

# Ocean Acidification in the Baltic Sea

Involved Processes, Metrology of pH in Brackish Waters,  
and Calcification under Fluctuating Conditions

## Ozeanversauerung in der Ostsee

Beteiligte Prozesse, Metrologie der pH-Bestimmung im Brackwasser,  
und Kalzifizierung unter fluktuierenden Bedingungen

Vortrag anlässlich der Verleihung des Promotionspreis  
auf dem Gebiet der Wasserchemie – gefördert von der Walter-Kölle-Stiftung

**Dr. Jens Daniel Müller**

Erfurt, Februar 2019

Betreuer der Dissertation

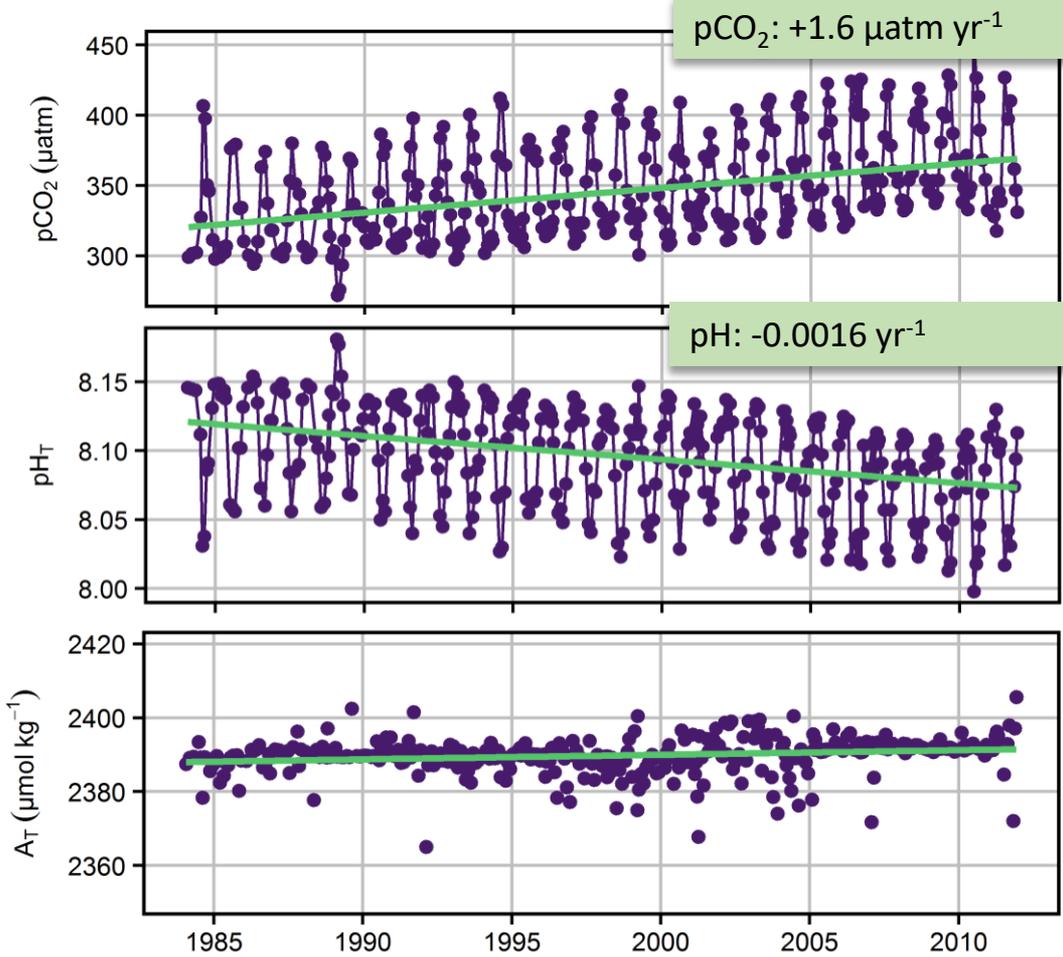
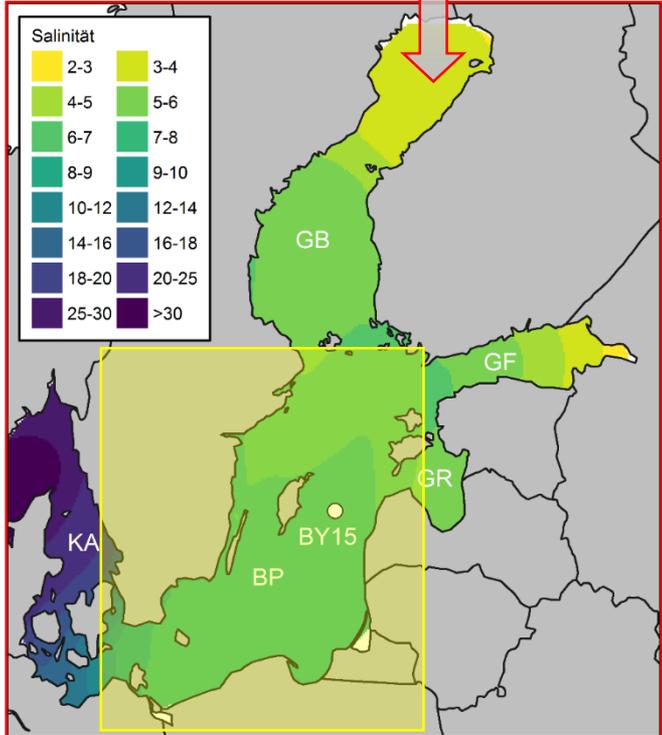
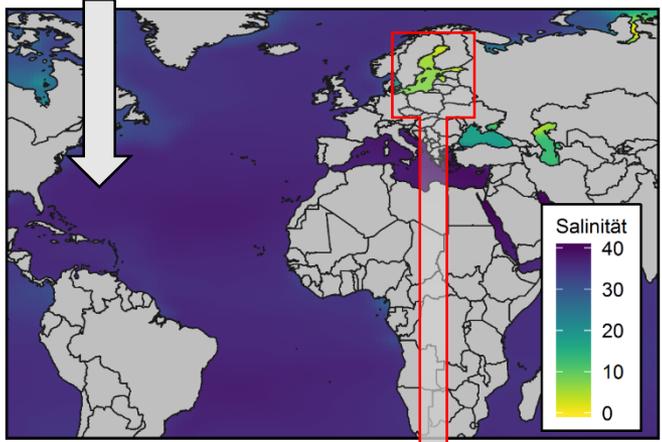
Prof. Dr. Gregor Rehder & Dr. Bernd Schneider

