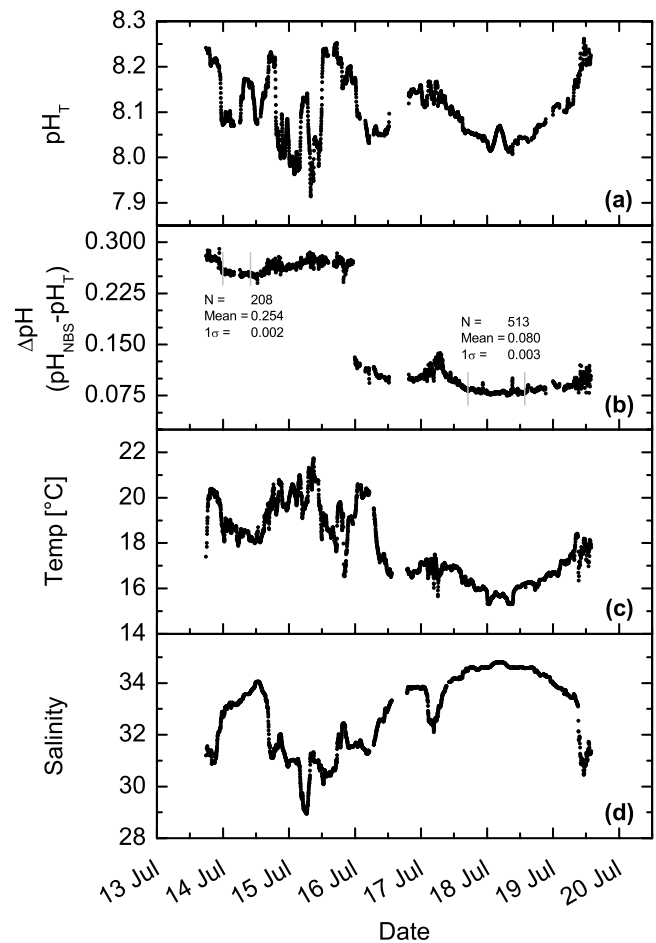


Fig. 9. In-situ data of a cruise in the North Sea from 13 to 19 July 2010. (a) Optically measured pH_T . (b) Differences of potentiometric and spectrophotometric measured pH. A calibration of the glass electrode took place at 16 July. Before and after the calibration point, there are two sectors marked with low variations of S and T . Mean and standard deviation are calculated for these regions. (c) Temperature measured in the FerryBox. (d) Salinity measured in the FerryBox.

Figure 9 provides an overview of the pH measurements during a six day cruise in the North Sea and shows the high variability in this area. The high variability is caused by nutrient rich water bodies, primary production, respiration, tidal cycles, and the fresh water impact of rivers. Both sensors show a very similar behavior over the whole range of temperatures (15 to 21 °C, Fig. 9c) and salinities (29 to 35, Fig. 9d) during these seven days. There are two larger variations in the differences of the two sensors on 17 July and at the very end of the cruise due to problems with the water sample supply. During the time from 17 to 19 July the distribution of the differences are smaller than before (i.e. 14 to 17 July) due to lower pH gradients during this period. This can be explained with slight mismatches in time which could not be fully eliminated as well as by a slightly different time

constant of the sensors themselves. Hence, higher gradients in the water composition lead to higher differences between the sensors.

The structure in the offset between potentiometric and optical pH determination (e.g. the decrease in offset on 13 July and the peak on 17 July) is caused by the changes in seawater salinity and temperature. When varying S and T the measurement of the activity a_{H^+} using a glass electrode is affected in a different manner than the measurement of $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ using a spectrophotometric sensor. The activity coefficients are increasing with increasing S and decreasing with increasing T . The outcome of this is the inverse behavior in the differences of the two pH scales (Fig. 9b).

Furthermore, there is a slight drift of the pH electrode from 16 to 20 July which can be explained with changes in the structure of the glass membrane due to aging and fouling. These changes are unavoidable with the present commercially available systems. The presented data show that a combination of a glass electrode with an indicator based optical system may be even better suited for highly dynamic systems like the North Sea and its coast. It has been shown that a glass electrode can be stable for at most one day (Tishchenko et al., 2011) and needs to be calibrated according to this time range, e.g. using an optical system. This leads to lower indicator consumption for long-term deployments without losing any temporal information. Moreover, the electrode data is more reliable outside of the pH range of mCP ($7.4 \leq \text{pH} \leq 9.0$) as well as in salinities and temperatures outside the range of the specified correction functions of mCP with $5^\circ\text{C} \leq T \leq 35^\circ\text{C}$ and $20 \leq S \leq 40$ for purified mCP (Liu et al., 2011) or $20^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ and $30 \leq S \leq 37$ for impure mCP (Clayton and Byrne, 1993), respectively.

4.3 Size and cost

No attempt was made to further optimize the system size. Nevertheless, the presented system is very portable and much smaller than comparable systems with similar features (e.g. Friis et al., 2004). No water bath is needed, which reduces all related problems like size and handling. The whole system consists of three units not including the computer. The fluid handling system has a volume of 13 l, the electronics box (including the spectrometer) is about 9 l, and the two programmable power supplies have a combined volume of 9 l. For integration into an automated water measurement system some simple size optimization would lead to a system about half that size.

While the components of the system add up to total costs of about 8000 € including the mini spectrometer (4000 €), syringe pump (300 €), peristaltic pump (1400 €), electronics for temperature control (1200 €), computer and miscellaneous components (1100 €), the running costs are low. Only one temperature sensor has to be calibrated. All other values are relative and do not require calibration. Maintenance consists of changing the syringes (once during a R/V *Po-*

larstern cruise of six weeks), refilling the indicator solution (1.5 l lasts for more than six weeks at a measurement frequency of 4 min^{-1}), and cleaning the cuvette (once every six weeks).

A more extensive account of expense budgeting is beyond the scope of this article. The costs given above are those for building a replicate as a researcher, not as a manufacturer.

4.4 Reliability

The system was optimized during several cruises in the North Sea as well as in the Atlantic Ocean. The addition of the check valve was a minor but extremely important improvement for the stability of the pH determination. The system was very stable during all cruises. Air bubbles in the optical path cause problems and affect the precision of the result but do not change the pH value itself.

Spectral changes in the sample are compensated by the blank measurements prior to each injection. It is assumed that the sample does not change significantly during one measurement routine of less than 1 min. Optical changes due to light scattering caused by particles are thus only caused by the dye itself. These can be eliminated by filtering the stock solution using a filter with a pore size less than $0.4 \mu\text{m}$. As a result no drift of the baseline occurs and a drift correction at a non-absorbing wavelength can be omitted.

Another issue which has to be accounted for is fouling. The fouling actually only has an effect on the intensity of light which reaches the detector and therefore it does not change the result of the measurement. However, it has an impact on the precision. All FerryBox systems have a cleaning procedure which is performed at least once a day. A first step is rinsing the whole system with fresh water. Afterwards sulfuric acid is added up to $\text{pH} = 2$, and finally oxalic acid is added into another fresh-water cleaning cycle to clean up oxidation products such as from the corrosion of steel. This cleaning cycle also cleans the whole fluid path of the pH analyzer which also includes the optical path. No further cleaning procedures are necessary.

5 Conclusions

It has been shown that it is possible to build a small, robust, and autonomous pH sensor in state-of-the-art CO_2 -system quality which is suitable for integration into automated seawater measurement systems. The instrument described here reaches a precision of ± 0.0007 pH units with a measurement frequency of up to 1 min^{-1} . The accuracy is 0.0081 pH units compared to CRM and 0.0005 pH units to a reference system.

The method used to adjust the sample temperature to $25^\circ\text{C} \pm 0.006^\circ\text{C}$ is sophisticated but not complex and the whole system has proved to work reliably on ships. The integration into automated water measurement systems has been accomplished and provisions have been made for more

demanding conditions, for example in the engine room of a ship.

The system has proven to be stable, reliable and accurate during all tests on board research vessels. With these characteristics this device is ready to be used in combination with analyzers for dissolved inorganic carbon (DIC) or total alkalinity (TA) for a comprehensive characterization of the seawater carbon system.

Acknowledgements. This work was supported by the project OCEANET of the WGL Leibniz Association. We thank Friedhelm Schroeder who made this collaboration possible at the Helmholtz-Zentrum Geesthacht. Martina Gehrung provided FerryBox data, such as in-situ salinity and temperature. We thank Peer Fietzek and Björn Fiedler for helpful discussions within the working group and Rüdiger Röttgers for providing his lab for spectrophotometric measurements. Special thanks belong to Karsten Friis, who gave precious advice especially in the early stages of this work.

Edited by: C. Robinson

References

- Bellerby, R. G. J., Olsen, A., Johannessen, T., and Croot, P.: A high precision spectrophotometric method for on-line shipboard seawater pH measurements: the automated marine pH sensor (AMpS), *Talanta*, 56, 61–69, doi:10.1016/S0039-9140(01)00541-0, 2002.
- Clayton, T. D. and Byrne, R. H.: Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 40, 2115–2129, doi:10.1016/0967-0637(93)90048-8, 1993.
- DelValls, T. A. and Dickson, A. G.: The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (“tris”) in synthetic sea water, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 45, 1541–1554, doi:10.1016/S0967-0637(98)00019-3, 1998.
- Dickson, A. G.: pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 48, 2299–2308, doi:10.1016/0016-7037(84)90225-4, 1984.
- Dickson, A. G.: The measurement of sea water pH, *Mar. Chem.*, 44, 131–142, doi:10.1016/0304-4203(93)90198-W, 1993.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., and Christian, J. R.: Guide to best practices for ocean CO₂ measurements, *PICES Special Publication 3*, 191 pp., 2007.
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., and Kleyvas, J. A.: Ocean acidification: the other CO₂ problem, *Annual Review of Marine Science*, 1, 169–192, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834, 2009.
- Dore, J. E., Lukas, R., Sadler, D. W., Church, M. J., and Karl, D. M.: Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 106, 12235–12240, doi:10.1073/pnas.0906044106, 2009.
- Fabry, V. J., Seibel, B. a., Feely, R. a., and Orr, J. C.: Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes, *ICES J. Mar. Sci.*, 65, 414–432, doi:10.1093/icesjms/fsn048, 2008.
- Feely, R. A., Doney, S. C., and Cooley, S. R.: Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world, *Oceanography*, 22, 36–47, doi:10.1371/journal.pone.0022736, 2009.
- Frank, C. and Schroeder, F.: Using Sequential Injection Analysis to Improve System and Data Reliability of Online Methods: Determination of Ammonium and Phosphate in Coastal Waters, *J. Autom. Method. Manag.*, 2007, 49535, doi:10.1155/2007/49535, 2007.
- Friis, K., Körtzinger, A., and Wallace, D. W. R.: Spectrophotometric pH measurement in the ocean: Requirements, design, and testing of an autonomous charge-coupled device detector system, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 2, 126–136, doi:10.4319/lom.2004.2.126, 2004.
- Lavigne, H. and Gattuso, J. P.: seacarb: seawater carbonate chemistry with R. R package version 2.3. 3, Software, 2010.
- Liu, X., Wang, Z. A., Byrne, R. H., Kaltenbacher, E. A., and Bernstein, R. E.: Spectrophotometric Measurements of pH in-Situ: Laboratory and Field Evaluations of Instrumental Performance, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5036–5044, doi:10.1021/es0601843, 2006.
- Liu, X., Patsavas, M. C., and Byrne, R. H.: Purification and Characterization of meta-Cresol Purple for Spectrophotometric Seawater pH Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 4862–4868, doi:10.1021/es200665d, 2011.
- Martz, T. R., Carr, J. J., French, C. R., and DeGrandpre, M. D.: A Submersible Autonomous Sensor for Spectrophotometric pH Measurements of Natural Waters, *Anal. Chem.*, 75, 1844–1850, doi:10.1021/ac020568l, 2003.
- Martz, T. R., Connery, J. G., and Johnson, K. S.: Testing the Honeywell Durafet for seawater pH applications, *Limnol. Oceanogr.-Meth.*, 8, 172–184, doi:10.4319/lom.2010.8.172, 2010.
- Millero, F. J.: The marine inorganic carbon cycle., *Chemical reviews*, 107, 308–41, doi:10.1021/cr0503557, 2007.
- Millero, F. J., Lee, K., and Roche, M.: Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans, *Mar. Chem.*, 60, 111–130, doi:10.1016/S0304-4203(97)00084-4, 1998.
- Milne, G. W. A.: Gardner’s commercially important chemicals: synonyms, trade names, and properties, Wiley, doi:10.1002/0471736627.ch1, 2005.
- Nakano, Y., Kimoto, H., Watanabe, S., Harada, K., and Watanabe, Y. W.: Simultaneous vertical measurements of in situ pH and CO₂ in the sea using spectrophotometric profilers, *J. Oceanogr.*, 62, 71–81, doi:10.1007/s10872-006-0033-y, 2006.
- Petersen, W., Petschatnikov, M., Schroeder, F., and Colijn, F.: FerryBox systems for monitoring coastal waters, *Elsev. Oceanogr. Serie.*, 69, 325–333, doi:10.1016/S0422-9894(03)80052-1, 2003.
- Petersen, W., Petschatnikov, M., Wehde, H., and Schroeder, F.: FerryBox- Real-Time Monitoring of Water Quality by Ferryboats, *Environmental Research, Engineering and Management*, 3, 12–17, 2005.
- R Development Core Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, 2011.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hough-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C. M., and Watson, A.: Ocean acidification due to previous termincreasing atmospheric carbon dioxide, *The Royal Society Policy Document*, 12, 68 pp., 2005.
- Sabine, C. L. and Tanhua, T.: Estimation of Anthropogenic CO₂ Inventories in the Ocean, *Annual Review of Marine Science*, 2,

- 175–198, doi:10.1146/annurev-marine-120308-080947, 2010.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., and Rios, A. F.: The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305, 367–371, doi:10.1126/science.1097403, 2004.
- Salim, S. G. R., Fox, N. P., Theocharous, E., Sun, T., and Grattan, K. T. V.: Temperature and nonlinearity corrections for a photodiode array spectrometer used in the field, *Appl. Optics*, 50, 866–875, doi:10.1364/AO.50.000866, 2011.
- SCOR Working Group 75: Methodology for oceanic CO₂ measurements, *Unesco technical papers in marine science*, 65, 44 pp., 1988.
- Seidel, M. P., DeGrandpre, M. D., and Dickson, A. G.: A sensor for in situ indicator-based measurements of seawater pH, *Mar. Chem.*, 109, 18–28, doi:10.1016/j.marchem.2007.11.013, 2008.
- Tishchenko, P. Y., Kang, D. J., Chichkin, R. V., Lazaryuk, A. Y., Shing Wong, C., and Keith Johnson, W.: Application of potentiometric method using a cell without liquid junction to underway pH measurements in surface seawater, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 58, 778–786, doi:10.1016/j.dsr.2011.05.002, 2011.
- van Rossum, G.: Python library reference, Citeseer, Amsterdam, 2 edn., 1995.
- Wang, Z. A., Liu, X., Byrne, R. H., Wanninkhof, R., Bernstein, R. E., Kaltenbacher, E. A., and Patten, J.: Simultaneous spectrophotometric flow-through measurements of pH, carbon dioxide fugacity, and total inorganic carbon in seawater, *Anal. Chim. Acta*, 596, 23–36, doi:10.1016/j.aca.2007.05.048, 2007.
- Yao, W., Liu, X., and Byrne, R. H.: Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: Assessment and remedies, *Mar. Chem.*, 107, 167–172, doi:10.1016/j.marchem.2007.06.012, 2007.
- Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. A.: CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes, vol. 65, Elsevier Science, 2001.
- Zhang, H. and Byrne, R. H.: Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at in-situ conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue, *Mar. Chem.*, 52, 17–25, doi:10.1016/0304-4203(95)00076-3, 1996.

2.3 Komponentenauswahl

2.3.1 Publikation: Simple nonlinearity correction for charge-coupled device (CCD) spectrometers

Frank, C., **Aßmann, S.**, Analytica Chimica Acta, 2012 (submitted).

Mein Beitrag:

- Durchführung von Versuchen zur Eingrenzung des ursprünglichen Problems (mangelnde Korrelation zwischen pH-Wert und Indikatorkonzentration bei der pH-Bestimmung),
- Analyse und Diskussion der aus den Versuchen gewonnenen Ergebnisse,
- Vorschläge und Analyse der Ergebnisse von Experimenten zur Linearitätskorrektur,
- Durchführung der Validierungsversuche,
- Anwendung und Prüfung des Verfahrens am Beispiel der optischen pH-Bestimmung,
- Verfassen verschiedener Teile der Publikation.

Simple nonlinearity correction for charge-coupled device (CCD) spectrometers

Carsten Frank, Steffen Aßmann

Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institute of Coastal Research, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht, Germany

Abstract

CCD spectrometers are widely used in analytical instruments for optical measurements. Especially the flow injection analysis (FIA) and derived techniques make heavy use of these instruments due to their small size and flexibility. However as the applications become more complex, the physical or rather electronic limits of these spectrometers may restrict their applicability. The most determining drawback is the nonlinearity of the CCD line. This error causes intensity deviations of up to 5 % of the detected signal. In this study we describe a simple approach to compensate for detector nonlinearity for a Hamamatsu C10082CA spectrometer and classify the results in the context of the most important error sources of CCD spectrometers. This technique relies on the variation of the integration time of the detector and the use of a highly stable light source. The linearity improves from a systematic error of several hundred to more than one thousand counts to a more or less random error of less than 50 counts for a 16 bit analog digital converter.

Keywords: CCD spectrometer, charge-coupled device, nonlinearity, correction, errors, FIA, SIA, injection analysis

1. Introduction

CCD spectrometers are sensors which can give spectral information about the light which reaches the sensor. They usually contain a slit, a grating, a CCD-line sensor, and some electronics (see Figure 1 and 2). These sensors

are cheap compared to bench-top spectrophotometers and can record a whole spectrum usually much faster than common desktop instruments (i. e. devices that use a monochromator) at the cost of optical resolution and sensitivity. In contrast to the CCD spectrometers the bench-top spectrophotometers need to turn a grating to change the wavelength which makes them not suitable for high speed data assimilation.

CCD spectrometers are widely used as detectors in analytical instruments and are commonly sold together with flow injection analysis (FIA) and sequential injection analysis (SIA) systems [1, 2].

In most cases these spectrometers are used as a replacement for the combination of an optical filter and a detector. Typically only one or two from the whole range of available wavelengths are used as analytical information. One example of this approach (among the vast amount of other examples) is the determination described by Neves et al. [3]. In this study two wavelengths are used, one wavelength for the quantification and the other for the correction of the schlieren effect.

As these spectrometers are mostly used due to their flexibility, their comparable low price, or their compactness they could be more or less easily replaced by a instrument which uses a monochromator if better accuracy is required. However there are cases where this replacement is very difficult. One example is the spectrophotometric high-precision pH determination of seawater as described by Aßmann et al. [4]. In this case at least four wavelengths are needed at a very high sampling rate (at least 300 measurements in row with an integration time of < 30 ms). Next to the high accuracy and good precision high sampling rates are needed. While it is very difficult to improve the speed of spectrometers that use a monochromator it is less difficult to improve the accuracy of CCD (or photo diode array) spectrometers.

An other very important field where CCD spectrometers are used is meteorology. Here the spectrometers are for example used to determine detect a change in spectral UV irradiance for example due to changes in the ozone layer [5]. While the application is completely different, the problems with these spectrometers stay the same [6].

These problems are stray light inside the spectrometer and nonlinearities.

Experience with the setup described by Aßmann et al. [4] shows that these must lie in the range of up to 1000 counts on the intensity scale or up to 0.04 absorption units on the absorbance scale for the Hamamatsu C10082CA mini spectrometer. This systematic error will effect the accuracy of any optical measurements.

An adequate quantification of the nonlinearity was already investigated using different techniques which typically require a complex optical setup. The most recent work in this field is done by Salim et al. [7] who uses an optical bench, several mirrors, a shutter, a double aperture wheel, an integration sphere and other equipment to measure the nonlinearity.

In this work we describe a technique which makes it possible to gain the data necessary to form a linearity correction function with a very simple setup. Improvements of the precision by a factor of at least four and a decrease in the error of accuracy to 50 counts (for a 16 bit analog digital converter) are possible. The error of the absorbance consequently reduces to less than 0.01. These techniques can be applied to other spectrometers from the manufacturer Hamamatsu Photonics but can be easily conveyed to other brands.

2. CCD spectrometer

CCD spectrometers usually consist of an entrance slit, a collimating lens, some kind of grating, a focusing mirror, and a CCD line/image sensor. A schematic view of such a CCD spectrometer is shown in Figure 1. Other configurations use a reflective grating instead of a transmissive or they completely omit the entrance slit and use the the aperture of a fiber bundle instead. While there are various configurations in the market the error sources remain the same.

The CCD line itself (a Hamamatsu S11071-1106 in this study) is connected via an amplifier to a 16 bit analog to digital converter (ADC). The ADC is connected to a microcontroller which on the one side is responsible for controlling some measurement parameters (e. g. integration time) and on the other side handling the interface (typically USB and/or RS232). While

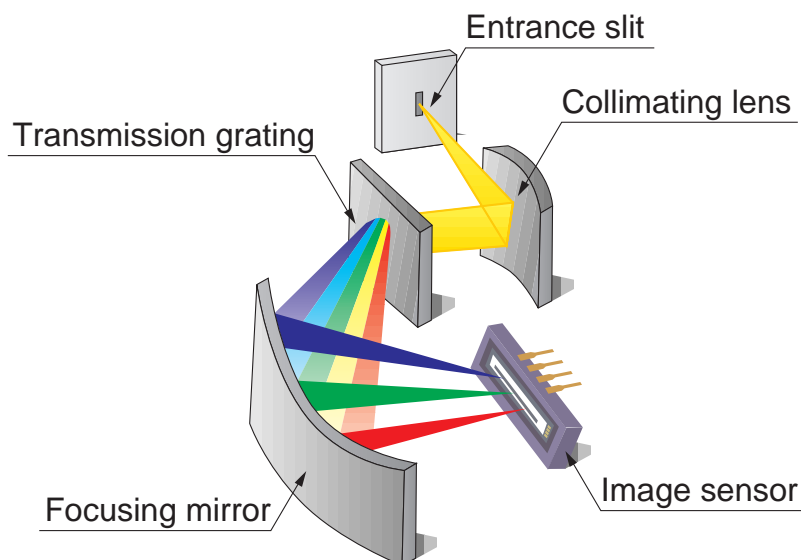


Figure 1: Schema of a Hamamatsu C10082CA mini spectrometer. Courtesy of HAMAMATSU PHOTONICS K K.

this schema (see also Figure 2) is simplified it is nevertheless a very good approximation of all possible circuit variations.

Other spectrometers are equipped with a photo diode array detector (PDA) instead of a CCD detector. There are different semiconductor technologies used to build these PDAs. One of these technologies is the complementary metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (CMOS) technology. These PDA detectors are generally more linear compared to CCD detectors, do have a wider dynamic range, and are immune to 'blooming'. However, they are less sensitive and therefore less common [8].

3. Error sources

3.1. ADC offset

There are several different error sources of which some can also be found in common monochromator based desktop instruments. The ADC offset (ω_{ADC}) is used to shift the lowest possible signal into the range of voltages which can be converted by the ADC (see Figure 3). Apart from a small temperature

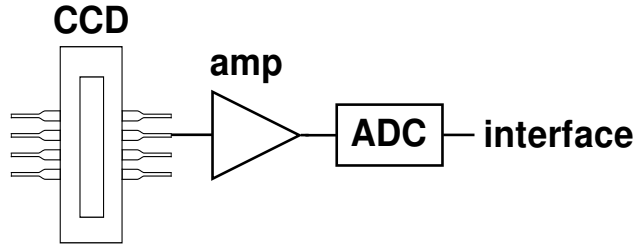


Figure 2: Simplified diagram of the basic internal circuit which connects the CCD line with the interface (RS232 or USB) of the computer. The CCD line is connected via an amplifier (amp) with the analog to digital converter (ADC). The latter is either part of a microcontroller or connected to a microcontroller which communicates with the computer.

dependency (in this case in the range of 2 counts K^{-1}) this offset should be usually constant and does not depend on the integration time. It can be expected that a similar limitation exists at the upper end of the sensitivity range called 'headspace' (see Figure 3) which however would be without consequences for the presented approach.

3.2. Dark current

The dark current ($I_{\text{dark}}(\lambda)$) is caused by the random generation of holes and electrons in the photon sensitive layer in the CCD line. It should be the same for all pixels but can have a small bias between single pixels. The dark current changes with temperature and integration time and can be described as follows:

$$I_{\text{dark}^*}(\lambda) = \omega_{\text{ADC}} + NL(I_{\text{dark}}(\lambda)) \cdot t, \quad (1)$$

where ω_{ADC} is the ADC offset, $I_{\text{dark}}(\lambda)$ is the current which is generated by the random generation of holes and electrons, t is the integration time, and NL is the nonlinearity of the detector.

However, the term 'dark current' is commonly used for the actual intensities which are transmitted by the spectrometer (during 'dark'). This value is referred to as $I_{\text{dark}^*}(\lambda)$ during this study.

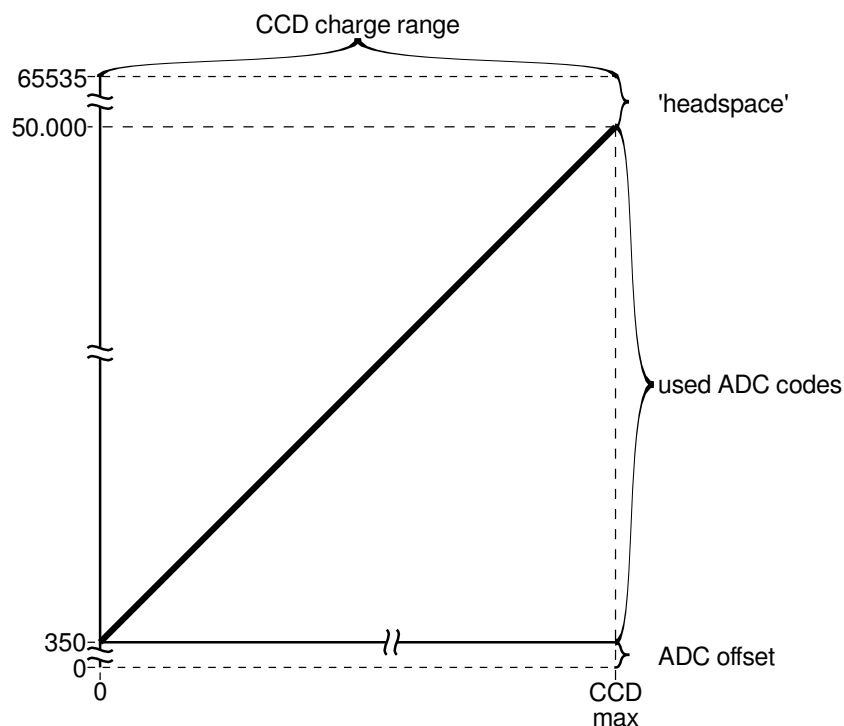


Figure 3: The diagram shows how all possible CCD output values (after amplification, X-axis) are mapped to the value range of the analog to digital converter (Y-axis). As the 'zero value' of the CCD (and the amplifier) may vary with time, temperature, and/or other factors this 'zero value' is mapped to a value which lies well inside the value range of the ADC.

3.3. Nonlinearity

Nonlinearity describes the difference between the changes in the detector signal in comparison with the changes in light intensity. The signal of an ideal detector would proportionally increase with an increasing light intensity. The slope between light intensity and detector counts would thus be constant. Any deviation of this behaviour is called nonlinearity.

Any existing nonlinearity is typically the result of the combined nonlinearities of CCD pixel, amplifier and ADC. Since all CCD pixels of one chip are expected to have very similar properties it can be assumed that one nonlinearity correction function is valid for all pixels.

3.4. Blooming

Blooming is the effect where electrons are leaking from one CCD pixel to the neighbouring pixels. This charge transfer only occurs if the 'blooming' pixel is saturated. Blooming can be prevented with the aid of a 'anti blooming function' which, however, affects the linearity of the pixels as well as their sensitivity [9].

The Hamamatsu sensor used in this study (C10082CA, CCD line: S11071) has such an 'anti blooming function'.

3.5. Stray light

Stray light inside the CCD spectrometer is one of the most serious drawbacks of these devices. According to Salim et al. [10] stray light may have the following sources: i) scattered light from the internal walls and input optics of the spectrometer, ii) dispersive element, usually a diffraction grating, iii) interreflections, iv) light coupling.

Regrettably the stray light (in total) has a wavelength independent and a wavelength dependent component. Salim et al. [10] and Zong et al. [11] suggest the use of a tunable laser or a lamp combined with a monochromator to gain data which can then be used to correct for stray light. The stray light is the most 'treacherous' error source as the impact of the error depends on the intensity of the light source, the extent of absorbance and on the spectrometer used. This error becomes more and more significant as the limits of the spectrometers are approached. Very rough estimates based on experiments described in Aßmann et al. [4] reach from up to 300 counts (near to a wavelength with high indicator absorbance) to about 30 counts (no indicator absorbance). More detailed information can be found in the studies mentioned above.

3.6. Uncertainty of the integration time

The linearity of the integration time compared to the value which is selected as integration time by the software is a critical factor in the method proposed in this work. Inside the spectrometer the integration time is managed by the microcontroller which uses an internal timer to switch the 'shutter' off and on. This timing is therefore only dependent on the quality of the

firmware implementation. The expected effects would be a constant offset which accounts for the processing time for the interrupt handling (in the order of $< 10^{-6}$ s) and a drift in the clocking frequency of the oscillator used to drive this timer. The first can not be discerned from the ADC offset and is therefore part of this value. The second should only play a significant role if the spectrometer is exposed to a strong temperature drift.

3.7. Wavelength calibration

The wavelength accuracy of a CCD spectrometer can be determined using a light source with a valid wavelength calibration. We used a high end desktop spectrometer (Perkin Elmer Lambda 950 with a recent calibration) to validate the wavelength calibration. The accuracy of the wavelength calibration of the CCD spectrometer is better than any deviation we could determine (< 0.2 nm).

3.8. Overall signal composition

In summary the signal ($I_{\text{raw}}(\lambda)$ in counts) follows the following function:

$$I_{\text{raw}}(\lambda) = \omega_{\text{ADC}} + NL(I_{\text{dark}}(\lambda) + I_{\text{stray}}(\lambda) + I(\lambda)) \cdot t, \quad (2)$$

where ω_{ADC} is the ADC offset, $I_{\text{dark}}(\lambda)$ is the dark current, $I(\lambda)$ is the current caused by the generation of holes and electrons by photons, t is the integration time, NL is the nonlinearity of the detector, and $I_{\text{stray}}(\lambda)$ denotes the stray light.

In typical applications the $I_{\text{dark}^*}(\lambda)$ is subtracted from each signal. This leads to the following equation where the ADC offset as well as the dark current ($I_{\text{dark}}(\lambda)$) are already corrected,

$$I_{\text{raw}}(\lambda) = NL(I_{\text{stray}}(\lambda) + I(\lambda)) \cdot t. \quad (3)$$

4. Methods

4.1. Experimental

All tests were performed with the following setup: The light source was a white LED (see Figure 4) in combination with a simple home made precision current source.

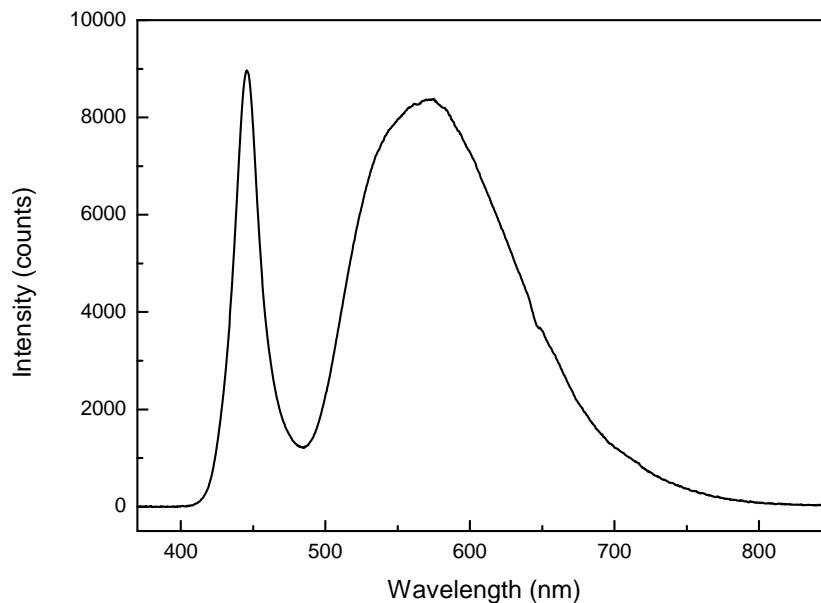


Figure 4: Light intensity spectrum of the LED used in this study.

The light intensity of the LED was reduced by using combination of light fibers to a degree where the minimal integration time of 10 ms yields a maximum light intensity of about 1200 counts (445 nm) in comparison to a wavelength where the LED has no intensity (380 nm). The current source for the LED, the LED itself, the optical fibers, and the spectrometer are used in a temperature stabilized environment (cooling box). The temperature in this box is kept at certain temperatures (20 °C, 25 °C and 30 °C \pm 0.1 °C) using a custom made temperature regulation setup.

All measurements are controlled by routines written in the Python programming language [12] on a Linux operating system using custom made device drivers. The specific device drivers ensure that the data from the spectrometer is not modified by the manufacturers device driver. All data analysis is done using the R language for statistical computing [13].

4.2. Integration time independent linearity test of the spectrometer

To assess the nonlinearity of the spectrometer a simple test can be performed. The results of this experiment are independent on the integration time. The theoretical approach assumes that an increase of the integration

time leads to a proportional increase of the signal at each pixel. A model for this behavior is described in Equation 4 which leads directly to the factor f , which is the ratio of the integration times:

$$\frac{I_1(\lambda)}{t_1} = \frac{I_2(\lambda)}{t_2}, \quad (4)$$

$$\frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = \frac{t_1}{t_2}, \quad (5)$$

$$f = \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)}, \quad (6)$$

with the integration times t_i and the uncorrected intensities I_i .

In Figure 5 various spectra of the same light source (Figure 4) are shown that were taken using different integration times ($I_1(\lambda)$) and the resulting spectra were divided by one of those spectra ($I_2(\lambda)$). This yielded the f -factors for each spectra which were plotted against the wavelengths. As the only difference between these single spectra is the change of the integration time, the intensity should scale accordingly. For each spectrum this would result in a constant value for all pixels for the ratio $I_1(\lambda)/I_2(\lambda)$.

Although the ADC offset that, when substantial, would strongly disturb the result is not known at this point, it is possible to remove its interference by subtracting $I_{\text{dark}^*}(\lambda)$. Alternatively data from wavelengths where the LED has no intensity (e.g. 380 nm) can be used for the correction. A spectrum with a maximum of about 10 000 counts was used for $I_2(\lambda)$.

All data points above 50 000 counts were omitted due to the strong increases of the nonlinearity above 50 000 counts (see Figure 6). Despite the qualitative nature of this way to display the data it becomes evident that a significant nonlinearity exists.

4.3. Linearity correction

4.3.1. ADC offset

The ADC offset is the signal which represents the number of counts which could be read at a (theoretical) integration time of zero (see Figure 3). This value makes it possible to distinguish between the part of the ADC counts which reflect the signal of the CCD line and the part of the signal which

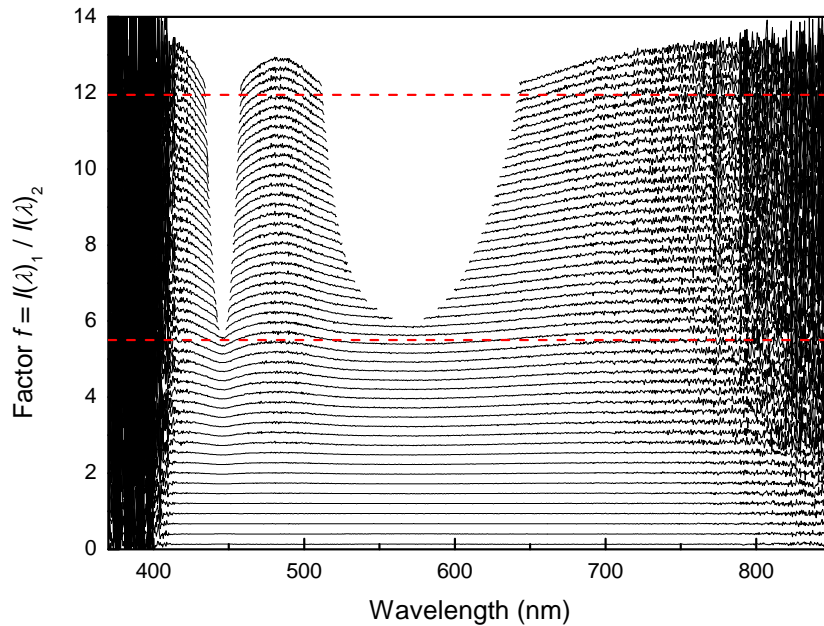


Figure 5: Qualitative illustration of the nonlinearities of the CCD detector. The quotients of $I_1(\lambda)$ and $I_2(\lambda)$ should yield one value f for all pixels/wavelengths of one spectrum. This value is plotted versus the wavelengths for several integration times. The expected characteristics are shown for two integration times (dashed red lines, compare also Figure 10).

was more or less randomly selected by the circuit designer and is completely independent from the CCD line (compare Figure 3).

This value is important for the determination of the nonlinearity correction function as the ADC offset has to be subtracted from all values prior to all further operations. The subtraction of the ADC offset would allow to force the linear regression through zero at zero integration time. This is especially important for measurements at low intensities.

There are two very similar ways to estimate the ADC offset which are independent of the pattern of the nonlinearity. Both rely on the assumption that the nonlinearity between the CCD line and the ADC is not too large if only a small part of the dynamic range (in this case between 350 and 1200 counts) of the CCD (and therefore the amplifier and the ADC) is used. With this assumption it is possible to use the intensities at different integration

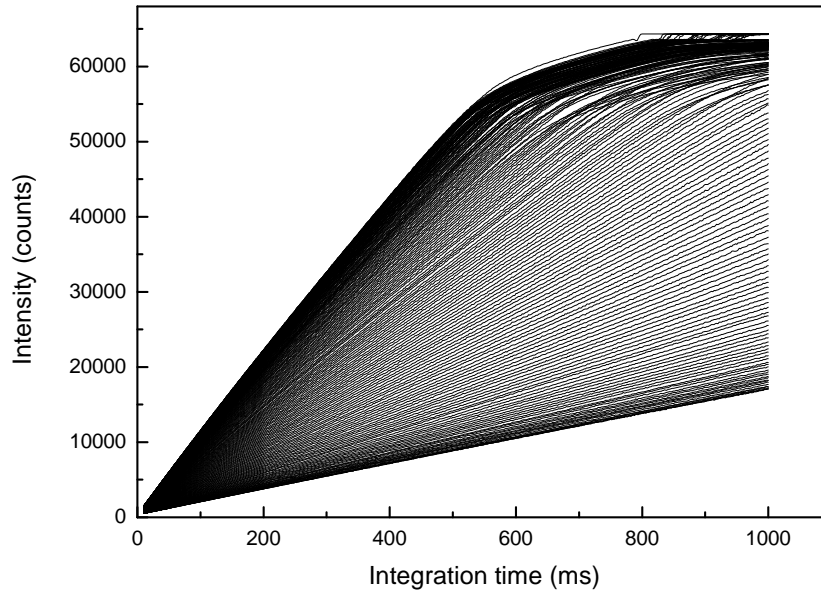


Figure 6: Pixel intensities versus integration time. One line represents data from one pixel. About 200 representative pixels are shown.

times at low light conditions (e. g. dark spectra) to estimate the value at zero integration time. This estimation is done using either a linear or an exponential regression whichever fits better. The second approach is to use wavelengths without light intensity (of 'light' spectra) instead of dark spectra. Both ways should theoretically yield the same ADC offset. Figure 7 shows the outcome of both methods. Both ADC offsets differ by less than one count. This deviation lies well in the theoretical precision of the ADC (± 0.5 counts) and thus can be neglected. In this case the ADC offset is 350 counts for 20°C.

4.3.2. Correction factors

The nonlinearity correction is based on the assumption that the integration time is highly reproducible and strongly correlated to the time which was actually selected. However, the integration time does not have to be accurate.

