



UPPSALA  
UNIVERSITET

W 14023

Examensarbete 30 hp  
Maj 2014

# Partialtryck av koldioxid mätt på olika djup

vidareutveckling av mätteknik och metodik

---

Alexander Bergsten

## REFERAT

### Partialtryck av CO<sub>2</sub> mätt på olika vattendjup – vidareutveckling av mätteknik och metodik

*Alexander Bergsten*

Koldioxid är en växthusgas vars halt i atmosfären ökat kraftigt på grund av antropogen påverkan under de senaste decennierna. Ökningen av CO<sub>2</sub> och andra växthusgaser har lett till klimatförändringar såsom förhöjd temperatur i atmosfär och hav, stigande havsnivåer, försurade hav och minskning av glaciärers utbredning. Dessa förändringar har lett till efterverkningar i många ekosystem. I framtiden spås effekterna av den globala uppvärmningen bli än mer påtagliga och ha ödesdigra konsekvenser för både djur och människors livssituation. Det finns ett stort behov av att ta fram tillförlitlig mätdata av växthusgaser såsom CO<sub>2</sub>. En viktig pusselbit är att förstå sjöarnas roll i detta sammanhang. För att förstå CO<sub>2</sub>:s dynamik inom en sjö eller ett hav behövs mätningar på flera djup samtidigt.

Mätsystemet som vidareutvecklas i detta arbete använder membranbaserade ekvilibratorer för att jämvikta de lösta gaserna i vattnet mot mätsystemet och en non-dispersive infrared (NDIR) analysator för att detektera CO<sub>2</sub>. I detta arbete utvecklades mätsystemet för mätningar av partialtryck koldioxid (pCO<sub>2</sub>) inom tre olika områden. För det första ökades mätsystemets gasutbyte mot vattnet för att kunna mäta pCO<sub>2</sub>-profiler oftare. Det andra området som utvecklades var metoden för mätningen av pCO<sub>2</sub>-profilen. Detta gjordes för att kunna mäta pCO<sub>2</sub>-profiler snabbare. Det tredje området som förbättrades var att minska bildningen av vatten i mätsystemet. Vatten kan ge upphov till sämre kvalitet på mätdata, driftstörningar och skador.

Resultatet av examensarbetet blev ett mer driftsäkert mätsystem som kan mäta en pCO<sub>2</sub>-profil 6 gånger snabbare och oftare. Ökningen av gasutbytet resulterade i att tidskonstanten för mätsystemet minskade 40%.

Nyckelord: pCO<sub>2</sub>, mätteknik, NDIR, ekvilibrator, membran, växthusgas

## ABSTRACT

### **Partial pressure of carbon dioxide measured at different water depths – development of methodology and measurement technology**

*Alexander Bergsten*

The concentration of the greenhouse gas carbon dioxide has increased due to anthropogenic emissions greatly in recent times. The increase of carbon dioxide and other greenhouse gases have led to climate changes such as elevated temperatures in the atmosphere and oceans, rising sea levels, acidified seas and melting glaciers. These changes have led to changes in many ecosystems, although the extent is hard to distinguish. In the future effects of global warming is predicted to become even more apparent and have dire consequences for both animal and human lives.

There is a great need to produce reliable data of greenhouse gases such as carbon dioxide. These measurements would contribute to an increased knowledge and serve as the basis for assessments, and climate models. An important piece of the puzzle is to understand the role of seas and lakes in this context. Most of the current commercially available measurement systems for measurements of partial pressure of CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) allows measurements on only one water level. Such equipment has almost exclusively been used to measure the upper layer of the water, to investigate the exchange between the water and the atmosphere. To better understand the dynamics of carbon dioxide within a lake or an ocean, multiple depths need to be measured simultaneously.

The goal of this study was to develop a prototype that measures pCO<sub>2</sub> on five different water depths with one analyzer. The system use membrane based equilibrators and a non dispersive infrared (NDIR) analyzer. The three main areas of improvement has been:

- Improvement of the gas exchange between the measurement equipment and the water.
- Improvement of the method that is used to measure a pCO<sub>2</sub> profile.
- Reduction of water in the measurement system.

The increased gas exchange over the membrane enable measurements of pCO<sub>2</sub> profiles more often. The time constant for the new equilibrators was 40% lower than the equilibrators used previously. The new method for measuring a pCO<sub>2</sub>-profile decreased the time from 30 minutes to 6 minutes. The third area of improvement, reduction of water in the measurement system, resulted in higher quality of the data and lowers the risk of a malfunction or breakdown.

Keyword: pCO<sub>2</sub>, methods for environmental monitoring, NDIR, equilibrator, membrane, greenhouse gas

Department of Earth Sciences, Program for Air, Water and Landscape Sciences, Uppsala University

Geocentrum, Villavägen 16, SE-752 36, Uppsala. ISSN 1401-5765

## TACKORD

Den här uppsatsen är det avslutande arbetet på min civilingenjörsutbildning inom miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet.Handledare för det här arbetet har varit Bengt Norén, *In Situ Instrument AB* och lektor Erik Sahlée, institutionen för geovetenskaper, luft- vatten- och landskapslära, Uppsala universitet, som även varit ämnesgranskare.