Universität  
Rostock



# Globale Veränderungen des marinen CO<sub>2</sub>-Systems

## Nordatlantik<sup>1</sup>

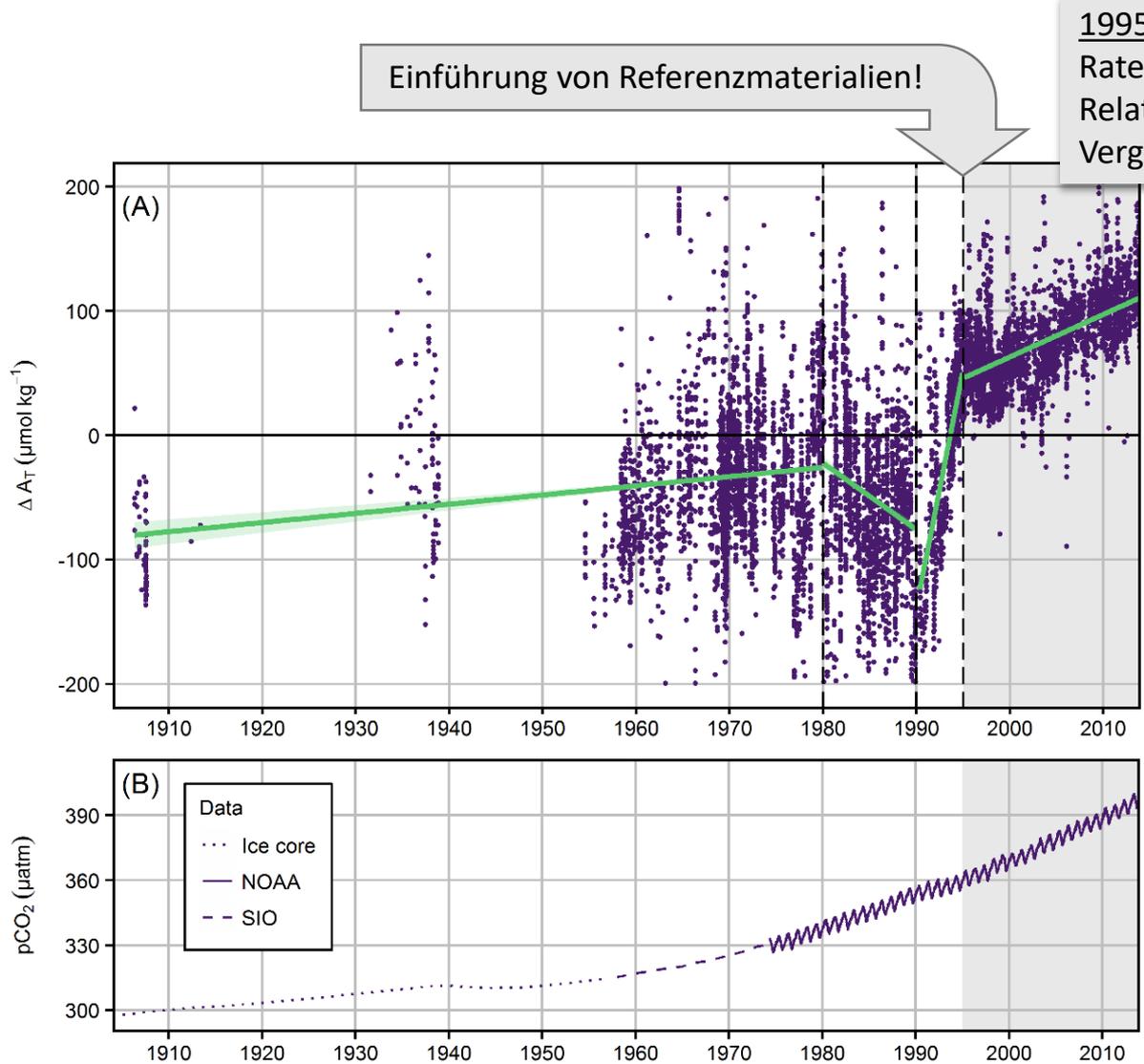


Voraussetzung für strikte Korrelation zwischen pCO<sub>2</sub> und pH:  
Gleichbleibende Alkalinität!

Gibt es auf Zeitskalen der Ozeanversauerung  
A<sub>T</sub>-Änderungen in der Ostsee?

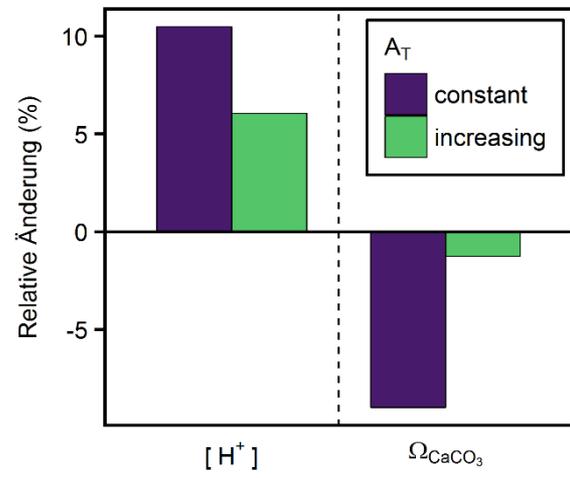
<sup>1</sup>Bates et al. (2012) – Zeitreihe „BATS“