The data for the calculation of the correction factors are gained using the same setup as described above. First, the data are collected by measur-

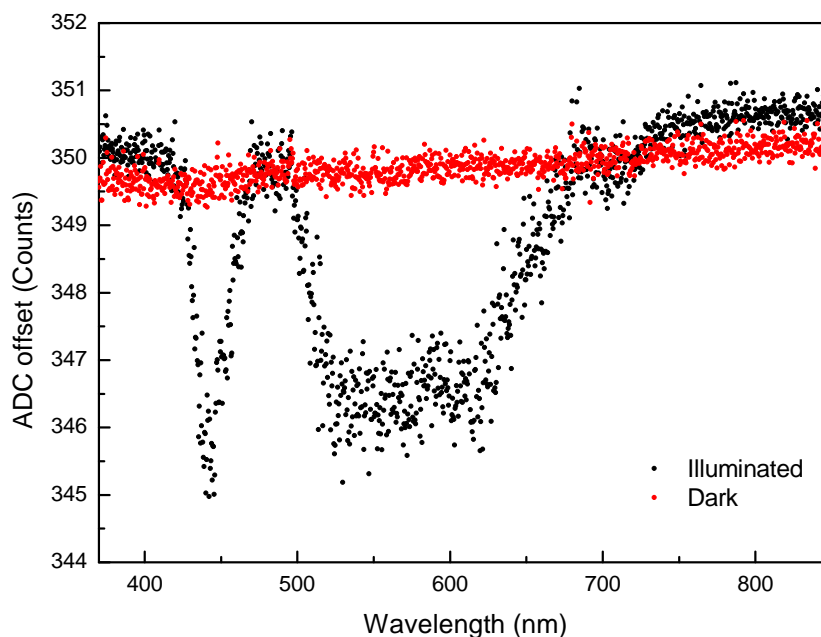


Figure 7: Values of the ADC offset for all pixels of the CCD line. The black dots are calculated for a disabled light source (dark). The red dots are calculated for an enabled light source (illuminated).

ing spectra at about 1 800 different integration times. The variation of the integration time ranged from 10 to 1000 ms, with 1000 ms at least 30 % of the illuminated pixels were saturated. Blooming is prevented by the the anti blooming function of the sensor. At least ten spectra were measured and averaged at each integration time below 200 ms.

Figure 6 shows a selection of pixels for which their intensity value was plotted versus the integration time. As a linear relationship between the intensity and the integration time is not longer given for values above 50 000 counts, 50 000 counts were defined as upper limit of the usable data range.

Of the remaining data the pixels at which the intensity at the highest integration time lies between 47 000 and 50 000 counts were averaged to form the referential intensity (I_{raw}) versus integration time curve (t).

The linearisation is done using two points. The first point is the origin of coordinates (zero/zero). The second point can be more or less freely chosen. Here a linear regression (forced through zero) is used to determine the slope.

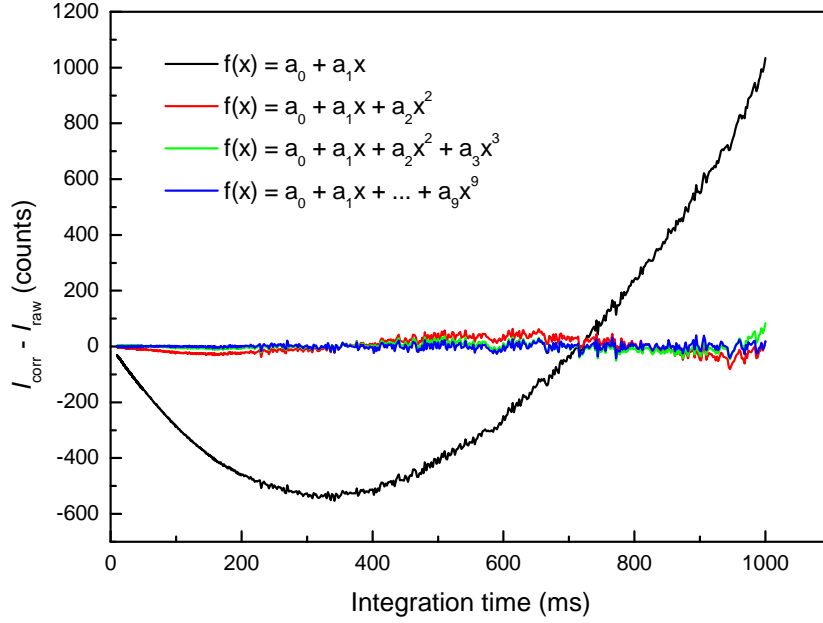


Figure 8: Differences between I_{corr} and I_{raw} for selected approximation functions.

The resulting function is used to calculate a corrected intensity (I_{corr}) for each integration time. As there is now a I_{corr} value for each I_{raw} value, both datasets can be used to find a suitable correction function. The models used for the estimation process are simple polynomial functions up to the ninth degree:

$$I_{\text{corr}} = a_0 \cdot I'_{\text{raw}} + a_1 \cdot I'^2_{\text{raw}} + a_2 \cdot I'^3_{\text{raw}} + \dots + a_8 \cdot I'^9_{\text{raw}}, \quad (7)$$

with $I'_{\text{raw}} = I_{\text{raw}} - \omega_{\text{ADC}}$.

The function `lm` ('Fitting Linear Models') in the R programming language [13] is used to fit the data to the model. The differences between the corrected data and the theoretical optimum is given in Figure 8.

It is evident that with the increasing degree of the polynomial function the estimation error decreases. However, degrees above nine do not yield significantly better results and even the difference between the seventh and the ninth is quite small.

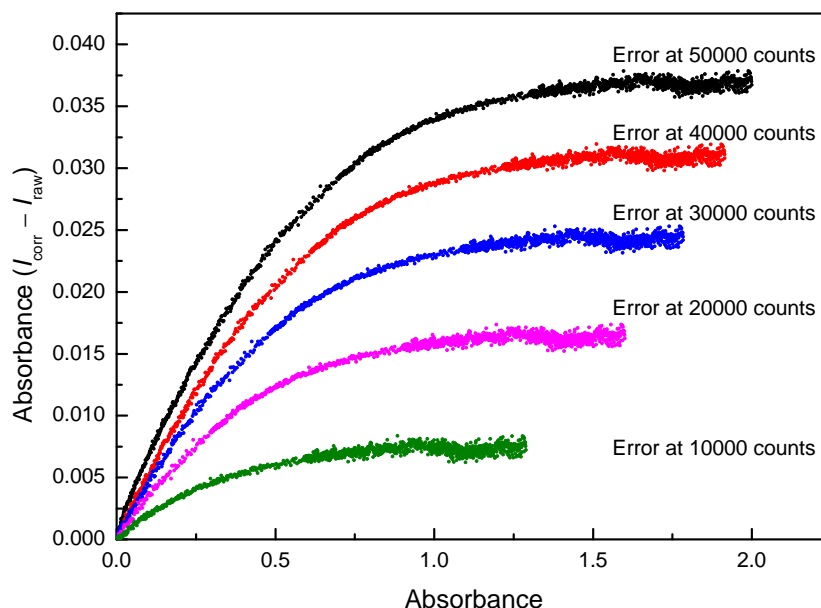


Figure 9: Differences of the absorbances from the corrected to the uncorrected data at different intensities of the baseline.

5. Results and discussion

5.1. Nonlinearity

The correction function was applied to the raw data collected during this experiment. The results in Figure 10 show a significant improvement compared to the original data (see Figure 5). The optimum is a horizontal line as the ratio $I_1(\lambda)/I_2(\lambda)$ should be constant for each spectrum if only the integration time is changed. The uncorrected intensities showed a systematic deviation from the ideal intensity line which amounts up to 1000 counts, that would roughly equal 0.04 absorbance units (see Figure 9). After the correction the deviation of the corrected intensities from the ideal linear line of maximal 40 counts at higher intensities lie below the noise of the detector (200 counts) and did not show a systematic pattern.

5.2. Uncertainty of the integration time

The overall improvement compared to the initial state also proves that the initial assumptions about the linearity of the integration time were correct.

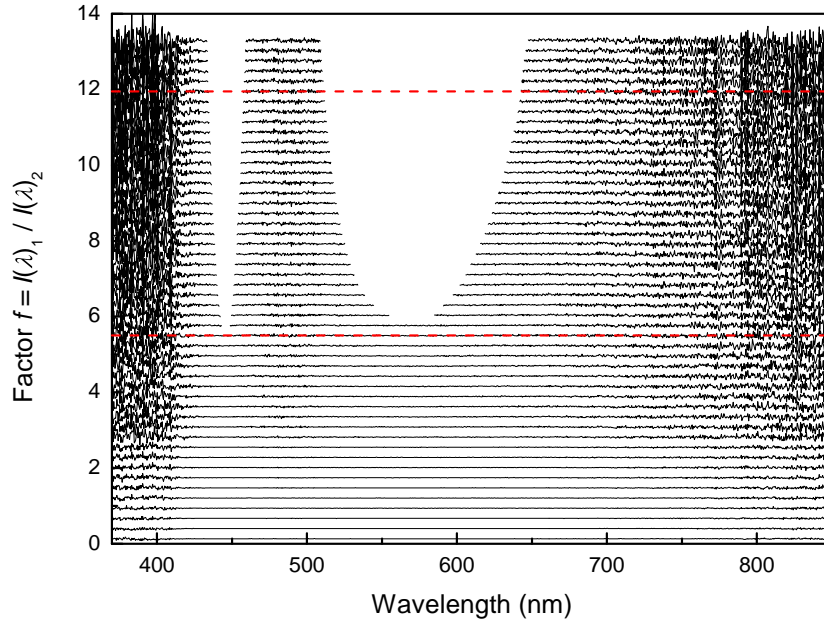


Figure 10: Qualitative illustration of the linear dependence of the corrected intensities from the integration time. The correction is valid for different intensities at different integration times and pixels and thus verifies the applicability of the correction function.

Any deviation in the reproducibility and scalability of the integration time would produce artifacts in Figure 10 as data of different integration times and intensity ranges are compared with each other in this plot.

5.3. Detector noise

Figure 11 shows exemplary data of the relative standard deviation of repeated measurements ($N = 10$) of the intensity versus the corresponding intensity. On a relative basis the error at intensities of around 500 counts is with about 30 counts much higher (larger than 1%) than for intensities of around 20 000 counts where the error of the intensity lies around 200 counts (less than 0.25%).

Therefore the noise free resolution, which refers to the resolution where the result of a conversion lies in the range of one bit, lies around 2^{11} at low intensities and 2^8 at medium intensities. While the resolution can be improved by averaging the signal it would be necessary to average $2^5 = 32$

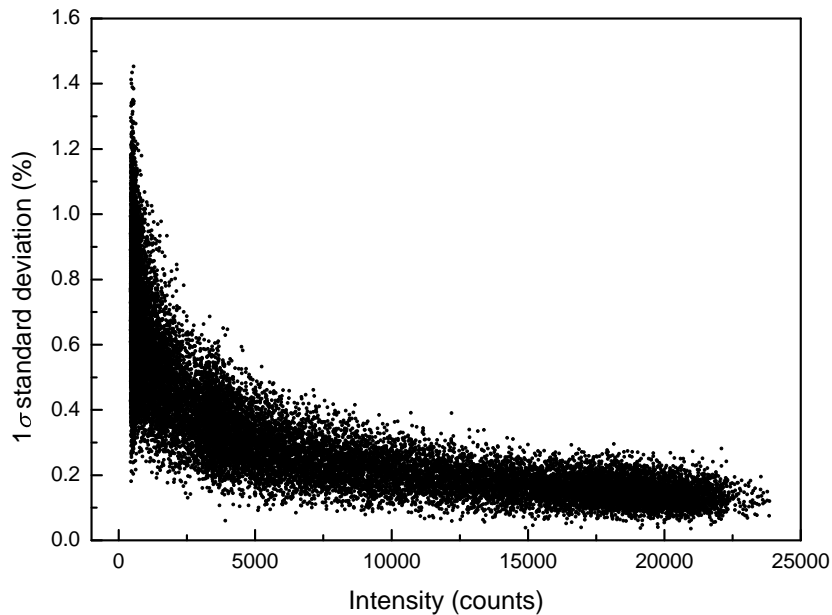


Figure 11: Relative detector noise as a function of intensity of the CCD detector given as 1σ standard deviation.

spectra at low and 256 spectra at medium intensities to reach the true 16 bit resolution.

The whole dataset (not shown here) indicates that this behavior is independent of the integration time and only depends on the intensity.

5.4. Using curve fitting to reduce the noise of the detector

The detector noise can also be reduced using standard curve fitting procedures (e.g. R's *loess* function or polynomials). This curve fitting uses the neighboring pixels (usually 10 pixels or more) of the wavelength of interest to reduce the noise of the target pixel. This procedure also allows the calculation of a wavelength between two pixels. However, this method can only be applied under certain conditions (no spikes in the spectrum of the lamp) and does only gain a two to threefold noise reduction.

5.5. Temperature dependency

With the spectrometer used in this study (Hamamatsu C10082CA) the temperature only affects the ADC offset and the dark current which changed

from 350 counts at 20 °C to 326 counts at 30 °C. The nonlinearity correction function stayed the same.

6. Conclusion

The nonlinearity in the response of CCD spectrometers plays an increasing role as the use of these spectrometers increases and the applications grow more and more demanding. In this work we present a very simple method to compensate the error related to the nonlinearity without the need of special sophisticated components. The data were collected by varying the integration time at a constant temperature and a stable light emission. After a very simple statistical analysis an intensity correction function can be obtained which only depends on the intensity of the signal and is independent of integration time and wavelength. Even changes in the temperature of the spectrometer do only affect the ADC offset which also can be compensated after a separate temperature calibration. This whole experiment can be performed 'in experiment' which means without disassembling the experimental setup in which the spectrometer is used.

The error due to the nonlinearity of a Hamamatsu C10082CA CCD spectrometer can be reduced from a systematic error of several hundred counts to a more or less statistical error of about 50 counts. This procedure broadens the applicability of CCD spectrometers especially in experiments where multiple components have to be detected simultaneously.

References

- [1] FIALab Instruments Inc., Globalfia website, [Online; accessed 25-October-2012] (2012).
URL www.flowinjection.com
- [2] Global FIA, Inc., Global fia website, [Online; accessed 25-October-2012] (2012).
URL www.globalfia.com

- [3] M. Neves, M. Souto, I. Toth, S. Victal, M. Drumond, A. Rangel, Spectrophotometric flow system using vanadomolybdophosphate detection chemistry and a liquid waveguide capillary cell for the determination of phosphate with improved sensitivity in surface and ground water samples, *Talanta* 77 (2) (2008) 527–532. doi:10.1016/j.talanta.2008.03.014.
URL <http://repositorio.ucp.pt/handle/10400.14/2761>
- [4] S. Aßmann, C. Frank, A. Körtzinger, Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems, *Ocean Science* 7 (5) (2011) 597–607. doi:10.5194/os-7-597-2011.
URL <http://www.ocean-sci.net/7/597/2011/>
- [5] G. Seckmeyer, A. Bais, G. Bernhard, M. Blumthaler, C. Booth, P. Distelhoft, P. Eriksen, R. McKenzie, M. Miyauchi, C. Roy, Instruments to Measure Solar Ultraviolet Radiation: Part 1: Spectral Instruments, Tech. Rep. 125, World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch, Geneva (2001).
URL <http://www.radiation.uni-hannover.de/fileadmin/strahlung/publications/wmogesfin.pdf><http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Instruments+to+Measure+Solar+Ultraviolet+Radiation,+Part+1:+Spectral+Instruments#0>
- [6] G. Seckmeyer, A. Bais, G. Bernhard, M. Blumthaler, S. Drüke, P. Kiedron, K. Lantz, R. McKenzie, S. Riechelmann, Instruments to Measure Solar Ultraviolet Radiation – Part 4: Array Spectroradiometers, Tech. Rep. 191, WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION GLOBAL ATMOSPHERE WATCH, Geneva (2010).
URL http://www.wmo.int/pages/prog/arep/index_en.html
- [7] S. G. R. Salim, N. P. Fox, E. Theocharous, T. Sun, K. T. V. Grat-tan, Temperature and nonlinearity corrections for a photodiode array spectrometer used in the field, *Applied Optics* 50 (6) (2011) 866–875.

- doi:10.1364/AO.50.000866.
URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-50-6-866>
- [8] H. Corporation, Spectrometer detector array types, [Online; accessed 25-October-2012] (2012).
URL <http://sales.hamamatsu.com/en/products/solid-state-division/mini-spectrometers/detectors-types.php>
- [9] T. J. Fellers, M. W. Davidson, Ccd saturation and blooming, [Online; accessed 25-October-2012] (2012).
URL learn.hamamatsu.com/articles/ccdsatandblooming.html
- [10] S. G. R. Salim, N. P. Fox, W. S. Hartree, E. R. Woolliams, T. Sun, K. T. V. Grattan, Stray light correction for diode-array-based spectrometers using a monochromator, *Applied Optics* 50 (26) (2011) 5130–5138. doi:10.1364/AO.50.005130.
URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-50-26-5130><http://www.opticsinfobase.org/ao/abstract.cfm?id=222357>
- [11] Y. Zong, S. W. Brown, B. C. Johnson, K. R. Lykke, Y. Ohno, Simple spectral stray light correction method for array spectroradiometers, *Applied Optics* 45 (6) (2006) 1111–1119. doi:10.1364/AO.45.001111.
URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-45-6-1111><http://www.opticsinfobase.org/ao/abstract.cfm?id=87972>
- [12] G. van Rossum, Python library reference, Citeseer, Amsterdam, 1995.
- [13] The R Development Core Team, R: A language and environment for statistical computing, ... Foundation for Statistical Computing ... 1.
URL <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:R:+A+Language+and+Environment+for+Statistical+Computing#0>

2.3.2 Betrachtung einzelner Schlüsselkomponenten

Gesamtaufbau Der Aufbau im Vergleich zu der von Aßmann et al. (2011) bereitgestellten Variante hat sich etwas vereinfacht. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, wird der Indikator nun vor der Peristaltikpumpe injiziert, was durch die Walzbe-
wegung der Pumpe zu einer vollständigen Durchmischung von Indikator und Probe führt. Der statische Mischer wird dadurch überflüssig. Meerwasser wird über einen Bypass angesaugt. Wichtig ist hierbei, dass der Volumenstrom der Probe größer ist als der des pH-Messsystems mit 10 mL min^{-1} . Die Lichtquelle wird nun temperiert, wodurch Lichtschwankungen weiter minimiert werden.

Abbildung 2.2 zeigt den Prototypen als Laboraufbau auf dem Forschungsschiff Heincke. Der Aufbau besteht aus einer *Drybox* (im Hintergrund) und einer *Wetbox* (im Vordergrund). In der Drybox ist die gesamte Elektronik untergebracht inklusive der Lichtquelle und des Detektors. In der Wetbox befinden sich die Leitungen für die Flüssigkeiten, die Küvette, Pumpen und Ventile.

Spektrometer Die Wahl des Spektrometers fiel auf ein hochauflösendes Mini-Spektrometer von Hamamatsu, Typ C10082CAH, welches den gesamten sichtbaren Bereich (200 bis 800 nm) abdeckt. Die theoretische Auflösung liegt aufgrund der hohen Diodenzahl von 2048 Pixeln bei ca. 0,3 nm. Die tatsächliche optische Auflösung hingegen beträgt ca. 1 nm *Full Width Half Maximum* (FWHM). Aufgrund der breiten Absorptionsbanden von mCP würde auch eine geringere optische Auflösung genügen. Der Vorteil bei der Verwendung des gesamten Spektrums ist die Möglichkeit der Reduzierung des Rauschens der einzelnen Pixel. Es wird ein Polynom im interessierenden Bereich ($\pm 10 \text{ nm}$) mittels einer Kurvenanpassung (*non-linear least squares*, NLLS) ermittelt und die Intensität als rauscharmer Wert berechnet (siehe Abbildung 2.3). Damit konnte die Präzision der pH-Bestimmung um eine Größenordnung verbessert werden.

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ist eine Linearitätskorrektur des CCD-Spektrometers sehr wichtig, da sonst Fehler in der Extinktion von bis zu 0,04 entstehen können. Dies hat Auswirkungen auf die pH-Bestimmung. Abbildung 2.4 zeigt, wie die Korrektur der Störung durch den zugegebenen Indikator beeinflusst wird und dadurch einen Fehler des pH-Wertes von $-0,0144$ verursacht. Die Auswirkung der Nichtlinearität des Detektors steigt mit zunehmender Intensität. Es ist demnach zu empfehlen, generell bei niedrigen Intensitäten zu arbeiten. Bei einem 16 Bit A/D-Wandler mit 65 536 Counts ist es also vopn Vorteil unterhalb der 20 000

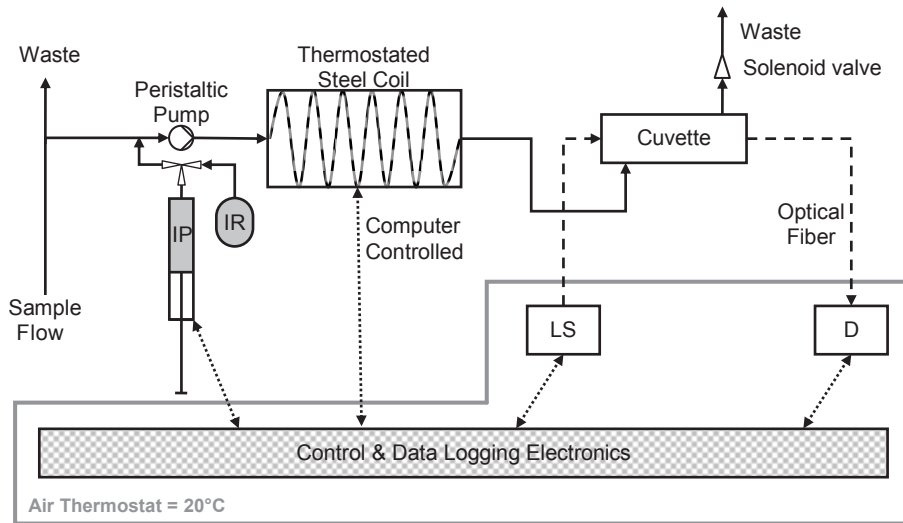


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur pH-Bestimmung. IP: Indikatorpumpe, IR: Indikatorreservoir, LS: Lichtquelle, D: Detektor.

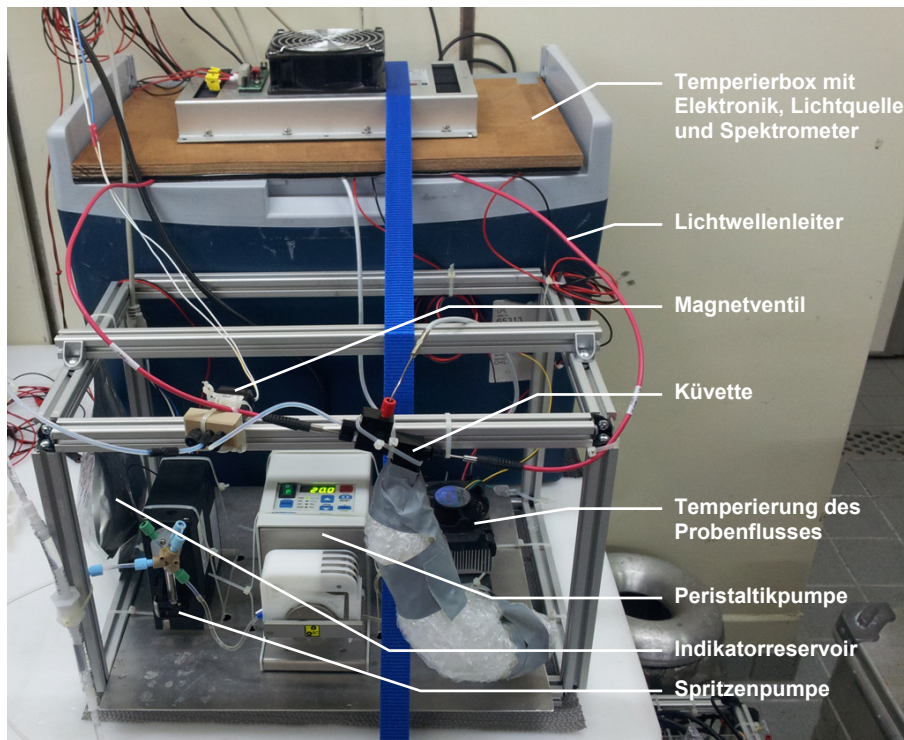


Abbildung 2.2: Prototyp des pH-Messsystems im Labor der FS Heincke während einer Messkampagne.

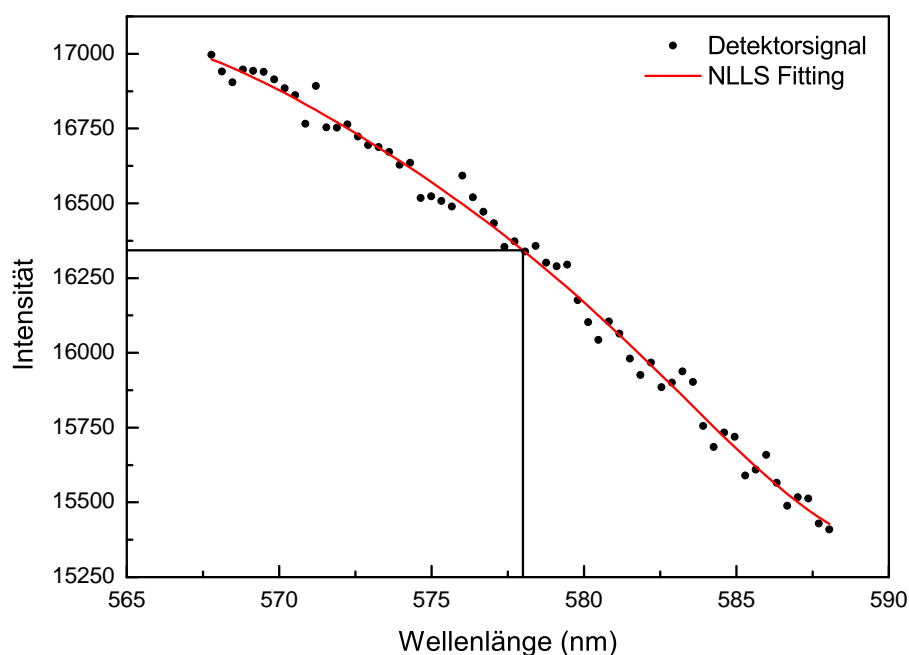


Abbildung 2.3: NLLS-Fitting durch einen Teil des Spektrums mit verrauschten Intensitäten, die vom Detektor aufgenommen werden. Die senkrechten Linien zeigen die berechnete Intensität bei der interessierenden Wellenlänge von 578 nm an.

Counts zu arbeiten, da hier der Fehler noch relativ klein ist. Die Änderung des pH-Wertes liegt dann bei ca. $-0,003$ pH-Einheiten, wenn keine Linearitätskorrektur angewendet wird. Das Ausmaß der Korrektur ist also geringer, was die Unsicherheit der Messung insgesamt verringert.

Lichtquelle Die Wahl der Lichtquelle wurde nach folgenden Kriterien getroffen. Sie sollte eine möglichst hohe Leuchtkraft in den interessierenden Wellenlängenbereichen haben (434 nm, 487 nm und 578 nm), eine lange Lebensdauer besitzen, keine kurzfristigen Fluktuationen der Intensitäten aufweisen und wenig Abwärme erzeugen. Es wurde daher eine weiße Leuchtdiode (LED) mit sehr starker Leuchtkraft gewählt. Weiße LED besitzen jedoch je nach Farbtemperatur recht unterschiedliche Spektren. So besitzen sie in der Regel einen scharfen blauen Peak und einen breiten im gelb-roten Farbbereich liegenden Peak. Die Balance beider ist entscheidend für die *Wärme* des Lichtes. Hier sollte ein möglichst ausgewogenes Verhältnis, also möglichst gleiche Peakhöhen, gefunden werden. Außerdem war darauf zu achten, dass der blaue Teil genügend weit ins violette reicht, da durch die steile Peakform die Intensität bei 434 nm oft nicht ausreichend ist. In Aßmann et al. (2011) wurde eine weiße LED von PerkinElmer (LED Fiber Optic Illuminator, OTFI-0100) verwendet.

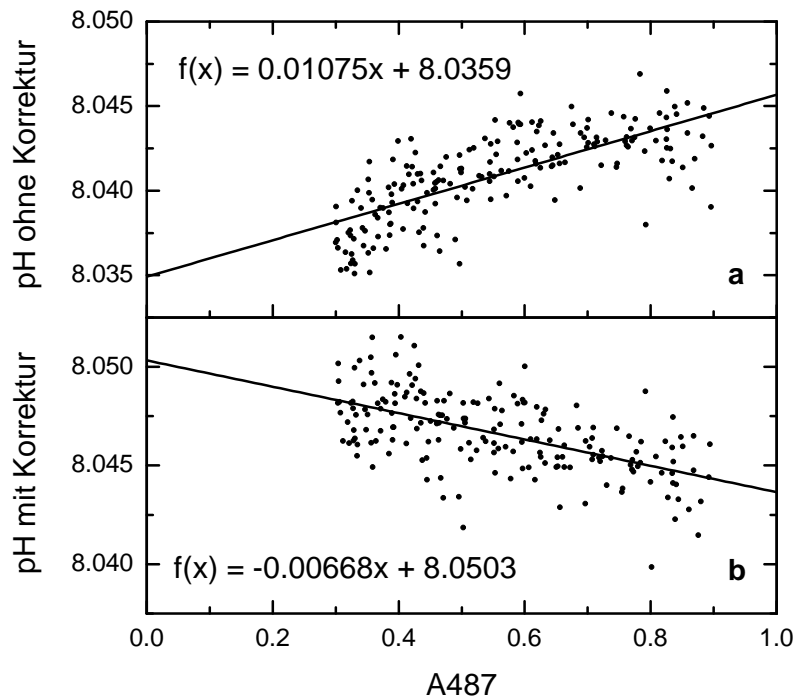


Abbildung 2.4: Vergleich der Korrekturen der Störung einer Meerwasserprobe, die durch den Indikator verursacht wurde. A487 stellt die Extinktion des Indicators am isobestischen Punkt bei 487 nm dar. a) Die Intensitäten des Spektrometers sind nicht korrigiert. b) Die Intensitäten des Spektrometers sind gegen Nichtlinearität korrigiert. Dauer der Aufnahme des Konzentrationsgradienten beträgt ca. 20 s.

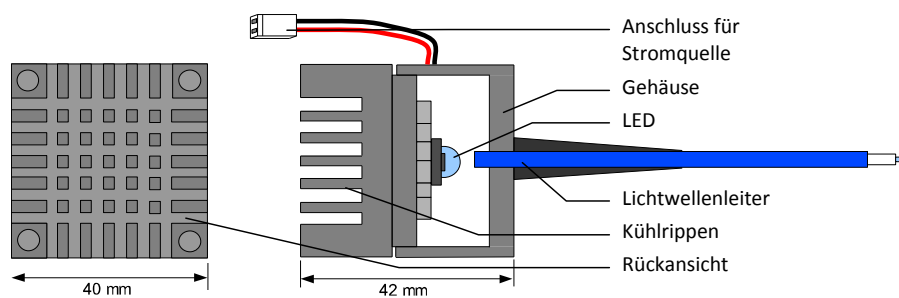


Abbildung 2.5: Zeichnung der Lichtquelle mit LED-Adapter und Kühlrippen, die für stabile Lichtverhältnisse sorgen.

Die Intensität wurde durch Kombination mehrerer LEDs und Bündelung des Lichtes mittels einer Linsenkombination erzeugt. Dieser Aufbau verbrauchte jedoch viel Energie und erzeugte recht viel Wärme. Als Alternative wird nun eine Lichtquelle von Doric Lenses (Fiber Pigtail LED, D192) verwendet (Abbildung 2.5), wofür eine eigene Konstantstromquelle angefertigt wurde. Die LED wurde durch eine ultrahelle, neutral-weiße Luxeon Star LED (LXML-PWN2) mit maximal 310 lm bei 1000 mA und 3 V ersetzt. Die Betriebsstromstärke wurde jedoch bei 20 mA gewählt, da sonst zu hohe Intensitäten den Detektor erreichen.

Probenbehandlung Der apparative Aufbau ist als kontinuierliches Durchflusssystem ausgelegt. Anfangs wurde versucht, durch diskrete in einer Spritzenpumpe ange setzte Proben nur sehr wenige Konzentrationspunkte zu messen und dadurch Probe zu sparen. Damit wäre eine Kopplung zum A_T -System (siehe Kapitel 3) aufgrund des sehr ähnlichen Aufbaus ohne weiteres möglich gewesen. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Ansetzen der unterschiedlichen Konzentrationen einen zu langen Zeitraum in Anspruch genommen hätte (ca. 5 min). Natürliche Schwankungen des pH-Wertes im Probenstrom während dieser Zeit machten eine Korrektur jedoch unmöglich. Auch die Präzision war unbefriedigend mit dieser Methode. Selbst ein sich nicht veränderndes Medium (z. B. ein Standard) konnte nur eine Präzision von $\pm 0,0014$ erreichen. Die Mittelung von mehr als 200 Werten während einer Korrektur im kontinuierlichen Betrieb ermöglicht hingegen eine Präzision von 0,0007 pH-Einheiten (vergleiche Abbildung 2.6 und 2.4).

Im optimierten Aufbau wird der Probestrom ständig temperiert, wodurch sehr stabile Messbedingungen geschaffen werden. Liu et al. (2011) haben inzwischen durch ihre Neubestimmung der GGK von mCP den nutzbaren Salz- und Temperaturbereich so erweitert, dass auf eine Temperaturregelung verzichtet werden kann. Dies kann von Bedeutung sein, wenn die Temperaturunterschiede zwischen Messtemperatur und in situ-Temperatur zu groß werden. Dann entstehen bei der Berechnung des in situ-pH-Wertes aufgrund der sehr starken Abhängigkeit des pH-Wertes von der Temperatur größere Unsicherheiten. So beträgt der Unterschied bei einer Messtemperatur von 25 °C (pH = 8,045) zu einer in situ-Temperatur von 10 °C (pH = 8,276) 0,231 pH-Einheiten. Bei der Umrechnung von Mess- auf in situ-Temperatur ist außerdem ein weiterer CO_2 -Parameter nötig. Da oftmals kein zweiter Parameter zur Verfügung steht kann z. B. A_T nach Millero et al. (1998) über die Salinität abgeschätzt werden. Dies erhöht ebenfalls die Unsicherheit, da gerade in Küstenge-

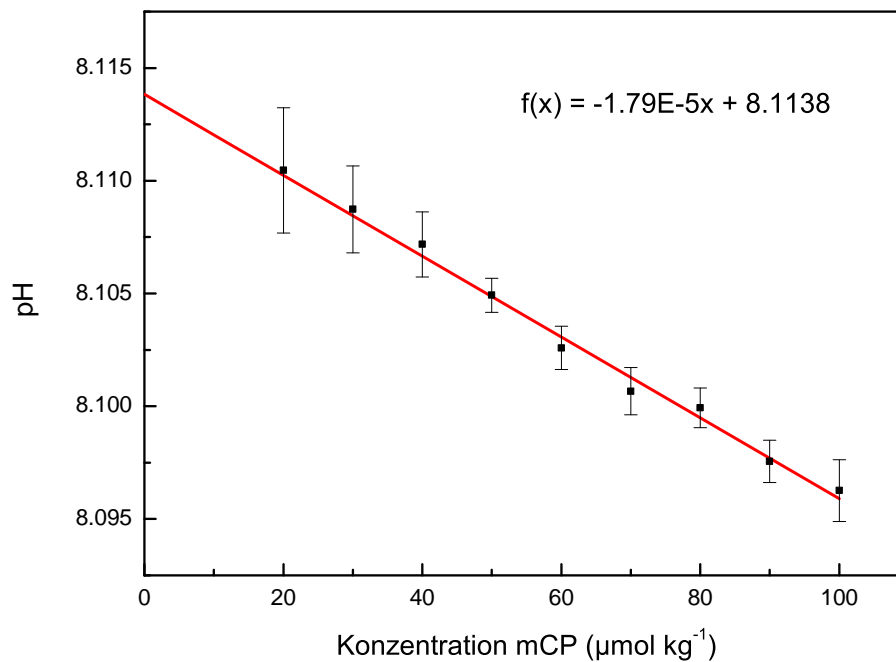


Abbildung 2.6: Korrektur der Störung der Probe durch mCP nach diskret angesetzten Mischungsverhältnissen. Die Korrektur wurde an einem Standard in einem Zeitraum von 5 min durchgeführt. Die Wiederholpräzision lag bei $\pm 0,0014$ pH-Einheiten und ist somit schlechter als die aktuell erreichte. Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2 = 0,989$. Vergleiche Abbildung 2.4.

wässern diese Beziehungen abweichen können. Eine Fehleinschätzung von A_T um ca. $300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bewirkt bei diesem Temperaturunterschied einen Fehler des pH-Wertes von ca. $0,001$ pH-Einheiten, was nur in Ausnahmefällen, wie im Bereich von Flussmündungen auftreten kann.

Für die Evaluierung des Messsystems wurde immer auf $25 \text{ °C} \pm 0,006 \text{ °C}$ temperiert, um die Freiheitsgrade, die den pH-Wert beeinflussen, möglichst gering zu halten und damit Fehlerquellen besser lokalisieren zu können. Die von Clayton & Byrne (1993) ermittelten GGK von mCP wurden in einem Bereich von $20 \text{ °C} \leq T \leq 30 \text{ °C}$ bestimmt, wodurch die pH-Bestimmung durch die zentrale Lage der Temperatur am sichersten durchgeführt werden konnte, ohne das die Grenzen des Arbeitsbereiches erreicht wurden. Außerdem wurden die CRM (zertifizierte TRIS-Puffer) ebenfalls bei dieser Temperatur bestimmt. Ohne eine entsprechende Temperaturregelung wäre der Vergleich mit einem Referenzsystem nicht im gezeigten Maße möglich gewesen. Dennoch kann mit Gleichung 2.4 (Dickson et al. 2007) der pH-Wert vom TRIS-Puffer als Funktion von S und T und damit der Offset von der Soll- zur Ist-Temperatur ($\text{pH}_T^{\text{TRIS}}(25 \text{ °C}) - \text{pH}_T^{\text{TRIS}}(T)$) berechnet werden. Mit Gleichung 2.5 lässt sich dann der

zu erwartende pH-Wert des CRM Standards bei 25 °C, $\text{pH}_T^{\text{CRM}}(25\text{ °C})$, abschätzen. Dieser kann mit dem für das CRM angegebenen pH-Wert verglichen werden.

$$\begin{aligned} \text{pH}_T^{\text{TRIS}}(S,T) = & (11911.08 - 18.2499S - 0.039336S^2)/T \\ & - 366.27059 + 0.53993607S + 0.00016329S^2 \\ & + (64.52243 - 0.084041S) \ln(T) - 0.11149858T \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\text{pH}_T^{\text{CRM}}(25\text{ °C}) = \text{pH}_T^{\text{CRM}}(T) + \text{pH}_T^{\text{TRIS}}(25\text{ °C}) - \text{pH}_T^{\text{TRIS}}(T) \quad (2.5)$$

Als weitere Modifizierung zu Aßmann et al. (2011) ist das Magnetventil am Ende des Probenkreislaufes zu nennen. Dieses Ventil dient der Entfernung von Luftblasen aus der Küvette. Es wird vor jeder Basislinienaufnahme für 500 ms gegen einen geschlossenen Kanal geschaltet, wodurch ein Überdruck entsteht, der abrupt wieder abfällt. Dadurch entsteht ein Schub des Volumenstromes, der Luftblasen aus der Küvette befördert.

Die Menge der injizierten Indikatorlösung kann je nach Volumenstrom variiert werden. Wird die Menge des Volumenstromes von 10 mL min^{-1} durch die Verwendung kleinerer Schläuche auf z. B. 5 mL min^{-1} verringert und der Abstand von Injektion zur Detektion verkleinert, kann das Injektionsvolumen auf weniger als $50\text{ }\mu\text{L}$ reduziert werden.

Küvette Die Küvette wurde in Abschnitt 2.2 beschrieben. Bis es zu diesem Design kam, wurden einige Überlegungen angestellt. Größtes Problem stellen Luftblasen im optischen Pfad dar. Da es sich um einen auf 25 °C temperierten Probenstrom handelt, kann ein Ausgasen gerade bei kaltem Probenwasser nicht vermieden werden. Um das Festsetzen von Mikrobläschen an den optischen Fenstern zu umgehen, wurden Lichtwellenleiter (LWL) mit einer Stahlspitze verwendet, die in das Medium eintauchen. Diese exponieren eine nur sehr kleine Oberfläche an der keine Bläschen haften können. Des Weiteren wird der Einfluss von Totvolumina minimiert, welche sich in den Ecken der Küvette befinden. Der optische Pfad befindet sich ausschließlich im Zentrum der Küvette, welche optimal mit frischem Probenwasser durchströmt ist.