Jag är både stolt och ödmjuk efter den här tiden. Stolt över de resultat som är uppnådda och ödmjuk för att jag inser att jag inte hade klarat det på egen hand. Det finns så många personer som hjälpt mig att komma i mål med flaggan i topp.

Först och främst skulle jag vilja tacka mina handledare Bengt Norén och Erik Sahlée. Erik Sahlées har hjälpt mig med att formalisera examensarbetet och givit värdefull återkoppling och kommentarer. Det har varit en förmån att ta del av den långa erfarenheten av instrumentbyggande och praktisk mätteknik som Bengt besitter. Något jag särskilt kom att uppskatta var den vänliga och prestigelösa inställningen till arbetet som Bengt och In Situ hade. Vidare skulle jag vilja tacka min familj, sambo och mina vänner som hjälpt mig på flera plan. Särskilt tack till Kersti Synneborn som är anledningen till att jag över huvud taget hittade In Situ och min pappa, som läst igenom rapporten otaliga gånger och höjt nivån. Jag kan inte nog understryka hur tacksam jag är för ert bidrag till det här arbetet.

Ockelbo, Sverige, maj 2014

Alexander Bergsten

Copyright © Alexander Bergsten och institutionen för geovetenskaper, luft- vatten- och landskapslära, Uppsala universitet, Uppsala, 2014.

UPTEC W 14 023, ISSN 1401-5765

Publicerad digitalt vid institutionen för geovetenskaper, Geotryckeriet, Uppsala universitet, Uppsala 2014

## POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

År 2010 utvecklade *In Situ Instrument AB* en prototyp för mätningar av partialtryck koldioxid ( $p\text{CO}_2$ ) på fem vattendjup åt Uppsala universitet. Forskning på  $\text{CO}_2$ -dynamiken inom sjöar är viktig för att förstå interna processer i sjöar och förbättra modeller som simulerar och predikterar framtida scenarier.

En viktig del av en sådan mätutrustning är en analysator. Eftersom gasanalysatorer för  $\text{CO}_2$ -mätningar är dyra, och användandet av flera olika analysatorer medför mätfel, utvecklades  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet till att använda en analysator för samtliga mätdjup. En  $p\text{CO}_2$ -profil med  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet mäts i serie med ett djup i taget. I denna studie har provtagningsrutinen och mätsystemets utformning utvecklats och förbättrats. Målet har varit att öka känsligheten i mätningarna och optimera provtagningsrutinen i syfte att kunna mäta snabbare, noggrannare och oftare. Utöver detta har förändringar gjorts i syfte att minska kondens i mätsystemet, som både kan störa mätningarna och skada mätutrustningen.

Profilsystemet består av en provtagnings slinga och fem mätslingor, en slinga per djup. Provtagnings slingan består av en analysator och en provtagningspump. Mätslingorna består av en vattenfälla, en cirkulationspump och en del där gasutbyte med vattnet tillåts ske. Denna del kallas ekvilibrator. Alla slingorna är isolerade från varandra förutom när en  $p\text{CO}_2$ -profil provtas. Då kopplas en mätslinga ihop med provtagnings slingan för att leda upp den gas som jämviktats mot ett vattendjup till analysatorn. Vid mätning blandas gasen från provtagnings slingan och mätslingan från ett djup ihop. Genom att veta provtagnings slingans initiala  $p\text{CO}_2$ -värde, samt värdet av den gasblandningens  $p\text{CO}_2$  och slingornas relativa volymer har mätslingans  $p\text{CO}_2$  bestämts.

Tidskonstanten är ett mått på hur snabbt mätsystemet anpassar sig efter en stegvis förändring i den mätta variabeln. I denna studie användes tidskonstanten som mått på mätsystemets känslighet. Det fanns ett uttalat önskemål om att korta mätsystemets tidskonstant.  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet är, i likhet med många andra  $p\text{CO}_2$ -mätsystem, ett jämviktssystem. Detta betyder att vattnets  $p\text{CO}_2$  inte mäts direkt i vattnet utan i en gasvolym som först jämviktats mot de lösta gaserna i vattnet. Delen av mätsystemet där gasutbytet mellan mätsystemets gasvolym och vattnets lösta gaser sker, kallad ekvilibrator, visade sig vara den begränsande faktorn för mätsystemets tidskonstant. Tekniken som  $p\text{CO}_2$ -profilsystemets ekvilibratorer bygger på är membranteknik. För att öka gasutbytet, och därmed minska tidskonstanten, ökades längden membranslang i ekvilibratorerna. Preliminära resultat visar att de nya ekvilibratorerna har en 40% mindre tidskonstant. En lägre tidskonstant innebär att jämvikt mot vattnet utanför efter en mätning uppnås snabbare, vilket gör att man kan mäta  $p\text{CO}_2$ -profiler oftare. Det ökade gasutbytet minskar även eftersläpningar i mätningarna vid förändringar av  $p\text{CO}_2$  i vattnet utanför, vilket minskar felkällor vid mätningar. Att kunna mäta oftare och med mindre mätfel ger en bättre bild av hur  $\text{CO}_2$ -dynamiken i sjöar ser ut.