# Alkalinitätstrends in der zentralen Ostsee



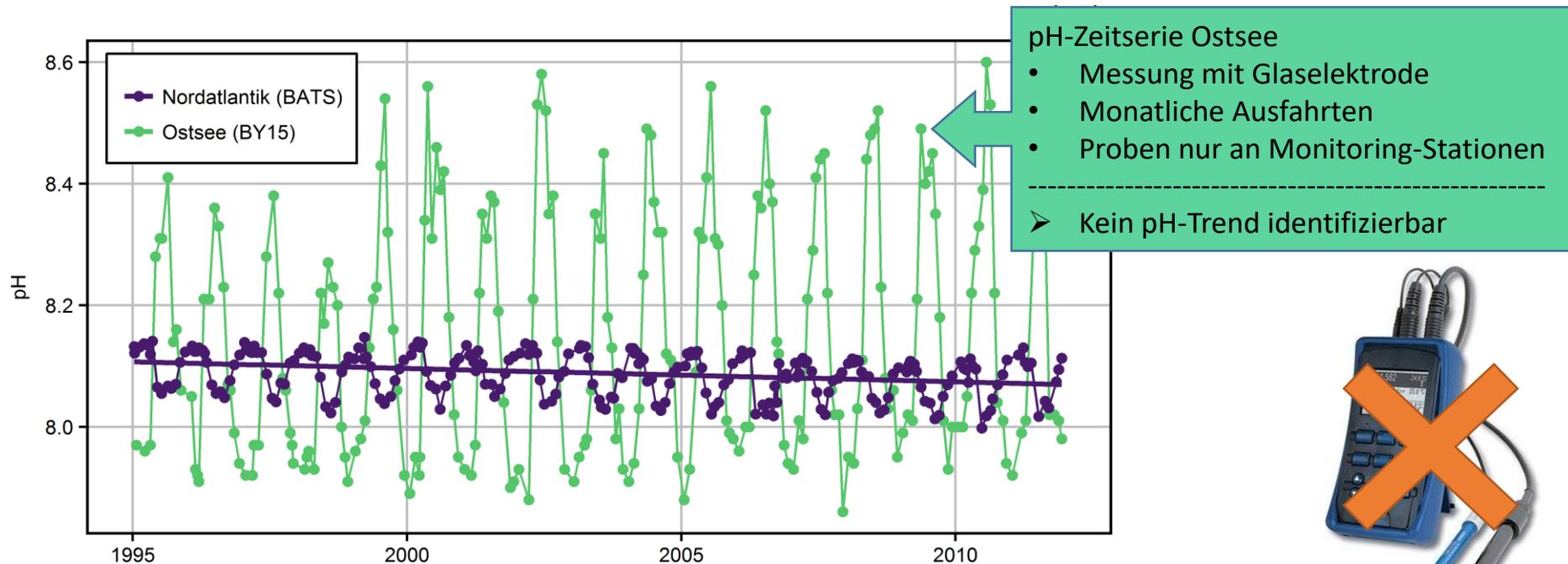
Einführung von Referenzmaterialien!

1995 - 2014  
 Rate:  $+3.4 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$   
 Relative Änderung:  $+5\%$   
 Vergl. Nordatlantik:  $+0.1\%$



$A_T$ -Anstieg wirkte  
 Ozeanversauerung durch  
 $\text{CO}_2$ -Aufnahme entgegen!

# pH Variabilität: Vergleich Nordatlantik (BATS<sup>1</sup>) und Ostsee (BY15<sup>2</sup>)

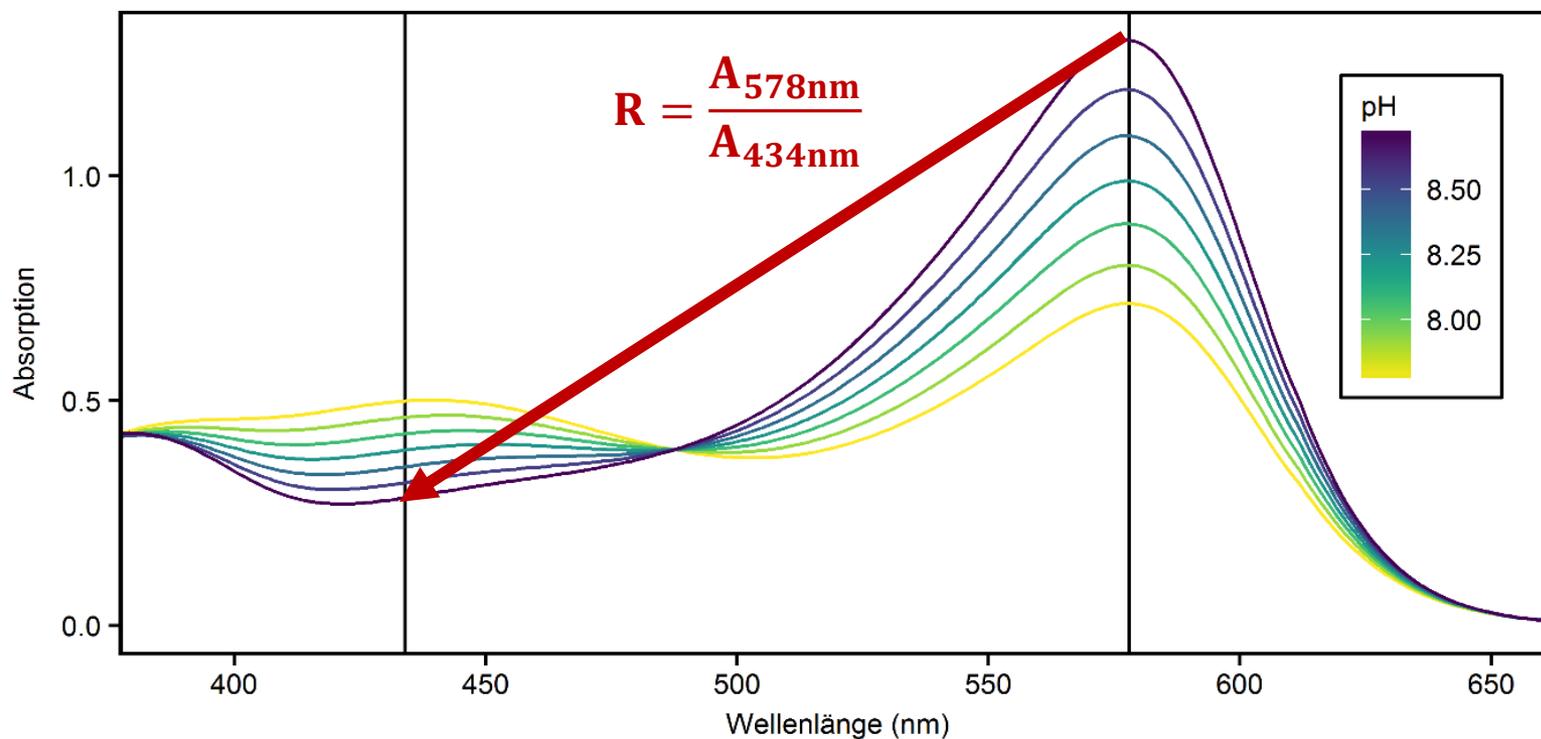
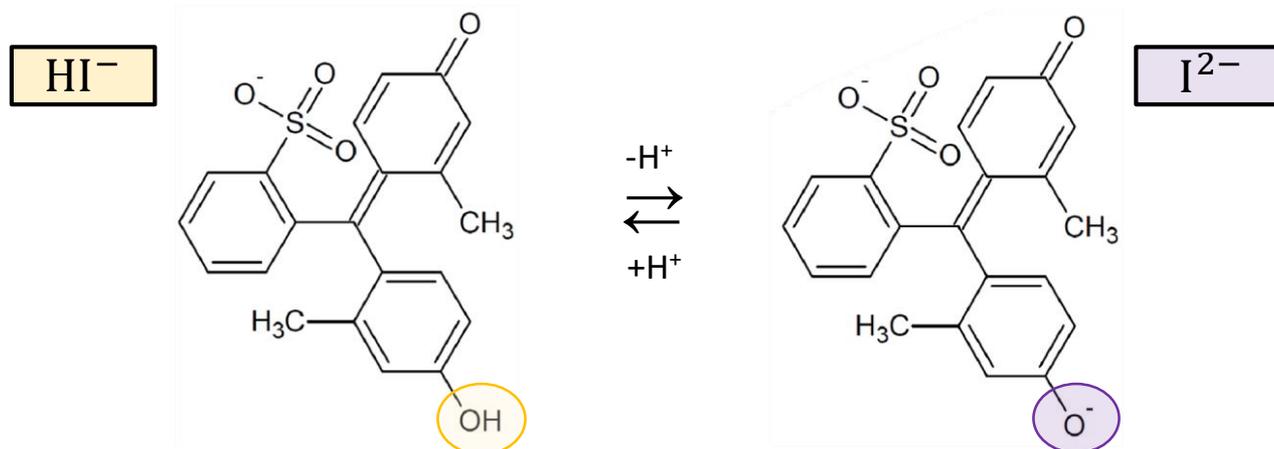