Die Weglänge von 1 cm erfordert verhältnismäßig hohe Konzentrationen des Indikators (bis zu $100\text{ }\mu\text{mol kg}^{-1}$), was je nach pH-Wert der zu messenden Meerwasserprobe eine recht große Veränderung des Proben-pH-Wertes verursachen kann. Das

Beispiel in Abbildung 2.4 zeigt z. B. eine Abweichung von ca. 0,01 pH-Einheiten. Dieser Effekt ist nicht erwünscht und kann durch das Anpassen der Indikatorstammllösung an das zu messende Medium und die Verringerung der Indikatorkonzentration gemildert werden. Ersteres ist nur bedingt möglich, da gerade in Küstengebieten starke Schwankungen des pH-Wertes auftreten können (siehe Abschnitt 2.5). Zweites ist nur nach einer Verlängerung der optischen Weglänge möglich. Wang et al. (2007) haben gezeigt, dass durch die Verwendung von *liquid-core waveguides* (LCW) die Gesamtkonzentration des Indikators I_T auf ein vernachlässigbares Niveau gesenkt werden kann ($I_T < 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Allerdings sinkt dadurch die Robustheit und auch die Messfrequenz des Systems. In flachen Küstengewässern kann durchaus mit Sediment belastetes Probenwasser in die Küvette gelangen, welches die Messung möglichst nicht beeinträchtigen und wieder abtransportiert werden sollte. LCWs müssen außerdem länger gespült werden, um eine Basislinie aufzunehmen. Das ist gerade in Küstengewässern wichtig, da diese aufgrund des langen optischen Pfades empfindlicher gegen Veränderungen der Probenmatrix sind. Eine 10 cm lange auf 25 °C temperierte Küvette wurde auch im Rahmen dieser Arbeit getestet, wurde jedoch wegen der langen Spülzeiten für die Aufnahme der Basislinie, dem Konzentrationsgradienten und dem Temperaturgradienten in der Küvette verworfen. Nach Chierici et al. (1999) sind eventuelle Konzentrationsgradienten zwar vernachlässigbar, können zusammen mit Temperaturgradienten jedoch zu Fehlern von bis zu $\pm 0,002$ pH-Einheiten führen.

***m*-Kresolviolett** Bei *m*-Kresolviolett (meta-Kresolviolett) handelt es sich um einen Sulfo-phthalein-Farbstoff, der in all seinen Dissoziationsstufen im sichtbaren Bereich absorbiert (siehe Abbildung 2.7 und 2.8). Interessant für die pH-Bestimmung sind allerdings nur die einfach deprotonierte Säureform (HI^-) und die doppelt deprotonierte Baseform (I^{2-}), da deren GGK K_{12} mit $\text{p}K_{12} = 8,0056$ (bei $S = 35$ und $T = 25$ °C) im pH-Bereich vom natürlichen Meerwasser liegt. Die nicht dissoziierte Säureform (H_2I) ist praktisch unlöslich in Wasser. K_{12} sei hier noch einmal definiert:

$$K_{12} = \frac{[\text{I}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HI}^-]}. \quad (2.6)$$

Die Absorptionsspektren der Reinformen von I^{2-} (bei $\text{pH} = 9,5$) und das Mischspektrum mit HI^- sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Alle Spektren schneiden sich bei 487,6 nm im isosbestischen Punkt. Hier haben I^{2-} und HI^- identische Extinktionsko-

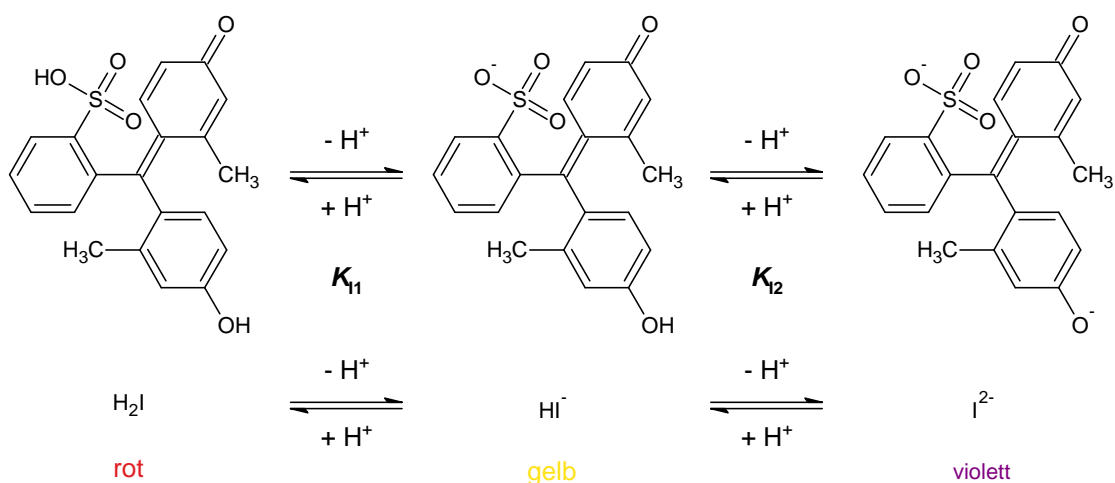


Abbildung 2.7: Dissoziationsreaktionen des Säure-Base-Indikators mCP. K_{11} und K_{12} sind die GGK der jeweiligen Protonen-Transfer-Reaktionen.

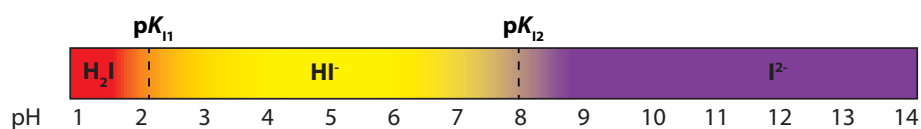


Abbildung 2.8: Farbskala von mCP mit seinen drei Dissoziationsstufen bei den verschiedenen pH-Werten. H_2I rot, HI^- gelb und I^{2-} violett. Bei $S = 35$ und $T = 25^\circ\text{C}$ ist $\text{p}K_{12} = 8,0056$.

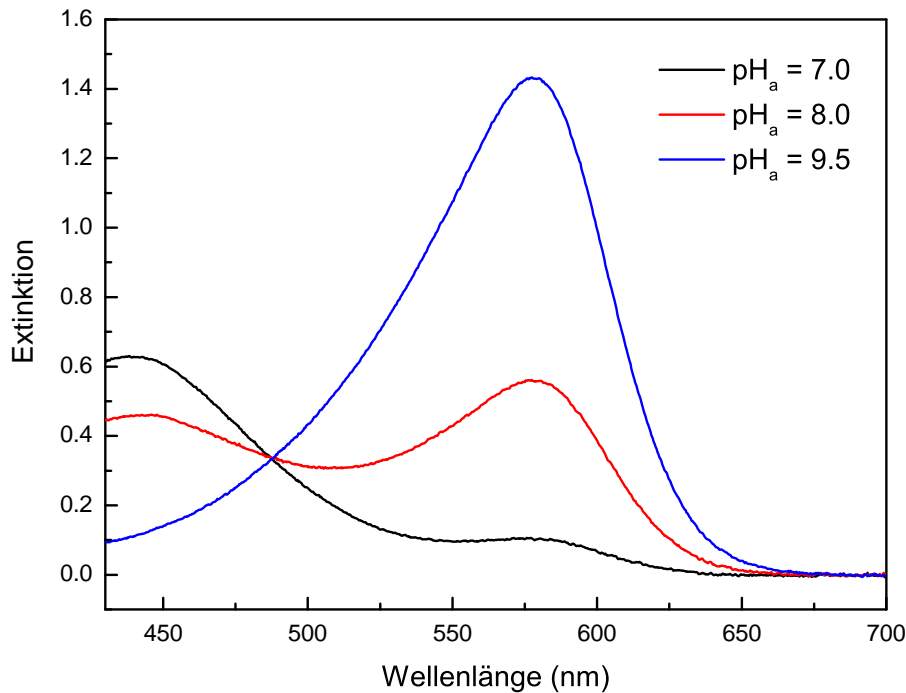


Abbildung 2.9: Absorptionsspektren von mCP bei verschiedenen pH-Werten ($\text{pH}_a = 7,0; 8,0; 9,5$). Im isobestischen Punkt bei $487,6 \text{ nm}$ schneiden sich die Spektren. Bei $\text{pH}_a = 9,5$ liegt praktisch ausschließlich die Indikatorbase I^{2-} vor. Die anderen Spektren sind Mischspektren der beiden Indikatorspezies.

effizienten, was eine Bestimmung der Gesamtindikatorkonzentration I_T ermöglicht. Das ist insbesondere wichtig für die Korrektur der Störung durch den Indikator selbst. Diese Störung durch den abweichenden pH-Werte der Indikatorlösung und dessen Puffereigenschaften. Für die Korrektur wird die Extinktion bei $487,6 \text{ nm}$, A_{487} , verwendet, da sie nach Lambert-Beer proportional zu I_T ist:

$$A_{487} = A_{487}^{\text{I}^{2-}} + A_{487}^{\text{HI}^-}, \quad (2.7)$$

$$A_{487} = \varepsilon_{487} I_T d. \quad (2.8)$$

Dabei ist ε_{487} der Extinktionskoeffizient von mCP bei $487,6 \text{ nm}$ und d die Länge des optischen Pfades. Die optische Weglänge ist hier immer gleich und kann mit ε_{487} zusammengefasst werden.

Der Indikator absorbiert ab ca. 700 nm nicht mehr. Eine Verschiebung der Basislinie kann daher an dieser Stelle detektiert und für die Korrektur der Basisliniendrift verwendet werden. Da die Lichtquelle (siehe Abbildung 4 in Abschnitt 2.2) jedoch kaum noch Intensitäten bei solch hohen Wellenlängen hat, ist das bei dem für diese

Arbeit verwendeten Aufbau nicht möglich. Aus diesem Grund wird vor jeder pH-Bestimmung die Basislinie aufgenommen.

2.4 Qualifizierung der Methode

Arbeitsbereich Die optische Bestimmung des pH-Wertes mittels mCP ist für Meerwasser entwickelt worden. Die erste Charakterisierung wurde von Clayton & Byrne (1993) vorgenommen und war für Salinitäten von $30 \leq S \leq 37$ und Temperaturen $20^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ gültig. Aktuelle Veröffentlichungen (Liu et al. 2011) lassen Bereiche von $20 \leq S \leq 40$ und $5^\circ\text{C} \leq T \leq 35^\circ\text{C}$ zu. Damit ist prinzipiell der Einsatz in situ und ohne Temperaturregelung möglich.

Es kann in einem pH-Bereich von $7,4 \leq \text{pH}_T \leq 8,4$ gemessen werden, was ungefähr $\text{p}K_1 \pm 0,5$ entspricht. Der Bereich ergibt sich zum einen aus der Abweichung vom linearen Verhalten der Korrekturgeraden (siehe folgenden Absatz Linearität und Abbildung 2.11) und zum anderen aus den Fehlern, die sich rechnerisch aus der Präzision der pH-Bestimmung des Standards bei $\text{pH}_T = 8,1$ ergeben. Abbildung 2.10a zeigt den Teil der Titrationskurve in dem mCP seinen Umschlagbereich für die zweite Dissoziationsstufe besitzt. Abbildung 2.10b zeigt die Fehler abhängig vom pH-Wert in diesem Bereich. Die Fehlerkurve besitzt bei $\text{pH}_T \approx 8,1$ die gefundene Präzision von 0,0007 pH-Einheiten und hat ihr Minimum im Wendepunkt ($\text{pH}_T \approx 8,0$) der Titrationskurve. Bei dieser Rechnung wurde angenommen, dass der Fehler nur durch das Rauschen der Konzentrationsbestimmung der Indikatorspezies hervorgerufen wurde. Wird dieses Rauschen auf die pH-Berechnung im gezeigten Bereich angewendet, steigt das Rauschen bzw. die Unsicherheit des berechneten pH-Wertes mit zunehmendem Abstand vom Wendepunkt. Der Bereich, der innerhalb der geforderten Genauigkeit von $\pm 0,002$ liegt, ist mit $7,2 \leq \text{pH}_T \leq 8,8$ etwas größer als oben angegeben. Es handelt sich hierbei allerdings um eine vereinfachte, theoretische Betrachtung die lediglich der Abschätzung der Fehler und damit des maximalen theoretischen Arbeitsbereiches dient.

Linearität Außerhalb des Bereiches $7,4 \leq \text{pH} \leq 8,4$ treten Abweichungen von der Linearität zur Korrektur des pH-Wertes durch den störenden Indikator auf (siehe Abbildung 2.11). Damit ist der Arbeitsbereich klar beschränkt.

Die Konzentrationsbestimmung des Indikators ist im verwendeten Absorptionsbereich von 0,2 bis 0,9 bei 487,6 nm linear. Abbildung 2.12 zeigt den Konzentrationsbe-

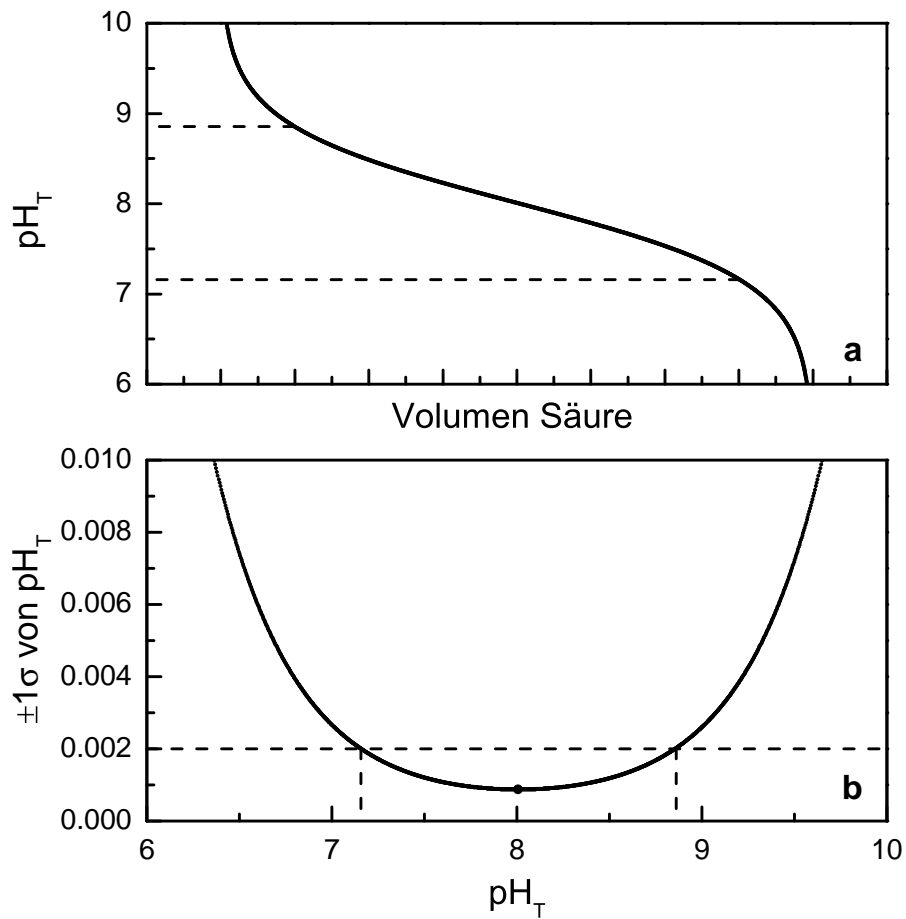


Abbildung 2.10: a) Umschlagbereich der Titrationskurve von mCP mit einer starken Säure. b) Fehler der optischen pH-Bestimmung mit mCP bei unterschiedlichen pH-Werten. Die gestrichelten Linien zeigen den Bereich, der innerhalb der $1\sigma = \pm 0,002$ Standardabweichung liegt.

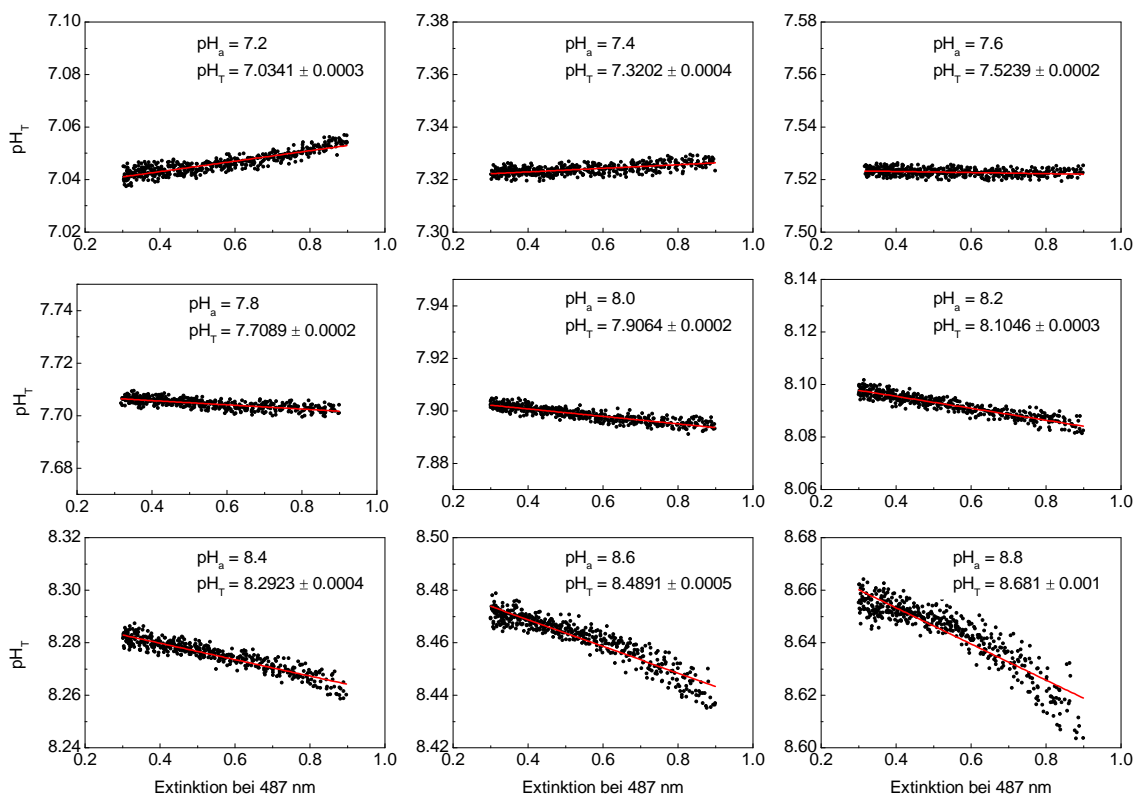


Abbildung 2.11: Korrekturgeraden der Störung durch mCP bei verschiedenen pH-Werten in Meerwasser bei $S = 35,82$ und $T = 25^\circ\text{C}$. Der pH-Wert wurde auf der Aktivitätenskala (pH_a) mittels Glaselektrode eingestellt. Die IndikatorstammLösung war in diesem Fall auf $\text{pH}_T \approx 7,5$ eingestellt. Aus diesem Grund treten bereits bei pH-Werten von $\text{pH} \approx 8,4$ leichte Nichtlinearitäten auf.

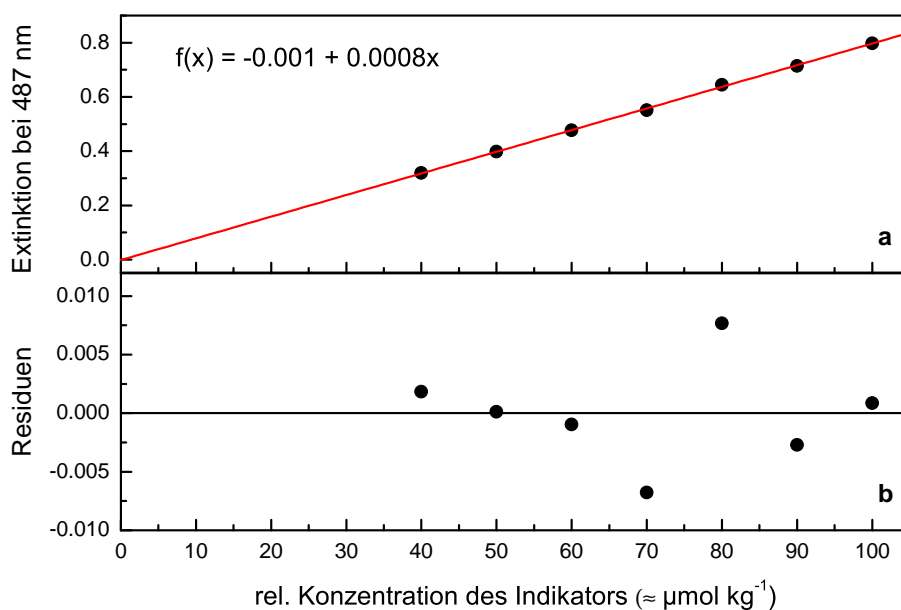


Abbildung 2.12: Lineare Regression der Extinktion von mCP bei 487 nm gegen die Konzentration (a) und die entsprechenden Residuen (b). Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2 = 0,99921$. Lineares Verhalten ist damit gegeben.

reich bis ca. $100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ des Indikators. Ausschließlich dieser Bereich wurde für die Korrekturgeraden verwendet. Dieser Bereich wurde durch Vergleich der Bestimmtheitsmaße R^2 einer linearen (R_{lin}^2) und einer quadratischen Anpassung (R_{quad}^2) als linear bestimmt: $R_{\text{lin}}^2 = 0,99921$; $R_{\text{quad}}^2 = 0,99906$.

Spezifität/Selektivität Das vorgestellte System ist spezifisch für den pH_T -Wert in Salzwasser und kann bei Kenntnis von S und T direkt interpretierbare Ergebnisse liefern. Es ist unerheblich, welche Säuren oder Basen den pH-Wert beeinflussen. Durch seine Definition (Gleichung 2 in Abschnitt 2.2) werden nur diese Spezies detektiert. Die Methode ist nicht selektiv, da immer beide Säuren, die freien Wasserstoffionen $[\text{H}^+]_F$ und die an Sulfat assoziierten Ionen $[\text{HSO}_4^-]$, bestimmt werden. Über das Verhältnis beider kann nur indirekt bei Kenntnis von S und T eine Aussage getroffen werden. Denn S gibt nach dem Gesetz der konstanten Proportionen Auskunft über S_T und zusammen mit T kann über die Gleichgewichtslage $[\text{HSO}_4^{2-}]$ bestimmt werden.

Empfindlichkeit Die Empfindlichkeit einer Methode ergibt sich normaler Weise aus der Steigung einer Kalibriergeraden. Bei der pH-Bestimmung ist dies jedoch nicht möglich, da keine Kalibrierung im eigentlichen Sinne stattfindet. Sie gibt

hier die kleinste pH-Differenz an, die noch bestimmt werden kann, also quantitativ erfasst werden kann. Um diesen Schwellenwert zu ermitteln, wurden 2-Proben-*t*-Tests von Wiederholungsmessungen hypothetischer Proben mit einer Präzision von $1\sigma = 0,0007$ durchgeführt. Die mittlere pH-Differenz der zweiten Probe wurde schrittweise erhöht, bis die Differenz der beiden Proben signifikant in einem Vertrauensbereich von 95 % war. Demzufolge kann ein Unterschied von 0,0004 pH-Einheiten signifikant festgestellt werden. Für eine quantitative Erfassung muss genau wie bei der Bestimmungs- und der Nachweisgrenze der dreifache Wert verwendet werden. Der kleinste nachweisbare pH-Unterschied für diese Methode liegt bei 0,0012 pH-Einheiten.

Richtigkeit Die Richtigkeit wurde weitgehend in Aßmann et al. (2011, Abschnitt 4.1.2) diskutiert. Der Vergleich mit einem Referenzsystem im Labor ist mit einer mittleren Abweichung von +0,0005 pH-Einheiten durchaus zufriedenstellend. Der Vergleich mit einem CRM hingegen weist noch starke Abweichungen vom *wahren* Wert auf (+0,0081). Das ist auf die Verunreinigungen des Indikators zurückzuführen und von Charge zu Charge unterschiedlich (Yao et al. 2007). Die Korrektur dieser Verunreinigung kann durch parallele Messungen derselben Proben im entsprechenden Arbeitsbereich mit reinem und unreinem mCP geschehen (Liu et al. 2011). Aufgereinigtes mCP wurde bereits von der Arbeitsgruppe um Byrne bezogen. Vergleichsmessungen für eine nachträgliche Korrektur sämtlicher bislang gemessener pH-Werte steht noch aus. Bislang wird lediglich der Offset zum CRM korrigiert. Die Richtigkeit bei genau diesem pH-Wert ist somit identisch mit der Genauigkeit des Standards ($\leq 0,001$). Bei anderen pH-Werten innerhalb des Arbeitsbereiches lässt sich eine Richtigkeit von $\pm 0,003$ pH-Einheiten abschätzen.

Präzision Während die Wiederholpräzision der unmittelbaren Wiederholungsmessung mit $\pm 0,0007$ pH-Einheiten ausreichend ist (Aßmann et al. 2011), kann die Langzeitpräzision mit $\pm 0,0032$ diesen Wert nicht erreichen (siehe Abbildung 2.13).

Der Offset von +0,0094 ist ein anderer als im vorangehenden Absatz beschrieben, was an einer anderen Charge des Indikators liegt. Es stellte sich heraus, dass der Wechsel der Charge vom Hersteller Sigma-Aldrich relativ kleine Sprünge bei Messungen der CRMs verursacht. Über einen langen Zeitraum mit wechselnden Chargen und auch mit Veränderungen des Messsystems im Zuge der Entwicklungsarbeit kann eine Langzeitpräzision von $\pm 0,0055$ pH-Einheiten festgestellt werden (Abbildung 2.14).

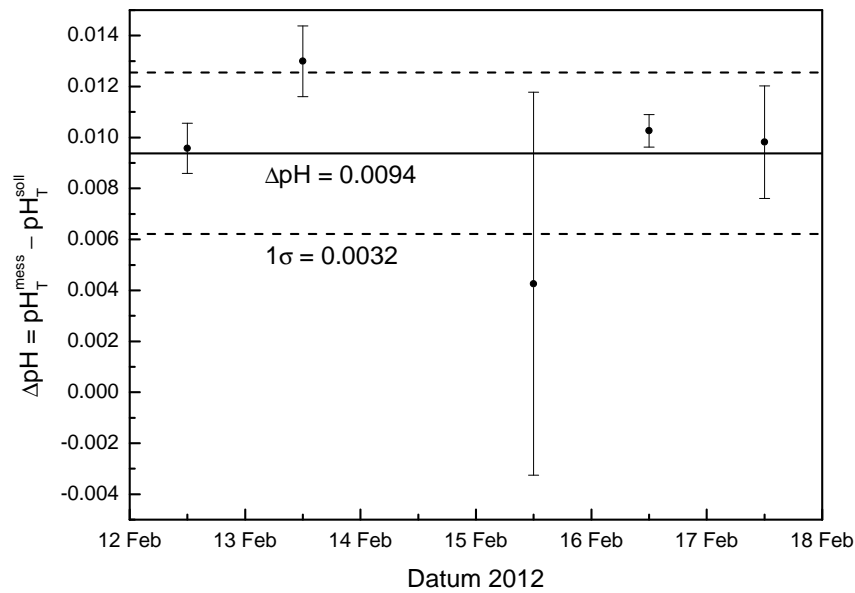


Abbildung 2.13: Wiederholungsmessung von CRM-Standards während einer Messkampagne HE371 auf der FS Heincke. Im Mittel ergibt sich ein Offset von $\Delta\text{pH} = +0,0094$ mit einer Standardabweichung von $1\sigma = 0,0032$. Die Messungen fanden über einen Zeitraum von fünf Tagen statt.

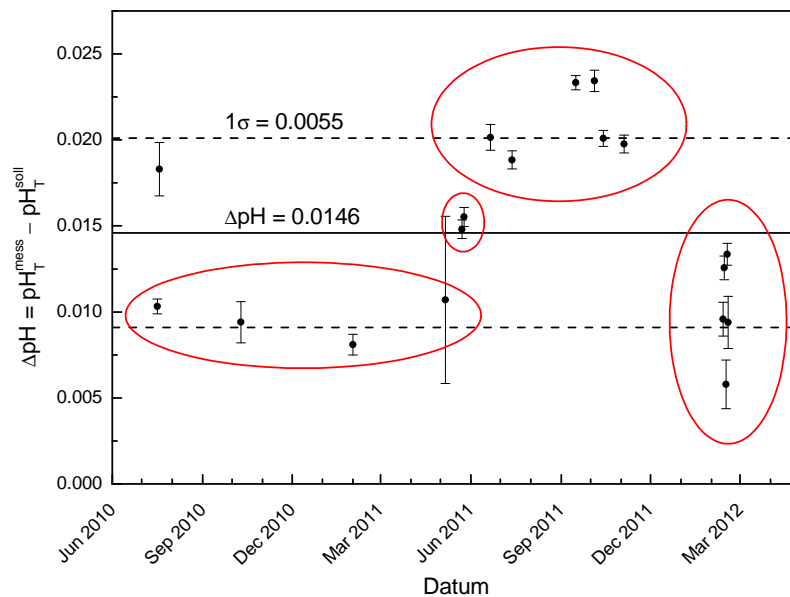


Abbildung 2.14: Wiederholungsmessungen von CRM-Standards mit variierendem Messsystem, unterschiedlichen Chargen des Indikators und unterschiedlichen Messumgebungen, wie Forschungsschiff oder Labor. Die Langzeitpräzision beträgt $1\sigma = \pm 0,0055$ und der Offset zum Standard ist im Mittel $\Delta\text{pH} = 0.0146$. Die rot markierten Felder zeigen den Wechsel der Indikatorcharge an. Der nicht umkreiste Datenpunkt wird hier als Ausreißer betrachtet, da nicht mehr genau nachvollzogen werden kann, weshalb dieser Wert sich von den ersten vier umkreisten Werten signifikant unterscheidet.

Messunsicherheit Die Messunsicherheit ist eine Kombination aus der Richtigkeit und der Präzision. Im einfachsten Fall addieren sich diese beiden Größen zu einer Unsicherheit von $\pm 0,004$ pH-Einheiten. Bei Betrachtung der Langzeitpräzision ist diese allerdings etwas größer und muss mit $\pm 0,006$ pH-Einheiten angenommen werden. Wenn nun noch weitere Unsicherheiten hinzugezogen werden, wie in Aßmann et al. (2011) beschrieben ergibt sich eine Gesamtunsicherheit von ca. $\pm 0,008$ pH-Einheiten. Dieser Wert gilt für die Verwendung von CRMs. Werden diese nicht verwendet, muss für nicht aufgereinigten Indikator eine Messunsicherheit von $\pm 0,02$ angenommen werden (Liu et al. 2011). Bei Erstellung einer Korrekturfunktion mit aufgereinigtem mCP kann diese Unsicherheit auch bei Verzicht auf CRMs auf $\pm 0,002$ gedrückt werden. Damit hätte die Messunsicherheit den geforderten Wert, wie er für Carbonatchemieberechnungen benötigt wird.

Robustheit Das Messsystem wurde so aufgebaut, dass möglichst wenige Einflussfaktoren die Messung stören können. So wird die gesamte Elektronik inklusive der Lichtquelle und des Detektors in einer separaten Box bei konstanter Temperatur gehalten. Auch der Probenstrom wird immer auf $25\text{ °C} \pm 0,006\text{ °C}$ temperiert. Dies war nötig, da die Charakterisierung von K_{12} nach Clayton & Byrne (1993) in einem sehr begrenzten Temperatur- und Salzbereich lag. Aktuelle Publikationen ermöglichen nun einen größeren Arbeitsbereich (Liu et al. 2011) und erlauben grundsätzlich das Weglassen der Proben temperierung. Damit würde die Robustheit weiter verbessert, da momentan das Ausgasen von sehr kalten Proben bei Erwärmung auf 25 °C die Messung verfälschen kann. Luftblasen können zum einen die Absorptionsmessung stören und zum anderen durch das ausgegaste CO_2 zu einem veränderten pH-Wert der Wasserprobe führen.

Da eine pH-Bestimmung von der Aufnahme des Dunkelstromes bis zur Detektierung der Indikatorinjektion nur 40 s braucht, kann auch auf die Temperaturregelung der Lichtquelle und des Detektors verzichtet werden. Die Umgebungstemperatur sollte sich dann allerdings nicht zu stark ändern. Dies ist fast nie der Fall für ein Durchflusssystem auf Schiffen in einem geschlossenen Raum. Bei einer Umsetzung als in situ-Gerät kann das jedoch problematisch werden, da starke Gradienten in z. B. Sprungschichten auftreten können. Die Temperierung der Elektronik sorgt also für konstante Bedingungen, die für stabile Messungen wichtig sind.

Wie bereits erwähnt, kann das vorgestellte Messprinzip als driftfrei angesehen werden. Selbst wenn es durch Rosten des LWL zu massiven Intensitätsverlusten in

der Küvette kam, waren die pH-Messungen stabil. Ein Beispiel sei die Messkampagne mit der FS Heincke HE371 (siehe Abbildung 2.15). Hier trat durch Korrosion der LWL in der Küvette ein starker Verlust der Intensität auf, da die optischen Leiter nach und nach mit Rost überdeckt werden. Trotz des Intensitätsverlustes bleibt die Messung stabil und richtig. Die Sprünge in den Intensitäten sind durch das Wechseln der Probe zu einem Standard und der damit einhergehenden Spülung des Systems mit Frischwasser zu erklären.

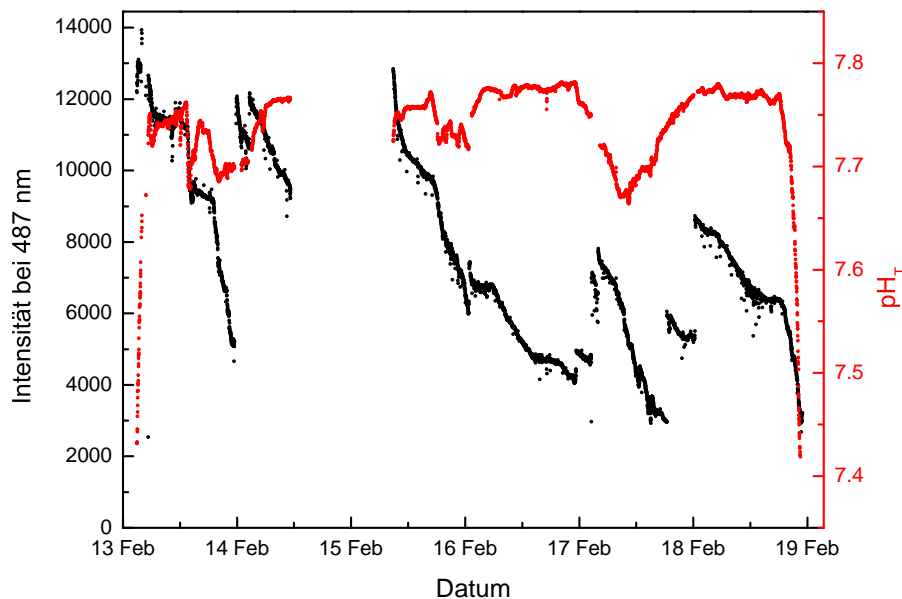


Abbildung 2.15: Stabile pH-Messungen trotz massiver Drift der Lichtintensität durch Korrosion der LWL während der Messkampagne HE371 auf der FS Heincke in der Nordsee. Die starken Gradienten im pH-Wert zu Beginn und zum Ende zeigen die Ein- bzw. Ausfahrt der Wesermündung an.

Das Potential der Vereinfachung und Verkleinerung für den kommerziellen Gebrauch ist für dieses Messsystem sehr groß, ohne dass die Robustheit und Messgenauigkeit darunter leiden würde. Es wurde für autonome Messungen ausgelegt und kann je nach Indikatorvorrat und bei Verwendung von nicht korrodierenden LWL mehrere Wochen autonom eingesetzt werden.

Probenahme Die Probenahme ist gerade bei pH-Messungen von großer Bedeutung. Es ist nicht ohne weiteres möglich, Wasserproben auf dem Schiff zu konservieren und später im Labor zu messen. Eine direkte Bestimmung des pH-Wertes auf See ist daher sehr zu empfehlen. In Dickson et al. (2007, SOP1) ist beschrieben, wie dennoch eine Probenahme erfolgen sollte, wenn die Messung nicht direkt

erfolgen kann. Das Problem der Probenahme liegt bei der starken Abhängigkeit des pH-Wertes vom $p\text{CO}_2$. Ein Ausgasen von CO_2 bei Erwärmung von kaltem Meerwasser führt zum Verlust an Kohlensäure und erhöht den pH-Wert. Umgekehrtes gilt bei Abkühlung der Probe, da sich die Löslichkeit für CO_2 erhöht und sich mehr atmosphärisches CO_2 in der Probe lösen kann. Es käme zum Absinken des pH-Wertes. Der Gasaustausch muss demnach bis zum Zeitpunkt des Messens möglichst unterbunden werden. Ist die in situ-Temperatur und die Messtemperatur bekannt, kann der pH-Wert bei Kenntnis eines weiteren Carbonatparameters in situ berechnet werden. Sind beide Temperaturen gleich kann Gleichung 5 in Aßmann et al. (2011) direkt ohne Umrechnung angewendet werden.

2.5 Messergebnisse und Diskussion

Das System wurde insgesamt auf 2 Messkampagnen der FS Polarstern und 5 Messkampagnen der FS Heincke eingesetzt und weiterentwickelt. Allerdings wurden die ersten drei Fahrten in einem sehr frühen Stadium der Arbeit durchgeführt und lieferten noch keine Daten von hoher Qualität. Diese Fahrten galten lediglich der Entwicklung und Erprobung verschiedener Konzepte. Die letztlich verwendete Methode, wie in Aßmann et al. (2011) beschrieben, kam in den in Abbildung 2.16 gezeigten Fahrten zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um die vier in der Nordsee durchgeführten Messkampagnen HE331, HE336, HE359 und HE371, die in etwa die vier Jahreszeiten abdecken und somit einen Überblick über die saisonale Dynamik in der Nordsee geben. Auf der Fahrt HE371 wurde neben dem pH_T -Wert auch $p\text{CO}_2$ kontinuierlich gemessen und außerdem Referenzproben für A_T und C_T genommen. Eine ausführliche Auswertung dieser Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.

Die größte Dynamik des pH-Wertes ist im Frühling (Juni) und im Sommer (Juli) zu finden, da hier eine Vielzahl biologischer Prozesse stattfindet. Durch die hohen Temperaturen von mehr als 15°C und das hohe Licht- und Nährstoffangebot sind in dieser Jahreszeit ständig Prozesse der Primärproduktion in Form von heftigen Algenblüten zu finden. Durch den hohen CO_2 -Konsum der Algen führt dies zu erhöhten pH-Werten. Die anschließende Respiration durch Bakterien erzeugt eine erhöhte Produktion an CO_2 , welches wiederum einen stark fallenden pH-Wert bewirkt. Die Zonen der Produktion und des Abbaus von Biomasse sind oftmals stark lokal begrenzt, was zu steilen Flanken in den pH-Messungen führt.