Eftersom mätningar i fält inte sker under konstanta förhållanden är det önskvärt att mäta en  $p\text{CO}_2$ -profil så snabbt som möjligt. I detta examensarbete utvecklades en ny metod för att mäta  $p\text{CO}_2$ -profiler på ett snabbare sätt. Tiden för att mäta en  $p\text{CO}_2$ -profil minskades från 30 till 5 minuter. Metoden visade sig även vara robustare eftersom ingen

hänsyn behövde tas till mätsystemets relativa volymer eller gasutbytet över membranet under mätningen.

Gasvolymen som mäts i pCO<sub>2</sub>-profilsystemet står i jämvikt med vatten. Denna gas har därför en relativ luftfuktighet på 100%. Små förändringar i t.ex. tryck eller temperatur riskerar därför att skapa kondens. Flera modifieringar med syfte att minska fukt och kondens i pCO<sub>2</sub>-profilsystemet gjordes. Komponenter som förändrade trycket i mätsystemet minimerades. För att eliminera den kondens som ändå bildas installerades ett extra luftintag. Detta luftintag går via ett torkmedel och användes för att torka ut provtagningslingan efter varje mätcykel.

Sammanfattningsvis har arbetet resulterat att pCO<sub>2</sub>-profilsystemet kan mäta pCO<sub>2</sub>-profiler oftare, snabbare och med färre driftstörningar.

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. Inledning.....	1
1.1. Mätning av pCO <sub>2</sub> .....	1
1.1.1. Shower-head equilibrator .....	2
1.1.2. Multistage Bubbling equilibrator.....	2
1.1.3. SAMI.....	2
1.1.4. Membran-ekvilibrator.....	3
1.2. Analysator .....	3
2. Material och metoder .....	4
2.1. Introduktion .....	4
2.2. Gascirkulation i profilsystemet.....	4
2.3. pCO <sub>2</sub> -profilmätningssystemet .....	6
3. Utvärdering av mätsystemet .....	8
3.1. Tidskonstant .....	8
3.2. Relativ volym .....	9
3.3. Teknisk utveckling av pCO <sub>2</sub> -profilmätningssystemet.....	10
4. Resultat.....	12
4.1. Tidskonstant .....	12
4.2. Relativ volym .....	15
4.3. Teknisk utveckling av pCO <sub>2</sub> -profilsystemet.....	16
5. Summering och Diskussion .....	18
5.1. Profilsystemet .....	18
5.2. Bestämning av tidskonstant.....	19
5.3. Bestämning av relativ volym .....	19
5.4. Framtida utveckling .....	19
6. Slutsats.....	20
Bilaga 1.....	23

## 1. INLEDNING

Koldioxid är en växthusgas (IPCC, 2007, p. 82) vars halt i atmosfären ökat kraftigt under senare tid. Sedan slutet av 1950-talet har CO<sub>2</sub>-halten ökat med 24% (Tans & Keeling, 2013). De flesta forskare är överens om att mänskliga aktiviteter är den huvudsakliga orsaken till denna utveckling (IPCC, 2007, p. 36). Ökningen av CO<sub>2</sub> och andra växthusgaser har lett till klimatförändringar såsom förhöjda temperaturer i atmosfär och hav, stigande havsnivåer, försurade hav och minskning av glaciärers utbredning. Dessa förändringar har lett till efterverkningar i många ekosystem även om omfattningen är svår att exakt bestämma (IPCC, 2007, p. 33). I framtiden spås effekterna av den globala uppvärmningen bli än mer påtagliga och ha ödesdigra konsekvenser för både djur och människors livssituation (IPCC, 2007, pp. 44 - 54).

Det finns ett stort behov av att ta fram tillförlitliga mätdata av växthusgaser såsom CO<sub>2</sub>. Dessa mätningar skulle bidra till ett ökat kunskapsläge och ligga till grund för bedömningar och klimatmodeller. För att uppnå detta är det viktigt att förstå kol- och CO<sub>2</sub>-flödena i miljön. En viktig pusselbit är att förstå havens och sjöarnas roll i detta sammanhang. Därför har det gjorts mätningar på utbytet av CO<sub>2</sub> mellan vatten och atmosfär. Flera studier, exempelvis Doney, 2006, har visat att haven har ett nettoupptag av kol. Däremot har man sedan 20 år vetat att de flesta sjöar är övermättade på CO<sub>2</sub> och avger globalt en betydande mängd CO<sub>2</sub> (0,40 Pg) (Cole, et al., 1994). Den mesta av nuvarande kommersiellt tillgänglig apparatur för mätningar av partialtryck CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) tillåter mätningar på en vattennivå. Sådan utrustning har nästan uteslutande använts till att mäta i vattnets översta skikt, gränssytan mellan vatten och atmosfär. För att förstå CO<sub>2</sub>:s dynamik inom en sjö eller ett hav behövs mätningar på flera djup samtidigt. Detta skulle ge mätdata för att förbättra de modeller som beskriver kolflöden och ge bättre prediktioner av framtida förhållanden. Målet med denna studie är att utveckla en prototyp för mätning av pCO<sub>2</sub> vid fem olika vattendjup med en gemensam analysator.