## Fazit Ostsee

- Alkalinitätsanstieg pufferte Ozeanversauerung, Prognose unmöglich
- Starke pH-Schwankungen überlagern möglichen Langzeit-Trend
- Bisher keine adäquate pH-Messtechnik

➤ **Zeitlich und räumlich hochaufgelöste, genaue pH-Messungen erforderlich**

# Spektrophotometrische pH-Messung mit *m*-Kresolpurpur (mCP)



# Spektrophotometrische pH-Messung mit *m*-Kresolpurpur (mCP)

Henderson-Hasselbalch

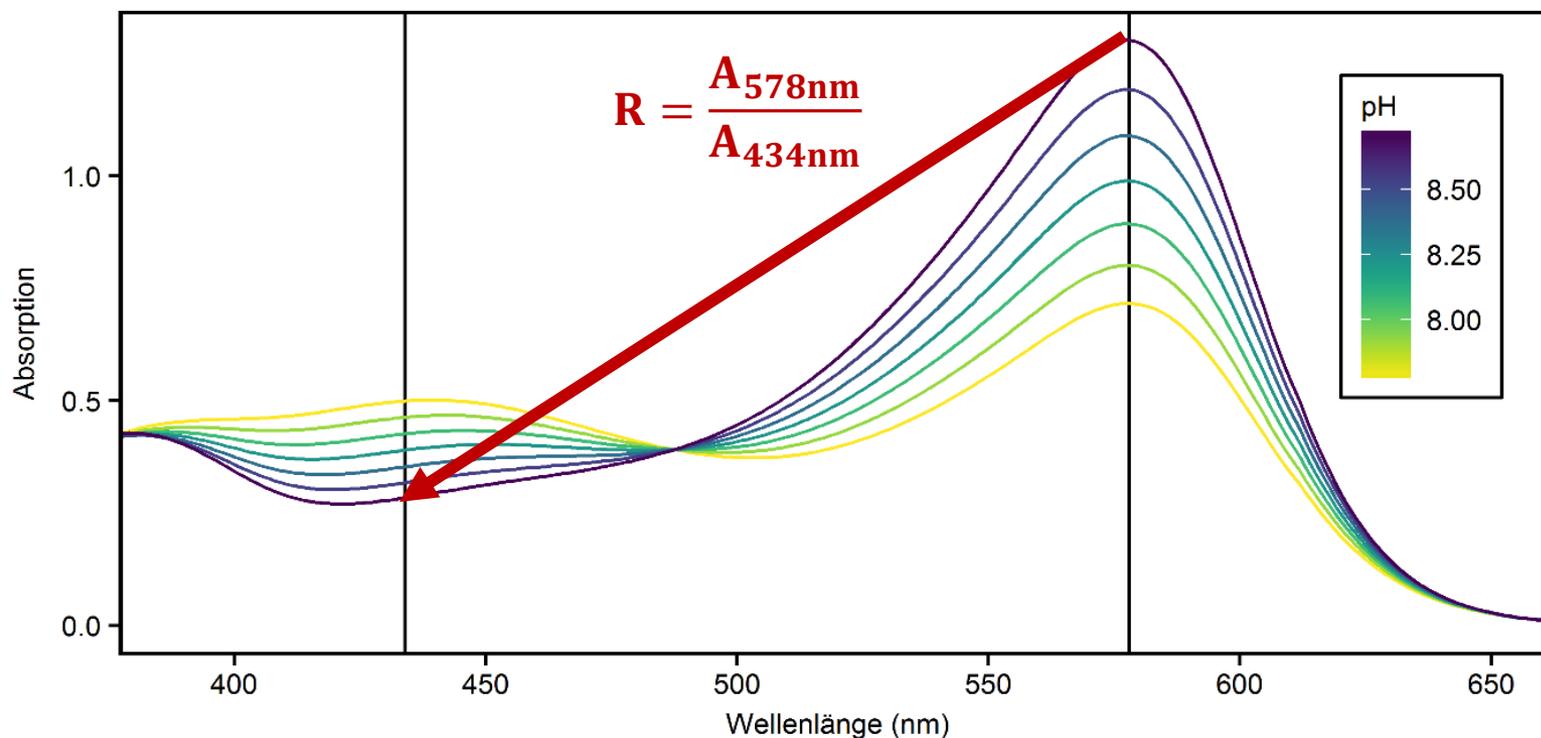
$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log_{10} \left( \frac{[\text{I}^{2-}]}{[\text{HI}^-]} \right)$$