Genau deswegen ist es wichtig, dass das Messsystem innerhalb kürzester Zeit ein

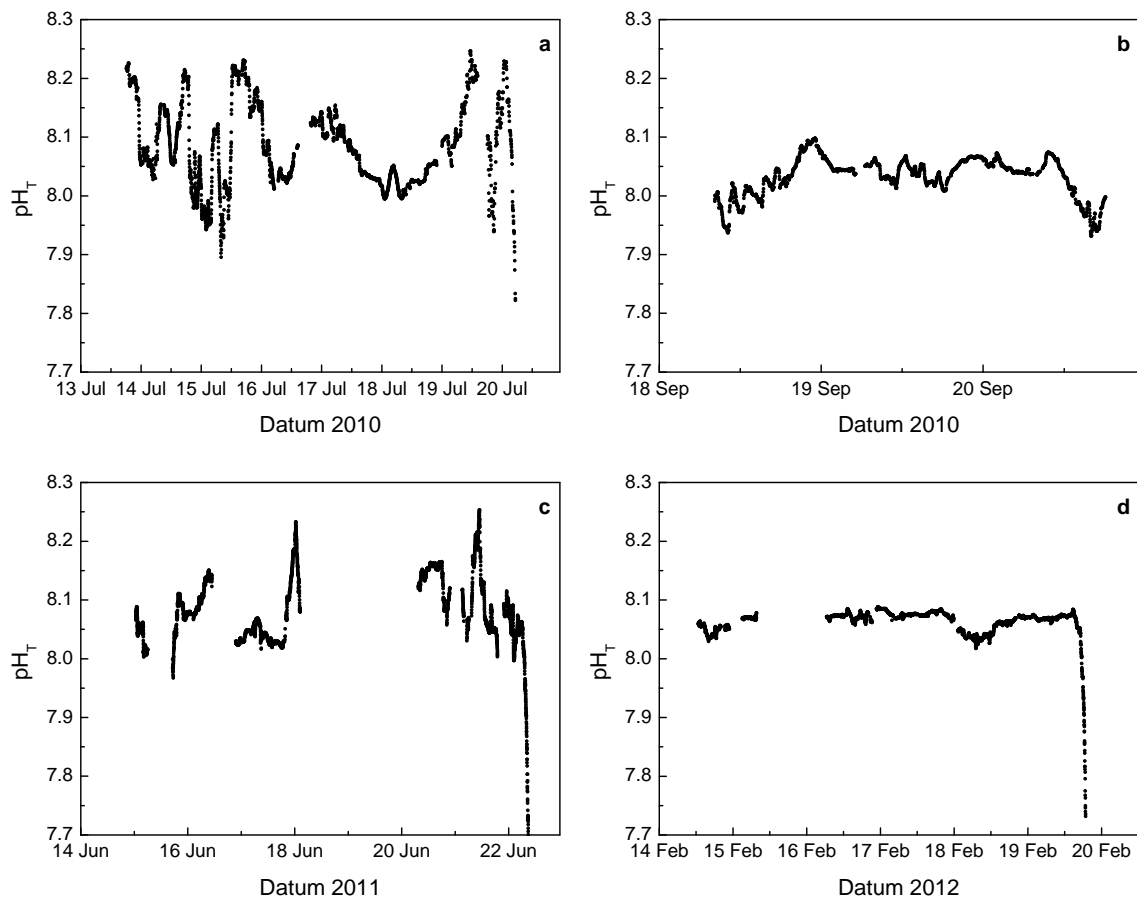


Abbildung 2.16: Messdaten der pH-Werte auf den Messkampagnen HE331 (Juli 2010, a), HE336 (September 2010, b), HE359 (Juni 2011, c) und HE371 (Februar 2012, d) der FS Heincke in der Nordsee.

solches Signal auflösen kann. Die angegebene Messfrequenz von einer Minute erzeugt zu mehr als 95 % ein neues Signal, welches nur minimal durch Verschleppung der Probe durch die vorangegangene Wassermasse beeinflusst wird. Das bedeutet, dass nicht nur technisch innerhalb einer Minute ein neuer Messwert erzeugt werden kann, sondern auch das Probenwasser nahezu vollständig ausgetauscht wird. Die Mittelung der Messwerte findet in einem nur sehr kleinen Zeitfenster von ca. 10s statt. Die starke Longitudinalvermischung in den Schläuchen verhindert das Auftreten starker Gradienten in diesem Zeitraum. Die Messung inklusive der Mittelung über den Konzentrationsgradienten kann demnach als eine quasi-diskrete Messung angesehen werden. Befindet sich das System im kontinuierlichen Betrieb und ist immer dem Meerwasser ausgesetzt, welches in seiner Beschaffenheit sehr ähnlich ist, trifft das auch zu. Bei einem abrupten Wechsel des Messmediums von z. B. Meerwasser zum

TRIS-Puffer (CRM) mit einem anderen pH-Wert von $\Delta\text{pH}_T \approx 0,3$ muss eine Phase der Konditionierung von ca. 5 min abgewartet werden. Erst danach sind richtige pH-Werte zu messen. Das scheint bei Betrachtung der in situ-pH-Werte praktisch nur selten aufzutreten, ist jedoch schon bei in situ-Temperaturen von $< 5^\circ\text{C}$ der Fall. Die Messtemperatur von 25°C lässt den pH-Wert von z. B. $\text{pH}_T = 8,05$ bei 5°C in situ-Temperatur auf einen pH-Wert von $\text{pH}_T = 7,75$ sinken. Wenn nun der Standard mit $\text{pH}_T = 8,1$ gemessen wird, liegt die Differenz bei 0,3 pH-Einheiten.

3 Entwicklung eines A_T -Messsystems

3.1 Einführung

Die Messung der Gesamtalkalinität ist ebenfalls mittels eines automatischen Durchflusssystems realisiert. Der Aufbau ist dem pH-System sehr ähnlich und kann mit diesem in einem Gerät zusammengefasst werden, wodurch die Möglichkeit einer vollständigen Charakterisierung des Carbonatsystems gegeben ist. Eine Zusammenführung des pH-Systems mit dem A_T -System ist auch aus thermodynamischer Sicht von Vorteil, da die Fehler bei der Berechnung der fehlenden Parameter gering ausfallen (vergleiche Abschnitt 1.3.1). Als wichtigster Unterschied der beiden Systeme ist hier die sehr genaue Dosierung der Flüssigkeiten (Probe, Säure und Indikator) zu nennen, da die entsprechenden Massen in der Berechnung der A_T eine entscheidende Rolle spielen.

Nachfolgend ist ein Überblick der bereits entwickelten Methoden zur Bestimmung der Gesamtalkalinität gegeben. Die Automatisierung auf Forschungsschiffen oder im Labor ist in einigen Aspekten bereits umgesetzt, jedoch noch nicht für einen autonomen Einsatz auf z. B. VOS geeignet. Es fehlt bislang die nötige Robustheit und die Vereinfachung der Arbeitsschritte von der Probenahme bis zum Messwert. Nur wenn die Anzahl der Einzelkomponenten und die der Arbeitsschritte überschaubar bleibt und das Messsystem sich gleichzeitig nur schwer von äußeren Einflüssen beeinträchtigen lässt, ist ein solches Analysensystem autonom einsetzbar.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel die in dieser Arbeit getesteten Methoden der A_T -Bestimmung betrachtet und ausgewertet. Der methodische Umfang ist in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Zielstellung ist dabei immer die Entwicklung eines robusten Messsystems mit dem dazu passenden Messprinzip und das Finden einer geeigneten Methode zur Datenauswertung. Sämtliche pH-Messungen finden dabei auf der totalen Skala (pH_T) statt.

3.2 Publikation: Automated determination of total alkalinity in seawater: A systematic review guiding future developments

Aßmann, S., Körtzinger, A., 2012 (manuscript in preparation).

Mein Beitrag:

- Literaturrecherche zu bisher entwickelten Methoden
- Laborerprobung verschiedener Methoden zur A_T -Bestimmung
 - Potentiometrische Open-Cell-Titration
 - Spektrometrische Open-Cell-Titration
 - Spektrometrische Closed-Cell-Titration
- Verfassen des Manuskriptes

Automated determination of total alkalinity in seawater: A systematic review guiding future developments

Steffen Aßmann¹, Arne Körtzinger²

¹Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institute of Coastal Research, Max-Planck-Str. 1,
21502 Geesthacht, Germany

²Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Marine Biogeochemistry, Düsternbrooker
Weg 20, 24105 Kiel, Germany

Abstract

The carbonate chemistry in the surface ocean is changing rapidly due to the increased uptake of CO₂ from the atmosphere as a consequence of the rising anthropogenic CO₂ emissions. A comprehensive documentation of these changes can only be derived by autonomous sensors measuring at least two out of the four measurable carbonate system parameters (pH, $p\text{CO}_2$, A_T , C_T). Up to now there are only the parameters for pH and $p\text{CO}_2$ implemented as autonomous sensors. Unfortunately the combination of pH and $p\text{CO}_2$ is suboptimal and there is therefore a need for a third parameter giving the opportunity for calculation of the missing parameters with an improved accuracy and for cross-validation. This study provides an overview of the available techniques for determination of the total alkalinity (A_T) and gives advice for future development work. An automated determination of A_T is not satisfyingly implemented yet. The approach for determination of A_T applies an acidic titration and a subsequent detection of the pH value. Both parts need a high level of accuracy making the automation challenging. The

recommendation for an automated measurement setup is the application of a closed-cell titration using the spectrophotometric pH determination. This method can be implemented robustly without sophisticated mechanics and applies a proven concept for pH detection.

1 Introduction

The total alkalinity (A_T) is one of the four key measurement variables (A_T , C_T , pH, $p\text{CO}_2$) for characterizing the carbonate chemistry in seawater. Together with a second parameter from this list the carbonate alkalinity (A_C), that is calculated from A_T , can be used for calculation of all other carbonate species. Several measurement systems for A_T have been described by a variety of authors making it possible to carry out accurate measurements in the laboratory and at sea. A_T is a variable which is not straight forward to measure at high accuracy which is why trained laboratory workers are needed. There is currently no automated/autonomous measurement system for A_T commercially available which provides data at sufficient quality.

The accuracy of A_T measurements have been greatly improved since certified reference material (CRM) is available from Andrew G. Dickson's laboratory at the University of California, San Diego (Dickson et al., 2003). New instrument developments can thus be quickly checked against a certified standard in order to assure a certain level of accuracy. This is important when combining datasets from different research projects or large observatory programs such as JGOFS (Joint Global Ocean Flux Studies) or WOCE (World Ocean Circulation Experiment).

Most of our current knowledge about the marine carbon system was gained from open-ocean and deep-sea measurements on discrete samples. Both are good for identifying large-scale distributions and long-term changes in marine carbon chemistry. For detection of natural or anthropogenic variability on small spatial and temporal scales an application of automated measurement systems would be desirable. The highest variability can be found in coastal waters where it is even more important to apply rapid and accurate measurements. The knowledge about the carbonate chemistry in coastal waters

is very limited due to its complex chemical and biological composition. It must be proven if the so far used models and techniques for evaluation of A_T measurements are suitable for coastal waters. Also a better understanding of the carbon cycle in the coastal domain is needed.

Usually A_T is used together with a second variable (mostly C_T) for carbonate system calculations to specify for example the saturation states of aragonite and calcite. This is important for calcifying organisms living in seawater which are affected by acidification due to the increased CO_2 uptake. Calculations of CO_2 fluxes and monitoring of decreasing pH values due to global ocean acidification are also the predominant motivations for measuring A_T besides C_T , pH, and $p\text{CO}_2$. A_T also is a proxy for material fluxes and degradation pathways of organic matter in sediments. Also A_T fluxes coming from rivers and mud flats create highly dynamic coastal sites having impacts on the carbonate chemistry (Thomas et al., 2009) and showing significant contributions to the marine carbon cycle.

2 Theory

2.1 Definition of A_T

A rigorous definition for oxic waters was firstly given by Dickson (1981) and can also be found in the *Guide to Best Practices for Ocean CO_2 Measurements* (Dickson et al., 2007): “The total alkalinity of a seawater sample is defined as the number of moles of hydrogen ion equivalent to the excess of proton acceptors (bases formed from weak acids with a dissociation constant $K \leq 10^{-4.5}$ at 25 °C and zero ionic strength) over proton donors (acids with $K > 10^{-4.5}$) in 1 kilogram of sample”.

$$\begin{aligned}
 A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\
 & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\
 & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots
 \end{aligned} \tag{1}$$

The brackets represent concentrations of alkalinity-relevant species in solution, $[H^+]_F$ is the concentration of free hydrogen ions, and the ellipses represent additional minor acid or base species that are either unidentified or present in such small amounts that they can be ignored under normal conditions. The total alkalinity or titration alkalinity is a measure of the buffer capacity of seawater. The name “titration alkalinity” implies that it can be derived from titration with a strong acid. More about the determination can be found in section 3.

Although concentration of every single constituent is a function of pH, pressure, and temperature A_T itself is not. If A_T is expressed in units of mol kg^{-1} it can be considered as a conservative quantity. The same is true for total dissolved inorganic carbon (C_T) in a closed system. A_T can also be expressed as a charge balance of the mixed electrolyte system of seawater such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- . Here every single constituent is conservative. For details on the alternative but fully consistent definition of A_T see Wolf-Gladrow et al. (2007).

However, for determination of A_T one has to take into account the acid base systems. More than 99.5 % of A_T is specified by carbonate alkalinity (A_C), borate alkalinity (A_B), and water alkalinity (A_W). A practical definition for the alkalinity is known as the practical alkalinity (PA), therefore ignoring all minor species (compare with Equation 1):

$$\begin{aligned} \text{PA} &= A_C + A_B + A_W \\ \text{PA} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_F. \end{aligned} \quad 2$$

Due to the low pH values during titration there are more acids need to be included. Figure 1 shows the main constituents in seawater including $[\text{HSO}_4^-]$ and $[\text{HF}]$. Hence A_T can be rewritten as:

$$\begin{aligned} A_T &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \\ &\quad - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}]. \end{aligned} \quad 3$$

Equation 3 will work fine for many open ocean surface waters with negligible amounts of nutrients. If there is knowledge about high amounts of nutrients one should include these in Equation 3 (compare Equation 1). This is necessary especially in eutrophic, coastal waters with nutrient concentrations of a few $\mu\text{mol kg}^{-1}$ which is above the detection limit of A_T determination.

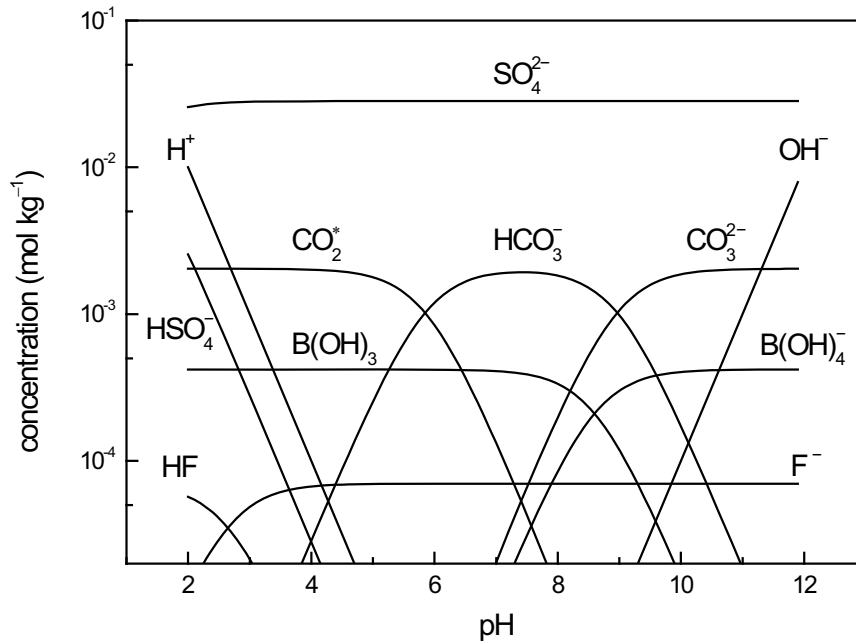


Figure 1: Bjerrum plot with the main acid base species contributing to the A_T of seawater. ($C_T = 2040 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $S = 35$, $T = 25$.)

2.2 Processes controlling A_T

The main source of total alkalinity is weathering of rocks discharging A_T into the rivers and hence to the sea. The rain and rivers are releasing through chemical weathering carbonates and other electrolytes from soil and rocks and delivers them to coastal waters. The coast is mostly affected by these inputs besides other sources such as tidal mud flats (Brasse et al., 1999) or upwelling. Nutrients and other chemical anthropogenic discharges coming from industry and agriculture influence A_T as well. Precipitation of CaCO_3 and reverse weathering in sediments are processes that remove A_T and C_T from seawater. As a result of all fluxes A_T remains relatively constant at about

2000 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ at the open ocean which is at or near to long-term steady state but varies largely in coastal waters (Thomas et al., 2009).

Most of these impacts do not affect measurements in the open ocean which is important for e.g. monitoring the ocean acidification rates. A_T can be used easily for calculation of A_C and therefore for calculation of the carbonate chemistry using a second carbonate system parameter. Discrete sampling of seawater will also work because abrupt short-term variations are unlikely. Inputs of nutrients or sediment wash-out are not present and carbon cycling takes place on longer time scales. However, a more complex situation exists in coastal regions. The mentioned sources of A_T and sources of nutrients due to rivers or local upwelling create much more variable conditions where most of the primary production takes place. Production and degradation of organic matter (OM) occurs and A_T changes more rapidly and strongly.

Both primary production and degradation generate dissolved organic matter (DOM) which is able to participate in acid-base reactions (Bradshaw and Brewer, 1988; Hernández-Ayón et al., 2007; Kim and Lee, 2009; Muller and Bleie, 2008). The extend of DOM contributing to A_T can be up to approx. 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. This effect is even larger in mesocosm experiments where A_T is no longer an interpretable and hence useful parameter for carbonate calculations. Up to now there is no way to separate DOM alkalinity (A_{DOM}) from A_T . An estimate for quantification of DOM was made by Hernández-Ayón et al. (2007) using a back titration of the seawater sample. For ocean acidification experiments in small cultures A_T is thus not useful for carbonate measurements.

In contrast changes in $p\text{CO}_2$ have no influence on A_T . CO_2 has no charge and is therefore not present in the charge balance describing A_T . But, at high $p\text{CO}_2$ values ($\approx 1000 \mu\text{atm}$) in e.g. ocean acidification experiments it is not straight forward to simply measure and A_T and C_T and calculate $p\text{CO}_2$. The effects on the stability constants for carbonic acid at high $p\text{CO}_2$ values affect the accuracy of $p\text{CO}_2$ by up to 5 % (Millero et al., 2002). Up to now the reason for that is not fully clear.

3 Methods for A_T determination

3.1 Measurement principle

For determination of A_T a titration with a strong acid is conducted and the pH value is recorded. This is what all approaches have in common. The differences between the various types of measurement setups lie mainly in the detection of pH, sample/reagent handling, and application of a certain seawater model. There are two approaches for measuring A_T : acidimetric titration using an open-cell or using a closed-cell approach. For detection of pH there are again two methods: potentiometric and spectrophotometric determination. This provides four options to measure A_T (see Table 1). The applied seawater model is usually predetermined by the method used.

Table 1: Overview of the available techniques to measure A_T . Titration data evaluation can be made using a modified Gran approach or a NLLS routine.

Sample handling	pH determination
closed cell	potentiometric
	spectrophotometric
open cell	potentiometric
	spectrophotometric

In most cases, a known amount of a seawater sample is placed in a vessel where the titration takes place. The titrant typically is hydrochloric acid made up in a sodium chloride background to approximate the ionic strength of seawater. This will keep the activity coefficients almost undisturbed during titration. Depending on the method the pH value has to be recorded during titration over a certain pH range using e.g. a glass electrode/reference electrode pH cell. For spectrophotometric pH determination an indicator dye has to be added. The acid and base form of the indicator must be included into the

proton balance because these become part of the sample's acid-base system. A_T is computed from the sample and titrant volume and the e.m.f. data or rather the measured pH values using a least-squares procedure based on a non-linear curve fitting approach (see section 3.3 and 3.4). Another method for calculation of A_T is a modified Gran approach (Hansson and Jagner, 1973) which is used for determination of the second equivalence point of carbonic acid. The non-modified Gran function or the maxima of the first derivative of the titration curve can also be used for determination of the equivalence point yielding poor precisions and accuracy, however, in all cases the volume and the concentration of the added acid has to be known very accurately.

3.2 Gran and modified Gran function

The Gran function is used for determination of the inflection points of the titration curve which is linearized and zero at the inflections points (Gran, 1952). When the titration takes place at lower pH values than the bicarbonate/carbonic acid equivalence point the mass balance condition for free hydrogen ions $[H^+]_F$ is

$$(m_0 + m)[H^+]_F = C(m - m_2) \quad \text{for} \quad m > m_2 \quad 4$$

with the sample mass m_0 , mass of the acid m , acid concentration C , and mass of the acid at the second inflection point m_2 . The Gran function is therefore:

$$F_1 = (m_0 + m)[H^+] \quad \text{for} \quad m > m_2, \quad 5$$

$$F_1 = (m_0 + m) \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \quad \text{for} \quad m > m_2. \quad 6$$

A method with good reproducibility (0.1 %) was developed by Dyrssen (1965) and Edmond (1970). The accuracy is limited to 1 % with the simple Gran functions where the contribution of other acids is ignored (Hansson and Jagner, 1973). These methods were not suitable for automation but good for use on a research vessel. Another ap-

proach was described by Hernández-Ayón et al. (1999) who used the maxima of the first derivative of the titration curve for determination of the equivalence points of the carbonate species. This method does not have the high precision of other methods but provides the ability to identify and quantify the effects of organic acids/bases (Hernández-Ayón et al., 2007) which is done by back titration of the sample after out-gassing of CO₂. The arising equivalence points of the titration curve give information about containing organic acids/bases.

To reduce the systematic errors a more sophisticated approach has to be applied such as the modified Gran function (Hansson and Jagner, 1973). It accounts for hydrogen sulfate and hydrofluoric acid formed during titration at low pH values ($m > m_2$) and also for the remaining bicarbonate. The modified Gran approach is described by

$$F_1 = (m_0 + m) \left([H^+] + [HSO_4^-] + [HF] - [HCO_3^-] \right) \quad \text{for } m > m_2. \quad 7$$

Van den Berg and Rogers (1987) applied the Gran approach using two titration points at $\text{pH} < 4$. Precision was found to be 0.1 %. Haraldsson et al. (1997) developed a setup which is designed for use on research vessels with a precision < 0.1 %. A slightly broader titration range (five points at $\text{pH} < 4$) was chosen for application of the Gran function. Systematic errors due to changes in the A_T/C_T ratio were found to be < 0.1 % and the changes from a conventional Gran function to a modified Gran function were found to be < 0.1 % using the computer program *Haltafall*.

The simple Gran approach is easy to use because E° and C_T are not needed for calculation of A_T . However, for the modified Gran approach it is recommended to minimize the systematic errors. Therefore C_T and E° must be estimated as preconditions. A basic disadvantage of the Gran approach is the failure for the titration points close to the equivalence point. Only titration ranges where the Gran function is linear can be used.

3.3 Closed cell titration

3.3.1 Principle

A known amount of seawater is titrated with a solution of hydrochloric acid. The titration vessel consists of a thermostated closed cell. Hence no CO_2 is lost during titration and both A_T and C_T can be determined. The analytical concentration of hydrogen ions C_H is given by the negative of A_T :

$$\begin{aligned}
 C_H = & [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \\
 & - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\
 & - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-]
 \end{aligned} \tag{8}$$

ignoring all minor undefined species. If a mass m of the acid with the concentration C is added to the sample with the mass m_0 , C_H can be calculated at any titration point using the following equation:

$$C_H = \frac{mC - m_0A_T}{m + m_0}. \tag{9}$$

Combination of Equation 8 and 9 gives Equation 10:

$$\begin{aligned}
 \frac{mC - m_0A_T}{m + m_0} = & [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \\
 & - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\
 & - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-].
 \end{aligned} \tag{10}$$

The equation is then reorganized and the expressions for the concentrations of the acid/base species are rewritten using the corresponding equilibrium constants:

$$\begin{aligned}
& A_T - C_T \left(\frac{K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \right) - B_T \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+] / K_B} \right) \\
& - P_T \left(\frac{K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + 2K_{1P} K_{2P} K_{3P} - [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \right) \\
& - Si_T \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+] / K_{Si}} \right) - NH_{3T} \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+] / K_{NH3}} \right) \\
& - H_2 S_T \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+] / K_{H2S}} \right) + S_T \left(\frac{1}{1 + K_S / [\text{H}^+]_F} \right) \\
& + F_T \left(\frac{1}{1 + K_F / [\text{H}^+]_F} \right) + \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left(\frac{[\text{H}^+]}{Z} - \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \right) - \frac{m}{m_0} C = 0.
\end{aligned} \tag{11}$$

Herein the variables with index T indicate total concentrations, i.e. the sum of the concentrations of all species of the respective acid-base system. Note that the hydrogen sulfate concentration is described using free hydrogen ions $[\text{H}^+]_F$ because the equilibrium constant of sulfate K_S is defined on the free hydrogen ion scale. Conversion from total scale to free scale can be made by

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / Z \tag{12}$$

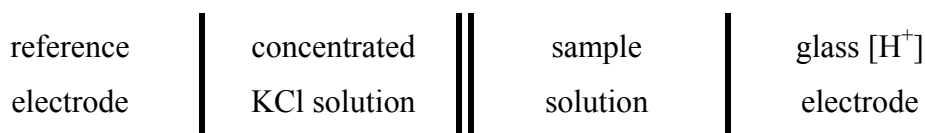
with

$$Z = 1 + \frac{S_T}{K_S}. \tag{13}$$

The data fitting is performed using a non-linear least-squares (NLLS) routine which is implemented in most programming languages and usually based on the MINPACK software package. Depending on the method used several parameters can be adjusted in Equation 11, such as A_T , C_T , and K_1 , reducing the sum-of-squares of the residuals on the left hand side of the equation. Due to high systematic errors in C_T occurring during the NLLS routine another method (coulometric titration) described in Dickson's Guide (SOP 2) is recommended for accurate determination of C_T .

3.3.2 pH determination using electrodes

The use of glass electrodes might be the first choice for pH determination due to their low price and good availability. Usually a combined glass/reference electrode cell is applied.



Values of pH are determined from measurements of the e.m.f. (E) in a standard buffer (S) of known pH and in the sample solution (X). The operational pH is defined by

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F}. \quad 14$$

Liquid junction errors can be minimized by matching the ionic strength of the buffer solution to the seawater sample. Buffers using 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (TRIS) with $\text{pH} \approx 8.1$ are available from Scripps Institution of Oceanography in La Jolla, California. Buffers can also be made up in the own laboratory using the recipes in Dickson et al. (2007) for TRIS and 2-aminopyridine (AMP, $\text{pH} \approx 6.8$).

The gained pH data could directly be used for calculation of A_T using Gran or the derivative titration. But this method brings potential problems with liquid junction errors and changes in the ideal Nernst behavior of the electrode. Thus a frequent application of standard buffers is needed to account for drift of the glass electrode. It is more convenient to use the measured e.m.f. (E) for calculation of A_T as described in (Dickson et al., 2007) minimizing such errors. Therefore the ideal Nernst equation is used:

$$E = E^\circ + (RT / F) \ln [\text{H}^+]_T \quad 15$$

which relates the e.m.f. of the pH cell to the total concentration of hydrogen ion including the effect of sulfate ions (total scale). Rearranging Equation 15 gives:

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = \exp\left(\frac{E - E^\circ}{RT/F}\right). \quad 16$$

Equation 16 can now be used in Equation 11 for the NLLS procedure estimating the value of E° . Rather than adjusting E° directly it is more convenient to adjust a multiplier f ,

$$f = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_{\text{T}}}, \quad 17$$

$$[\text{H}^+] = f[\text{H}^+]_{\text{T}} \quad 18$$

where estimates of $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ are computed from the initial value of E° using Equation 16.

The term in Equation 18 should be used in Equation 11 when adjusting the values of A_{T} , C_{T} , K_1 , and f .

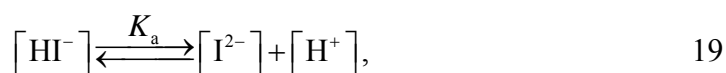
Although the closed-cell titration is in many ways predestinated for autonomous determination of alkalinity, this method has not been implemented satisfyingly using electrodes as automated measuring systems. The system would be separated from the environment excluding all impacts from outside. Also a clear material balance envelope is provided by this method and it is suitable for rapid measurements. Acidification to e.g. pH = 4 and equilibration of the reaction will occur in a few seconds in contrast the necessary outgassing of CO_2 in an open-cell approach which takes a few minutes (see section 3.4).

A very first approach was given by Anderson and Robinson (1946) who developed a single point titration applying estimates of activity coefficients as a function of salinity. However this method was not build as an automated setup and the uncertainty was higher than 1 %. Also the problem of outgassing of CO_2 was not considered. Perez and Fraga (1987) developed a rapid technique based on Anderson and Robinson (1946) achieving a precision of 0.1 % for short and long term measurements. Dickson et al. (2007) described the closed-cell titration using the presented approach yielding a precision of 0.1 % and accuracy of 0.3 %. The first automated flow through system was developed by Kimoto et al. (2001) and Watanabe et al. (2004) who used a flow through

system achieving a precision of 0.1 %. However, it is questionable if these measurements are still appropriate when the measurement matrix is changing in term of the electrolytic composition of the sample. The proton balance is not defined in an accurate manner. It is included into a simplified term which is used for calibration. This method worked fine for CRM solutions from Scripps but was not sufficiently evaluated and compared to standard methods using highly varying matrices such as coastal waters. For a closed-cell titration at least two points are needed for calculation of A_T and C_T , which is not the case here. For the method in Kimoto et al. (2001) and Watanabe et al. (2004) an accuracy of at least 1 % must be assumed which reflects the errors occurring due to changes in salinity and the A_T/C_T ratio.

3.3.3 pH determination using indicator dyes

For spectrophotometric determination of the pH value indicators with dissociation constants in the pH range of 4 to 6 can be used. These indicators have different absorption maxima and extinction coefficients in their acid and in their base state which can be used for optical pH determination. The dissociation of such an indicator dye is given in Equation 19:



where I^{2-} and HI^- are the unprotonated and protonated forms of the two indicator species and K_a is the dissociation constant of the reaction which is defined as

$$K_a = \frac{[\text{I}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HI}^-]}. \quad 20$$

The solution pH can be calculated as follows (Clayton and Byrne, 1993):

$$\text{pH}_T = \log(K_a) + \log\left(\frac{[\text{I}^{2-}]}{[\text{HI}^-]}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{R - e_1}{e_2 - R e_3}\right) \quad 21$$

with pH_T as the pH value on the total scale, e_i as molar absorptivity ratios, and R as indicator absorbance ratios of the absorbance maximums. The total pH scale is defined by

$$[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+]_F + \left(1 + \frac{S_T}{K_S}\right) \quad 22$$

$$[\text{H}^+]_T \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-]. \quad 23$$

The $\text{p}K_a$ is a function of temperature and salinity which has to be calibrated in advance on the total scale. These functions are given for several indicator dyes – Bromocresol green (BCG) and Bromocresol purple (BCP) (Yao and Byrne, 1998):

BCG

$$\text{pH}_T = 4.2699 + 0.002578(35 - S) + \log \left(\frac{(R(25) - 0.00131)}{(2.3148 - 0.1299R(25))} \right) - \log(1 - 0.001005S) \quad 24$$

with

$$R(25) = R(T)(1 + 0.00909(25 - T)), \quad 25$$

BCP

$$\text{pH}_T = 5.8182 + 0.00129(35 - S) + \log \left(\frac{(R(25) - 0.00381)}{(2.8729 - 0.05104R(25))} \right) \quad 26$$

with

$$R(25) = R(T)(1 + 0.01869(25 - T)). \quad 27$$

The term $R(25)$ was introduced to correct for the temperature dependence of the absorbance ratios (Breland and Byrne, 1993). The equations are valid for $29 \leq S \leq 37$ and $13 \text{ °C} \leq T \leq 32 \text{ °C}$. Depending on the indicator a certain pH range can be used for pH detection during titration. Table 2 shows the recommended ranges of the two mentioned indicators.

Table 2: Equilibrium constants and indicator ranges for BCG and BCP at $S = 35$ and $T = 25$ °C.

Indicator	pK_a	pH range
BCG	4.2699	3.4 – 5.1
BCP	5.8182	4.6 – 6.6

Compared to the potentiometric detection application of indicator dyes for pH determination brings both advantages and disadvantages. The weightiest advantage might be the robustness of the optical measurement principle. The method can be considered as drift free due to the usage of absorbance ratios. Only salinity and temperature have to be measured accurately. Problematic are impurities in the dye accounting for up to 10 % off undefined substances. These impurities cause pH offsets of up to 0.01 pH units (Yao et al., 2007). At high pH values ($pH \approx 8$) it has an affect far beyond the detection limit for alkalinity measurements. In contrast, of low pH values ($pH \approx 4$) it causes concentration offsets of a few $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Therefore it is strongly recommended to use purified indicator dyes (Liu et al., 2011; Yao et al., 2007). Another issue is the addition of the indicator dye itself into the solution which changes the alkalinity. If a long optical path length of approx. 1 m is used the perturbation due to the dye addition can be neglected because its concentration can be lower than $0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$. In most cases this is lower than the detection limit of an A_T sensor. For concentrations $> 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ of the indicator it is necessary to include the indicator acid and base species into the evaluation algorithm. The indicator itself is now a considerable quantity in the system consuming acid during titration. However, as only titration takes place in the pH range 4 to 5 some terms in Equation 1 can be ignored:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{I}^{2-}] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{HI}^-]. \quad 28$$

Equation 10 now becomes to

$$\frac{mC - m_0 A_T}{m + m_0} = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^{2-}] + [\text{HF}] + [\text{HI}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{I}^{2-}]. \quad 29$$

All variables, except A_T and C_T , can be calculated using S , T , $[\text{H}^+]$, and the corresponding equilibrium constants on the total scale:

$$\begin{aligned} A_T - C_T & \left(\frac{K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \right) - I_T \left(\frac{1}{1 + K_1 / [\text{H}^+]} \right) \\ & + S_T \left(\frac{1}{1 + K_S Z / [\text{H}^+]} \right) + F_T \left(\frac{1}{1 + K_F / [\text{H}^+]} \right) + I_T \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+] / K_1} \right) \\ & + \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left(\frac{[\text{H}^+]}{Z} - \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \right) - \frac{m}{m_0} C = 0 \end{aligned} \quad 30$$

with $Z = 1 + S_T / K_S$, and I_T as total indicator concentration. For a closed-cell titration at least two titration points are required resulting in two sets of linear equations with two unknown, A_T and C_T . For smaller errors in A_T more titration points are recommended for a NLLS procedure adjusting the values of A_T , C_T and K_1 .

An automated method was developed by Granéli and Anfält (1977) applying a syringe pump for aspiration of the sample, indicator dye, and acid. The spectrophotometric titration data was then used for calculation of A_T after Gran (1952). Precision was found to be approx. 0.15 %. For pH measurements bromothymol blue (BTB) was used. Thus the pH titration range of $\text{pH} = 6.0 \dots 7.6$ is located between the two equivalence points of carbonate. This limits the accuracy to 1 % due to the influence of all acid/base species taking up or releasing hydrogen ions during titration. A modified Gran function would improve the accuracy here. A method following the presented concept was investigated by Martz et al. (2006). For determination of the added acid and I_T the acidity of the titrant containing the indicator BCG was calibrated in advance. Concentrations of I_T and thereby the concentration of acid was detected spectrophotometrically. Calculation of pH values were carried out using Equation 21. The NLLS procedure was used to ad-

just the values of A_T and C_T . Precision and accuracy of standard solutions were found to be 0.1 %. A different method for an automated sensor was developed by Gray et al. (2008). They used a PTFE membrane to shift the CO_2 of an acidified sample into a detector stream containing BTB. The resulting color change due to change of the pH value is detected photometrically. The precision was found to be 1 %.

3.4 Open cell titration

3.4.1 Principle

Open-cell titration is very similar to the closed-cell titration including some simplifications. The evolving CO_2 is released to the gas phase due to the low pH values ($\text{pH} < 5$) during titration. Removal of CO_2 can be derived by stirring the sample for approx. 6 min. or actively using a vacuum pump behind a membrane. Due to the low pH values and outgassing of CO_2 Equation 10 can be written as

$$\frac{mC - m_0A_T}{m + m_0} = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}]. \quad 31$$

Introducing the corresponding equilibrium constants and rearranging Equation 31 gives

$$\begin{aligned} A_T + S_T \left(\frac{1}{1 + K_S Z / [\text{H}^+]} \right) + F_T \left(\frac{1}{1 + K_F / [\text{H}^+]} \right) \\ + \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left(\frac{[\text{H}^+]}{Z} \right) - \frac{m}{m_0} C = 0 \end{aligned} \quad 32$$

with $Z = 1 + S_T / K_S$. Here a single-point titration is now possible because A_T is the only unknown in Equation 32. For reduced uncertainty it is recommended to have at least three titration points on which a NLLS procedure can be applied adjusting the values of A_T .

3.4.2 pH determination using electrodes

The pH determination for open-cell titration is identical to what is described for the closed-cell in section 3.3.2. One could use the measured pH value directly applying a glass electrode and calculate A_T using Gran or the maxima of the first derivative which is a first estimate. However, it is more accurate if Equations 16 and 18 are combined to

$$[\text{H}^+] = f \exp\left(\frac{E - E^\circ}{RT / F}\right) \quad 33$$

and used in Equation 32. Now f and A_T can be adjusted in a NLLS procedure.

An open-cell titration was developed by Culberson et al. (1970) who improved the method from Anderson and Robinson (1946) with respect to the outgassing of CO_2 and the effect of HF on the activity coefficients f_{H} . The use of NLLS on titration data in the pH range of 3.5 to 3.0 is described in Dickson et al. (2007). This method is used for the CRM provided by the UCSD from Dickson's laboratory (Dickson et al., 2003). None of these methods are designed for automatic use, however.

3.4.3 pH determination using indicator dyes

When using indicators at low pH values for the open-cell titration, Equation 28 can be written as:

$$A_T = [\text{I}^{2-}] - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{HI}^-]. \quad 34$$

Hence Equation 10 becomes to

$$\frac{mC - m_0 A_T}{m + m_0} = [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{HI}^-] - [\text{I}^{2-}]. \quad 35$$

Introducing the corresponding equilibrium constants and rearranging Equation 35 gives

$$\begin{aligned}
& A_T - I_T \left(\frac{1}{1 + K_I / [H^+]} \right) + S_T \left(\frac{1}{1 + K_S Z / [H^+]} \right) \\
& + F_T \left(\frac{1}{1 + K_F / [H^+]} \right) + I_T \left(\frac{1}{1 + [H^+] / K_I} \right) \\
& + \left(\frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left(\frac{[H^+]}{Z} \right) - \frac{m}{m_0} C = 0.
\end{aligned} \tag{36}$$

The removal of C_T reduces the minimal number of required titration points to one (Breland and Byrne, 1993) with A_T as the only unknown. The usage of more titration points for application of NLLS is recommended, however.

A one-point titration for use in the laboratory was described by Breland and Byrne (1993) and later simplified by Yao and Byrne (1998). Amounts of the reagents were measured gravimetrically. The determination of the pH value or rather the stability constants of the indicators BCG and BCP was firstly introduced by these publications. Calculation of A_T can be made using the following equation:

$$m_0 A_T = m C - (m_0 + m) [H^+]_T - (m_0 + m) I_T \Delta I_T \tag{37}$$

with

$$\Delta I_T = \frac{1}{1 + (R_2 - e_1) / (e_2 - R_2 e_3)} - \frac{1}{1 + (R_1 - e_1) / (e_2 - R_1 e_3)} \tag{38}$$

where R_2 is the indicator absorbance ratio of the acidified sample water and R_1 is the indicator absorbance ratio of the indicator stock solution. The values for e_i are the ratios of the extinction coefficients of the corresponding indicator species. Precision and accuracy was found to be better than 0.1 %. The automation of such a concept was provided by Roche and Millero (1998). This measurements system was applied on a ship where precision and accuracy were found to be 0.15 %. For pH determination BCG was used. Removal of CO_2 was achieved due to bubbling of the acidified sample with CO_2 free air. The overall setup is quite complex and needs frequent maintenance. For this reason it is suitable for use on research vessels but not for fully autonomous applications due to the limited robustness.

4 Recommendations for application on surface ocean platforms

The application of A_T measurement systems is currently restricted to *laboratory-like* platforms where operator supervision and maintenance can be provided. The autonomous application on e.g. VOS or buoys for surface ocean measurements demands specific performance characteristics. These characteristics are shown in Table 3 as a comparison to the constraints of the measurement principles described above. In other words Table 3 shows the main limitations when measuring A_T automatically.

The most restricting step for an open-cell titration is the required quantitative outgassing of CO_2 . This takes at least 6 min for a complete equilibration to the gas phase and is thus connected to the environment. Nevertheless, Roche and Millero (1998) developed such a measurement system with high accuracy which is characterized, however, by a high complexity which makes maintenance difficult.

Table 4 gives an overview of already developed A_T measurement systems. Mostly closed-cell titration systems are used due to the advantages of this method. No outgassing of CO_2 is needed which makes the method potentially fast. The equilibration of the carbonate chemistry after an abrupt acidification to $\text{pH} = 4.5$ of the sample takes at most 2 s at 25 °C. The sample solution is separated from the environment and provides a clear material balance envelope. All masses going into the system are present during the measurement procedure without further alteration of the solution. In addition a first, albeit less accurate, estimate of C_T can be made.