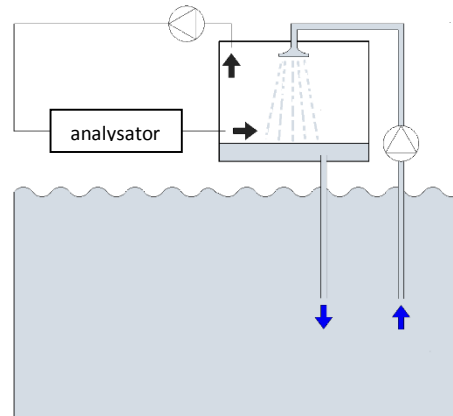
### 1.1. MÄTNING AV PCO<sub>2</sub>

Det finns i dagsläget många olika system för mätningar av pCO<sub>2</sub> i vatten. Alla dessa system är jämviktssystem, vilket innebär att de mäter pCO<sub>2</sub> i en volym som på något sätt står i jämvikt med pCO<sub>2</sub> i den omgivande miljön. För den vanligaste typen av pCO<sub>2</sub>-mätningar i ekosystem, mätning av utbytet mellan oceaners ytvatten och atmosfären, finns sedan år 2008 en rekommendation om hur systemen bör byggas (Pierrot, et al., 2008). Dessa system har en mycket hög noggrannhet och anpassar sig snabbt till den omgivande miljöns pCO<sub>2</sub>, dvs. systemet har en liten tidskonstant. Samtidigt ställer de stora krav på strömförsörjning, systemets placering och är dyra. Därför placeras de på oftast på exempelvis forskningsfartyg (Pierrot, et al., 2008). Utformningen på pCO<sub>2</sub>-system varierar mycket och beror på vilka krav som ställs på dem. Även om det inte finns någon generell teknisk lösning för alla pCO<sub>2</sub>-system, är ekvibratoren en central komponent som ingår i alla dessa system. Några av de vanligast förekommande ekvibratorerna i pCO<sub>2</sub>-system redovisas nedan.



### 1.1.1. Shower head equilibrator

Show head är en vanligt förekommande typ av ekvilibrator för att jämvikta  $p\text{CO}_2$ . Shower-head ekvilibratorn jämviktar vattnet genom att spraya in vattnet i en tank via ett duschmunstycke (Fig. 1). På detta sätt ökas utbytet mellan luften i tanken och det inkommande vattnet. En pump cirkulerar luften ovanför vattnet i tanken. En del av denna gas leds till analysatorn som fastställer  $p\text{CO}_2$ . Vattenflödet in i tanken är ofta så pass högt så att utbytestiden på vattnet i tanken är under 5 minuter (NOAA, 2013).

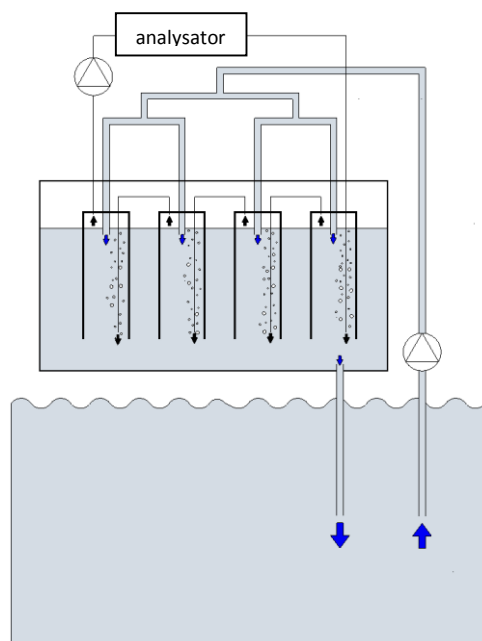


**Figur 1.** Schematisk bild på ett shower head system.

### 1.1.2. Multistage Bubbling equilibrator

I en multi stage bubbling ekvilibrator pumpas vatten parallellt in i flera sektioner, samtidigt som gasen bubblas genom sektionerna i serie (Fig. 2). Detta möjliggör ett mycket effektivt utbyte mellan gasbubblorna och vattnet (Katayama, et al., 1997). Tekniken möjliggör även en lägre utbytestid för vattnet jämfört med shower head tekniken på grund av att volymen vatten i tanken kunnat reduceras samt att den tekniska lösningen tillåter ett högre flöde än för shower head ekvilibratorerna.

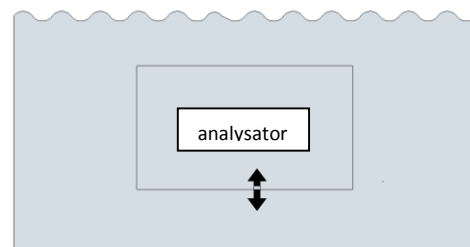
Duschmunstycket, som är flaskhalsen för flödet, har byggts bort. Detta resulterar i en mycket kortare tidskonstant och kan därför användas till kontinuerliga  $p\text{CO}_2$ -mätningar med osäkerheter på under 1 ppm (Katayama, et al., 1997).