Lambert-Beer

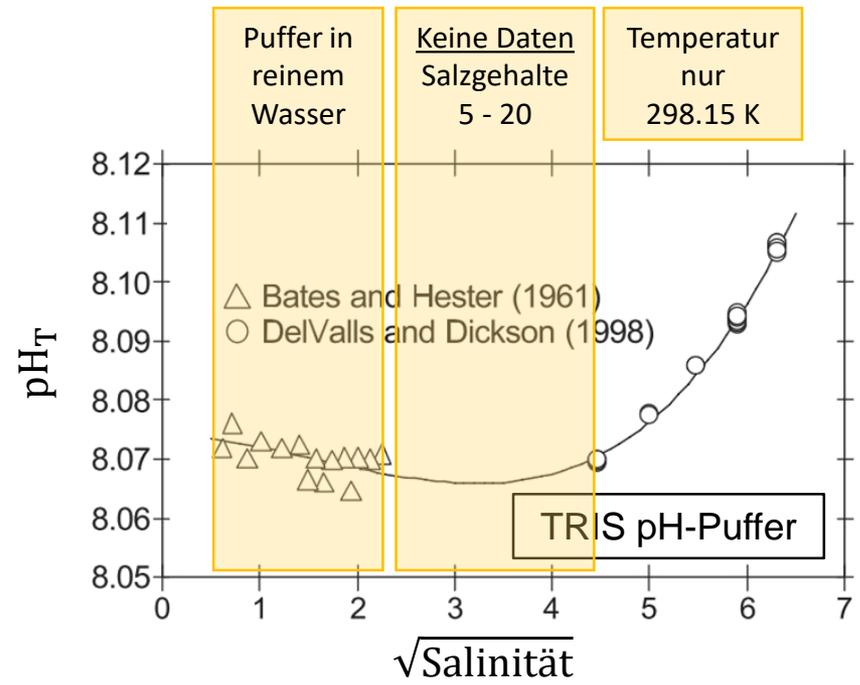
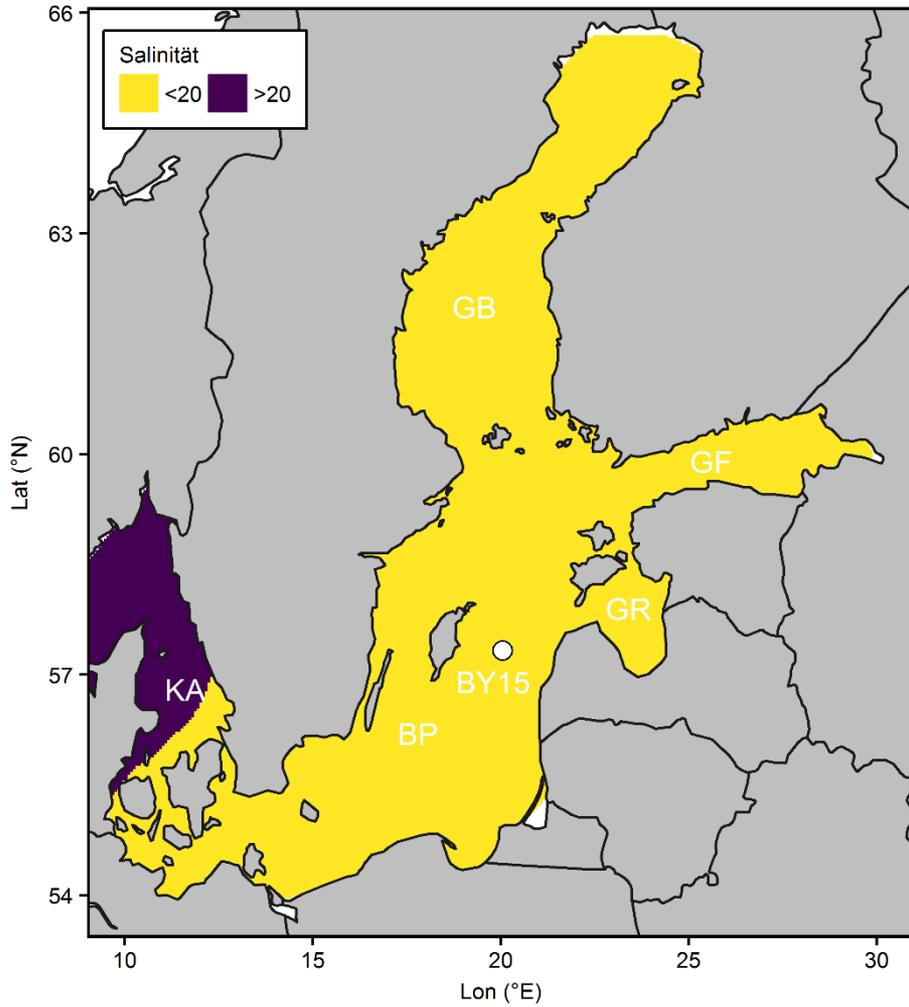
$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda(x) \cdot [x] \cdot d$$

$$\text{pH} = \text{pK}_2(\text{S, T}) + \log_{10} \left( \frac{\varepsilon_{434}(\text{HI}^-) \cdot R - \varepsilon_{578}(\text{HI}^-)}{\varepsilon_{578}(\text{I}^{2-}) - \varepsilon_{434}(\text{I}^{2-}) \cdot R} \right)$$

- **R**-Wert stellt Vergleichbarkeit sicher
- $\text{pK}_2$  und  $\varepsilon$ -Werte müssen bekannt sein