Now the choice could be the potentiometric determination of the pH value due to its simple insertion into the measurement system. It is possible to record the entire titration curve using a glass electrode providing an overdetermined system for calculation of A_T . In fact, for a closed-cell system at least two titration points are needed due to the presence of C_T as a second unknown variable. But there are also other uncertain variables such as E° of the electrode. It is therefore recommended to use as many titration points as possible for the NLLS procedure adjusting all uncertain variables. The known

problems using glass electrodes are the drift of the liquid junction potential and the change from an ideal Nernstian behavior of the membrane over time and at different salinities. On these grounds a long-term application without maintenance seems not possible for potentiometric systems. Furthermore there is always the need for high accuracy burettes and pipettes when using the potentiometric method. The accuracy is limited to the mechanical stability of these instruments. After calibration adequate accuracy can be achieved. But replicate measurements with a cycle of 5 min over several weeks could cause a drift due to an extended mechanical slip of the automatic burette. Such sophisticated devices are not suitable for platforms where vibrations and shocks from waves may occur.

A clear recommendation for detection of the pH value in autonomous measuring systems for A_T is thus the spectrophotometric method using indicator dyes as used in Yao and Byrne (1998). The measurement principle can be termed as drift free and provides highly precise pH measurements. The indicator dye should be set up in hydrochloric acid with a sodium chloride background as shown in Martz et al. (2006). If the concentration of the dye and the acidity of the titrant solution are known (after calibration in the laboratory) there is no more need for highly accurate mechanical pumps for the titration of the sample. Only the volume of the reaction vessel where the titration takes place has to be known accurately. If a flow through system is used, the flow rate of the sample has to be known accurately and stable homogeneous conditions for the mixture of sample and titrant have to be assured. The concentration of the acid and of the indicator dye can be measured spectrophotometrically. This provides a very robust method for A_T measurements. The restrictions are impurities of the indicator dye causing pH offsets of up to 0.02 pH units (Yao et al., 2007). Hence a purification of the indicator (Liu et al., 2011) is highly recommended. It is also not fully evaluated if the indicator is stable over longer time periods in a high concentrated HCl/NaCl solution. The solution should be stored in a gastight and lightproof aluminum coated PE bag preventing possible impacts from outside. In combination with a closed-cell setup the titration can be carried out in the specific indicator changing ranges (pH = 4...6) providing at least two titration points for calculation of A_T . No outgassing of CO_2 is needed making the measurement setup as simple as possible.

Table 3: Comparison of the constraints of the measurement principles open- and closed-cell titration with potentiometric (potentiom.) and spectrophotometric (spectrophotom.) pH detection for determination of A_T with respect to the demands on surface ocean platforms.

Demands	Constraints			
	Open cell, potentiom.	Closed cell, potentiom.	Open cell, spectrophotom.	Closed cell, spectrophotom.
Accuracy	Accuracy of the burette/pipette		Impurities of the indicator dye	
	Equilibrium of CO ₂ outgassing		Equilibrium of CO ₂ outgassing	
Robustness	Mechanical stability of the burette		Immunity to impacts from outside	
	Immunity to impacts from outside			
Long-term stability	Behavior of the glass mem- brane/liquid junction potential		Stability of the indicator dye	
Complexity	Accurate sample handling		Accurate sample handling and addi- tion of the indicator dye	
	Outgassing of CO ₂		Outgassing of CO ₂	
Autonomy, maintenance	Calibration/replacement of the electrode after several days		Re-filling the chemicals after sev- eral weeks	
Meas. frequency	Limited to CO ₂ outgassing, 6 min	Equilibrium after acidifica- tion, 2 s	Limited to CO ₂ outgassing, 6 min	Equilibrium after acidification, 2 s

Table 4: Overview of investigations for automated alkalinity measurement systems.

Investigators	Method	Precision	Accuracy	Application
Watanabe et al. (2004)	Closed cell, potentiom.	0.1 %	≈ 1 %	Research vessel
Granéli and Anfält (1977)	Closed cell, spectrophotom.	0.15 %	≈ 1 %	Laboratory
Martz et al. (2006)	Closed cell, spectrophotom.	0.1 %	0.1 %	Laboratory
Gray et al. (2008)	Closed cell, spectrophotom.	1 %	1 %	Powerboat
Roche and Millero (1998)	Open cell, spectrophotom.	0.1 %	0.15 %	Research vessel

5 Conclusion

Automated measurements of A_T are currently not available in the required quality because of technical limitations. For a proper determination of A_T it is recommended to obey the best practices for CO_2 measurements. Although the method is well established in the laboratory and accurate measurements can be made reliably, a conveyance to autonomous field measurements is challenging. However, in most cases the achievable reproducibility is adequate. Many investigations have been made in various designs for determination of A_T (see Table 4). In most cases the overall uncertainty is still inadequate or questionable due to several assumptions/simplifications during A_T calculation such as the choice of the correct seawater model or the lack of organic acids in the model. From Table 4 it turns out that the titration using optical pH determination is the most convenient method for autonomous determination. The detection of pH can be considered as drift free and the method is robust as it has been proven for pH determination of seawater using *m*-cresol purple (e.g. Aßmann et al., 2011).

Using A_T for characterization of the carbonate system in open ocean waters is an excellent choice because samples are easy to conserve and A_C can be calculated accurately. For ocean acidification monitoring frequent sampling of seawater and later measurement in the laboratory is a rather laborious and inefficient method. But most of the information about cycling of matter is achieved from time series data such as HOT (Dore et al., 2009). For an improvement and extension of such time series stations there is a need for autonomous sensors. Doing A_T measurements in coastal waters needs special attention. Such waters are more complex in terms of unknown compounds contributing to A_T such as DOM or particulate matter. These cannot be determined quantitatively and may cause incorrect calculations of A_C . More monitoring studies in combination with other parameters are needed for a better understanding. For carbonate calculations, A_T can become a useless parameter in cultures or mesocosm experiments, because DOM alkalinity amounts up to $80 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Kim and Lee, 2009). The quantification of organic compounds is not suitable for automation due to its chemical diversity.

When measuring A_T in critical matrices it is highly recommended to cross validate this parameter by measuring the $C_T - \text{pH}$ or $C_T - p\text{CO}_2$ combination. A combination of $\text{pH} - p\text{CO}_2$ is not recommended due to its strong anti-correlation and unfortunate error propagation leading to high uncertainties of the calculated values. Currently only pH (e.g. Sunburst) and $p\text{CO}_2$ (e.g. Contros, General Oceanics, Sunburst) are commercially available measurement systems providing high quality measurements of carbonate parameters. For both A_T and C_T a more sophisticated approach is needed to carry out automated measurements. The accurate handling of sample water/reagents and the accurate measurement of the pH value are the most determining parts. An overview of the errors which are associated to the A_T titration procedures was described by Hydes et al. (2010).

With respect to all these constraints when setting up an A_T measurement system the best choice would be the application of a closed-cell titration using the spectrophotometric pH determination. The use of the indicator as a tracer for the acid circumvents all problems connected to the accurate addition of the acid and provides reliable pH detection.

6 References

- Anderson, D.H. and Robinson, R.J., 1946. Rapid Electrometric Determination of Alkalinity of Sea Water Using Glass Electrode. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 18(12): 767-769.
- Aßmann, S., Frank, C. and Körtzinger, A., 2011. Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems. *Ocean Science*, 7(5): 597-607.
- Bradshaw, A.L. and Brewer, P.G., 1988. High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration — 1. Presence of unknown protolyte(s)? *Marine Chemistry*, 23(1-2): 69-86.
- Brasse, S., Reimer, A., Seifert, R. and Michaelis, W., 1999. The influence of intertidal mudflats on the dissolved inorganic carbon and total alkalinity distribution in the German Bight, southeastern North Sea. *Journal of Sea Research*, 42(2): 93-103.
- Breland, J.A. and Byrne, R.H., 1993. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 40(3): 629-641.
- Clayton, T.D. and Byrne, R.H., 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic*, 40(10): 2115-2129.
- Culbertson, C.H., Pytkowicz, R.M. and Hawley, J.E., 1970. Seawater Alkalinity Determination the pH Method. *Journal of Marine Research*, 28: 15-21.
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(6): 609-623.
- Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C., 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*, 80(2-3): 185-197.

- Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R., 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.
- Dore, J.E., Lukas, R., Sadler, D.W., Church, M.J. and Karl, D.M., 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(30): 12235-40.
- Dyrssen, D., 1965. A Gran Titration of Sea Water on Board Sagitta. *Acta Chemica Scandinavica*, 19: 1265-1265.
- Edmond, J.M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4): 737-750.
- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *The Analyst*, 77(920): 661-661.
- Granéli, A. and Anfält, T., 1977. A simple automatic phototitrator for the determination of total carbonate and total alkalinity of sea water. *Analytica Chimica Acta*, 91(2): 175-180.
- Gray, S.M., Ellis, P.S., Grace, M.R. and McKelvie, I.D., 2008. Underway determination of alkalinity in estuarine waters by reagent-injection gas-diffusion flow analysis. *Talanta*, 77(2): 533-540.
- Hansson, I. and Jagner, D., 1973. Evaluation of the accuracy of gran plots by means of computer calculations:: Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 65(2): 363-373.
- Haraldsson, C., Anderson, L.G., Hassellöv, M., Hulth, S. and Olsson, K., 1997. Rapid, high-precision potentiometric titration of alkalinity in ocean and sediment pore waters. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(12): 2031-2044.
- Hernández-Ayón, J.M., Belli, S.L. and Zirino, A., 1999. pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Analytica Chimica Acta*, 394(1): 101-108.
- Hernández-Ayón, J.M., Zirino, A., Dickson, A.G., Camiro-Vargas, T. and Valenzuela, E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the

- titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnology and Oceanography: Methods*, 5: 225-232.
- Hydes, D.J., Loucaides, S. and Tyrrell, T., 2010. Report on a desk study to identify likely sources of error in the measurements of carbonate system parameters and related calculations, particularly with respect to coastal waters and ocean acidification experiments, Southampton, UK.
- Kim, H.-C. and Lee, K., 2009. Significant contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. *Geophysical Research Letters*, 36(20): 1-5.
- Kimoto, H. et al., 2001. A High Time-Resolution Analyzer for Total Alkalinity of Seawater , Based on Continuous Potentiometric Measurement. *Analytical Sciences*, 17(supplement): i415-i418.
- Liu, X., Patsavas, M.C. and Byrne, R.H., 2011. Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements. *Environmental science & technology*, 45(11): 4862-8.
- Martz, T.R., Dickson, A.G. and DeGrandpre, M.D., 2006. Tracer monitored titrations: measurement of total alkalinity. *Analytical chemistry*, 78(6): 1817-26.
- Millero, F.J. et al., 2002. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(10): 1705-1723.
- Muller, F.L.L. and Bleie, B., 2008. Estimating the organic acid contribution to coastal seawater alkalinity by potentiometric titrations in a closed cell. *Analytica Chimica Acta*, 619(2): 183-191.
- Perez, F.F. and Fraga, F., 1987. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Marine Chemistry*, 21(2): 169-182.
- Roche, M.P. and Millero, F.J., 1998. Measurement of total alkalinity of surface waters using a continuous flowing spectrophotometric technique. *Marine Chemistry*, 60(1-2): 85-94.
- Thomas, H. et al., 2009. Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences*, 6(2): 267-274.
- Van den Berg, C.M.G. and Rogers, H., 1987. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Marine Chemistry*, 20(3): 219-226.

- Watanabe, A. et al., 2004. A rapid, precise potentiometric determination of total alkalinity in seawater by a newly developed flow-through analyzer designed for coastal regions. *Marine Chemistry*, 85(1-2): 75-87.
- Wolf-Gladrow, D.A., Zeebe, R.E., Klaas, C., Körtzinger, A. and Dickson, A.G., 2007. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, 106(1-2): 287-300.
- Yao, W. and Byrne, R.H., 1998. Simplified seawater alkalinity analysis. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(8): 1383-1392.
- Yao, W., Liu, X. and Byrne, R.H., 2007. Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: Assessment and remedies. *Marine Chemistry*, 107(2): 167-172.

3.3 Materialien

3.3.1 Allgemeiner Messaufbau

Der Aufbau des Messsystems hat sich gegenüber dem pH-Messsystem nur in Teilbereichen verändert. Die gesamte Elektronik, alle optischen Bestandteile und ein Großteil der Einzelteile für die Handhabung der Probe wurden beibehalten. Als neue Bestandteile kommen nun eine bzw. zwei Spritzenpumpen und Reservoirs für die Reagenzien (Säure und Indikator) hinzu.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des Messsystems für einen Closed-Cell-Ansatz, wie er in Abschnitt 3.2 empfohlen wird. Es wurde ebenfalls das Konzept der Open-Cell-Titration angewandt und ausgewertet, wobei sich der Aufbau etwas unterscheidet (vergleiche Abschnitt 3.4.3). Der hier gezeigte Ansatz funktioniert batchweise indem je Titrationspunkt eine Lösung in der Spritzenpumpe SP hergestellt wird. Das Volumen von SP ist genau bekannt, wodurch nach Temperaturmessung an der Oberfläche der Spritzenpumpe die Masse der Probe berechnet werden kann. SP fungiert zugleich als Reaktor für die Einstellung des Säure-Base-Gleichgewichtes. Die Masse der Säure und des Indikators sowie die pH-Bestimmung werden über eine optische Absorptionsmessung durchgeführt, nachdem der Inhalt von SP über die Misch- und Temperierschleife durch die Küvette gepumpt wurde. Die detaillierte Beschreibung der A_T -Bestimmung erfolgt in Abschnitt 3.4.

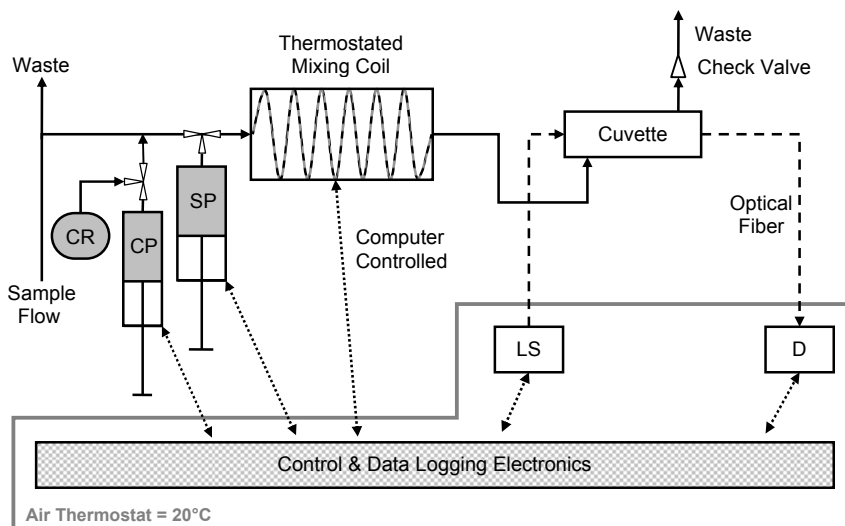


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur A_T -Bestimmung. CR: Chemikalienreservoir, CP: Chemikalienpumpe, SP: Spritzenpumpe, LS: Lichtquelle, D: Detektor.

3.3.2 Betrachtung einzelner Komponenten

Bromkresolgrün In dieser Arbeit wurde mit dem Farbindikator Bromkresolgrün (BCG, Sigma-Aldrich, 90% Reinheit) gearbeitet, da dieser bereits in A_T -Messsystemen erfolgreich getestet wurde (Martz et al. 2006, Roche & Millero 1998). Die Option der potentiometrischen pH-Messung wurde aufgrund der in Abschnitt 3.2 aufgezeigten Gründe nicht ausgewählt. BCG ist, genau wie mCP, ein Sulfophthalein-Farbstoff, der unterschiedliche Absorptionsspektren in seiner Säure- und Baseform aufweist (siehe Abbildung 3.2 und 3.3) und einen pK_1 -Wert von 4,2699 bei $S = 35$ und $T = 25^\circ\text{C}$ besitzt. Die Absorptionsmaxima der Säure und der Base liegen bei 444 nm und 616 nm. Der isosbestische Punkt, über den die Gesamtindikatorkonzentration I_T bestimmt werden kann, liegt bei 509 nm. Die Vorgehensweise zur pH-Bestimmung ist analog der Bestimmung des pH-Wertes mit mCP und wurde erstmals von Breland & Byrne (1993) beschrieben. Die Berechnung des pH-Wertes mit BCG ist zusätzlich in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die Spektren der Reinformen und das Mischspektrum der beiden Indikatorspezies sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

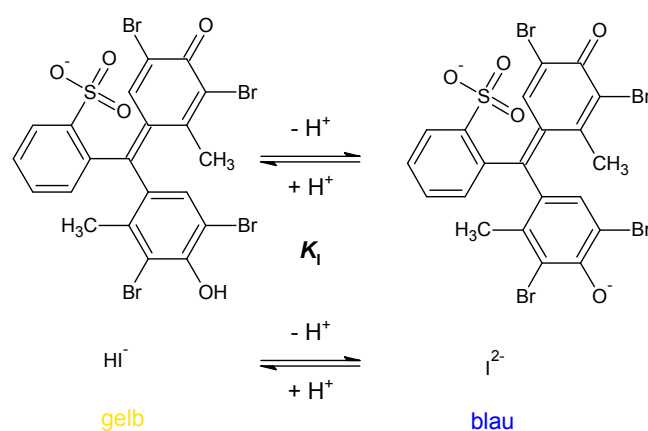


Abbildung 3.2: Dissoziationsreaktion des Säure-Base-Indikators BCG. K_1 stellt die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion dar.

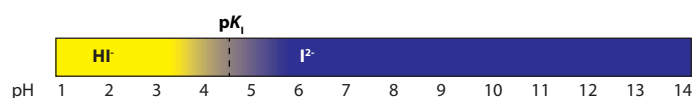


Abbildung 3.3: Farbskala von BCG mit seinem Umschlagbereich von HI^- gelb zu I^{2-} blau und einem pK_1 von 4,2699 bei $S = 35$ und $T = 25^\circ\text{C}$.

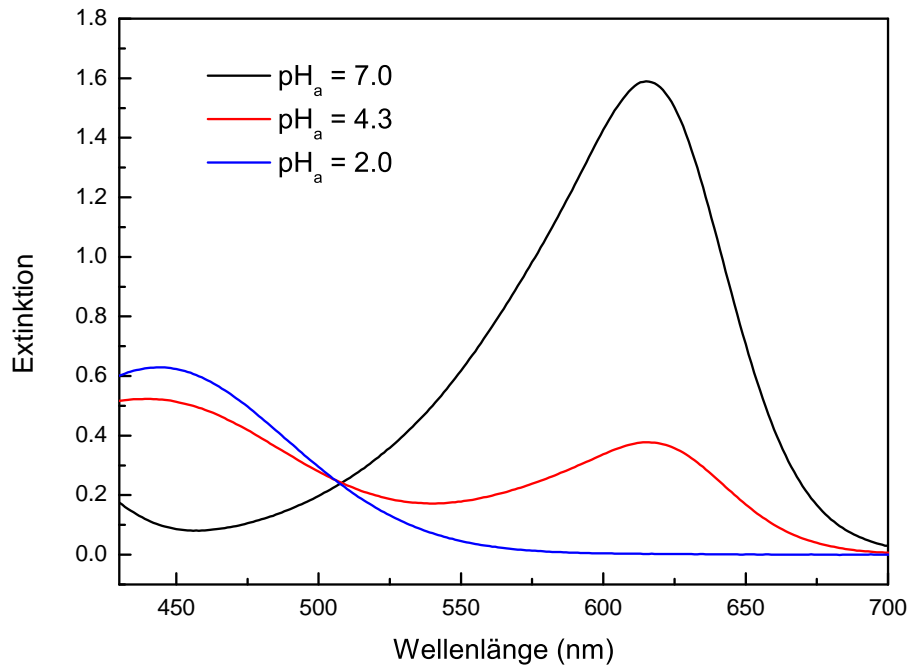


Abbildung 3.4: Absorptionsspektren von BCG bei verschiedenen pH -Werten ($\text{pH}_a = 2,0; 4,3; 7,0$). Im isosbestischen Punkt bei 509 nm schneiden sich die Spektren. Bei $\text{pH}_a = 7,0$ liegt praktisch ausschließlich die Indikatorbase I^{2-} vor wohingegen bei $\text{pH}_a = 2,0$ nur die Indikatorsäure HI^- vorliegt. Bei $\text{pH}_a = 4,3$ liegt ein Mischspektrum der beiden Indikatorspezies vor.

Säure Bei der Verwendung des Titranten wurden mehrere Ansätze verfolgt. Zunächst wurde Salzsäure (HCl, Bernd Kraft GmbH) verwendet, die bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ eine Genauigkeit von $\pm 0,02 \%$ besaß. Hier ist die Ionenstärke mit 0,5 schon in einem Bereich, der die Probe mit einer Ionenstärke von ca. 0,7 kaum verändert. Durch die hohe Konzentration der Säure muss außerdem nur sehr wenig Volumen zur Durchführung der Titration verwendet werden, was ebenfalls einen verringerten Einfluss auf die Probenmatrix hat. Allerdings erhöht sich dadurch der Fehler, der durch die limitierte mechanische Genauigkeit der Spitzenpumpe entsteht, da kleinste Mengen sehr genau dosiert werden müssen.

Später wurde eine zertifizierte HCl (CRM) von der *Scripps Institution of Oceanography* in La Jolla/Kalifornien mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ mit einem NaCl-Hintergrund (Ionenstärke von 0,7) verwendet. Die Genauigkeit dieses Titranten liegt bei $\pm 0,01 \%$.

Da BCG allerdings in solch ionenstarken und sauren Lösungen nur schwer löslich ist, müssen entweder beide Substanzen separat zur Probe gegeben oder bei einer Zusammenführung die Säure auf $0,002 \text{ mol kg}^{-1}$ verdünnt werden. Dadurch erhöht

sich die Menge des zuzugebenden Titranten erheblich (Faktor 50). Es ist nun von besonderer Bedeutung, dass die Ionenstärke des Titranten an die des Meerwassers angepasst wird. Es kann sonst durch die erhöhte Menge des Titranten zu merklichen Veränderungen der Ionenstärke kommen und demnach zu Veränderungen der GGK. Dies würde zu einem systematischen Fehler der A_T -Bestimmung führen.

Der Verbrauch der Säure hängt stark von ihrer Konzentration ab. Für eine Titration wird von der $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ Säure maximal $200 \mu\text{L}$ verbraucht bei einem Probenvolumen von ca. 10 mL . Mit einer Messintervall von ca. 5 min führt das im Dauerbetrieb zu einem Verbrauch von maximal 2 L pro Monat.

Temperaturregelung Die Regelung der Temperatur spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Solange der pH-Wert richtig bestimmt werden kann, ist die Messung bei jeder Temperatur möglich. Allerdings wurden die Abhängigkeiten der GGK und der Extinktionskoeffizienten der Indikatoren nur in einem bestimmten Salz- und Temperaturbereich von $29 \leq S \leq 37$ bzw. $13^\circ\text{C} \leq T \leq 32^\circ\text{C}$ ermittelt (Yao & Byrne 1998), was eine nur einfache Temperierung erfordert. Hier wurde der gleiche Wärmetauscher wie schon für das pH-System verwendet, der konstant auf 25°C gehalten wurde. Dadurch kann die Temperatur der Probenlösung immer im Bereich von $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ gehalten werden.

Probenbehandlung Je nach angewandeter Methode ist die Genauigkeit der Dosierung mittels Spritzenpumpen von großer Bedeutung. Die Volumenangabe und Reproduzierbarkeit der Pumpen besitzen bereits einen sehr geringen Fehler von ca. $0,1\%$, gelangen jedoch bei der Dosierung von z. B. $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ HCl mit einem Gesamtvolumen der Spritze von $200 \mu\text{L}$ an die Grenzen der Reproduzierbarkeit, wenn ein Probenvolumen von 10 mL titriert wird. Als SP wurde die Hamilton PSD/4 mit einem Keramikventil verwendet. Für die Injektion des Titranten (CP) wurde die Spritzenpumpe VP 9101 von ILS (Innovative Labor Systeme) mit einem Kunststoffventil verwendet.

Bei Verwendung der SP als *Batchreaktor* (Abbildung 3.1) ist eine genaue Kenntnis des Volumens von großer Bedeutung, da dieses als Grundlage der Berechnung von A_T dient. Die Konzentration des Indikators und der Säure können durch eine Kalibrierung optisch bestimmt werden. Die Bestimmung des Volumens der SP kann durch Messung eines CRM geschehen, indem A'_T mit dem angenommenen Volumen V'_0 ermittelt wird und in eine Beziehung zum *richtigen* Volumen V_0 und der *richtigen*

(zertifizierten) Alkalinität A_T gebracht wird:

$$V_0 \approx \frac{V'_0 A'_T}{A_T}. \quad (3.1)$$

Diese Vorgehensweise ist auch deshalb notwendig, da neben dem Volumen der Spritze selbst außerdem ein Teil des Flüssigkeitsvolumens im Ventil an der Reaktion beteiligt ist. Dieses Ventilvervolumen ist allerdings unbekannt und führt dadurch zu verfälschten Werten von A_T . Die Durchmischung in der Spritzenpumpe wird durch die Synchronisation des Ansaugens der Probe mittels der SP und der Zugabe des Titranten mittels der CP erreicht. Dadurch erfolgt die Durchmischung in den Schläuchen und nicht erst in SP. Eine zusätzliche aktive Durchmischung ist somit nicht erforderlich. Es muss lediglich die Reaktionszeit von ca. 10 s Sekunden abgewartet werden, bis ein vollständiges Gleichgewicht nach Säurezugabe hergestellt ist.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung eines *Strömungsrohrreaktors*. Hierbei wird ein kontinuierlicher Strom der Probe sowie des Titranten synchron in den Schlauch von 1,6 mm Innendurchmesser injiziert und vollständig miteinander vermischt bzw. umgesetzt. Dabei ist es wichtig, die Volumenströme der beteiligten Spritzenpumpen genau zu kennen. Das Gesamtvolumen der Spritzenpumpe interessiert nun nicht mehr, sondern nur noch der Durchmesser und die Schubgeschwindigkeit des Kolbens. Beide Größen sind genau bekannt bzw. einstellbar. Damit können die Volumina durch wesentlich genauere Volumenströme ersetzt werden, die einen Fehler von $\ll 0,1\%$ aufweisen.

Es ist bei jeder Basislinienmessung darauf zu achten, dass keine Verschleppung des Titranten auftritt, da dieser lediglich über ein Y-Stück mit dem Probenschlauch verbunden ist. Deswegen wird der Innendurchmesser des Schlauches von der CP bis zum Probenschlauch möglichst klein gehalten (0,16 mm). Außerdem wird nach jeder Injektion des Titranten ein kleiner Rückschub durch CP erzeugt, der den Abstand des Titranten zur Probe im Schlauch vergrößert.

Die Schläuche bestehen hier, wie schon im pH-System, aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und sind chemisch inert gegenüber der Säure bzw. dem Indikator. Dennoch muss zur Durchführung der Titration immer eine Konditionierung stattfinden, so dass die Ausbildung der Grenzschicht an den inneren Schlauchwandungen während der Aufnahme der Absorptionsspektren keine Veränderungen des pH-Wertes verursacht.

Chemikalienreservoirs Die Chemikalien werden in licht- und gasdichten Beuteln aus Polyethylen (PE) mit einer Aluminiumbeschichtung vorgehalten, um das *Altern* der Säure bzw. des Indikators zu minimieren. Sie können so für mindestens einen Monat gelagert werden, ohne dass eine Veränderung der Chemikalien auftritt und somit die A_T -Bestimmung beeinflusst (Martz et al. 2006).

Entgaser Für die Durchführung der Open-Cell-Titration muss das CO_2 aus der angesäuerten Probe entfernt werden. Ein einfaches Rühren in einem offenen Gefäß ist für den autonomen Einsatz nicht geeignet, da der Spülvorgang des Gefäßes nur schlecht möglich ist und eine Entgasung mindestens 6 min benötigt (Dickson et al. 2007). Zur aktiven Entgasung wurde ein Vakuumentgaser (Smartline Online degasser A5327, Knauer) verwendet, der für die Flüssigchromatographie entwickelt wurde. Dieser besitzt eine Teflon AF-Schlauchmembran, durch die das zu entgasende Medium fließt. Auf der Außenseite der Membran liegt ein Unterdruck von ca. 6,2 kPa an, durch den das gelöste Gas in der Probe über die Membran abgezogen wird. Der Entgaser ist nur für kleine Volumenströme (maximal 10 mL min^{-1}) ausgelegt und kann nur bei Volumenströmen von $< 2 \text{ mL min}^{-1}$ quantitativ entgasen.

Küvette Die Küvette besitzt durch ihren Aufbau (siehe Aßmann et al. 2011, Abbildung 2) einige Totvolumina in den Ecken des Probenraumes. Diese werden nicht optimal gespült und erzeugen damit breite Flanken der Konzentrationsgradienten bis der Inhalt vollständig ausgetauscht ist. Dies kann bei Volumenströmen von ca. 10 mL min^{-1} nicht in einer Zeit von 1 min erreicht werden und führt somit zu Inhomogenitäten, welche die A_T -Messung stören (vergleiche Abschnitt 3.4.2). Ein längeres Spülen ist mit den gegebenen Volumina der Spritzenpumpen (12,5 mL) nicht möglich. Das Design wurde so konzipiert, dass der Einfluss von Luftblasen minimiert wird. Dies ist insbesondere bei der Anwendung einer Closed-Cell-Titration wichtig, da die Zugabe von Säure zum Ausgasen von CO_2 führen kann und eine Erwärmung auf ca. 25°C die Blasenbildung noch verstärkt.

3.4 Methoden und Ergebnisse

3.4.1 Methodischer Rahmen

Die hier aufgezeigten Methoden umfassen das gesamte getestete Spektrum der jeweiligen Kombinationen der eingangs beschriebenen Komponenten. Es wird noch kein endgültiges Messsystem vorgestellt, da die Validierungsparameter noch nicht alle zufriedenstellend sind. Es wurde die Closed-Cell-Titration und die Open-Cell-Titration in den Kombinationen eines Strömungsrohrreaktors und eines Batchreaktors untersucht und zum Teil die Methode der *tracer monitored titration* (TMT) nach Martz et al. (2006) umgesetzt. Jede Methode besitzt ihre Vor- und Nachteile, wobei keine die geforderte Genauigkeit von mindestens $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreichen. So weist die Open-Cell-Titration im besten Fall eine Präzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei einer Richtigkeit von ca. $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ auf, während die Closed-Cell-Titration eine Präzision von $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei einer Richtigkeit von $< \pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreicht (vergleiche Tabelle 3.1). Nach der Beschreibung der einzelnen Methoden erfolgt eine nähere Betrachtung der einzelnen Schritte zur Auswertung der Titrationsdaten.

Die in Tabelle 3.1 angegebenen Fehler wurden für einige Methoden nicht bis ins letzte Detail ermittelt. Die Fehler derjenigen Methoden, die sich schnell als nicht zielführend herausstellten, sind hier als Abschätzungen beruhend auf vorläufigen Ergebnissen angegeben. Für die favorisierten Methoden sind jedoch genaue Fehlerangaben bestimmt worden.

Tabelle 3.1: Fehler der getesteten Methoden zur Bestimmung von A_T . CCT: Closed-Cell-Titration, OCT: Open-Cell-Titration, TMT: *tracer monitored titration* Titration mit BCG als Indikator zur gleichzeitigen Konzentrationbestimmung der Säure HCl. Die Richtigkeit ergibt sich aus dem Mittelwert über $N = 10$ Wiederholungsmessungen.

Methoden	Richtigkeit	Präzision
CCT, Rohrreaktor, TMT	$\pm 50 \mu\text{mol kg}^{-1*}$	$\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1*}$
CCT, Batchreaktor, TMT	$\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1*}$	$\pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1*}$
CCT, Batchreaktor	$\pm 0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$
OCT, Rohrreaktor	$\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$	$\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1\diamond}$
OCT, Batchreaktor	$\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1*}$	$\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$

*Abschätzung beruhend auf vorläufigen Ergebnissen

\diamond Ausreißer eliminiert

3.4.2 Closed-Cell-Titration

Rohreaktor Die der pH-Bestimmung am nächsten liegende Variante ist die Injektion einer Indikator-Säure-Lösung (Titrant) in einen Probenstrom, wodurch ein Konzentrationspeak der Säure und damit eine Titrationskurve entsteht. Der entsprechende Aufbau dieses Experiments ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung wird nun nicht mehr das gesamte Messsystem dargestellt, sondern eine vereinfachte Variante, welche die wesentlichen Bestandteile beinhaltet.

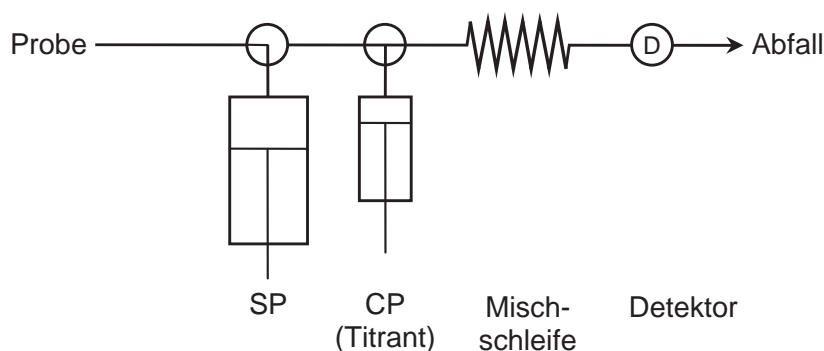


Abbildung 3.5: Messaufbau zur A_T -Bestimmung mittels Closed-Cell-Titration und einem Strömungsrohrreaktor. CP: Chemikalienpumpe (Titrant), SP: Spritzenpumpe (Probe), D: Detektor. Die Reaktion findet in der Mischschleife statt.

Die durch abrupte Injektion entstehende Elutionskurve und die dabei gemessenen Absorptionsspektren des Indikators BCG sind in Abbildung 3.6 zu sehen. Es kann hier bereits erkannt werden, dass der Peak asymmetrisch ist und demnach eine Diskrepanz zwischen dem Verhalten der Säure und des Indikators auftritt. Abbildung 3.7 verdeutlicht diesen Effekt, da hier der berechnete pH-Wert und die Gesamtindikatorkonzentration I_T zusammen abgebildet sind und sich unterschiedlich verhalten. Während die vorderen Konzentrationsflanken noch recht gut miteinander übereinstimmen, weichen die Verläufe der hinteren Konzentrationsflanke klar voneinander ab. Dieses unterschiedliche Diffusionsverhalten von Indikator und Säure erlaubt es somit nicht, die resultierende Titrationskurve zur präzisen Bestimmung von A_T zu verwenden. Das gezeigte Verhalten ist nicht völlig reproduzierbar, so dass die Flanken mal besser und mal weniger gut miteinander übereinstimmen. Die Messung auf diesem Weg ergibt nur sehr instabile Ergebnisse, da das System durch den pH-Sprung von $\text{pH}_T \approx 8$ auf $\text{pH}_T \approx 4$ jedes Mal eine Art Säureschock erfährt, der die Konzentration an Wasserstoffionen um den Faktor 10^4 erhöht. Es kommt folglich nie zur Konditionierung des Systems, wodurch nur schwer reproduzierbare

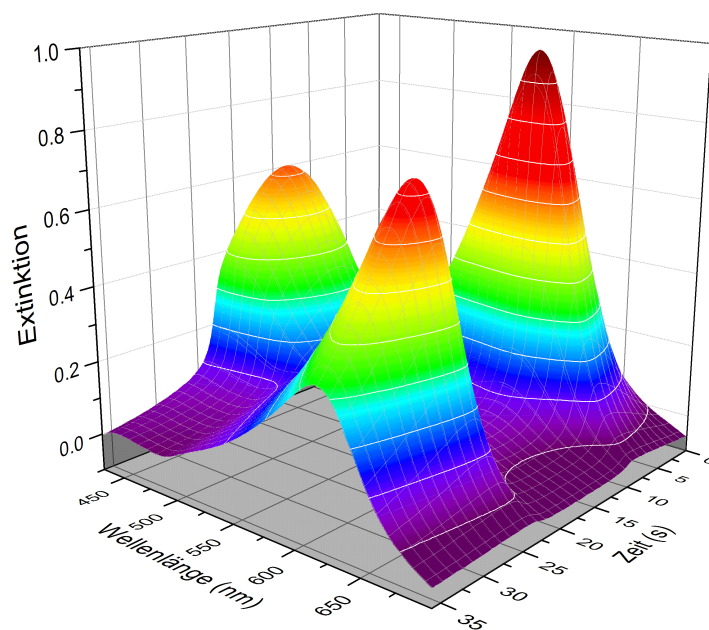


Abbildung 3.6: Durch Injektion des Indikator-Säure-Gemisches entstehende Absorptionsspektren als Funktion der Zeit. Zu Beginn überwiegt die Indikatorbase mit dem Absorptionsmaximum bei 616 nm, die durch die Abnahme des pH-Wertes in die Indikatorsäure mit dem Absorptionsmaximum bei 444 nm umgewandelt wird. Zum Ende des Konzentrationspeaks steigt der pH-Wert wieder und es entsteht erneut die Indikatorbase.

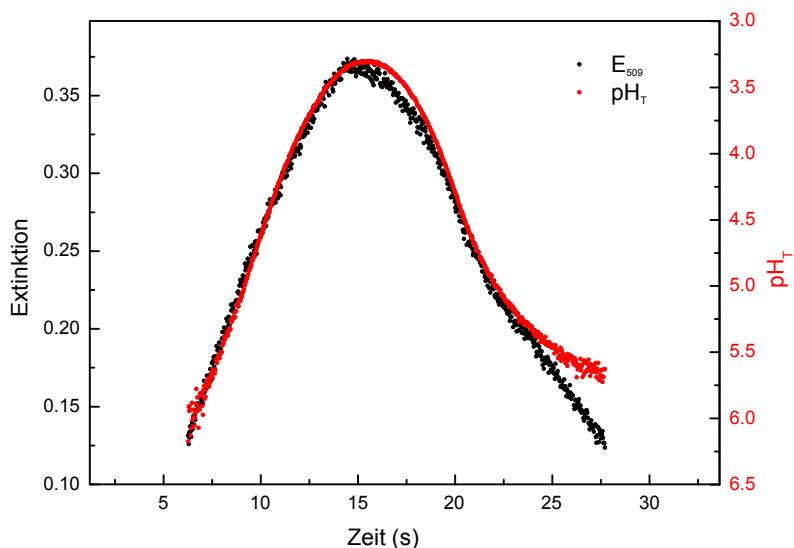


Abbildung 3.7: Durch Injektion des Indikator-Säure-Gemisches entstehende Konzentrationspeaks vom Indikator im Form der Extinktion gemessen am isosbestischen Punkt bei 509 nm (E_{509}) und der Wasserstoffionen in Form des pH_T -Wertes. Die Skalierung der pH-Skala wurde zur besseren Vergleichbarkeit umgekehrt.

Bedingungen geschaffen werden.

Um die Schläuche und die Küvette zu konditionieren, wurde versucht, ein Konzentrationsplateau über ca. eine Minute zu erzeugen, wobei das System kontinuierlich mit angesäuerter Probe der gleichen Konzentration des Titranten gespült wurde und somit stabilere Bedingungen schafft. Dies wird erreicht, indem die Pumpen CP und SP synchron ihren Inhalt in die Schläuche abgeben. Allerdings musste hier festgestellt werden, dass selbst bei langanhaltenden Plateaus eine Diskrepanz zwischen Inkikatorkonzentration und pH-Wert auftritt, was durch die laminare Strömung und die damit verbundene starke Longitudinalvermischung zu erklären ist. Es kann hierbei kein vollständig ebenes Plateau erreicht werden (siehe Abbildung 3.8). Die Nutzung der Drift des Plateaus in Abbildung 3.8 als Titrationskurve zur Bestimmung der A_T ergibt keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Es treten Unsicherheiten von bis zu $\pm 60 \mu\text{mol kg}^{-1}$ auf.