**Figur 2.** Schematisk bild på ett multi bubbling ekvilibrator baserat system.

### 1.1.3. Submersible Autonomous Moored Instrument

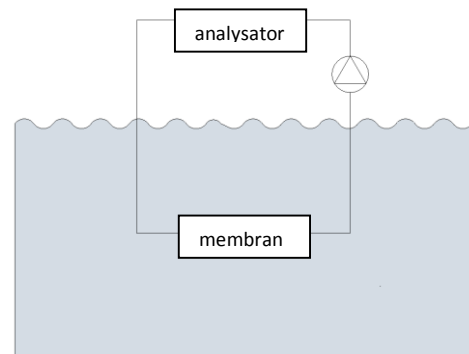
Submersible Autonomous Moored Instrument (SAMI) är ett etablerat och robust mätsystem som använder sig av en alternativ teknik. Mätcellen är omgiven av ett membran som släpper igenom  $\text{CO}_2$  (Spaulding, et al., 2011). Innanför membranet finns en vätska med känd alkalinitet samt en pH-indikator (Fig. 3). När  $\text{CO}_2$ -koncentrationen förändras påverkas kolsyrasystemet i mätcellen vilket ger upphov till en pH-förändring. pH-förändringen resulterar i en färgförändring hos vätskan i mätcellen som registreras av analysatorn (Schar, et al., 2009).



**Figur 3.** Schematisk bild på ett SAMI system.

#### 1.1.4. Membran-ekvilibrator

Membranbaserade består av ett rörformat membran som släpper igenom CO<sub>2</sub> och andra lösta gaser men inte vatten (Hales, et al., 2004). Membranet placeras på det djup som avses att undersökas och ansluts till en analysator med gas- och vattentäta slangar (Fig. 4). En pump cirkulerar luften så att all gas i det slutna systemet får samma CO<sub>2</sub>-innehåll som vattnet utanför membranet. Denna teknik används i pCO<sub>2</sub>-profilssystemet som studerades i föreliggande examensarbete.



**Figur 4.** Schematisk bild på ett membranbaserat system.

#### 1.2. ANALYSATOR

En annan viktig komponent i pCO<sub>2</sub>-mätsystem är analysatorn. Vid mätning av CO<sub>2</sub> används ofta en typ av analysteknik som kallas ”Non Dispersive Infrared” (NDIR) (International Light Technologies, 2013). Denna teknik har används i över 40 år för att detektera CO<sub>2</sub>. Tekniken använder sig av ofiltrerat ljus som skickas genom en kammare, även kallad optisk bänk, fylld med gasen som avses analyseras. Efter den optiska bänken, men före analysatorns detektor, sitter ett filter som filtrerar ljuset till de relevanta våglängderna. Denna typ av analysator används i pCO<sub>2</sub>-profilssystemet som utvecklades i detta examensarbete.

Gaser har karaktäristiska absorptionsegenskaper vid olika våglängder och deras absorptionsspektra beror av ämnets kemiska struktur. Vattenånga, som är den vanligast förekommande gasen i mätningar av luft, har en absorption i stora delar av det infraröda spektrum. Detta skulle kunna ge upphov till överlapp i absorptionsmätningarna mellan CO<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O, vilket skulle göra det svårt att avgöra halten CO<sub>2</sub>. Emellertid har H<sub>2</sub>O och andra ämnen en mycket liten absorption vid ett av CO<sub>2</sub>:s absorptionsmaxima (4240 nm). Detta innebär att absorptionen vid denna våglängd är proportionell mot koncentrationen CO<sub>2</sub>. Ljus filtreras i NDIR-analysatorer för CO<sub>2</sub> så att endast ljus med våglängden 4240 nm släpps igenom.

Den indirekta mätningen av pCO<sub>2</sub> som kan återfinnas i SAMI systemen använder också absorptionsmätningar. Skillnaden ligger i att mätningen görs direkt i vattenmassan och är anpassade för att detektera pH-indikatorns förändring i stället för CO<sub>2</sub>:s absorption (Schar, et al., 2009).