# Probleme der Rückführbarkeit von pH-Messungen im Brackwasser

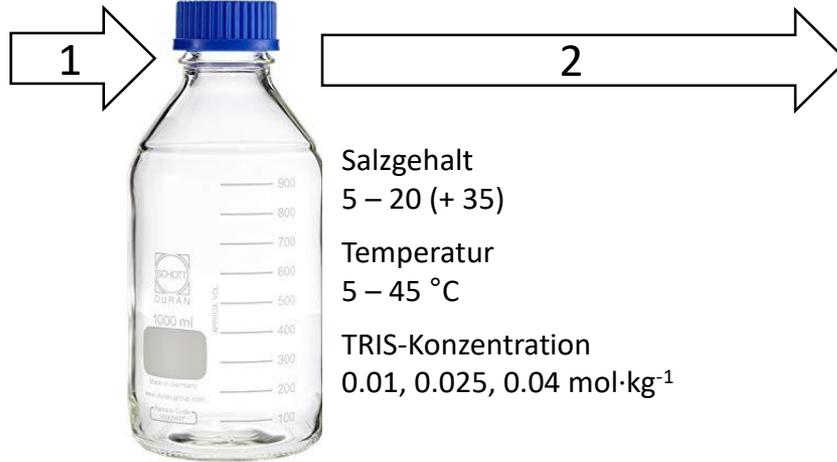


Interimslösung für Brackwasser



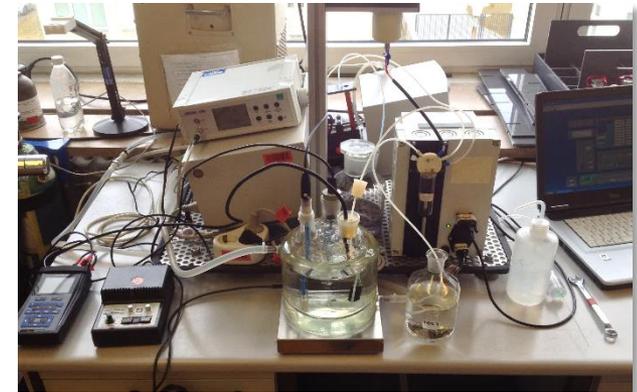
## Harned-Zelle (PTB)

- Primäre Referenzmethode
- Auf SI-Einheiten rückführbar
- Messunsicherheit ca. 0.003

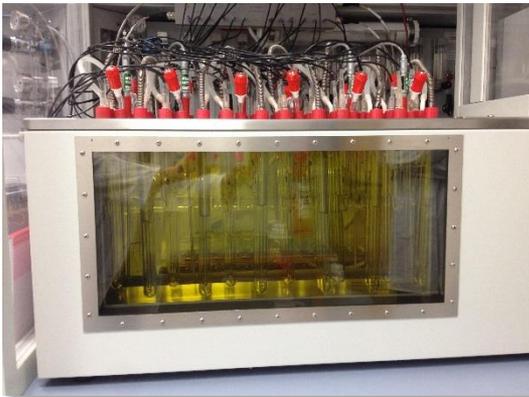


## Spektrophotometer (IOW)

- Reguläre Seewasser-Messungen
- Farbstoff m-Kresolpurpur



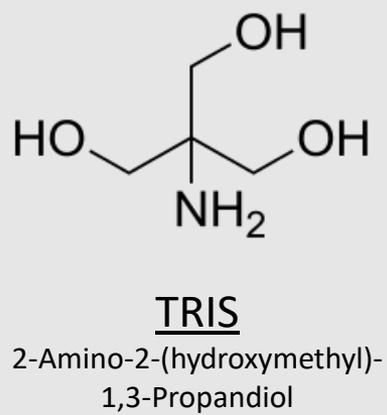
$$\text{pH} = f(S, T, R)$$



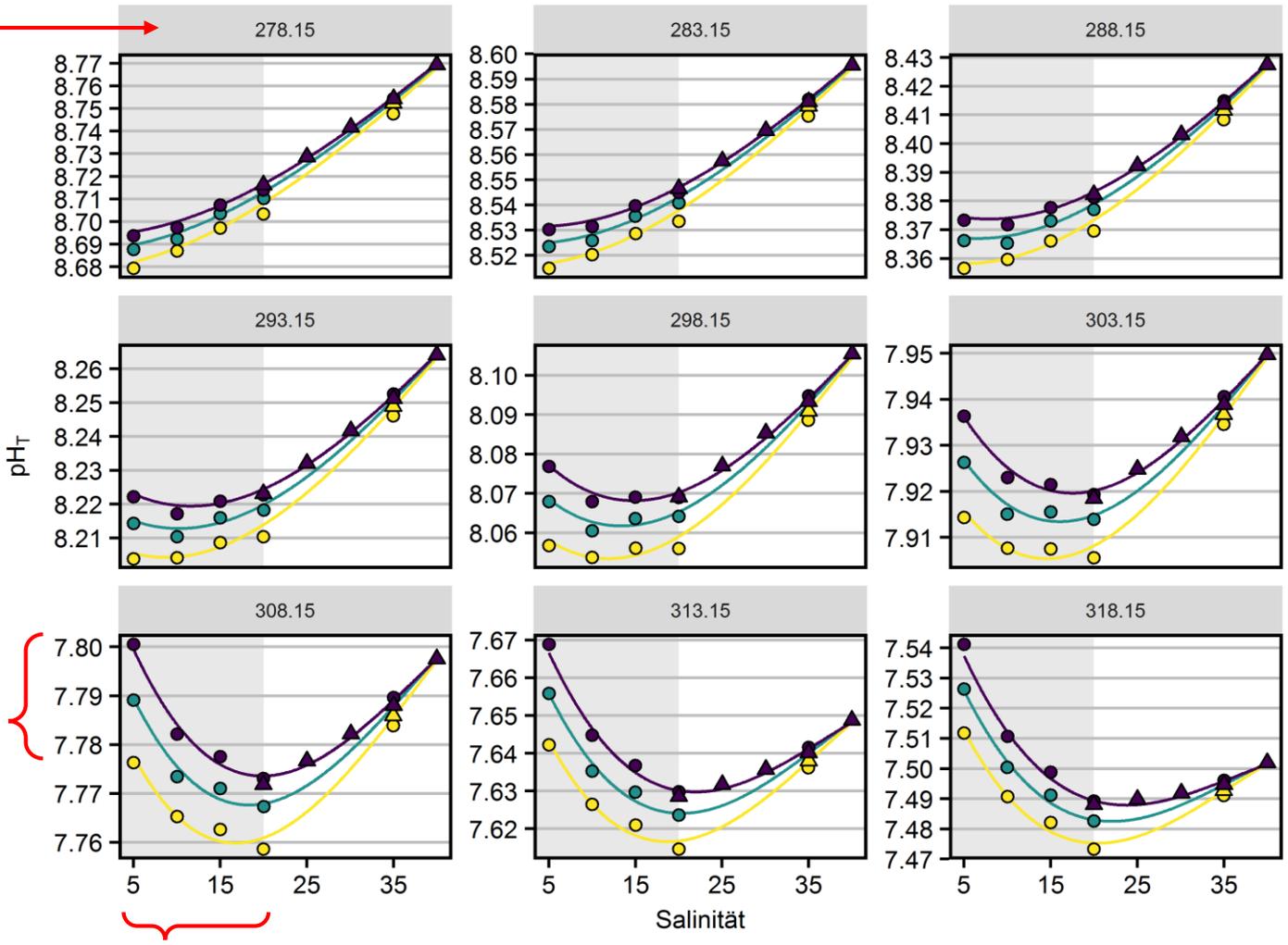
Keine Interferenzen durch gelöste organische Substanzen oder Schwefelwasserstoff