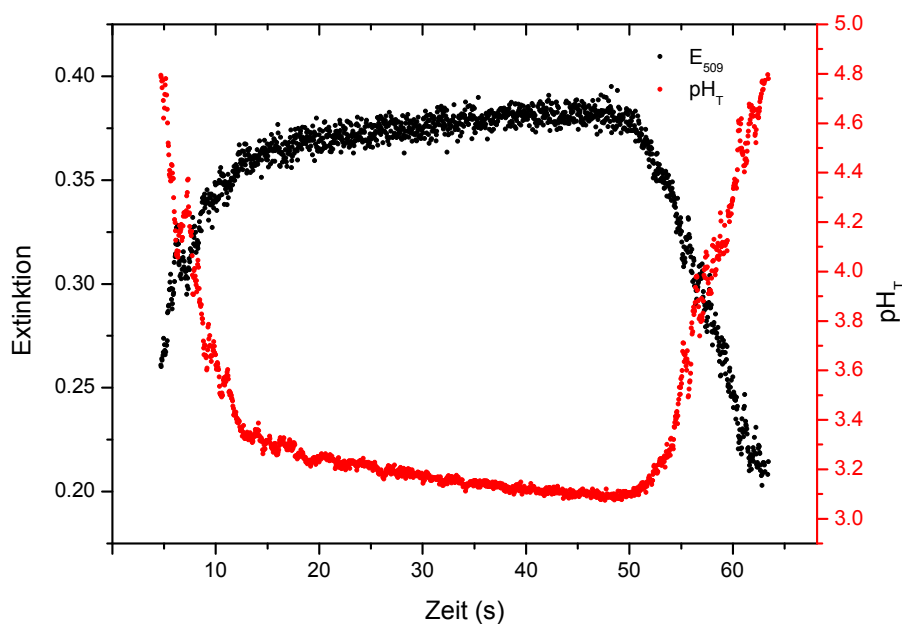


Abbildung 3.8: Durch Injektion des Indikator-Säure-Gemisches entstehende Konzentrationspeaks vom Indikator im Form der Extinktion gemessen am isosbestischen Punkt bei 509 nm (E_{509}) und der Wasserstoffionen in Form des pH-Wertes. Die Skalierung der pH-Skala wurde zur besseren Vergleichbarkeit invertiert.

Batchreaktor Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau einer Closed-Cell-Titration in einem Batchreaktor. Die Probe wird durch SP mit ca. 20 mL min^{-1} angesaugt und erzeugt damit einen Volumenstrom, in den CP den Titranten synchron injiziert. Bevor SP jedoch gänzlich befüllt wird, erfolgen kleinere Spülvorgänge der Spritze von ca. $1/5$ des Gesamtvolumens, um den Einfluss der Totvolumina zu

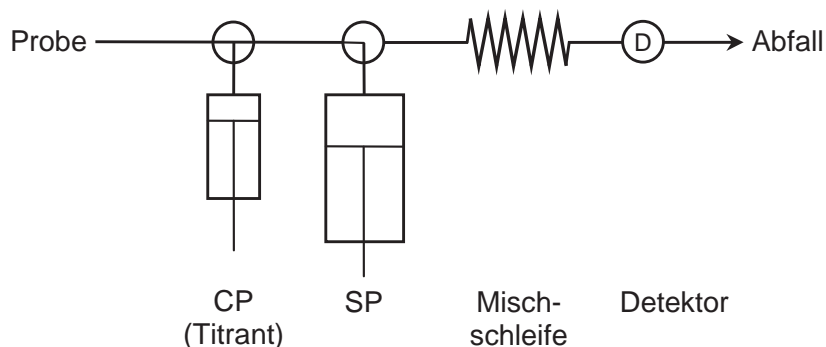


Abbildung 3.9: Messaufbau zur A_T -Bestimmung mittels Closed-Cell-Titration und einem Batchreaktor. CP: Chemikalienpumpe (Titrant), SP: Spritzenpumpe (hier der Reaktor), D: Detektor. Der Aufbau ist mit dem in Abbildung 3.1 identisch. Die Reaktion findet in SP statt.

eliminieren. So wird für jeden Titrationspunkt eine neue Lösung angesetzt.

Nachdem SP vollständig befüllt ist, muss maximal 10 s gewartet werden, so dass die Carbonatchemie nach Zugabe der Säure vollständig im Gleichgewicht ist. Nun wird das Ventil von SP umgeschaltet und die Lösung über die Mischschleife bzw. den Wärmetauscher durch die Küvette gepumpt. Die Aufnahme der Spektren und der Temperatur erfolgt, sobald ein Plateau in der Absorption vom isosbestischen Punkt und im pH-Wert erreicht ist (siehe Abbildung 3.10). Hier ist es möglich, stabile und reproduzierbare Plateaus zu erzeugen, da das System durch das Ansetzen mehrerer Lösungen unterschiedlicher pH-Werte immer in Kontakt mit angesäuerter Lösung steht und somit besser konditioniert wird. Lediglich der erste Titrationspunkt muss verworfen werden, da hier erst die nicht angesäuerte Probe, die zur Aufnahme der Basislinie verwendet wird, verdrängt werden muss und somit keine ausreichende Konditionierung stattfindet. Zur Aufnahme eines Titrationspunktes wird der Mittelwert von je 50 Spektren im kontinuierlichen Durchfluss verwendet. Insgesamt werden neun Punkte aufgenommen, wovon der erste, wie beschrieben, verworfen wird. Die Aufnahme von neun Punkten kann innerhalb von 3 min erfolgen, was ein Messintervall von ca. 5 min ergibt, inklusive Spülen und Basislinienaufnahme.

Durch das Verdünnen der Säure und die Zugabe von NaCl (Ionenstärke = 0,7) und Indikator muss die Acidität des Titranten neu bestimmt werden, was im Labor mittels eines Titrinos (Metrohm) nur mit einer Genauigkeit von 0,2 % möglich ist. Dadurch ergibt sich ein systematischer Fehler durch die Säure von $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, was sich in den Ergebnissen widerspiegelt. Die Richtigkeit (gemäß CRM) für die TMT liegt bei diesem Ansatz bei ca. $\pm 8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ mit einer Präzision von ca. $\pm 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

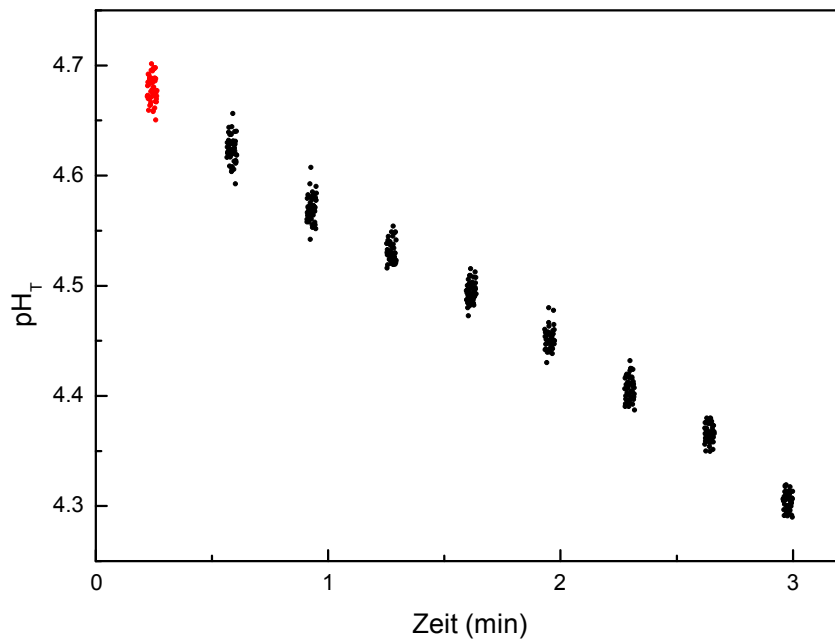


Abbildung 3.10: Titrationspunkte der Closed-Cell-Titration mittels Batchreaktor. Je Titrationspunkt werden 50 Einzelwerte gemittelt. Die rot markierten Werte werden verworfen, da dieser erste Titrationspunkt noch nicht stabil ist.

Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit einem Messaufbau erzielt, in dem Säure und Indikator separat injiziert werden (siehe Abbildung 3.11). Durch die synchrone Injektion der Chemikalien in den Probenstrom wird eine vollständige Durchmischung erreicht. Das weitere Vorgehen ist mit der zuvor dargestellten TMT im Batchreaktor identisch. Außerdem ist durch die ständig synchrone Injektion sämtlicher Flüssigkeiten die Kenntnis über das Volumen der Spritzenpumpen nicht mehr erforderlich. Nur die Schubgeschwindigkeit und der Kolbendurchmesser sind für die Berechnung von Bedeutung. Die Bestimmung der Massen bzw. Massenströme \dot{m} erfolgt durch die Messung der Temperatur an der Oberfläche der Spritzen durch aufgeklebte Pt-100 Oberflächenfühler und die entsprechende Dichte ρ des Mediums bei bekanntem Volumenstrom \dot{V} (siehe Gleichung 3.2).

$$\dot{m} = \dot{V} \rho. \quad (3.2)$$

Der konzentrierte Indikatorlösung wird hierbei in einer NaCl-Lösung (Ionenstärke = 0,7) angesetzt und die zugegebene Menge so gering wie möglich gehalten, so dass diese nur minimalen Einfluss auf die A_T -Bestimmung hat. Der pH-Wert der Indikator-Stammlösung wird auf $\text{pH}_T \approx 4,5$ eingestellt, so dass dieser im pH-Bereich

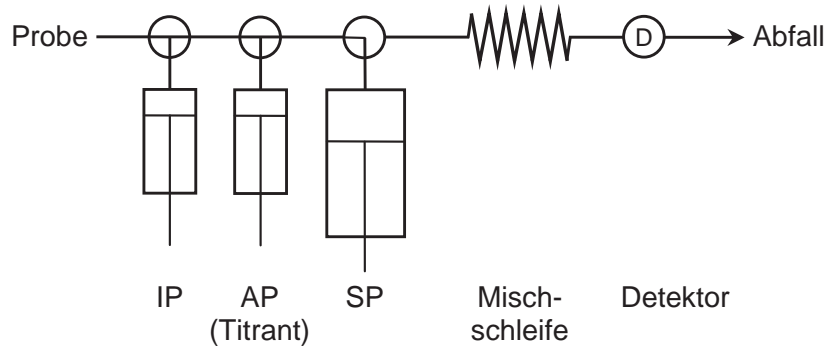


Abbildung 3.11: Messaufbau zur A_T -Bestimmung mittels Closed-Cell-Titration und einem Batchreaktor mit separater Injektion von Säure und Indikatorlösung. IP: Indikatorpumpe, AP: Säurepumpe (*acid pump*, Titrant), SP: Spritzenpumpe (Probe), D: Detektor. Die Reaktion findet in SP statt.

der Titration liegt. Die Extinktion des Indikators bei 509 nm wurde auf unter 0,1 Extinktionseinheiten gehalten, was einer Konzentration von BCG von ca. $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$ entspricht. In diesem Bereich liegt die Änderung der Alkalinität durch die Zugabe von BCG bei $\leq 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ im Titrationsbereich von $4,3 \leq \text{pH}_T \leq 4,7$ und ist somit signifikant. Die Berücksichtigung des Indikators in der Auswertung ist demnach notwendig.

Die Anwendung der NLLS-Routine (Gleichung 30 in Abschnitt 3.2) auf die acht Titrationspunkte ergibt stabile Ergebnisse für A_T mit einer Richtigkeit von $< \pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei einer Präzision von $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Nur C_T kann mit dieser Methode unzureichend abgeschätzt werden, da die Unsicherheit für C_T hier $\pm 100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ beträgt.

Die Reproduzierbarkeit ist bei dieser Methode nur schwer auf ein akzeptables Niveau von $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ zu bringen, da die extremen Wechsel der pH-Werte kaum stabile wiederholbare Bedingungen ermöglichen. Außerdem ist die Notwendigkeit der Abgeschlossenheit zur Umgebungsluft wegen minimaler Undichtigkeiten nicht immer zu 100 % gegeben. So weisen die PTFE-Schläuche eine gewisse Permeabilität auf. Allerdings dauert der Transport der angesäuerten Probe von SP bis zur Küvette nur wenige Sekunden, so dass der Austausch über die Schläuche vernachlässigt werden kann. Auch das Entstehen eines Headspace in den Totvolumina der Küvette oder im Reaktor (SP) kann die A_T -Bestimmung verfälschen, da sich ein Teil des C_T in Form von CO_2 der Messung entzieht. Dies ist kritisch, da bei der Closed-Cell-Titration beide Größen, A_T und C_T , in die Berechnung mit eingehen. Die Temperaturregelung auf ca. 25°C verstärkt das Ausgasen von CO_2 noch zusätzlich, wenn die Proben-

temperatur unter 25 °C liegt. Der Pumpenkörper der SP besteht aus Glas und stellt somit kein Problem während der Reaktionsphase dar.

3.4.3 Open-Cell-Titration

Rohrreaktor Die Methode der Open-Cell-Titration im Rohrreaktor erlaubt durch das Entfernen des C_T die Aufnahme von nur einen Titrationspunkt zur Bestimmung der Alkalinität. Allerdings gilt auch hier, dass es nicht möglich war, die Inhomogenitäten während einer Injektionsphase gänzlich zu eliminieren. Auch hier konnte kein komplett ebenes Plateau erzeugt werden. Abbildung 3.12 zeigt den Aufbau, bei dem die SP am Ende des Messsystems steht und durch Ansaugen einen kontinuierlichen Probenstrom erzeugt, in den mittels CP der Titrant injiziert wird. Nach der Injektion gelangt die angesäuerte Probe in den Vakuumentgaser und anschließend in die Küvette. Die SP hat hier nur die Aufgabe, einen konstanten Probenstrom zu erzeugen. Nachdem SP vollständig gefüllt ist, wird der Inhalt verworfen.

Die treibende Pumpe SP muss in diesem Fall am Ende stehen und mittels Unterdruck die Probe ansaugen, da der Entgaser keine hohen Drücke verträgt. Die Teflon-Schläuche im Inneren des Entgasers würden bei zu hohen Drücken abplatzen. Entsprechend müssen für stabile Messungen sämtliche Anschlüsse gasdicht montiert sein, um ein Ansaugen von Umgebungsluft und damit ein Verfälschen des Volumenstromes zu verhindern. Das ist vor allem bei der Küvette problematisch, die nicht überall perfekt mit den einzelnen Komponenten (LWL, Temperaturfühler) abschließt, so dass durch Luftblasen vermehrt Ausreißer produziert werden. Dennoch

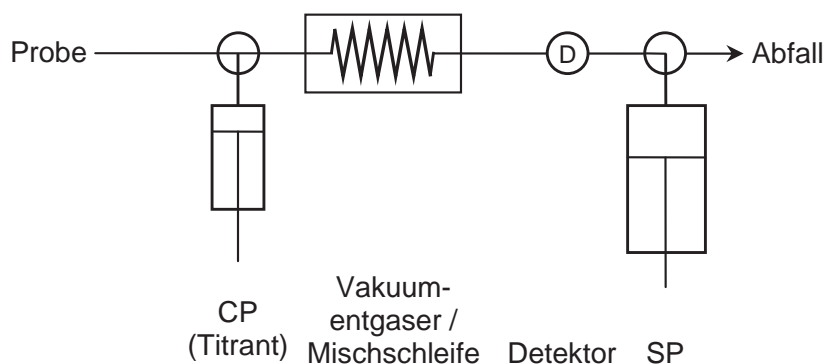


Abbildung 3.12: Messaufbau zur A_T -Bestimmung mittels Open-Cell-Titration und einem Strömungsrohrreaktor. CP: Chemikalienpumpe (Titrant), SP: Spritzenpumpe (Probe), D: Detektor. Die Reaktion findet in der Mischschleife statt, die gleichzeitig zur Entgasung des CO_2 dient (Vakuumentgaser).

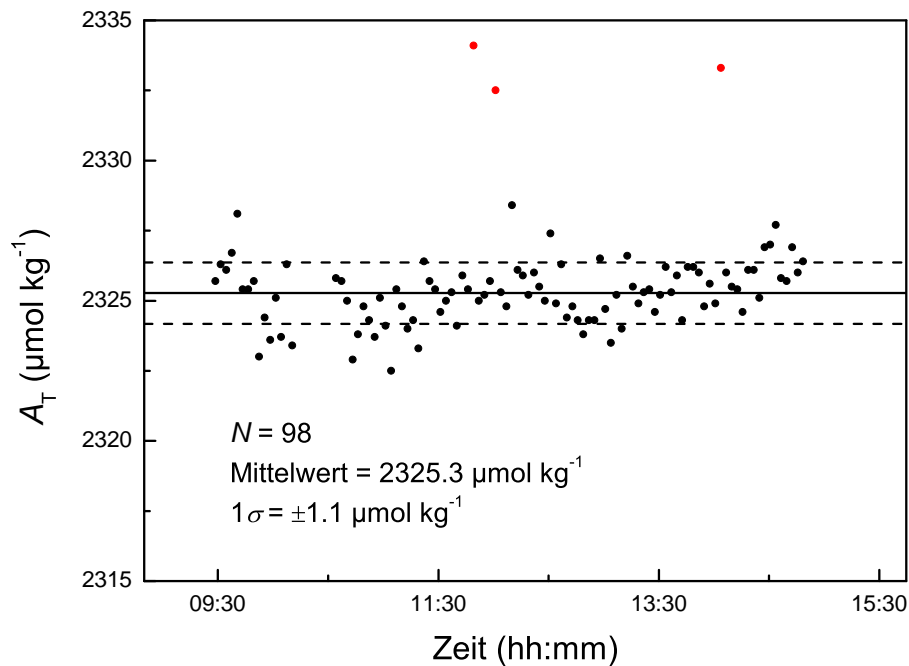


Abbildung 3.13: Wiederholungsmessung mittels Open-Cell-Titration in einem Rohrreaktor über ca. 5 h. Die Entgasung erfolgte mittels eines Vakuumentgasers. Die roten Datenpunkte sind Ausreißer und wurden verworfen. Es ergibt sich mit dieser Methode eine Standardabweichung von $1\sigma = \pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ mit $N = 98$.

kann eine Präzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreicht werden, wenn die Ausreißer eliminiert wurden (siehe Abbildung 3.13).

Die Open-Cell-Titration führt demnach zu einer Reproduzierbarkeit, wie sie momentan gefordert wird, kann allerdings nicht die gewünschte Richtigkeit liefern. Hier wurden Unsicherheiten von bis zu $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ gefunden. Das kann vor allem auf die nicht quantitativen Entgasung des CO_2 durch den Entgaser und der nicht vollständigen Ausbildung eines eben Plateaus zurück geführt werden. Selbst das Strecken des Plateaus auf 3 min führte zu keiner Verbesserung. Es kann dadurch lediglich die Anzahl der Punkte, die in die NLLS eingehen erhöht werden, was zu der sehr guten beobachteten Präzision führt. Es ist demnach noch eine signifikante restliche C_T -Konzentration (CO_2) in der Probe, die nicht in die Berechnung mit eingeht. Zur Berechnung von A_T wurde hier Gleichung 36 (Abschnitt 3.2) und die NLLS-Routine angewendet auf 50 Messpunkte des *quasi*-stabilen Plateaus, verwendet. Die Verwendung der Gleichungen 37 und 38 ergeben hier im Rahmen des Fehlers gleiche Ergebnisse.

Batchreaktor Der Aufbau des Batchreaktors ist in Abbildung 3.14 zu sehen und zeigt als einzige Veränderung den Tausch von Detektor (Küvette) und SP. Die SP saugt auch hier kontinuierlich Probe an und CP injiziert den Titranten. Allerdings wird hierbei die entgaste Lösung in SP vorgehalten und schließlich durch die Küvette gepumpt. Dadurch liegt die Küvette auf der Druckseite der Pumpe, was stabilere Messwerte mit einer Präzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ohne Ausreißer liefert. Die Reaktion läuft hier ebenfalls in den Schläuchen ab, weswegen diese Methode nur eine *pseudo* batchweise Open-Cell-Titration ist. Die Reaktion kann nicht erst in SP stattfinden und anschließend durch den Entgaser gepumpt werden, da dieser keine hohen Drücke verträgt. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Probleme (nicht-quantitative Entgasung, Undichtigkeiten vor der Küvette) bleiben damit bestehen. Entsprechend bleibt die Richtigkeit bei ca. $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

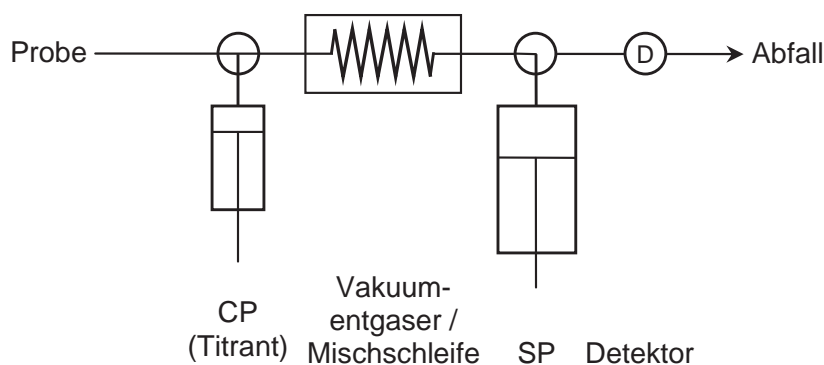


Abbildung 3.14: Messaufbau zur A_T -Bestimmung mittels Open-Cell-Titration und einem pseudo Batchreaktor. CP: Chemikalienpumpe (Titrant), SP: Spritzenpumpe (Probe), D: Detektor. Die Reaktion findet zum teils in der Mischschleife und teils in SP statt, die gleichzeitig zur Entgasung des CO_2 dient (Vakuumentgaser).

3.4.4 Datenauswertung

Bestimmung der Indikatorkonzentration Für die TMT ist die Bestimmung der Indikatorkonzentration von besonderer Bedeutung, da mit ihr sowohl die Menge des Indikators, als auch die Menge der zugegeben Säure ermittelt wird. Zur Bestimmung der Gesamtindikorkonzentration I_T kann der isosbestische Punkt bei 509 nm verwendet werden, da hier die beiden Indikatorspezies HI^- und I^{2-} identische Extinktionskoeffizienten besitzen. Dafür ist allerdings eine Kalibrierung des Indikators nötig, die im besten Fall direkt im Messsystem stattfindet. Somit sind alle Unsicherheiten, die das Messsystem mit sich bringt in der Kalibrierung eingeschlossen. Diese

Unsicherheiten können die nicht genau bekannte optische Weglänge in der Küvette oder auch das nicht ideale Verhalten des Detektors (Nichtlinearität) sein. Ändert sich jedoch etwas am Aufbau, muss die Kalibrierung erneut durchgeführt werden.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von I_T ist die Anwendung einer *Principal Components Regression* (PCR), die es ermöglicht, die gesamten Spektren zu verwenden und somit ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) zu erzeugen. Nähere Informationen zur PCR sind z. B. in Brereton (2007) zu finden. Die Kalibrierung hierfür erfolgte an einem Benchtop-Spektrometer in einer 1 cm-Küvette. Damit ist diese Kalibrierung für alle Anwendungen gültig. Es muss lediglich die optische Weglänge korrigiert werden, die innerhalb des Bereiches $1 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$ liegen sollte, da sonst der Arbeitsbereich der Kalibrierung überschritten bzw. unterschritten werden könnte. Die Bestimmung der Weglänge d wurde durch das Ansetzen einer definierten Verdünnung der Indikator-Stammlösung mittels der Spritzenpumpen erreicht. Dafür kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$d \approx \frac{I'_T d'}{I_T}, \quad (3.3)$$

wobei I_T die tatsächlich angesetzte Indikatorkonzentration, d die tatsächliche optische Weglänge, I'_T die am neuen Aufbau gemessene Konzentration des Indikators und d' die dabei angenommene Weglänge von 1 cm ist.

Wenn allerdings die konzentrierte Indikatorlösung und die Säure separat zur Probe hinzugefügt werden, ist die optische Konzentrationsbestimmung nicht nötig. Hier sind die mittels Spritzenpumpe zugegebenen Massen bekannt. Dabei kann die Menge der zugegebenen Indikatorlösung so gering wie nur möglich gehalten werden, um den Einfluss zu minimieren. Die Konzentration der Indikator-Stammlösung muss allerdings zu $< \pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bekannt sein, da der entstehende Fehler für A_T in der gleichen Größenordnung ausfällt.

Berechnung von A_T Die Berechnung der A_T erfolgte wie in Abschnitt 3.2 beschrieben mittels NLLS (nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate). Gleichung 30 wurde zur A_T -Bestimmung mittels Closed-Cell-Titration verwendet. Werden mehr als die geforderten zwei Titrationspunkte verwendet, führt dies zu einer signifikanten Verbesserung der Präzision der berechneten Alkalinität. Abbildung 3.15 zeigt den Fehler von A_T in Abhängigkeit der Anzahl der Titrationspunkte. Ab sechs Punkten ist kaum noch eine Verbesserung der Präzision ($\approx 5 \mu\text{mol kg}^{-1}$) zu erkennen.

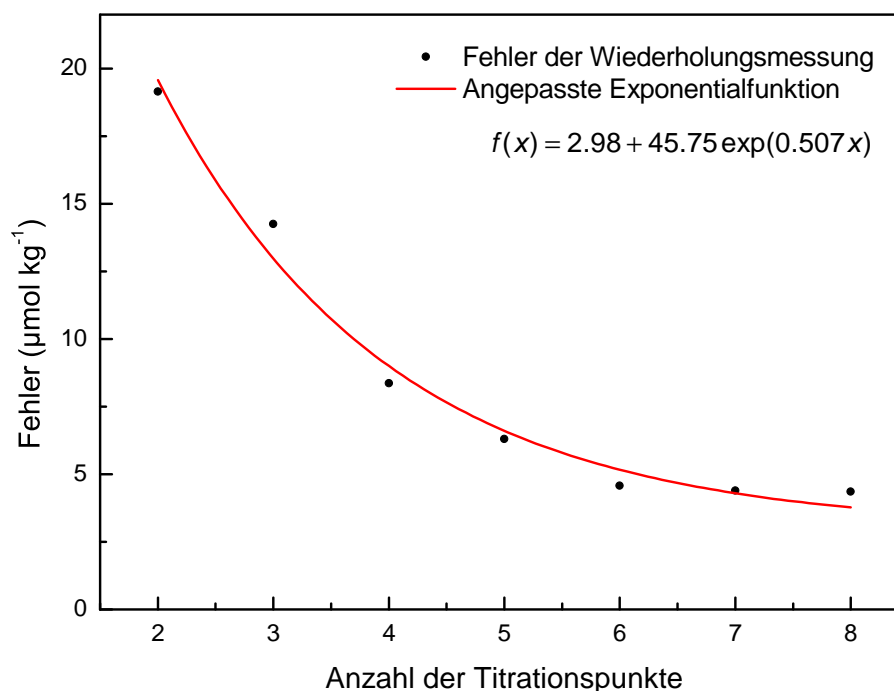


Abbildung 3.15: Fehler der Wiederholungsmessung ($N = 10$) in Abhängigkeit der Anzahl der Titrationspunkte für eine Closed-Cell-Titration. A_T wurde mittels der NLLS-Routine angewendet auf Gleichung 30 (Abschnitt 3.2) berechnet.

Für die Möglichkeit einer Eliminierung von Ausreißern werden immer acht Punkte verwendet. Dies stellt einen guten Kompromiss zwischen erreichbarer Präzision und der Dauer eines Messzyklus dar, welche in diesem Fall 5 min inklusive Spülen und Basislinienaufnahme beträgt. Bei einer Reduktion auf sechs Titrationspunkte würde der Messzyklus nur um 30 s verkürzt.

Für die Open-Cell-Titration wurde Gleichung 36 (Abschnitt 3.2) verwendet. Hierbei wurde allerdings immer nur ein Mischungsverhältnis (Indikator : Säure : Probe) verwendet mit mindestens 50 Messpunkten je Plateau. Diese Messpunkte gingen dann in die Gleichung 36 ein, wodurch eine Wiederholpräzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreicht wurde.

Dickson et al. (2007) schlagen vor, die Konstante K_1 ebenfalls in der NLLS-Routine anzupassen. Dies kann für die vorgestellten Methoden nicht empfohlen werden, da keine Verbesserung erzielt wird (siehe Tabelle 3.2). Auch der Wechsel der GGK von verschiedenen Arbeitsgruppen führt zu keiner signifikanten Verbesserung. Des Weiteren wurde versucht, die Konstanten K_2 , K_S und K_I im Fit anzupassen, was ebenfalls zu keiner signifikanten Verbesserung führte. Auffällig bei allen Methoden war das Verhalten der Variable C_T . Sie kumuliert den Fehler in der NLLS-Routine

Tabelle 3.2: Messwerte der Closed-Cell-Titration für A_T und C_T eines CRM-Standards ($A_T = 2227,46 \pm 0,67$, $C_T = 2012,24 \pm 0,28$) mit den entsprechenden 1σ Standardabweichungen der Wiederholungsmessung. Die Werte sind in $\mu\text{mol kg}^{-1}$ angegeben.

K_1 und K_2 nach	Angepasste Variablen	A_T	$1\sigma_{A_T}$	C_T	$1\sigma_{C_T}$
Millero et al. (2006)	A_T, C_T	2226,7	$\pm 4,4$	2285	± 91
Millero et al. (2006)	A_T, C_T, K_1	2249,8	$\pm 20,7$	639	± 205
Millero et al. (2006)	A_T, C_T, K_2	2222,4	$\pm 33,2$	2051	± 1628
Millero et al. (2006)	A_T, C_T, K_S	2226,3	$\pm 4,4$	2269	± 90
Millero et al. (2006)	A_T, C_T, K_I	2234,2	$\pm 6,1$	2348	± 103
Roy et al. (1993)	A_T, C_T	2226,7	$\pm 4,4$	2273	± 90
Lueker et al. (2000)	A_T, C_T	2226,6	$\pm 4,3$	2240	± 89
Millero (2010)	A_T, C_T	2226,6	$\pm 4,4$	2211	± 88

und weist dementsprechend hohe Unsicherheiten auf. Demnach kann C_T mit der vorgestellten Methode nicht zuverlässig bestimmt werden und sollte mittels einer geeigneten Methode (z. B. Dickson et al. 2007, SOP2) gemessen werden.

3.5 Qualifizierung der Methoden

Arbeitsbereich Der Arbeitsbereich ist durch den Umschlagbereich des Indikators definiert, wie es bereits in Abschnitt 2.4 für das pH-System beschrieben ist. Der pH-Bereich kann hier allerdings etwas weiter gefasst werden, da der Fehler durch das Erreichen der Grenzen des Arbeitsbereiches der pH-Bestimmung für die Bestimmung von A_T wesentlich größer ausfallen darf. Dennoch sollte innerhalb der $pK_I \pm 0,5$ gearbeitet werden (vergleiche Abschnitt 3.2). Der wohl schwerwiegendste Fehler entsteht durch die Verunreinigung des Indikators, die einen Fehler von ca. 0,01 pH-Einheiten erzeugt (Yao et al. 2007). Diese Unsicherheit wirkt sich bei niedrigen pH-Werten deutlich stärker aus, als bei hohen (siehe Abbildung 3.16). Ab einem pH-Wert von $\text{pH}_T \geq 4,36$ bewirkt dieser Fehler einen Offset der A_T von $\leq 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Es ist demnach zu empfehlen, die Titrationskurve oberhalb dieses pH-Wertes für die Berechnung zu verwenden.

Die Volumina der zugegeben Säure sind nicht fest vorgegeben und können den jeweiligen Umständen angepasst werden. Wenn z. B. während einer Titration der pH_T -Wert unter 4,3 fällt, kann die Menge der Säure reduziert und somit eine opti-

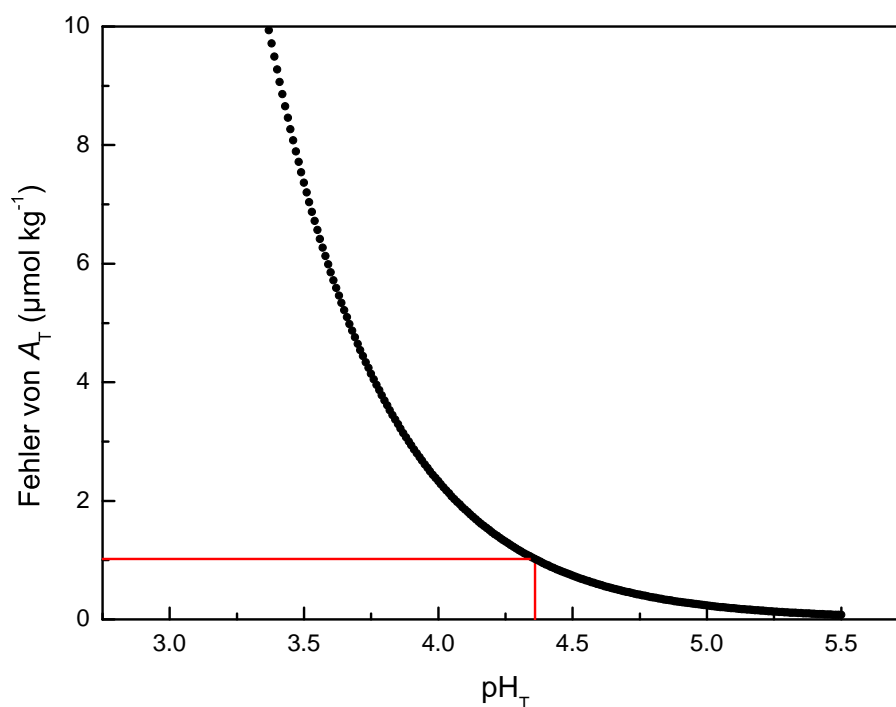


Abbildung 3.16: Fehler der A_T -Bestimmung in Abhängigkeit des pH_T -Wertes hervorgerufen durch die Verunreinigung des Indikators und den dadurch entstehenden systematischen Fehler von $\pm 0,01 \text{ pH}_T$ -Einheiten. Die rote Linie zeigt den pH_T -Wert ($\text{pH}_T = 4,36$), bei dem ein Fehler von $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ entsteht.

male Messbedingung geschaffen werden. Der Arbeitsbereich des A_T -Systems kann dadurch sehr weit gefasst werden und ist schließlich durch die Spritzenpumpen und deren Genauigkeit limitiert. Die hier vorgestellten Systeme sind für einen Bereich von $1000 \mu\text{mol kg}^{-1} \leq A_T \leq 3000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in Meerwasser ausgelegt mit Salinitäten von $20 \leq S \leq 37$ und Temperaturen von $13^\circ\text{C} \leq T \leq 32^\circ\text{C}$. Die Bereiche für S und T sind durch die Charakterisierung der GGK des Indikators BCG gegeben (Breland & Byrne 1993, Yao & Byrne 1998).

Linearität Die Konzentrationsbestimmung des Indikators ist, wie schon in Abschnitt 2.4 beschrieben, linear und kann demnach auch korrekte Werte für die A_T -Bestimmung liefern. Die Linearität des A_T -Systems selbst wurde hier noch nicht vollständig überprüft. Es gibt zum einen keine Standards, die einen weiten Bereich der Alkalinität abdecken. Zum anderen sind die Entwicklungsarbeiten noch nicht vollständig abgeschlossen. Allerdings hat Martz et al. (2006) bereits gezeigt, dass diese Methoden gute Übereinstimmungen über einen breiten Arbeitsbereich liefern, ohne von der Linearität abzuweichen.

Spezifität/Selektivität Die Messgröße A_T ist ein Summenparameter für alle in Wasser gelösten Säuren und Basen. Demnach ist die Methode weder spezifisch noch selektiv für bestimmte Substanzen. Das bedeutet, dass auch Säuren bzw. Basen erfasst werden, die nicht in die Bilanzierung einbezogen werden und demnach die Messung stören (vergleiche Abschnitt 3.2). Das betrifft zum einen Nährstoffe wie Phosphat oder Kieselsäure. Deren Konzentration kann jedoch bestimmt werden, um sie in der Berechnung mit zu berücksichtigen. Anders sieht es hingegen bei organischen Säuren/Basen aus. Diese sind nur schwer zu quantifizieren (Hernández-Ayón et al. 2007) und führen daher zu Fehlmessungen mit einem autonomen System. Der systematische Fehler kann dabei eine Größenordnung von mehreren $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ betragen.

Empfindlichkeit Für die vorgestellten Methoden kann die Empfindlichkeit anhand der Wiederholpräzision abgeschätzt werden. Für den Open-Cell-Ansatz ($1\sigma = \pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) kann eine Veränderung der Alkalinität von $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ mit einem Signifikanzniveau von 95 % festgestellt werden. Für den Closed-Cell-Ansatz ($1\sigma = \pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$) liegt diese Schwelle etwas höher bei $4 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Dies ist allerdings nur eine qualitative Bestimmung – liegt eine Veränderung vor oder nicht. Für die quantitative Bestimmung der Veränderung muss der dreifache Wert verwendet werden, also $\pm 3,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bzw. $\pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Richtigkeit Die Richtigkeit hängt unmittelbar von der Acidität der Säure und der Bestimmung der Massen/Massenströme der einzelnen Flüssigkeiten ab. Eine Abschätzung der systematischen Fehler der einzelnen Einflussgrößen ist in Tabelle 3.3 zu sehen. Die Summe der Fehler für die Closed-Cell-Titration mit separater Zugabe von Indikator und Säure ergibt in der Summe einen systematischen Fehler von $\pm 6,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Da sich die Fehler jedoch kompensieren, wird im Mittel der Wert des CRM recht genau mit einem Offset von $-0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreicht. Für die TMT ist der Fehler etwas größer und ergibt sich zu $\pm 8,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Es kommt zu keiner Kompensation was die Messungen des CRM mit einem Offset von mindestens $+10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ widerspiegeln.

Die Open-Cell-Titration kann mit der angewendeten Technik zur Entgasung des CO_2 keine richtigen Ergebnisse liefern. Das Entfernen des CO_2 ist nicht quantitativ und somit nicht für die Bestimmung von A_T geeignet. Die Vorteile dieser Methode sind stabile Messungen, da sämtliche Gase entfernt werden und somit keine Luftblasen im optischen Strahlengang entstehen können.

Tabelle 3.3: Systematische Fehler der Einflussgrößen und deren Auswirkung auf den Fehler von A_T angegeben als 1σ . Der Titrant wird hier unterschieden als CRM mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und einem Volumen von ca. $200 \mu\text{L}$ und als TMT mit einer Konzentration von $0,002 \text{ mol kg}^{-1}$ und einem Volumen von 5 mL . Das Probenvolumen beträgt 10 mL (CRM) bzw. 5 mL (TMT).

Einflussgröße	Fehler der Einflussgröße	Fehler für A_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)*
Acidität des Titranten (CRM)	0,01 %	0,23
Acidität des Titranten (TMT)	0,2 %	2,3
Masse des Titranten (CRM)	0,1 %	2,3
Masse des Titranten (TMT)	0,1 %	2,3
Masse der Probe	0,1 %	2,3
pH-Messung	0,01	1,0

*bei einer Alkalinität von $2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$

Präzision Wie schon erwähnt sind die Messungen der Open-Cell-Titration sehr stabil und ergeben eine Präzision von $\pm 1,1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Durch das Entgasen kann selbst bei Erwärmung der Probe kein Gas austreten und die optische pH-Bestimmung stören. Anders ist dies bei der Closed-Cell-Titration. Diese Methode hat aufgrund des mechanischen Spiels der Spritzenpumpen und der Probleme beim Ausgasen des CO_2 durch Erwärmung eine schlechtere Präzision von $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ für die separate Injektion von Säure und Indikator. Eine Langzeitpräzision kann hier nicht gezeigt werden, da sich die vorgestellten Systeme noch in der Entwicklung befinden und nicht miteinander vergleichbar sind.

Messunsicherheit Die Messunsicherheit muss für die vorgestellten Messsysteme mit $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ angenommen werden. Sowohl bei der Open-Cell- als auch bei der Closed-Cell-Titration addieren sich die Richtigkeit und die Präzision zur genannten Unsicherheit. Zwar ist die Abweichung zum Standard bei der Closed-Cell-Titration sehr klein ($-0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$), muss allerdings durch systematische Fehler der Einzelkomponenten (Fehler der Masse der Probe und des Titrant, Fehler der Acidität des Titranten) zu $\pm 6,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ angenommen werden. Die systematischen Fehler können sich im günstigsten Fall, je nach Methode, kompensieren und somit zu sehr geringen Unsicherheiten führen. Hierbei sollte immer ein zertifizierter Standard (CRM) zur Bestimmung der Richtigkeit und Präzision herangezogen werden.