## **2. MATERIAL OCH METODER**

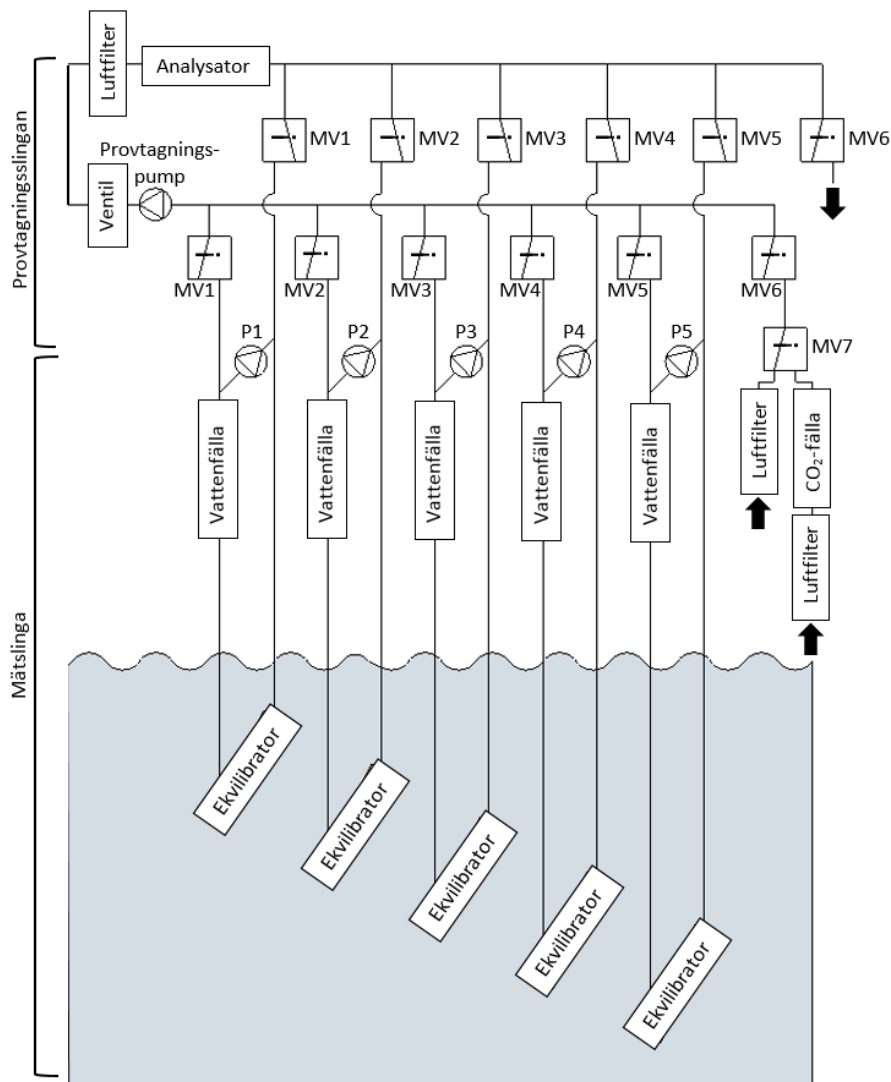
### **2.1. INTRODUKTION**

År 2010 utvecklade *In Situ Instrument AB* en prototyp för mätning av pCO<sub>2</sub>-profiler i vatten åt Uppsala universitet. Systemet har validerats och används i fält. Liket andra pCO<sub>2</sub>-mätsystem innehåller den de tre centrala komponenterna: ekvilibrator, analysator och datalogger. Ekvilibratoren är den komponent som jämviktat omgivningens pCO<sub>2</sub> mot mätutrustningen. Analysatorn mäter pCO<sub>2</sub>-halten och loggern hanterar provtagningsrutiner och mätdata.

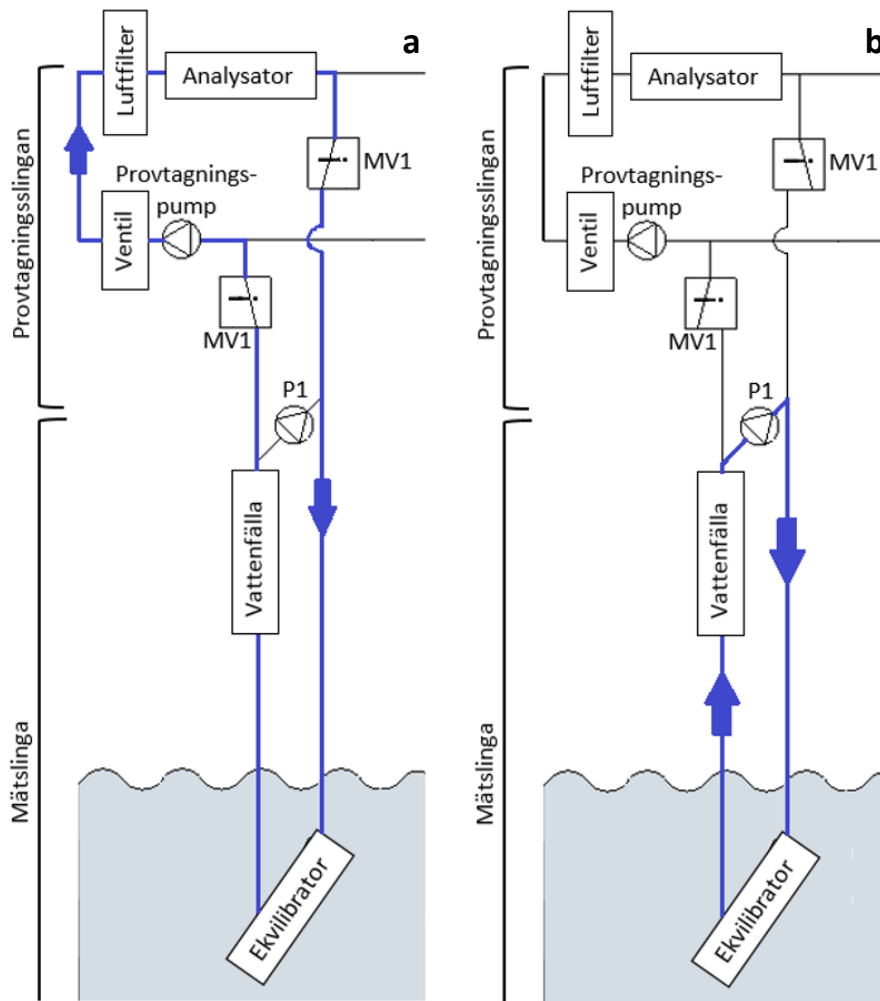
I denna studie utvärderades olika utformningar av ekvilibratoren, hur provtagningsrutinen ser ut och hur kondens kan minimeras i slangarna. Syftet har varit att öka driftsäkerheten och öka mätsystemets känslighet för förändringar i pCO<sub>2</sub>, vilket innebär att fler mätningar av högre noggrannhet kan göras.