# pH<sub>T</sub>-Bestimmung von niedrig-salinen Pufferlösungen mit der Harned-Zelle

Temperatur  
278.15 – 318.15 K  
(5 – 45 °C)



TRIS-Molalität  
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg<sup>-1</sup>



Salinität  
5, 10, 15, 20, 35

Studie

- △ DelValls & Dickson (1998)
- Müller et al. (in press)

$b_{\text{TRIS/TRIS}^+}$  (mol · kg<sup>-1</sup>)

- 0.01
- 0.025
- 0.04

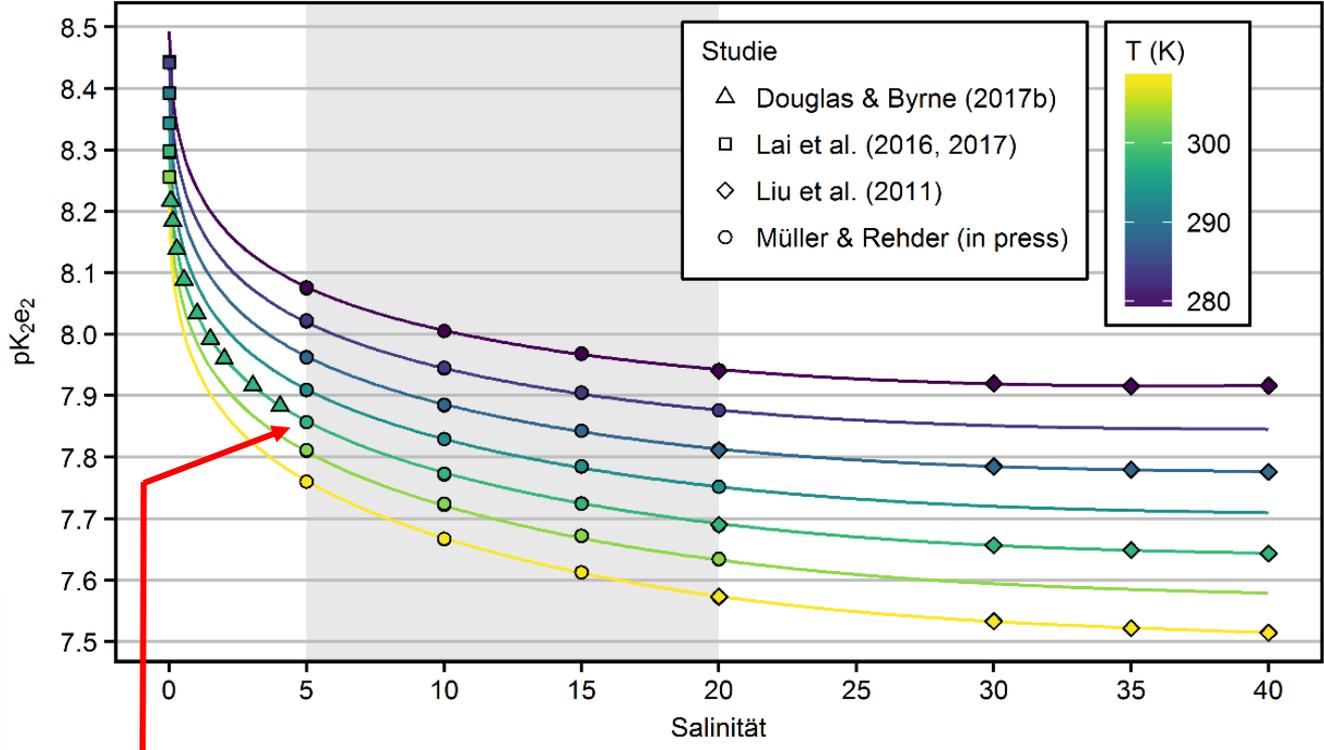
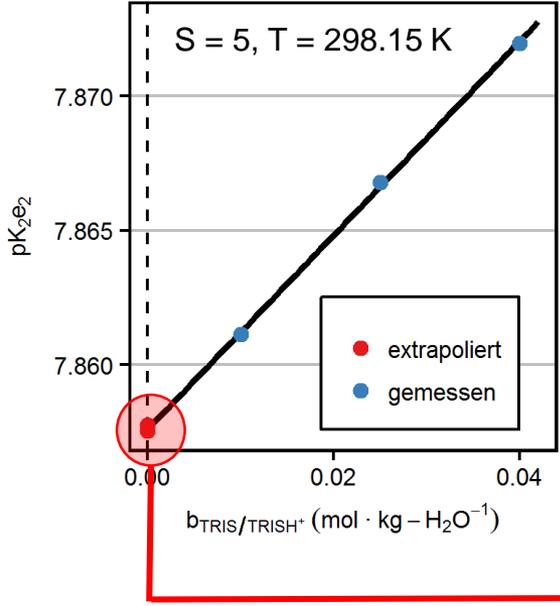
# pK<sub>2e2</sub>-Bestimmung von mCP im Brackwasserbereich