Robustheit Im Gegensatz zum pH-System existieren hier Verschleißteile, welche die Robustheit verschlechtern. So kann selbst eine hochpräzise Spritzenpumpe nur über ein gewisse Zahl an Kolbenhüben die angegebene Genauigkeit erreichen. Diese Grenze wurde im Rahmen der hier vorgestellten Versuche zwar noch nicht überschritten, kann jedoch schnell erreicht werden, wenn das System autonom eingesetzt wird. Der mechanische Schlupf dieser Pumpen vergrößert sich zwangsläufig mit der Zeit. Auch die Dichtungen der Spritzenpumpen können je nach Medium nach ca. 10 000 bis 40 000 Kolbenhüben undicht werden. Diese Undichtigkeiten des Meerwassers können selbst in kleinsten Mengen zur Korrosion der Spritzenpumpe führen. Die Pumpen befinden sich bei der separaten Injektion von Säure/Indikator am Limit ihrer Genauigkeiten. Kommt es nun zu einer Beeinträchtigung, wird demnach auch die A_T -Messung direkt betroffen sein.

Für die TMT spielt die Volumengenauigkeit der Spritzenpumpen keine Rolle. Die zugegebene Menge der Reagenzien wird optisch bestimmt und macht dadurch diese Methode sehr robust.

Die Open-Cell-Titration benötigt zusätzlich noch einen Vakuumentgaser, welcher ebenfalls verschleißt. Die Pumpe zur Erzeugung des Vakuums hat eine nur begrenzte Lebensdauer. Die Membran kann sich außerdem zusetzen und mit der Zeit zu einer Verschlechterung der Entgasung führen. Wird mit filtriertem Probenwasser gearbeitet, kann diese Fehlerquelle vermieden werden.

Probenahme Die Probenahme ist bei der A_T -Bestimmung unproblematisch. A_T ist nicht sensitiv gegenüber dem Gasaustausch von CO_2 und muss daher nicht von der Umgebungsluft abgeschlossen werden. Lediglich das Verdunsten von Flüssigkeit muss unterbunden werden, so dass sich die Konzentration der enthaltenen Säuren/Basen nicht ändern kann. Nur bei der Closed-Cell-Titration muss darauf geachtet werden, dass kein CO_2 während der Titration entweicht, da sonst der pH-Wert beeinflusst und somit die A_T -Bestimmung verfälscht würde.

Die Messung der Titration dauert ca. 3 min. Es wird angenommen, dass sich die Probe während dieser Zeit nicht signifikant ändert ($\Delta A_T < 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ für Closed-Cell-Titration). Um dies auszuschließen sollte das A_T -System nicht in einem Bypass geführt, sondern ein größerer Batch der Probe je Messung vorgehalten werden. Dies kann geschehen, indem eine weitere Spritzenpumpe mit einem Volumen von ca. 20 mL Probe ansaugt und die kleine SP mit ca. 2,5 mL daraus je Titrationpunkt etwas Probe abzieht. Damit wären acht Titrationspunkte einer homogenen Probe

möglich.

In stark trüben Gewässern sollte die Probe vor der Titration filtriert werden. Ein Cross-Flow-Filter mit einer Porengröße von 200 μm kann kontinuierlich Filtrat zur Verfügung stellen, ohne dass der Filter gewechselt werden muss.

3.6 Diskussion und Schlussfolgerung

Die Open-Cell-Titration ist die von Dickson et al. (2007) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Alkalinität. Diese Methode hat einige Vorteile gegenüber der Closed-Cell-Titration, bringt allerdings auch Nachteile mit sich. Zunächst muss theoretisch nur ein Titrationspunkt aufgenommen werden, was eine Ein-Punkt-Titration ermöglicht. Damit ist die Voraussetzung gegeben, dass eine diskrete Probe zur Bestimmung der A_T genügt. Jedoch ist diese Methode durch die quantitative Entgasung von CO_2 nur schlecht in kurzer Zeit umzusetzen. Es muss bei passiver Entgasung mindestens 6 min abgewartet werden. Selbst bei aktiver Entgasung mittels Vakuumentgaser ist 1 min nicht ausreichend. Des Weiteren ist es schwierig, über einen solch langen Zeitraum ein stabiles Konzentrationsplateau zu erzeugen, da sich der Indikator und die Säure in ihrem Diffusionsverhalten unterscheiden und somit nur annähernd ebene und gleich geartete Plateaus erzeugt werden können. Die Messungen sind zwar äußerst reproduzierbar, können jedoch noch nicht richtige Werte im Rahmen der angestrebten $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erzielen.

Die Closed-Cell-Titration hingegen weist innerhalb dieses Rahmens richtige Werte auf, kann allerdings aufgrund der Unsicherheiten der Spritzenpumpen nur eine Präzision von $\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ erreichen. Durch die Aufnahme mehrerer Titrationspunkte kann die Wiederholpräzision verbessert werden. Das Optimum liegt bei acht Titrationspunkten.

Um den Umstand der hohen mechanischen Anforderungen an die Spritzepumpen zu umgehen, kann die TMT verwendet werden. Hier werden die Massen des Indikators und der Säure in der Probe optisch bestimmt. Allerdings muss die Acidität des Titranten, der nun eine Mischung aus Säure und Indikator ist, erneut mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1 % ermittelt werden. Dies entspricht einem systematischen Fehler der A_T von ca. $1,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Die Anwendung der TMT ist für alle vorgestellten Methoden der optischen pH-Bestimmung möglich. Ein Nachteil hierbei ist jedoch die geringe Konzentration des Titranten. Es muss ca. 50-mal so viel Titrant wie für eine Titration mit $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$

Säure aufgebracht werden. Dies limitiert den autonomen Einsatz, da der Verbrauch der Chemikalien sehr groß wird. Anstatt eines Ein-Liter-Beutels muss nun ein 50 L Kanister für den gleichen Zeitraum verwendet werden. Abhilfe könnte der Wechsel des Indikators von BCG zu Bromkresolviolett (BCP) schaffen, da dieser besser löslich in ionenstarken Medien mit niedrigen pH-Werten ist.

Abschließend kann nach dem jetzigen Stand die Closed-Cell-Titration mit separater Injektion von Säure und Indikator für Messzwecke bereits eingesetzt werden. Die vollständige Charakterisierung des Carbonatsystems ist jedoch noch nicht mit der erwünschten Genauigkeit möglich. Da der Großteil der Unsicherheit für diese Methode aus der Wiederholpräzision stammt, kann diese durch Mittelung mehrerer Messwerte reduziert werden. Für kontinuierliche Messungen würde sich z. B. ein gleitender Mittelwert (oder höhere Glättungsfunktionen) anbieten. Die Messfrequenz von ca. 5 min erlaubt diese Mittelung und eine noch ausreichende zeitliche Auflösung.

Durch den Einsatz programmierbarer Spritzenpumpen können Methoden entwickelt werden, die hoch präzise und synchron Flüssigkeiten transportieren und somit definierte Messbedingungen schaffen. Diese Art der Analytik ist hervorragend für Messungen im Labor geeignet, wo immer eine Wartung der Geräte erfolgen kann, auch wenn diese nur gering ausfällt (z. B. der Wechsel eines Spritzenkopfes).

Für den autonomen Einsatz sollte auf Geräte, die einer Wartung bedürfen verzichtet werden. Aus diesem Grund ist die TMT die zu empfehlende Methode, auch wenn diese hier noch nicht die geforderten Genauigkeiten aufweist. Die Weiterentwicklung dieses methodischen Ansatzes sollte noch weiter verfolgt werden, um ein ähnlich robustes Messsystem, wie das pH-System zu entwickeln. Verbesserungspotential besteht hier u. a. in der genaueren Bestimmung der Acidität des Titranten und dem Wechsel zu einem besser löslichen Indikator. Um die Anzahl der Verschleißteile (Vakuumentgaser) weiter zu reduzieren ist die Anwendung der Closed-Cell-Titration die wohl am besten geeignete Methode.

4 Feldeinsatz in der Nordsee

4.1 Einführung

Zur Charakterisierung des marinen Carbonatsystems in der deutschen Nordsee wurden während der Messkampagne HE371 im Februar 2012 auf der FS Heincke alle vier messbaren Parameter bestimmt (siehe Abbildung 4.1). Somit liegt ein maximal überbestimmtes System vor, da lediglich zwei der Parameter für eine vollständige Beschreibung benötigt werden. Es wurden allerdings nur pH_T (Aßmann et al. 2011) und $p\text{CO}_2$ (HydroCTM CO₂ FT, CONTROS) kontinuierlich in einem Durchflusssystem ermittelt. Die Parameter A_T und C_T wurden durch Probenahme nach Dickson et al. (SOP1 2007) und spätere Messung im Labor des GEOMAR bestimmt. Die Labormessungen beruhen auf den in Dickson et al. (2007) beschriebenen Methoden, deren Richtigkeit regelmäßig mittels CRM überprüft wird. Sie liegen im Bereich der in Tabelle 1.1 (Seite 9) dargestellten Fehler.

Diese Fahrt wurde im Winter durchgeführt und zeigt daher kaum biologische Aktivität. Aufgrund des geringen Lichtangebotes kommt es kaum zur Primärproduktion. Aus diesem Grund und wegen der starken Turbulenz der Wasseroberfläche sind relativ kleine pH-Schwankungen im Gegensatz zu den Sommermonaten zu beobachten (siehe Abbildung 2.16). Die bei 25 °C gemessenen pH-Werte liegen in etwa 0,4 pH-Einheiten unter den in situ-Werten, da die Wassertemperaturen im Mittel nur bei 3,5 °C lag. Im Sommer, bei durchschnittlich 18 °C Wassertemperatur, liegen die pH-Werte wegen der temperaturabhängigen Löslichkeit des CO₂ im Mittel deutlich über denen im Winter.

In Abbildung 4.2 ist ein Überblick der Beschaffenheit des Wassers gegeben, in dem das Carbonatsystem im folgenden charakterisiert wird. Die Temperaturen umfassen einen Bereich von $-0,5^\circ\text{C} \leq T \leq 5,3^\circ\text{C}$ und die Salinitäten liegen bei $3,9 \leq S \leq 35,2$. Phytoplankton-Biomasse kann zu Beginn der Fahrt und am 18. Februar durch Messung der Chlorophyllfluoreszenz festgestellt werden. Der Sauerstoffgehalt, mittels einer Optode gemessen, zeigt zu Beginn der Fahrt dementsprechende Schwankungen, die auf Primärproduktion schließen lassen. Den restlichen Zeitraum der Fahrt konnte keine Primärproduktion beobachtet werden.

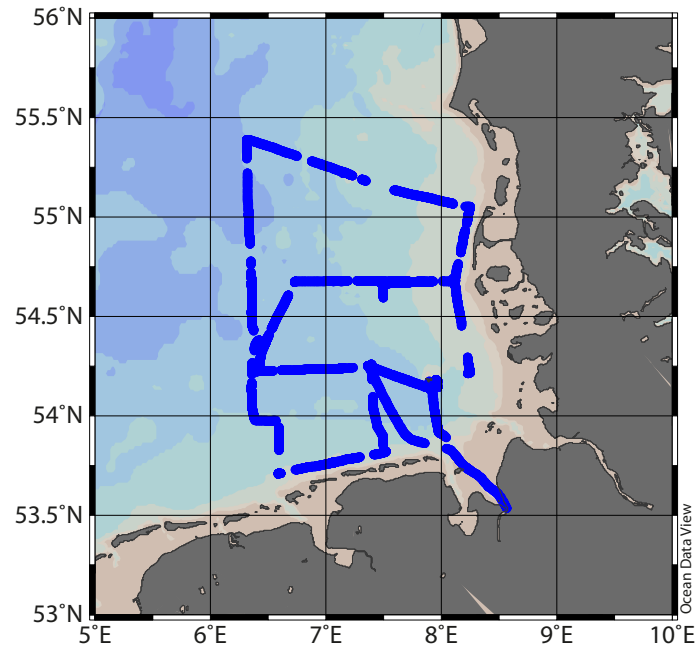


Abbildung 4.1: Kursplot der Messkampagne HE371 auf der FS Heincke in der Nordsee. Die beprobten Bereiche sind durch blaue Punkte dargestellt. Die Messkampagne fand im Winter (Februar 2012) statt.

4.2 Messung der Carbonatparameter

Insgesamt wurden 20 Proben für die Bestimmung von A_T und C_T genommen. Es wurden fünf der genommenen Proben verworfen, da sie entweder im Einflussbereich der Flussmündungen von Weser und Elbe lagen und somit zu Ausreißern führten oder technische Probleme der Ferrybox falsche Messungen verursachten. Der pH-Wert und pCO_2 wurden kontinuierlich gemessen.

Die pH-Messung wurde bei 25 °C Proben temperatur durchgeführt und später bei Kenntnis des pCO_2 und des Salzgehaltes auf in situ-Temperatur umgerechnet. Die Unsicherheit durch die Umrechnung von 25 °C auf im Durchschnitt 3,5 °C ist vernachlässigbar, da immer mindestens ein zweiter Carbonatparameter bekannt ist. So hätte ein Messfehler des pCO_2 von $\pm 30 \mu\text{atm}$ (realistisch sind ca. $\pm 2 \mu\text{atm}$) eine Auswirkung auf den pH-Wert bei der Umrechnung von Mess- zu in situ-Temperatur von ca. $\pm 0,001$. Alle bei 25 °C gemessenen pH-Werte wurden vor der Umrechnung auf in situ-Temperatur um den Offset zum CRM korrigiert. Der Offset ergibt sich aus Abbildung 2.13 zu 0,0094 pH-Einheiten.

Der Partialdruck pCO_2 wurde bei in situ-Temperatur bestimmt und kann direkt für weitere Berechnungen verwendet werden. Er ist standardmäßig als Modul an

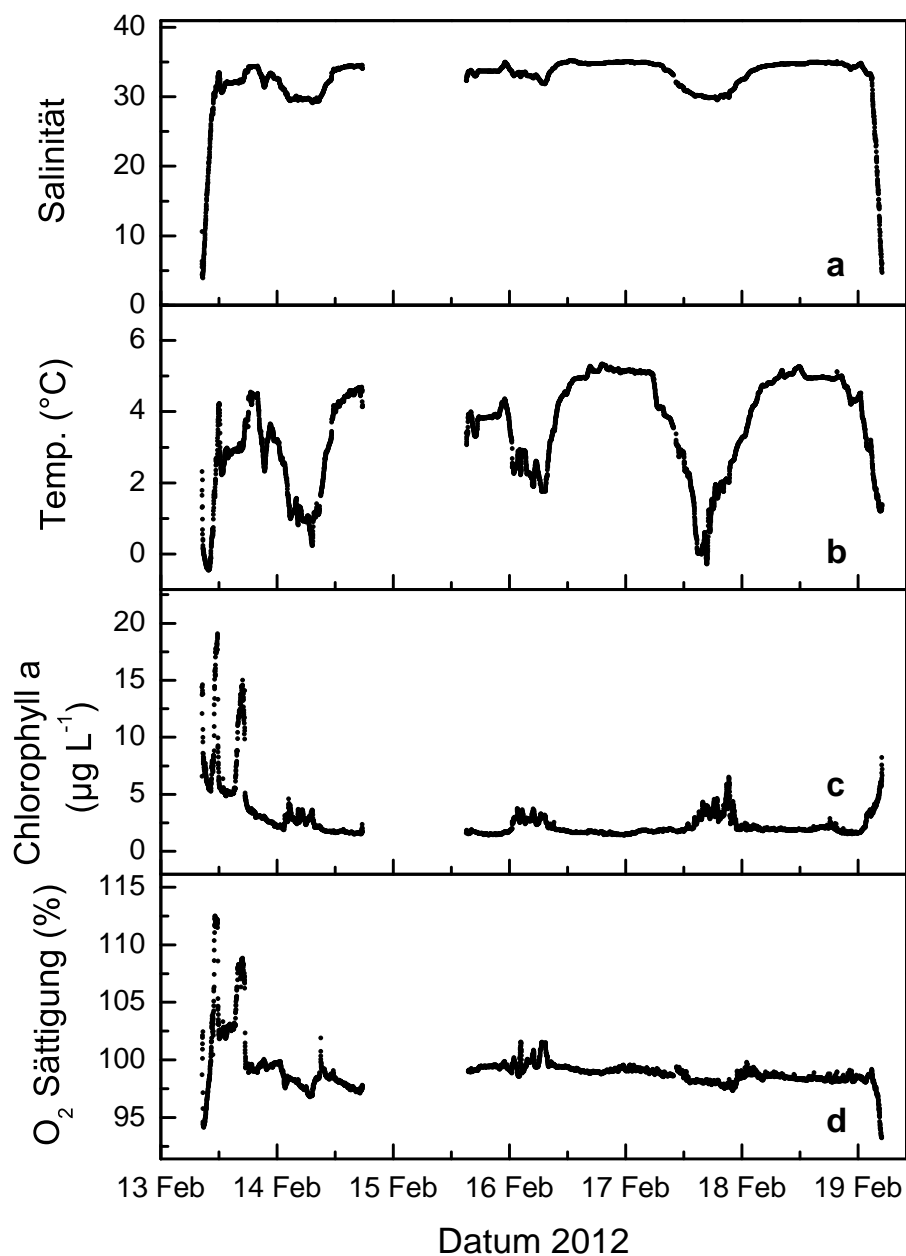


Abbildung 4.2: Darstellung der Salinität (a), Temperatur (b), Fluoreszenz (c) und der Sauerstoffsättigung (d) während der Messkampagne HE371 auf der FS Heincke in der Nordsee im Februar 2012. Die Sauerstoff-Optode wurde für diese Fahrt nicht kalibriert und besitzt damit eine erhöhte Unsicherheit der Messwerte von ca. 3%.

der FerryBox angeschlossen. Der Sensor wurde nach dem Einsatz erneut bei 3,5 °C Wassertemperatur vom Hersteller kalibriert, um möglichst richtige Werte zu liefern.

A_T und C_T sind konservative Größen und somit unabhängig von der Temperatur. Dies ermöglicht die Probenahme und spätere Messung im Labor. Dabei ist es wichtig, dass die Proben gasdicht verschlossen sind, um den Gasaustausch mit der Atmosphäre zu unterbinden. Es wurde hier noch nicht mit dem neu entwickelten A_T -System gemessen, da dieses eine noch nicht ausreichende Qualität der Messdaten besaß. Wie in Abschnitt 4.3 zu sehen ist, treten schon bei der Berechnung fehlender Parameter selbst bei qualitativ hochwertigen Messungen große Unsicherheiten auf.

A_T wurde durch eine Säure-Base-Titration ermittelt nach Dickson et al. (2007, SOP3b). Dabei wird eine Glaselektrode zur Aufnahme der Titrationskurve verwendet. Die Titrationsdaten werden anschließend mittels einer Methode der kleinsten Quadrate an ein vereinfachtes Meerwassermodell angepasst, um A_T zu berechnen. C_T wird ebenfalls nach Dickson et al. (2007, SOP2) bestimmt, indem erst sämtliches CO_2 durch Zugabe von Säure aus der Meerwasserprobe ausgetrieben, in einer Falle (2-Aminoethanol) chemisch umgesetzt und anschließend als Carbamidsäure mittels coulometrischer Titration bestimmt wird. Dabei wird der Farbumschlag des Farbindikators Thymolphthalein photometrisch gemessen.

4.3 Thermodynamische Konsistenz

4.3.1 Auswahl der Gleichgewichtskonstanten

Bevor eine Charakterisierung des Carbonatsystems mit den beiden kontinuierlich gemessenen Parametern pH_T und pCO_2 durchgeführt werden kann, muss die Wahl der GGK sorgfältig getroffen werden. Dies wurde durch den Vergleich von berechneten Carbonatparametern zu den gemessenen erreicht. Beim Vergleich der im Programm *R* verfügbaren GGK des Moduls *seacarb* (Lavigne & Gattuso 2010) können große Unterschiede festgestellt werden (siehe Abbildung 4.3). Getestet wurden die GGK der folgenden Autoren.

Lueker et al. (2000) Diese Konstanten basieren auf den von Mehrbach et al. (1973) ermittelten Werte und wurden in die totale Skala konvertiert. Sie können als die wohl glaubwürdigsten Konstanten angesehen werden im Gegensatz zu denen, die im künstlichen Meerwasser bestimmt wurden. Die Bestimmung fand durch die

diskret gemessenen Parameter A_T , C_T und $p\text{CO}_2$ statt. Der pH-Wert wurde in dieser Studie nicht verwendet. Die Konstanten sind in einem Bereich $19 \leq S \leq 43$ und $2^\circ\text{C} \leq T \leq 35^\circ\text{C}$ gültig.

Millero et al. (2006) Diese Konstanten wurden mittels potentiometrischer Titration von Grund auf neu bestimmt. Die Anzahl der Proben umfasst das 14-fache der Realproben von Mehrbach et al. (1973). Diese beiden Konstantensätze stehen in guter Übereinstimmung zueinander. Der Salz- ($0,1 \leq S \leq 50$) und Temperaturbereich ($1^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$) sind hier weiter ausgedehnt.

Millero (2010) Die Konstanten von Lueker et al. (2000) können nicht in Gewässern mit niedrigem Salzgehalt eingesetzt werden. In der Arbeit von Millero (2010) sind die Konstanten von Mehrbach et al. (1973), Millero et al. (2006), Mojica Prieto & Millero (2002) zusammengefasst und in die totale Skala konvertiert. Sie können in einem weiten Salz- ($1 \leq S \leq 50$) und Temperaturbereich ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$) eingesetzt werden.

Roy et al. (1993) Die Konstanten sind in künstlichem Meerwasser bestimmt worden und somit prinzipiell in Frage zu stellen. Sie stimmen bei niedriger Temperatur gut mit denen von Mehrbach et al. (1973) überein. Oberhalb der 5°C stimmen die Werte von K_2 allerdings nicht mehr überein.

In Abbildung 4.3 ist ein *Box-Whisker-Plot* dargestellt, der die aus pH_T und $p\text{CO}_2$ berechneten Werte von A_T und C_T mit den Referenzmessungen von A_T und C_T vergleicht. Es fällt auf, dass alle berechneten Werte von A_T und C_T höher sind als die tatsächlich gemessenen. Dies deutet auf eine systematische Abweichung der kontinuierlichen Messungen hin. Allerdings werden hier auch zwei unterschiedliche Messprinzipien miteinander verglichen. So sind pH_T und $p\text{CO}_2$ kontinuierlich aufgenommen und A_T bzw. C_T diskret im Labor gemessen. Wo genau der Fehler liegt, kann leider nicht genau festgestellt werden. Es kann lediglich um den Mittelwert der Differenzen zu den Messwerten, die als die richtigen angesehen werden, korrigiert werden. Für die nähere Auswahl zur Anwendung dieser Korrektur werden die beiden Sätze der GGK verwendet, welche die geringsten Abweichungen zu den Referenzmessungen zeigen. Diese sind hier Lueker et al. (2000) und Millero et al. (2006).

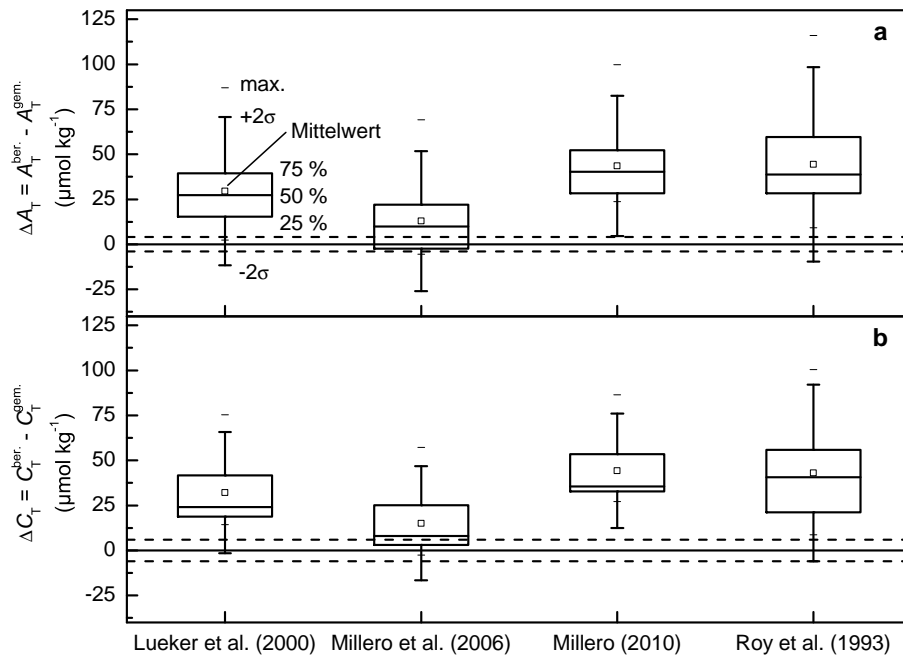


Abbildung 4.3: Boxplots der Differenzen der aus pH_T und pCO_2 berechneten Werte von A_T (a) und C_T (b) zu den gemessenen Werten. Die gestrichelten Linien geben den Fehler der Referenzmessungen als 2σ Standardabweichung an. Die *Whiskers* entsprechen 2σ der Differenzen. Die Kästen umfassen 50 % der Messwerte beginnend bei 25 % bis 75 %, unterteilt durch den Median. Das Quadrat im jeweiligen Kasten gibt den Mittelwert an.

Die Konstanten von Roy et al. (1993) lassen sich aufgrund der Bestimmung in künstlichem Meerwasser ausschließen. Warum allerdings die Konstanten von Millero (2010) nicht übereinstimmen, ist nicht klar. Selbst in den niedrigen Salzbereichen können diese Konstanten keine gute Übereinstimmung erzielen.

4.3.2 Quervalidierung

Der genaue Vergleich der berechneten Werte mit den gemessenen Werten ist für Lueker et al. (2000) und Millero et al. (2006) in Tabelle 4.1 dargestellt. Obwohl erstere Konstanten zu Werten führen, die stärker von Null abweichen, wird dennoch eine ausführliche Betrachtung dieser vorgenommen. Denn sie sind die von Dickson et al. (2007) vorgeschlagenen Konstanten für Berechnungen des Carbonatsystems. Es muss nun genau geprüft werden, ob sie sich signifikant voneinander unterscheiden. Für den Vergleich wurden nur Messwerte außerhalb des Wirkungsbereiches der Wesermündung bzw. Elbmündung verwendet, da der Einfluss des Flusswassers zu großen Unsicherheiten führt und die Differenzen mit einer anderen Systematik

Tabelle 4.1: Differenzen der berechneten zu den gemessenen Carbonatparametern von Lueker et al. (2000) und Millero et al. (2006). Es wurden die fehlenden Parameter aus den möglichen sechs Kombinationen zweier gemessener Paare berechnet und mit den Messwerten verglichen. In der ersten Spalte sind die Kombinationen der gemessenen Werte angegeben. Die Fehler sind als 1σ angegeben. Die fett gedruckten Werte zeigen eine Übereinstimmung des berechneten Wertes mit den gemessenen mit einem Signifikanzniveau von 95 % an.

Lueker et al. (2000)				
Eingangsparameter	ΔpH_T	ΔA_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔC_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\Delta p\text{CO}_2$ (μatm)
$\text{pH}_T - p\text{CO}_2$		$+30 \pm 21$	$+32 \pm 17$	
$\text{pH}_T - A_T$			$+3,6 \pm 5,5$	$-5,1 \pm 3,7$
$\text{pH}_T - C_T$		$-3,7 \pm 5,7$		$-5,8 \pm 3,1$
$p\text{CO}_2 - A_T$	$-0,006 \pm 0,003$		$+5,5 \pm 4,8$	
$p\text{CO}_2 - C_T$	$-0,005 \pm 0,004$	$-6,1 \pm 5,3$		
$A_T - C_T$	$+0,010 \pm 0,016$			-15 ± 15
Millero et al. (2006)				
Eingangsparameter	ΔpH_T	ΔA_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	ΔC_T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	$\Delta p\text{CO}_2$ (μatm)
$\text{pH}_T - p\text{CO}_2$		$+13 \pm 19$	$+15 \pm 16$	
$\text{pH}_T - A_T$			$+2,6 \pm 5,5$	$-2,3 \pm 3,5$
$\text{pH}_T - C_T$		$-2,7 \pm 5,6$		$-2,8 \pm 2,9$
$p\text{CO}_2 - A_T$	$-0,002 \pm 0,003$		$+3,4 \pm 4,8$	
$p\text{CO}_2 - C_T$	$-0,003 \pm 0,003$	$-3,8 \pm 5,3$		
$A_T - C_T$	$+0,007 \pm 0,016$			-9 ± 15

auftreten. Außerdem traten zu Beginn der Kampagne Probleme bei der Probenahme auf, die zu Ausreißern führten. Entsprechend wurden die ersten beiden und die letzten drei Werte der insgesamt 20 Vergleichsmessungen verworfen.

Die berechneten Werte mit den Konstanten von Lueker et al. (2000) zeigen alle eine signifikante (95 % Vertrauensbereich) Abweichung von den gemessenen Werten. Obwohl die Fehlerbereiche oft größer sind als die mittlere Abweichung, kann man von einer systematischen Abweichung ausgehen. Die Konstanten scheinen für diese

Küstenregion nicht geeignet zu sein. Ein weiterer Grund für die Abweichung kann der Temperaturbereich von im Mittel $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sein, der im Grenzbereich der Spezifikation der Konstanten liegt. Während der gesamten Fahrt treten oft Temperaturen $< 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Somit lägen für die kontinuierlichen Messungen ein großer Teil der Messwerte außerhalb der Spezifikation der Konstanten.

Eine bessere Übereinstimmung wird mit den Konstanten von Millero et al. (2006) erreicht. Die Parameter pH_T , A_T und C_T sind innerhalb der Fehlergrenzen mit einem 95 %-igem Signifikanzniveau konsistent und können zur gegenseitigen Berechnung verwendet werden. Die Werte, bei denen $p\text{CO}_2$ involviert ist, zeigen eine signifikante Abweichung auch wenn sie immer innerhalb der 1σ Fehlergrenzen liegen. Es liegt demnach eine Systematik vor, nämlich dass der $p\text{CO}_2$ -Wert vom Sensor überschätzt wird. Eine Korrektur des $p\text{CO}_2$ -Wertes um die Differenz zu den berechneten Werten aus den Referenzmessungen von A_T und C_T ($-9\text{ }\mu\text{atm}$) kann diesen Fehler eliminieren. Abbildung 4.4 zeigt, dass die kontinuierlich berechneten Werte von A_T und C_T aus den korrigierten Werten von pH_T ($-0,0094$) und $p\text{CO}_2$ ($-9\text{ }\mu\text{atm}$) gut mit den gemessenen Proben innerhalb der Fehlergrenzen (1σ) übereinstimmen. Lediglich die Messungen zum Ende der Messkampagne bei der Einfahrt in die Wesermündung zeigen die berechneten Werte eine klare Diskrepanz zu den Referenzmessungen.

Die hohen Fehler (grauer Balken in Abbildung 4.4) durch die Berechnung mittels pH_T und $p\text{CO}_2$ entstehen durch die starke Antikorrelation dieser beiden Parameter. Die Fehlerfortpflanzung führt in diesem Fall wie schon in Tabelle 1.2 gezeigt zu maximalen Fehlern von ca. $\pm 2\%$. Hier wurde ein Fehler von $1\sigma \approx \pm 1\%$ festgestellt und stimmt somit gut mit den erwarteten Werten überein.

4.4 Charakterisierung des Carbonatsystems

Die Carbonatchemie der Nordsee wurde im Winter (Februar) bestimmt und ist somit kaum durch biologische Aktivitäten beeinflusst. Es liegt demnach eine Momentaufnahme (eine Woche) eines überwiegend physikochemisch kontrollierten Carbonatsystems vor. Abbildung 4.5 zeigt die gefundenen Bereiche der Parameter A_T , C_T und $p\text{CO}_2$. Der pH-Wert wurde im Bereich $8,01 < \text{pH}_T < 8,10$ vorgefunden. Die sehr hohen Werte für A_T , C_T und $p\text{CO}_2$ wurden in der Nähe der Flussmündung der Weser gefunden, da hier ein starker Eintrag von CO_2 -reichen Wasser zu verzeichnen ist, welches außerdem gerade in den Wintermonaten erhöhte Frachten an A_T transportiert (Thomas et al. 2009). Die Bereiche in denen starke Abweichungen zu den

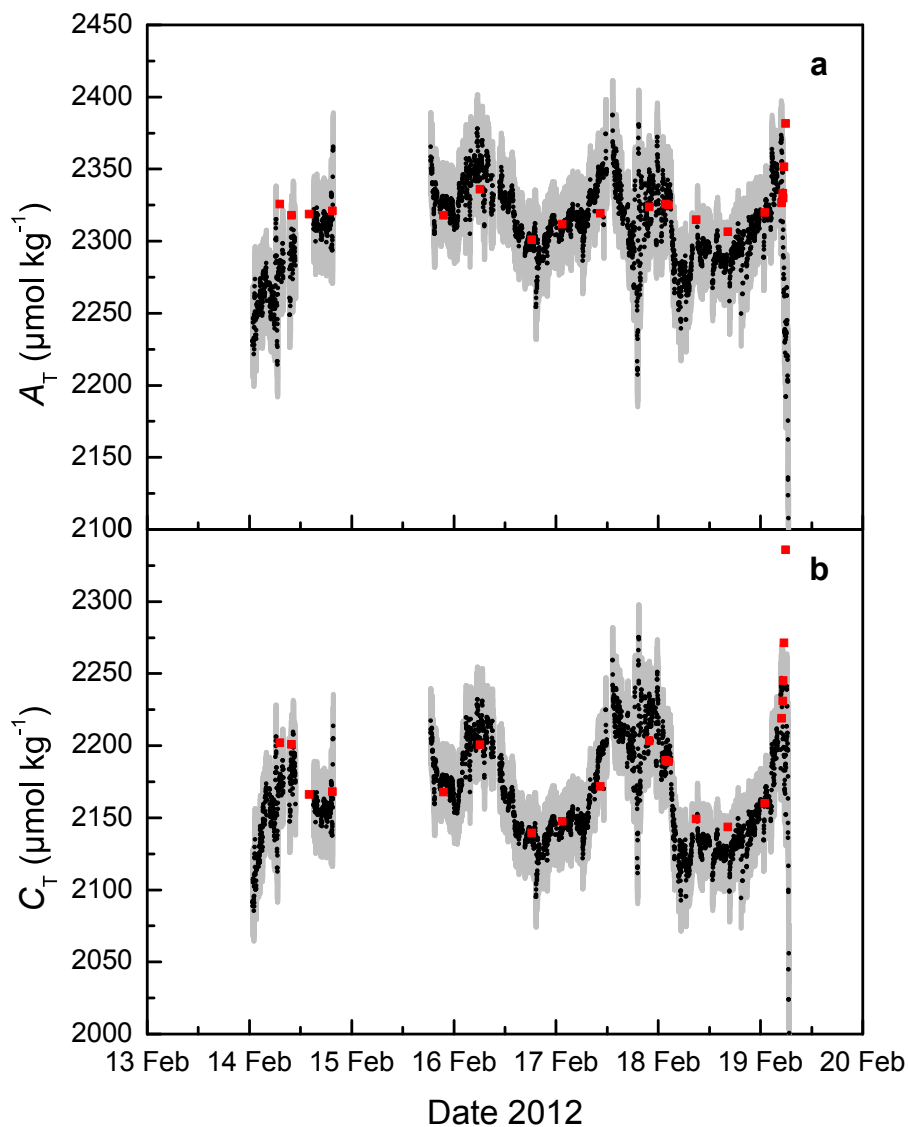


Abbildung 4.4: Werte von A_T (a) und C_T (b) berechnet aus pH_T und $p\text{CO}_2$. Der pH-Wert wurde um den Offset zum Standard um $-0,0094$ pH-Einheiten korrigiert (siehe Abbildung 2.13). Der $p\text{CO}_2$ wurde um einen systematischen Offset von $-9 \mu\text{atm}$ korrigiert (siehe Tabelle 4.1). Die roten Vierecke stellen die Werte der im Labor gemessenen Referenzmessungen dar, die in den küstenfernen Gebieten innerhalb der 1σ Fehlergrenzen liegen.

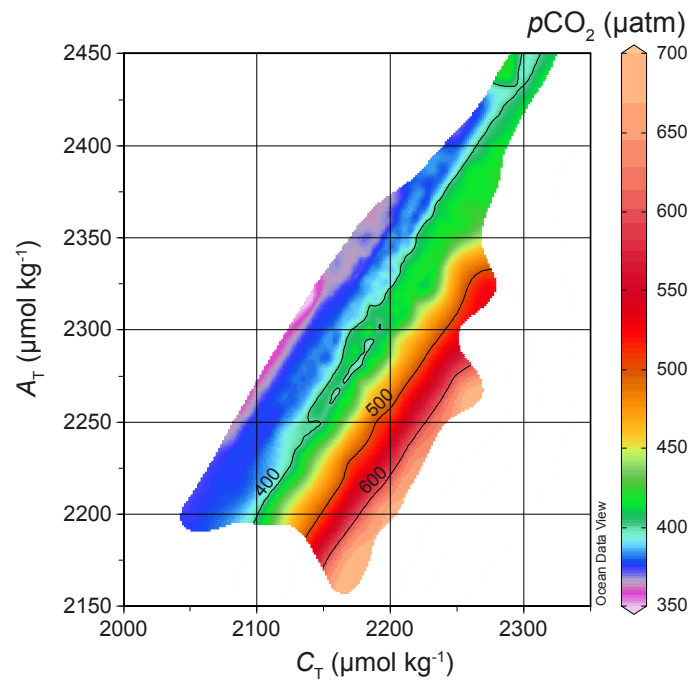


Abbildung 4.5: Bereiche der Carbonatparameter A_T , C_T und pCO_2 in der deutschen Nordsee im Februar 2012. Ausreißer im Bereich der Wesermündung sind hier nicht dargestellt.

Referenzmessungen gefunden wurden, sind hier ausgeblendet. Diese wären sonst als *Ausreißerlinien* im Diagramm zu erkennen.

Abbildung 4.6a zeigt, dass der pH-Wert und der pCO_2 wie erwartet stark anti-korreliert sind und im Wesentlichen durch unterschiedliche Wassermassen kontrolliert werden, wie durch die Einfärbung von S zu erkennen ist. Die offene Nordsee mit hohen Salzgehalten zeigt verhältnismäßig geringe pCO_2 - und hohe pH-Werte. In küstennahen Regionen hingegen steigt der pCO_2 und der pH-Wert sinkt. Dies wird durch Abbildung 4.6b bekräftigt, da hier die Wassermassen im T - S -Diagramm noch besser unterschieden werden können. Je nach Position in der Nordsee kann ein *Band* im Diagramm zugeordnet werden. So liegt der rot gekennzeichnete Bereich vor dem nordfriesischen Wattenmeer, der blau gekennzeichnete Bereich vor dem ostfriesischen Wattenmeer und der grün gekennzeichnete Bereich weitestgehend in den küstenferneren Gebieten. Eine Ausnahme bildet die deutsche Bucht, die stark durch den Süßwassereinfluss der Elbe und Weser beeinflusst ist. Hier sind niedrige Temperaturen ($\approx 1^\circ C$) und verringerte Salzgehalte (< 30) zu finden. In Abbildung 4.6b kann das am kleinen grünen Fleck unten links im Diagramm erkannt werden. Die beiden Wattenmeere unterscheiden sich im T - S -Diagramm, da

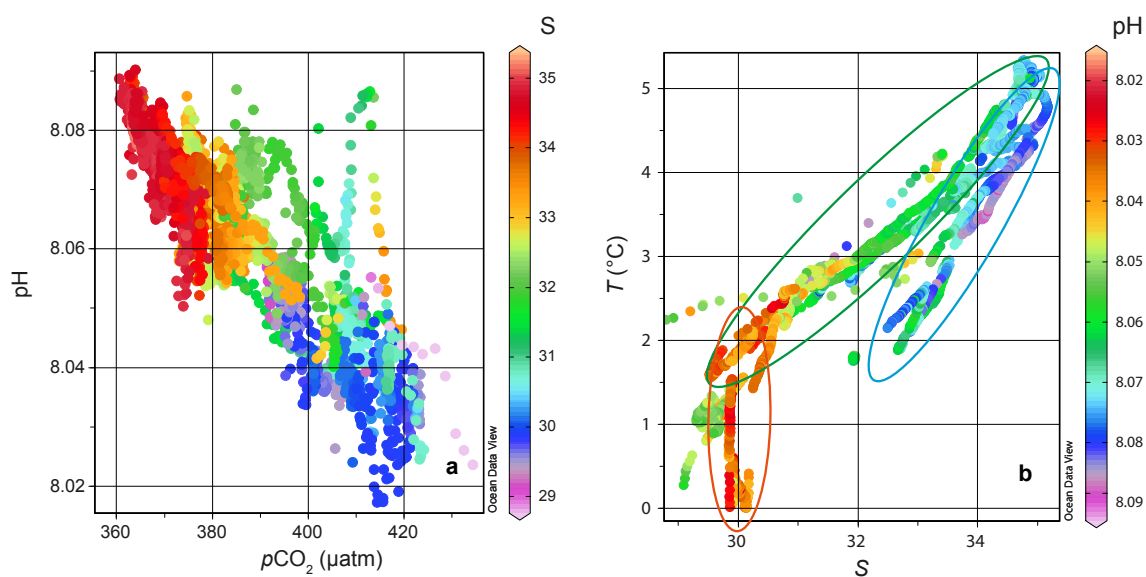


Abbildung 4.6: a) pH_T und $p\text{CO}_2$ kontrolliert durch unterschiedliche Wassermassen, die durch S gekennzeichnet sind. b) Bänder verschiedener Wassermassen gekennzeichnet durch S und T . Der pH-Wert liegt je nach Wassermasse in einem begrenzten Bereich. Die rote Ellipse steht für das nordfriesische Wattenmeer, die blaue für das ostfriesische Wattenmeer und die grüne für die küstenfernen Regionen.

sie aufgrund der zyklonalen Zirkulation der Nordsee durch unterschiedliche Wassermassen gekennzeichnet sind. Während das ostfriesische Wattenmeer weitestgehend Wasser aus der offenen Nordsee und somit von salzreichem Wasser beeinflusst ist, wird das nordfriesische Wattenmeer zusätzlich durch die Frischwassereinträge aus den Flüssen Weser und Elbe beeinflusst, was am Salzgehalt zu erkennen ist. Der größte Bereich (grüne Ellipse) wurde in den weiter von der Küste entfernten Gebieten gefunden und stellt durch seine Überlappung mit den Wattenmeergebieten eine Art Übergangsbereich dar. Der pH-Wert spiegelt genau dieses Bild wieder. Während pH-Werte in den durch Frischwasser beeinflussten Gebieten niedrig sind (nordfriesisches Wattenmeer), weist das ostfriesische Wattenmeer recht hohe pH-Werte auf, da hier Meerwasser aus der offenen Nordsee eintrifft, welches einen pH-Wert von ca. $\text{pH}_T = 8,1$ besitzt. Der große mittlere Bereich der deutschen Nordsee weist hingegen die gesamte Bandbreite des pH-Bereiches auf.