### **2.2. GASCIRKULATION I PROFILSYSTEMET**

Profilsystemet består av fem mätslingor, vilka möjliggör mätningar på fem olika djup, och en provtagnings slinga (Fig. 5). Provtagnings slingan utgörs av slangar, luftfilter, analysatorn och en provtagningspump. Denna slinga används när gas ska analyseras (Fig. 6a). Varje mätslinga består av slangar, en ekvilibrator, en cirkulationspump och en vattenfälla. Dessa slingor står inte i förbindelse med provtagnings slingan under tiden pCO<sub>2</sub> jämviktas mot vattnets pCO<sub>2</sub> på deras respektive djup (Fig. 6b). För att minska risken för kondens är slangarna isolerade ovanför vattenytan fram till mätskåpet och kan vid behov värmas upp. Vid mätning av pCO<sub>2</sub> på ett vattendjup så kopplas denna mätslinga ihop med provtagnings slingan med hjälp av magnetventiler. Ventilationspumpen för mätslingan stängs av, sedan öppnas mätslingans magnetventilpar, där efter startar provtagningspumpen. Gasen i mätslingan cirkulerar då genom både mätslingan och provtagnings slingan. Man kan även, via luftfilter, leda in uteluft till provtagnings slingan för atmosfäriska mätningar. Luft kan även ledas in via en CO<sub>2</sub>-fälla. Denna gas, kallad 0-gas, har ingen CO<sub>2</sub> och används för att kontrollera analysatorns 0-punkt.



**Figur 5.** Schematisk bild över cirkulationen i pCO<sub>2</sub>-profilsystemet. P1, P2 etc. är cirkulationspumpar och MVI, MV2 etc. är magnetventilpar för respektive mätlinga. MV6 är magnetventilparet som öppnar eller sluter mätsystemets provtagningskrets mot omgivande luft. Med MV7 väljer man om luftintag från omgivningen sker direkt eller via CO<sub>2</sub>-fällan.

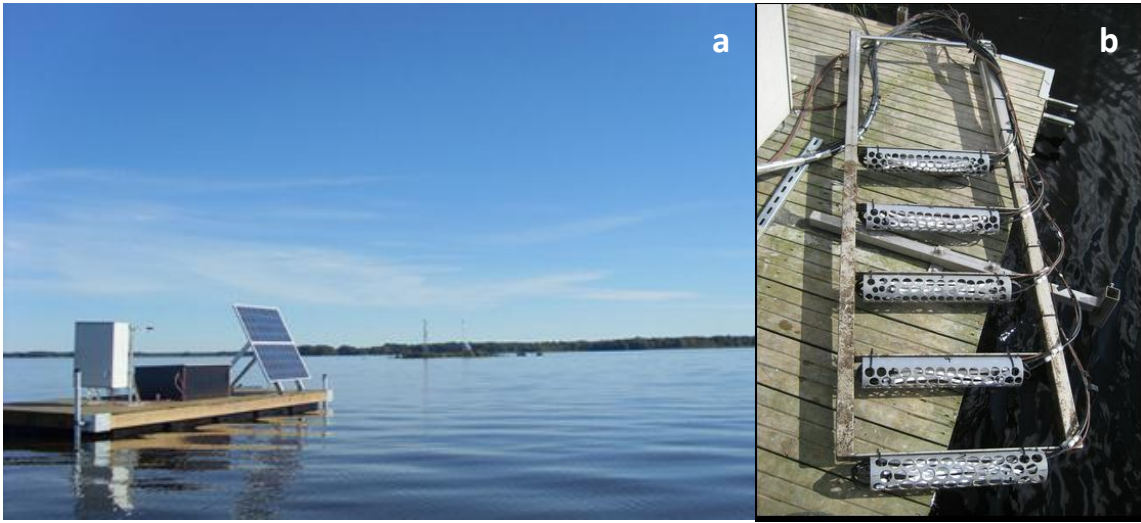


**Figur 6.** Gasflödet (blåmarkerat) i profilsystemet vid provtagning (a) och vid jämviktning mot vattnet (b).

### 2.3. PCO<sub>2</sub>-PROFILMÄTNINGSSYSTEMET

Som ekvilibrator används i den här studien membran av typen Accurel® Polypropylene Capillary Membrane från Membrana (Membrana GmbH, 2012). Som analysator används gasanalysator av typen NDIR (Sun & Gatos, 2000). Den ursprungliga analysatorn som användes var SBA-4 (PP Systems, 2009). Inför säsongen 2013 ersattes denna med LI-820 CO<sub>2</sub> Analyzer (LI-COR, 2002). Loggerns uppgift är att styra komponenterna i mätutrustningen och spara mätresultat. Den logger som används i detta system är Campbell CR1000 measurement and control unit (Campbell Scientific Inc., 2013a) och använder Campbells support software LoggerNet (Campbell Scientific Inc., 2013b) Applikationsprogrammet som används är CR-Basic. Dessa tre komponenter är sammankopplade med slangar och magnetventiler. Pumparna, som användes både för att cirkulera luft i mätslingorna och provtagningsslingan, är från Gardner Denver Thomas och av modellen Diaphragm pump 1010VD DC (Gardner Denver Thomas GmbH, 2013). För att mäta vattentemperaturen vid varje vattendjup sitter det vid varje ekvilibrator ett termoelement av typen kopparkonstantan (Omega, 2013). Systemet har möjlighet att fjärrstyras via GSM-uppkoppling. Mätutrustningens