## Spektrophotometrische Messungen

Salinität:  
5, 10, 15, 20

Temperatur:  
278.15 – 308.15 K  
(5 – 35 °C)

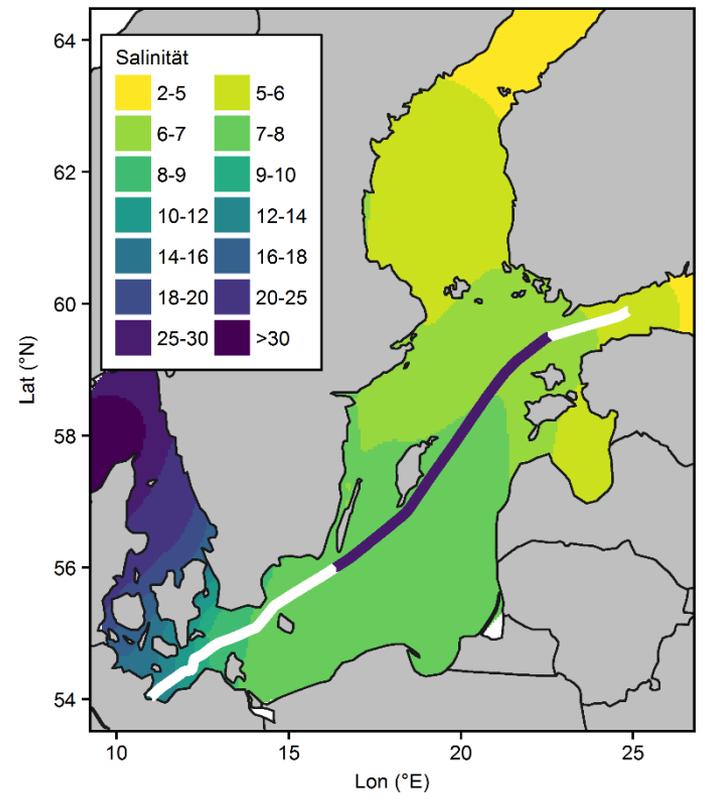
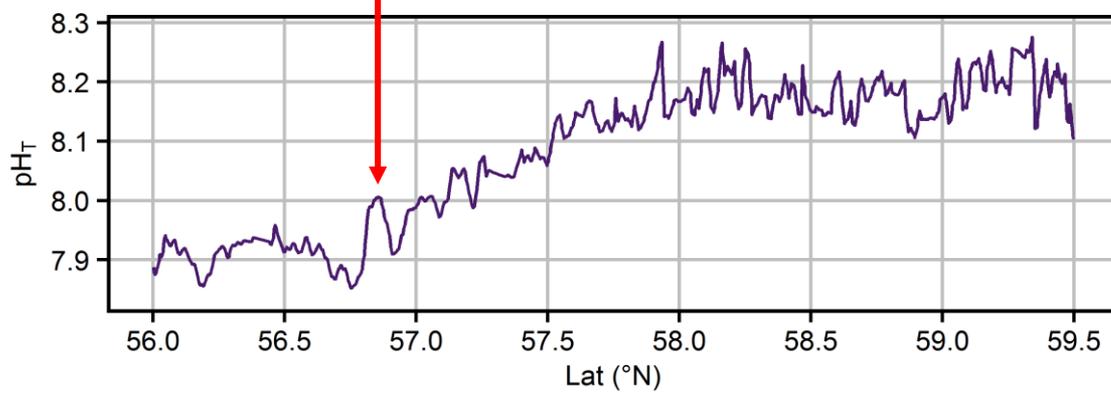
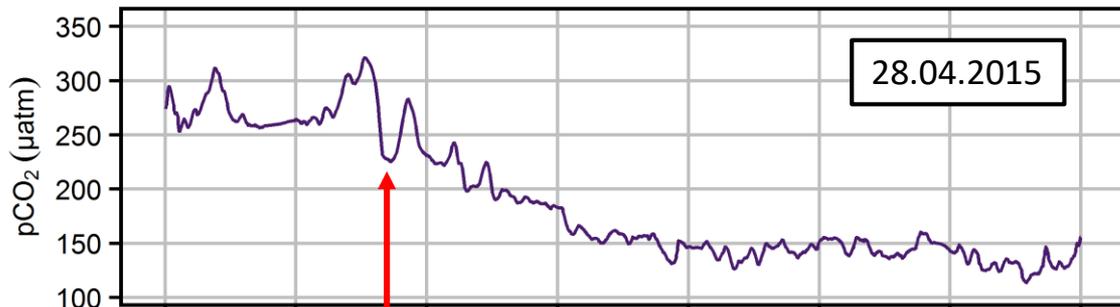
TRIS Molalität:  
0.01, 0.025, 0.04 mol·kg<sup>-1</sup>



### Bedeutung der TRIS- und mCP-Charakterisierung

- Rückführbarkeit spektrophotometrischer Messungen auf TRIS pH-Puffer erweitert bis  $S \geq 5$
- pK<sub>2e2</sub>-Modell erlaubt hochgenaue pH-Messungen für  $5 \leq S \leq 40$  und  $5 \leq T \leq 35^\circ\text{C}$
- Für  $S < 5$  weiterhin (konzeptionelle) Einschränkungen

# Ausblick: Spektrophotometrische pH-Messungen im Einsatz



## Vision

Automatisierte pH-Messungen für ein beckenweites, hochaufgelöstes Versauerungs-Monitoring

# Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

## Besondere Dank gilt:

Gregor Rehder, Bernd Schneider, Stefan Otto  
und der gesamten AG Spurengase

Frank Bastkowski, Beatrice Sander, Steffen Seitz (PTB Braunschweig)

David Turner (University of Gothenburg)

Andrew Dickson (SCRIPPS)

Steffen Aßmann (KM Contros)

## Kontakt:

[jens.mueller@io-warnemuende.de](mailto:jens.mueller@io-warnemuende.de)

 [@Jens\\_D\\_Mueller](https://twitter.com/Jens_D_Mueller)