Bei Betrachtung des Sättigungsgrades von Aragonit, Ω_{Ar} , kann festgestellt werden, dass gerade im Bereich des Süßwassereinflusses der Weser und Elbe vor dem nordfriesischen Wattenmeer sehr geringe Sättigungsgrade von bis zu 1,2 auftreten (siehe Abbildung 4.7a). Diese fallen in einigen Bereichen bereits kurzzeitig zu Werten von

$\Omega_{Ar} \approx 1$, was zum Auflösen von $CaCO_3$ führen kann. Auch vor dem ostfriesischen Wattenmeer ist Ω_{Ar} etwas verringert. Erst in der offenen Nordsee erreicht der Sättigungsgrad wieder Werte von 1,8. Die geringen Sättigungsgrade lassen sich durch die niedrigen Temperaturen (Abbildung 4.7b) und vor allem durch die verringerten pH-Werte (Abbildung 4.7c) erklären. Das kalte Wasser der Elbe führt z. B. vor Sylt zu geringen pH-Werten und einem starken Temperaturabfall auf nahezu $0^\circ C$.

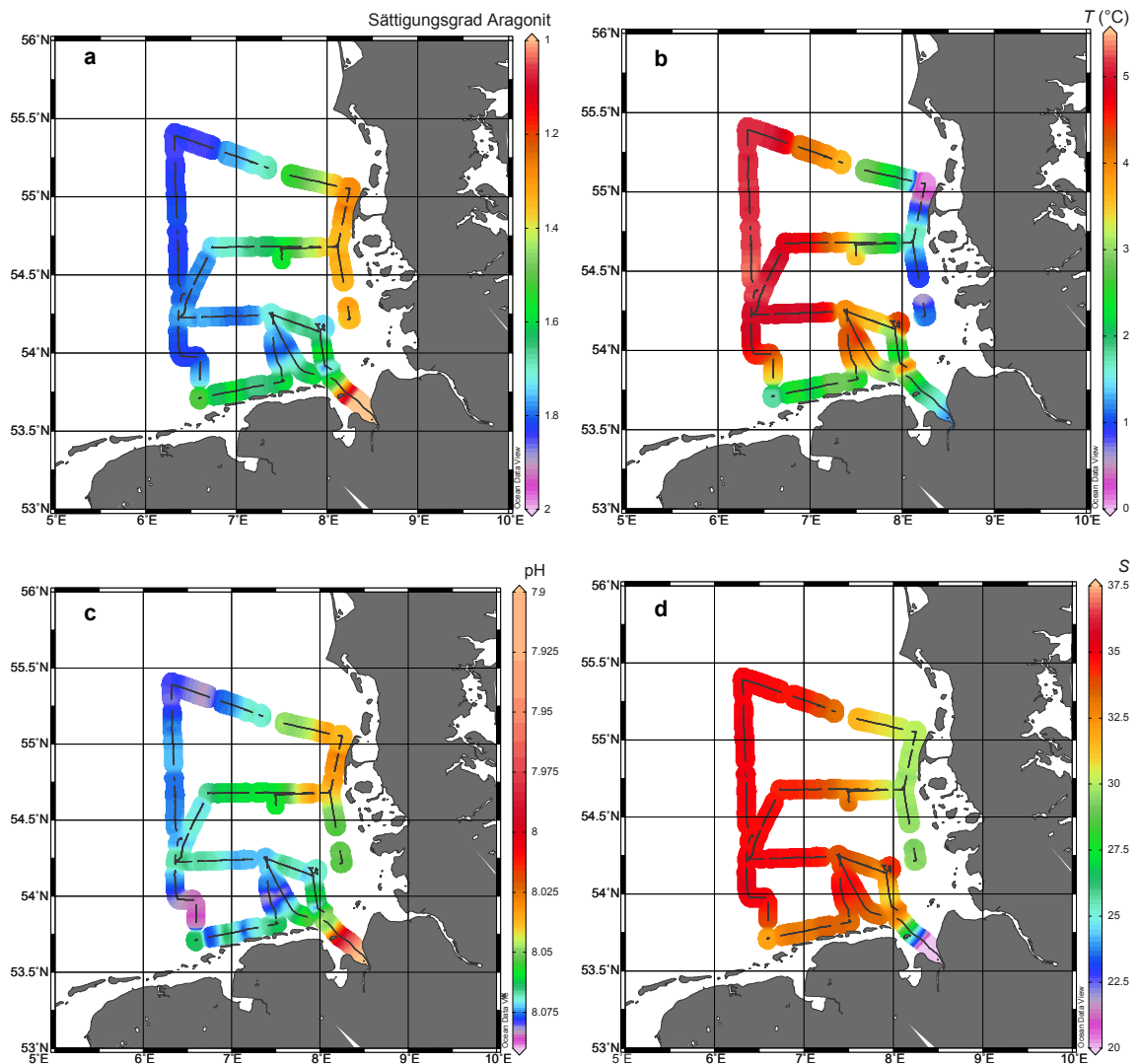


Abbildung 4.7: Konturplots von Ω_{Ar} (a), T (b), pH_T (c) und S (d) in der Nordsee im Februar 2012.

4.5 Diskussion und Schlussfolgerung

Die Carbonatchemie kann durch die Kombination von pH_T und $p\text{CO}_2$ messenden Sensoren mit einer nur eingeschränkten Genauigkeit durchgeführt werden. Allerdings lassen sich auch bei einem gefundenen Fehler der berechneten Parameter von 1 % schon Aussagen zum Zustand des Carbonatsystems machen. Die Dynamik von A_T und C_T kann zum Großteil in der Nordsee nachvollzogen werden, zeigt aber Probleme im Bereich von Flussmündungen. Dies kann gut an der Einfahrt in die Weser beobachtet werden, wo es zu einem Abfall des pH-Wertes kommt und der $p\text{CO}_2$ stark ansteigt. Hier spielen mehrere Faktoren eine Rolle, die die Messung beeinflussen.

Der Süßwassereintrag des Flusses führt zu einem größeren Fehler der GGK. Die Konstanten sind für Meerwasser bestimmt worden und können streng genommen nur auf Gewässer angewendet werden, die in der Zusammensetzung dem Meerwasser analog sind. Flusswasser besitzt eine andere elektrolytische Zusammensetzung und kann somit die Konstanten verfälschen. Die starke systematische Abweichung von den Referenzmessungen lässt allerdings auf falsche Messungen der kontinuierlich messenden Sensoren für pH_T und $p\text{CO}_2$ schließen. Beide Geräte gelangen hier an die Grenzen ihrer Arbeitsbereiche. Sie liefern bis zu einem Punkt ($S \approx 24$; $T \approx 1,8^\circ\text{C}$; $p\text{CO}_2 \approx 460 \mu\text{atm}$; $\text{pH}_T \approx 8,00$) richtige Werte. Darüber hinausgehend ($\text{pH}_T < 8,00$ und $p\text{CO}_2 > 460$ bei $T \approx 1,8^\circ\text{C}$) führen sie dann zu niedrigeren Werten für A_T und C_T . Das pH-System ist aufgrund der Temperaturerhöhung der Probe auf 25°C mit $\text{pH}_T = 7,66$ tatsächlich an der Arbeitsbereichsgrenze und führt aufgrund der auftretenden Nichtlinearität zu falschen Werten (vergleiche Abschnitt 2.4). Eine Unterschätzung des pH-Wertes von 0,01 pH-Einheiten durch das Messsystem kann eine Abweichung für A_T und C_T von mehr als $-50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ verursachen. Gleiches gilt für den $p\text{CO}_2$ -Sensor. Unterschätzt dieser den $p\text{CO}_2$ um etwa $10 \mu\text{atm}$ hat das gleiche Auswirkungen auf A_T und C_T . Beobachtet wurden Abweichungen von bis zu $-130 \mu\text{mol kg}^{-1}$, die durch die Kombination der Fehler der Sensoren und der Konstanten erklärbar sind. Außerdem wurden hier in einem starken Gradienten Proben gezogen, was ebenfalls einen zeitlichen Fehler verursachen kann. Eine weitere nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle sind die Nährstoffe, die nicht in den Referenzmessungen berücksichtigt wurden. Gerade im Winter liegen erhöhte Konzentrationen an Phosphat und Kieselsäure vor, die zu einer Überschätzung der Referenzmessung von A_T von bis zu $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ führen kann. C_T würde dann allerdings nicht betroffen sein.

Neben der Offset-Korrektur von pH_T und $p\text{CO}_2$ wurde die zeitliche Anpassung der Sensoren zueinander zur Verbesserung der Datenqualität durchgeführt. Dafür wurden Peaks im Salzgehalt der FerryBox verwendet, die auch zu Peaks in den pH - und $p\text{CO}_2$ -Werten führten. Die zeitliche Differenz des pH -Systems wurde mit -6 min bestimmt, was auf die lange Wegstrecke des Wasseranschlusses von der FerryBox bis zum Messsystem zu erklären ist. Der Durchfluss ab dem Bypass an der FerryBox ist mit nur 10 mL min^{-1} recht gering und ist für die ermittelte Verzögerung verantwortlich. Der $p\text{CO}_2$ -Sensor hingegen besitzt trotz der unmittelbaren Platzierung im Probenstrom der FerryBox eine Verzögerung von ca. 8 min, was auf die Ansprechzeit des Sensors zurück zu führen ist.

Des Weiteren kam es zu einem Wegfall von Messdaten, da der $p\text{CO}_2$ -Sensor alle vier Stunden eine Nullmessung für die Driftkorrektur durchführt, wodurch ca. 35 min lang keine $p\text{CO}_2$ -Werte des Probenwassers gemessen werden. Dadurch fehlen ca. 15 % der kontinuierlichen Daten. Zusätzlich traten zu Beginn der Messkampagne technische Probleme an der FerryBox auf, die zu falschen pH -Messungen führte. Die Säure, die zur Reinigung in den Waschzyklen der FerryBox zum Einsatz kommt, leckte in den Probenstrom und verfälschte somit die Messungen des im Bypass angeschlossenen pH -Systems. Außerdem kam es zu Beginn der Fahrt zu Unregelmäßigkeiten in der Probenzufuhr. Nachdem diese Probleme behoben wurden, lief das Messsystem ab dem 14. Februar 2012 13:00 Uhr ordnungsgemäß.

5 Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung autonomer Messsysteme für den pH-Wert (pH_T) und der Gesamtalkalinität (A_T) in Meerwasser und deren Einsatz im Feld. Des Weiteren wurden die entwickelten Messsysteme ausführlich qualifiziert und gezeigt, wie ein überbestimmtes Carbonatsystem zur Qualitätssicherung der gemessenen Parameter verwendet und systematische Fehler einzelner Parameter korrigiert werden können.

Das pH-System kann bereits für autonome Messungen eingesetzt und zusammen mit den Parametern A_T bzw. C_T zur Charakterisierung des Carbonatsystems verwendet werden. Die Richtigkeit bei regelmäßiger Anwendung von Standards beträgt hier $\pm 0,003$ pH-Einheiten. Das Messsystem ist durch sein Messprinzip quasi driftfrei und muss bei der Verwendung von aufgereinigtem Indikator nicht kalibriert werden. Es liefert dann direkt richtige Ergebnisse, da hier nur relative Werte (Verhältnisse von Extinktionen) und Konstanten für die Berechnung von pH_T verwendet werden. Das System ist durch seinen Aufbau sehr robust und einfach gehalten. Die Temperaturregelung auf 25°C ist durch die aktuelle Kalibrierung der GGK von mCP (Liu et al. 2011) nicht mehr nötig. Allerdings muss sowohl die Temperatur der Probe in der Küvette als auch die in situ-Temperatur der Probe bekannt sein. Der angebenene Messintervall (siehe Tabelle 5.1) wird durch den 95 %-igen Austausch der Probe in der Küvette nach 1 min erreicht. Die limitierenden Faktoren für das pH-System sind der Verbrauch von Reagenzien (Indikator, ca. $50\ \mu\text{L}$ je Messung) und die Verwendung von Verschleißteilen (Pumpen, Ventile).

Das A_T -System weist die gleichen Limitierungen auf, erfordert jedoch zusätzlich die genaue Kenntnis der Konzentration der Reagenzien. Außerdem ist es von großer Bedeutung, dass die Pumpen sehr präzise und reproduzierbar arbeiten. Vorteile sind die kurzen Messintervalle (5 min), die Verwendung von nur wenig Probenvolumen ($12,5\ \text{mL}$) und die Möglichkeit der einfachen Zusammenführung mit dem pH-System. Die in Tabelle 5.1 gezeigte Methode weist im Gegensatz zur Open-Cell-Titration eine höhere Robustheit auf, da die Probe zum Entgasen des CO_2 nicht erst mit der Umgebungsluft in Kontakt gebracht werden muss und auf den Entgaser als Verschleißteil

Tabelle 5.1: Übersicht der Spezifikation der beiden Messsysteme für den pH_T und A_T . Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde ein nicht aufgereinigter Indikator verwendet. Als A_T -System wurde die Closed-Cell-Titration mit separater Zugabe von Säure und Indikator zur Probe gewählt.

	pH-System	A_T -System
Richtigkeit	$\pm 0,003$	$\pm 6,3 \mu\text{mol kg}^{-1*}$
Offset zum Standard	$+0,0094$	$+0,8 \mu\text{mol kg}^{-1}$
Präzision	$\pm 0,0007$	$\pm 4,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$
Messintervall	1 min	5 min
Arbeitsbereich	7,4 ... 8,4	1000 ... 3000 $\mu\text{mol kg}^{-1}$

*Theoretisch berechneter Wert

verzichtet werden kann. In Tabelle 5.1 sind die Spezifikationen der beiden entwickelten Messsysteme noch einmal dargestellt. Für das A_T -System wurde die Methode nach dem aktuellen Entwicklungsstand mit den kleinsten Fehler in der Richtigkeit gewählt. Diese Methode mit separater Zugabe von Säure und Indikator weist in dieser Arbeit die besten Validierungsparameter auf. Dennoch ist die Methode der TMT vom Prinzip her die Aussichtsreichste, da hier noch Verbesserungspotential besteht.

Eine Kombination des stark anitkorrelierten Parameters $p\text{CO}_2$ mit dem pH-Wert zur Berechnung der Parameter des Carbonatsystems ist nur mit Einschränkungen möglich. Hier entsteht ein Fehler von $\pm 1\%$ für die berechneten Parameter durch die ungünstige Fehlerfortpflanzung. Eine Kombination eines A_T -Systems mit einem Fehler von $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (0,13 %) mit dem pH-System resultiert in einen um eine Größenordnung kleineren Fehler der berechneten Parameter. Allerdings ist die Entwicklung des A_T -Systems noch nicht endgültig abgeschlossen. Die hier erreichten Unsicherheiten liegen bei etwa $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Daraus ergeben sich Fehler der berechneten Werte von $\pm 1\%$, was noch keine Verbesserung gegenüber der Kombination $\text{pH}_T/p\text{CO}_2$ darstellt. Das Potential für Verbesserungen der Unsicherheiten des A_T -Systems ist jedoch groß und kann bei weiterer Entwicklungsarbeit in den geforderten Bereich von $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ gebracht werden. Bereits mit dem aktuellen Entwicklungsstand liegt der Offset zum CRM bei $< 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Durch Wiederholungsmessungen kann die Präzision ebenfalls weiter verringert werden.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann die Qualitätssicherung beider Messsysteme über zwei unabhängige Wege geschehen. Zum einen existiert sowohl für pH_T

als auch für A_T zertifiziertes Referenzmaterial (CRM), welches zur kontinuierlichen Überprüfung genutzt werden kann. Zum anderen gibt es für A_T und C_T ausgereifte Methoden zur Probenahme und zur Messung im Labor, die eine Überprüfung der Messwerte erlauben. Bei der Überbestimmung des Carbonatsystems muss allerdings auf die Wahl der GGK geachtet werden. Wie das hier angeführte Anwendungsbeispiel für die Nordsee zeigt, sind gerade in Küstenregionen mit hoher Dynamik in S und T robuste Konstanten, die über einen weiten Salz- und Temperaturbereich bestimmt worden sind zu verwenden. Die Wahl der Konstanten hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse der zu berechnenden fehlenden Parameter des Carbonatsystems. Für die Nordsee im Winter kommen die von Millero et al. (2006) veröffentlichten Konstanten den tatsächlichen Gegebenheiten am nächsten.

6 Ausblick

Mit der hier getätigten Entwicklungsarbeit für das pH- und das A_T -Messsystem kann darauf basierend ein kombiniertes System aufgebaut werden, welches für den autonomen Einsatz geeignet ist. Es muss noch weitere Entwicklungsarbeit für das A_T -System getätigt werden, so dass die produzierten Daten den Anforderungen an die Genauigkeit von $\pm 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (ca. $\pm 0,1 \%$) gerecht werden.

Solch ein kombiniertes autonomes Messsystem kann zur vollständigen und kontinuierlichen Charakterisierung des Carbonatsystems genutzt werden, was momentan nur mittels Probenahme und späterer Messung im Labor möglich ist. Diese kontinuierlichen Messungen können die Veränderungen der Carbonatchemie gerade in hochdynamischen Gebieten erstmals adäquat dokumentieren und somit zu einem verbesserten Verständnis des anthropogenen Einflusses beitragen. Dieses anthropogene Signal (Abnahme des pH-Wertes im Oberflächenozean um ca. 0,002 pH-Einheiten pro Jahr) ist im Vergleich zur natürlichen Variabilität verschwindend gering (vergleiche dazu auch Abbildung 1.1 auf Seite 2). Nur durch kontinuierliche Messungen mittels hochpräziser Messsysteme ist es möglich über einen längeren Zeitraum diese kleinen Trends aufzulösen. Dabei können diese Art Analysensysteme sowohl für stationäre Zeitserien als auch für die Anwendung auf z. B. VOS eingesetzt werden, um eine räumliche Abbildung der Carbonatchemie zu erlangen. Die vollständige Spezifizierung der Carbonatchemie lässt darüber hinaus Schlüsse über mögliche Rückkopplungen durch die erhöhte CO_2 -Aufnahme zu, die durch alleinige Messung des $p\text{CO}_2$ nicht möglich wären.

Des Weiteren können Modelle, die in küstennahen Gebieten noch große Unsicherheiten aufweisen durch die Assimilierung der Messwerte weiter verbessert werden. Es ist nicht immer klar, ob für eine bestimmte Region eine Quelle oder eine Senke für CO_2 vorliegt. Die Quantifizierung der CO_2 -Flüsse und die Auswirkungen auf das Carbonatsystem können mit den hier vorgestellten Messsystemen ermittelt werden.

Die dazu verwendeten Konstanten zur Berechnung des Carbonatsystems wurden für den offenen Ozean entwickelt und müssen erst für den Einsatz in Küstengebieten überprüft werden. Das vorgestellte System kann in Kombination eines $p\text{CO}_2$ -Systems

und Referenzmessungen für C_T und A_T genutzt werden, um die GGK erneut zu berechnen und gegebenenfalls zu korrigieren.

Schließlich sollte die Weiterentwicklung der Messsysteme durch Hersteller vorangetrieben werden, so dass diese Systeme eine kompakte Bauform für den schnellen und einfachen Einsatz auf unterschiedlichsten Plattformen erhalten. Es handelt sich bei den entwickelten Systemen um kostengünstige Geräte, die gleichzeitig hohe Genauigkeitsanforderungen erfüllen. Die Systeme wurden in Hinsicht auf eine hohe Robustheit entwickelt und bieten großes Potential zur Miniaturisierung.

Literaturverzeichnis

- Aßmann, S., Frank, C., Körtzinger, A., Oct. 2011. Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems. *Ocean Science* 7 (5), 597–607.
- Bates, N. R., Sep. 2007. Interannual variability of the oceanic CO₂ sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *Journal of Geophysical Research* 112 (C9), C09013.
- Breland, J. A., Byrne, R. H., Mar. 1993. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 40 (3), 629–641.
- Brereton, R. G., Feb. 2007. *Applied Chemometrics for Scientists*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Byrne, R. H., Breland, J. A., May 1989. High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 36 (5), 803–810.
- Chierici, M., Fransson, A., Anderson, L. G., Jun. 1999. Influence of m-cresol purple indicator additions on the pH of seawater samples: correction factors evaluated from a chemical speciation model. *Marine Chemistry* 65 (3-4), 281–290.
- Clayton, T. D., Byrne, R. H., Oct. 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic* 40 (10), 2115–2129.
- Culberson, C. H., 1981. Direct potentiometry. In: Whitfield, M., Jagner, D. (Eds.), *Marine Electrochemistry*. John Wiley & Sons, New York, pp. 188–261.
- Cullison Gray, S. E., DeGrandpre, M. D., Moore, T. S., Martz, T. R., Friederich, G. E., Johnson, K. S., Jul. 2011. Applications of in situ pH measurements for inorganic carbon calculations. *Marine Chemistry* 125 (1-4), 82–90.

- Dickson, A. G., Jun. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 28 (6), 609–623.
- Dickson, A. G., Nov. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (11), 2299–2308.
- Dickson, A. G., Dec. 1993. The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry* 44 (2-4), 131–142.
- Dickson, A. G., 2010. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements. In: *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting*. Publications Office of the European Union, Luxembourg, Ch. 1, pp. 17–40.
- Dickson, A. G., Afghan, J. D., Anderson, G. C., Jan. 2003. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry* 80 (2-3), 185–197.
- Dickson, A. G., Millero, F. J., Oct. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34 (10), 1733–1743.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., Christian, J. R., 2007. *Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements*. PICES Special Publication 3.
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., Kleypas, J. A., Jan. 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annual Review of Marine Science* 1 (1), 169–192.
- Dore, J. E., Lukas, R., Sadler, D. W., Church, M. J., Karl, D. M., Jul. 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (30), 12235–40.
- Easley, R. a., Byrne, R. H., Mar. 2012. Spectrophotometric Calibration of pH Electrodes in Seawater Using Purified m-Cresol Purple. *Environmental science & technology* 46 (9), 5018–5024.
- Emerson, S. R., Hedges, J. I., 2008. *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*. Cambridge University Press, New York.

- GLOBALVIEW-CO₂, 2011. Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA ESRL, Boulder, Colorado. [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW].
- Goyet, C., Poisson, A., Nov. 1989. New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 36 (11), 1635–1654.
- Hansson, I., May 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 20 (5), 461–478.
- Hansson, I., Jagner, D., Jul. 1973. Evaluation of the accuracy of gran plots by means of computer calculations:: Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Analytica Chimica Acta* 65 (2), 363–373.
- Hernández-Ayón, J. M., Zirino, A., Dickson, A. G., Camiro-Vargas, T., Valenzuela, E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnology and Oceanography: Methods* 5, 225–232.
- Hunter, K. A., 2007. CO₂CALC, Seawater CO₂ equilibrium calculations.
- Johnson, K., Wills, K., Butler, D., Johnson, W., Wong, C., Dec. 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Marine Chemistry* 44 (2-4), 167–187.
- Kleypas, J. A., Feely, R. A., Fabry, V. J., Langdon, C., Sabine, C. L., Robbins, L. L., 2006. Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers: a guide for future research. In: Report of a workshop held. Vol. 18. p. 87.
- Körtzinger, A., Apr. 2010. Der globale Kohlenstoffkreislauf im Anthropozän. Betrachtung aus meereschemischer Perspektive. *Chemie in unserer Zeit* 44 (2), 118–129.
- Lavigne, H., Gattuso, J. P., 2010. seacarb: seawater carbonate chemistry with R. R package version 2.3. 3. Software.

- Lee, K., Millero, F. J., Byrne, R. H., Feely, R. A., Wanninkhof, R., 2000. The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophysical Research Letters* 27 (2), 229.
- Lee, K., Millero, F. J., Campbell, D. M., Dec. 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry* 55 (3-4), 233–245.
- Liu, X., Patsavas, M. C., Byrne, R. H., Jun. 2011. Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements. *Environmental science & technology* 45 (11), 4862–8.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G., Keeling, C. D., May 2000. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry* 70 (1-3), 105–119.
- Marion, G. M., Millero, F. J., Camões, M. F., Spitzer, P., Feistel, R., Chen, C.-T. A., Apr. 2011. pH of Seawater. *Marine Chemistry* 2 (4-6), 417–418.
- Martz, T. R., Connery, J. G., Johnson, K. S., 2010. Testing the Honeywell Durafet for seawater pH applications. *Limnology and Oceanography: Methods* 8, 172–184.
- Martz, T. R., Dickson, A. G., DeGrandpre, M. D., Mar. 2006. Tracer monitored titrations: measurement of total alkalinity. *Analytical chemistry* 78 (6), 1817–26.
- Mehrbach, C., Culberson, C. H., Hawley, J. E., Pytkowicz, R. M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18 (6), 897–907.
- Millero, F. J., Feb. 2007. The marine inorganic carbon cycle. *Chemical reviews* 107 (2), 308–41.
- Millero, F. J., 2010. Carbonate constants for estuarine waters. *Marine and Freshwater Research* 61 (2), 139.
- Millero, F. J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., Jun. 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* 100 (1-2), 80–94.

- Millero, F. J., Lee, K., Roche, M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Marine Chemistry* 60 (1-2), 111–130.
- Millero, F. J., Pierrot, D., Lee, K., Wanninkhof, R., Feely, R., Sabine, C. L., Key, R. M., Takahashi, T., Oct. 2002. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 49 (10), 1705–1723.
- Millero, F. J., Zhang, J. Z., Lee, K., Campbell, D. M., 1993. Titration alkalinity of seawater. *Marine Chemistry* 44 (2-4), 153–165.
- Moffat, C., Emmerson, R., Weiss, A., Symon, C., Dicks, L., 2010. Quality Status Report 2010. Tech. rep., OSPAR Commission, London.
- Mojica Prieto, F. J., Millero, F. J., Jul. 2002. The values of $pK_1 + pK_2$ for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (14), 2529–2540.
- Mojica-Prieto, F. J., Millero, F. J., 2002. The values of $pK_1 + pK_2$ for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (14), 2529–2540.
- Pearson, P. N., Palmer, M. R., Aug. 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* 406 (6797), 695–9.
- Pierrot, D., Lewis, D. E., Wallace, D. W. R., 2011. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hough-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C. M., Watson, A., Jun. 2005. Ocean acidification due to previous termincreasing atmospheric carbon dioxide. The Royal Society Policy Document 12 (05), 68.
- Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P. D., Zeebe, R. E., Morel, F. M., Sep. 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature* 407 (6802), 364–367.
- Robert-Baldo, G. L., Morris, M. J., Byrne, R. H., Nov. 1985. Spectrophotometric determination of seawater pH using phenol red. *Analytical Chemistry* 57 (13), 2564–2567.

- Roche, M. P., Millero, F. J., Feb. 1998. Measurement of total alkalinity of surface waters using a continuous flowing spectrophotometric technique. *Marine Chemistry* 60 (1-2), 85–94.
- Roy, R. N., Roy, L. N., Vogel, K. M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C. E., Millero, F. J., Campbell, D. M., Dec. 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45 degree C. *Marine Chemistry* 44 (2-4), 249–267.
- Sabine, C. L., Tanhua, T., Jan. 2010. Estimation of Anthropogenic CO₂ Inventories in the Ocean. *Annual Review of Marine Science* 2 (1), 175–198.
- SCOR Working Group 75, 1988. Methodology for oceanic CO₂ measurements. Unesco technical papers in marine science 65.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M. M., Miller, H. L. J., Chen, Z., 2007. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. Tech. rep., Cambridge University Press, Cambridge.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y., Jan. 2002. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 49 (9-10), 1601–1622.
- Thomas, H., Schiettecatte, L., Suykens, K., Koné, Y., Shadwick, E., Prowe, F., Bozec, Y., de Baar, H., Borges, A. V., 2009. Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences* 6 (2), 267–274.
- Tishchenko, P. Y., Kang, D. J., Chichkin, R. V., Lazaryuk, A. Y., Shing Wong, C., Keith Johnson, W., May 2011. Application of potentiometric method using a cell without liquid junction to underway pH measurements in surface seawater. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 58 (7), 778–786.
- Wang, Z. A., Liu, X., Byrne, R. H., Wanninkhof, R., Bernstein, R. E., Kaltenbacher, E. A., Patten, J., Jul. 2007. Simultaneous spectrophotometric flow-through measurements of pH, carbon dioxide fugacity, and total inorganic carbon in seawater. *Analytica Chimica Acta* 596 (1), 23–36.

- Wanninkhof, R., Lewis, E., Feely, R. A., Millero, F. J., Jun. 1999. The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water $p\text{CO}_2$ from alkalinity and total inorganic carbon. *Marine chemistry* 65 (3-4), 291–301.
- Wanninkhof, R., Thoning, K., Dec. 1993. Measurement of fugacity of CO_2 in surface water using continuous and discrete sampling methods. *Marine Chemistry* 44 (2-4), 189–204.
- Yao, W., Byrne, R. H., Aug. 1998. Simplified seawater alkalinity analysis. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 45 (8), 1383–1392.
- Yao, W., Liu, X., Byrne, R. H., Oct. 2007. Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: Assessment and remedies. *Marine Chemistry* 107 (2), 167–172.
- Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D. A., 2001. Matlab routine for CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.
- Zhang, H., Byrne, R. H., Mar. 1996. Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at in-situ conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue. *Marine Chemistry* 52 (1), 17–25.

Verzeichnis der Abkürzungen

A/D	Analog/Digital
ADC	Analog-digital converter
A_T	Gesamtalkalinität, Titraionsalkalinität
BATS	Bermuda atlantic time-series study
BCG	Bromkresolgrün, engl. Bromocresol green
BCP	Bromkresolviolett, engl. Bromocresol purple
B_T	Gesamtkonezentration von Borat
CCD	Charged coupled device
CP	Chemikalienpumpe
CR	Kresolrot, engl. Cresol Red
CRM	Certified reference material
C_T	Gesamt gelöster anorganischer Kohlenstoff
DOM	Dissolved organic matter
E	Potential oder elektromotorische Kraft einer elektrochemischen Messkette
ESTOC	European station for time-series in the ocean
fCO_2	Fugazität von CO_2
FIA	Fließinjektionsanalyse
FS	Forschungsschiff
F_T	Gesamtfluoridkonezentration
FWHM	Full width half maximum
FWHM	Full Width Half Maximum
GEOMAR	Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel
GGK	Gleichgewichtskonstante
H_2S_T	Gesamtkonezentration an Schwefelwasserstoff
HCl	Salzsäure
HOT	Hawaii ocean time-series
ISFET	Ion sensitive field effect transistor
I_T	Gesamtindikatorkonzentration

K_0	Löslichkeitskonstante von CO_2 in Meerwasser
K_1	1. Dissoziationskonstante von Kohlensäure H_2CO_3
K_2	2. Dissoziationskonstante von Kohlensäure H_2CO_3
K_B	Dissoziationskonstante von Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$
K_F	Dissoziationskonstante von Fluorwasserstoff HF
$K_{\text{H}_2\text{S}}$	Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff H_2S
K_I	Dissoziationskonstante vom Indikator allg.
K_{I1}	1. Dissoziationskonstante von <i>m</i> -Kresolviolett
K_{I2}	2. Dissoziationskonstante von <i>m</i> -Kresolviolett
K_{NH_3}	Dissoziationskonstante von Ammonium NH_4^+
K_{iP}	Dissoziationskonstanten von Phosphorsäure H_3PO_4
K_S	2. Dissoziationskonstante von Schwefelsäure H_2SO_4
K_{Si}	Dissoziationskonstante von Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$
LCW	Liquid-core waveguide
LED	Lichtemittierende Diode
LWL	Lichtwellenleiter
mCP	<i>m</i> -Kresolviolett, engl. meta-Cresol Purple
NBS	National Bureau of Standards
NH_{3T}	Gesamtkonzentration von Ammonium
NIST	National Institute of Standards and Technology
NLLS	Nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate, engl. Non-linear least squares
OM	Organic matter
Ω	Sättigungsgrad von Calciumcarbonat
Ω_{Ar}	Sättigungsgrad von Aragonit
PA	Praktische Alkalinität, engl. Practical alkalinity
$p\text{CO}_2$	Partialdruck von CO_2
PCR	Principal Components Regression
PE	Polyethylen
pH	pH-Wert, Maß für die Wasserstoffionenkonzentration, $-\log_{10}[\text{H}^+]$
pH_a	pH-Wert auf der Aktivitätenskala
pH_F	pH-Wert auf der freien Skala
pH_{SWS}	pH-Wert auf der Meerwasserskala
pH_T	pH-Wert auf der totalen Skala
PR	Phenolrot, engl. Phenol red

P_T	Gesamtphosphatkonzentration
PTFE	Teflon, Polytetrafluorethylen
S	Salzgehalt in PSU
σ	Einfache Standardabweichung vom Mittelwert
Si_T	Gesamtkonzentration von Kieselsäure
S/N	Signal/Rausch-Verhältnis
SOO	Ships of opportunity
SP	Spritzenpumpe
S_T	Gesamtkonzentration von Sulfat
T	Temperatur in °C
TB	Thymolblau, engl. Thymol blue
TMT	Tracer monitored titration
VOS	Volunteer observing ships

Danksagung

An dieser Stelle möchte vor allem meinem Betreuer Arne Körtzinger danken. Er stand mir bei allen Verständnisfragen zur Verfügung und bot mir in schwierigen Situationen immer Lösungen an. Zusammen mit Friedhelm Schröder haben sie mir in der Kooperation des GEOMAR mit dem HZG die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit anzufertigen.

Auch Wilhelm Petersen möchte ich für die Unterstützung gerade in der letzten schwierigen Phase dieser Arbeit danken. Er hatte mir alle Freiheiten eingeräumt, die ich für die Fertigstellung benötigte und mich immer durch sein Vertrauen motiviert.

Besonderer Dank gilt auch Carsten Frank, der mir bei den alltäglichen Problemen zur Seite stand. Auch die intensive Fernbetreuung, wenn ich auf Kampagne war, haben mir sehr geholfen. Ich konnte viel von ihm lernen. Das gilt auch für die gesamte Abteilung KOI. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Außerdem möchte ich der CO₂-AG am GEOMAR danken, die mich immer wieder inspiriert und mit neuen Ideen versorgt hat. Die kritischen Auseinandersetzungen und Diskussionen haben mich jedes Mal aufs Neue angespornt. Ich habe hier tolle Menschen kennen gelernt, die ich nicht mehr missen möchte.

Zu guter Letzt möchte ich Julia danken, die viel Verständnis und Zuspruch für mich hatte. Ihr Rückhalt hat mir immer wieder Kraft gegeben. In Vorfreude auf unsere kleine Paula schreibe ich nun diese letzten Zeilen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation mit dem Titel *Entwicklung und Qualifizierung autonomer Messsysteme für den pH-Wert und die Gesamtkalinität von Meerwasser* – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und alle benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe. Die Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern habe ich kenntlich gemacht. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Ferner habe ich weder diese noch eine ähnliche Arbeit an einer anderen Abteilung oder Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung vorgelegt.

Ich erkläre hiermit zugleich, dass gegen mich kein strafrechtliches Ermittlungsverfahren schwebt.

Steffen Aßmann

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Steffen Aßmann
Geburt	am 01. März 1985 in Kyritz
Nationalität	Deutsch
Telefon	+49 174 9049109
E-Mail	steffen.a@live.de
Sprachen	Deutsch, Englisch

Ausbildung

03/2009–12/2012	Promotion
01/2011–12/2012	Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institut für Küstenforschung
03/2009–12/2010	Leibniz-Institut für Meereswissenschaften an der Universität zu Kiel (IFM-GEOMAR)
08/2004–12/2008	Studium , Chemieingenieurwesen, Fachhochschule Lübeck, Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)
05/2008–12/2008	Diplomarbeit , tesa AG, Hamburg
09/2006–02/2007	Berufspraktisches Studiensemester , tesa AG, Hamburg
07/2005–09/2005	Studienergänzendes Grundpraktikum , GLI Prignitz mbH, Wittenberge
08/1997–07/2004	Schulbildung , Johann-Wolfgang-von-Goethe-Gymnasium, Pritzwalk, Abschluss: Abitur

Sommerschulen

- 09/2011 **Summer School on Coastal Research**, Climate Change and Impact in the North Sea, Lauenburg / Büsum
- 07/2004–08/2004 **Work Experience Program**, International Language Schools of Canada (ILSC), Vancouver

Messkampagnen

- 2011 FS Heincke, HE359, Nordsee
- 2010 FS Heincke, HE331, Nordsee
- 2010 FS Polarstern, ANTXXVI-4, Atlantik
- 2009 FS Polarstern, ANTXXVI-1, Atlantik
- 2009 FS Heincke, HE308, Nordsee
- 2009 FS Heincke, HE303, Nordsee

Publikationen

Aßmann, S., Frank, C., und Körtzinger, A., *Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems*, Ocean Science, 7(5), 597-607, doi:10.5194/os-7-597-2011, 2011.

Frank, C., Aßmann, S., *Simple nonlinearity correction for charge-coupled device (CCD) spectrometers*, Analytica Chimica Acta, 2012 (submitted).

Aßmann, S., Körtzinger, A., *Automated determination of total alkalinity in seawater: A systematic review guiding future developments*, 2012 (manuscript in preparation).

Präsentationen

Vortrag Aßmann, S., Okt. 2012, Postdoc-Project Call 2012 Selection Symposium, Kiel: *Process studies of the carbonate system in highly dynamic regions and assessment of ocean acidification.*

- Vortrag Aßmann, S., Sep. 2012, COSYNA Workshop, Hamburg: *Beobachtung des Kohlenstoffkreislaufs.*
- Poster Aßmann, S., Frank, C., Petersen, W., März 2012, Oceanology International 2012, London: *New Sensors for Underway Systems.*
- Poster Aßmann, S., Frank, C., Körtzinger, A., Feb. 2012, Ocean Science Meeting 2012, Salt Lake City: *Spectrophotometric seawater pH and alkalinity determination for use in underway measuring systems.*
- Vortrag Aßmann, S., Sep. 2011, FerryBox Workshop, Geesthacht: *Spectrophotometric pH and alkalinity determination for use in underway measuring systems.*
- Poster Aßmann, S., Frank C., Sep. 2011, YouMaRes 2.0 Conference, Bremerhaven: *Autonomous spectrophotometric high-precision seawater pH determination.*
- Vortrag Aßmann, S., März 2011, COSYNA Seminar, Geesthacht: *Autonome Messungen von pH und Alkalinität in Meerwasser.*
- Vortrag Aßmann, S., Okt. 2010, OCEANET Projekttreffen, Bremen: *pH-Measurements.*