strömförsörjning utgörs av en solcellsmodul och en batteribank (Fig. 7a). Ekvilibratorerna är fixerade på en stege (Fig. 7b) som vid drift är nedsänkt i vattnet. I bilagan återfinns en översiktlig bild tagen på mätskåpet (Bilaga 1).



**Figur 7.** a) Mätssystemet i drift på den uppländska sjön Tämnaren (bild tagen 2011). I det grå skåpet finns mätutrustningen och i den svarta lådan finns batteribanken. b) Ekvilibratormonterad på en stege, som vid drift placeras under vattnet.

### 3. UTVÄRDERING AV MÄTSYSTEMET

#### 3.1. TIDSKONSTANT

Ett mått på trögheten i ett mätsystem är tidskonstanten,  $t_k$ . När ett mätsystem utsätts för en språngvis förändring tar det en viss tid innan mätsystemet registrerar de faktiska förhållandena. Tidskonstanten är den tid det tar för ett mätsystem att anta ett värde av 37% av den initiala differensen, dvs. att överbrygga 63% av den initiala differensen mellan systemets registrerade mätvärde och de faktiska förhållandena vid den språngvisa förändring, se ekvation (3). Tidskonstanten avgör därmed hur ofta mätningar kan göras med en viss noggrannhet (Norén, 1993). Om konstanta förhållanden råder gäller att förändringen av differensen i pCO<sub>2</sub> minskas över tid på följande sätt:

$$\frac{d\Delta p\text{CO}_2}{dt} = -\frac{1}{t_k} * \Delta p\text{CO}_2 \quad (1)$$

$\Delta p\text{CO}_2$  är differensen mellan pCO<sub>2</sub> i mätslingan och utanför mätslingan och  $t_k$  är systemets tidskonstant. En integrering från  $t_0$  till  $t$  ger:

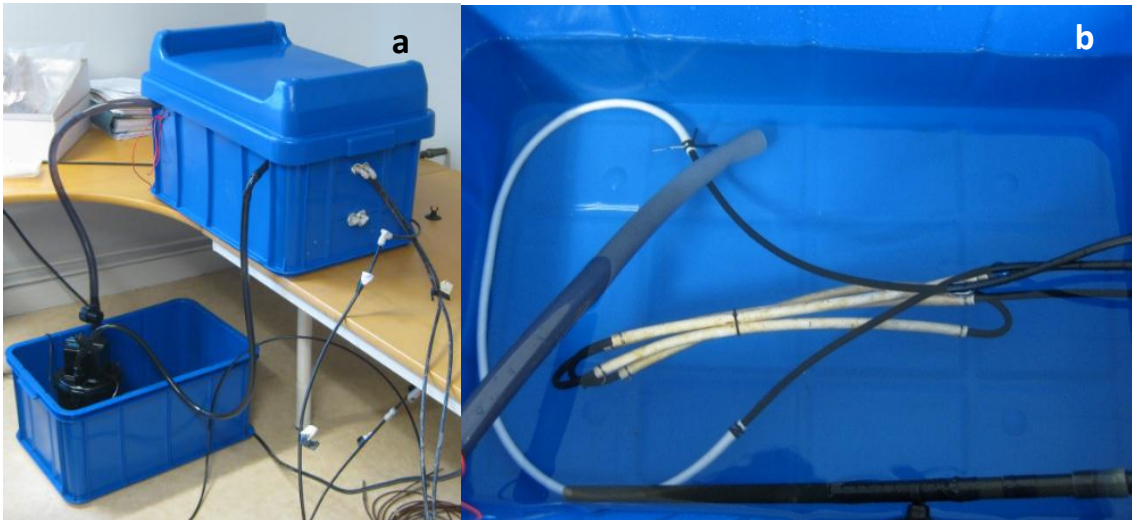
$$\Delta p\text{CO}_2(t) = \Delta p\text{CO}_2(t_0) * e^{-\frac{1}{t_k} * t} \quad (2)$$

$\Delta p\text{CO}_2(t_0)$  är systemets pCO<sub>2</sub> differens vid  $t_0$ . Vid tiden  $t_k$ :

$$\Delta p\text{CO}_2(t_k) = \Delta p\text{CO}_2(t_0) * e^{-1} \approx 0,37 * \Delta p\text{CO}_2(t_0) \quad (3)$$

För att fastställa tidskonstanten för systemet, samt utvärdera alternativa utformningar av ekvilibratoren med avseende på tidskonstanten, användes ekvation (3). En testutrustning ställdes upp för att ge en miljö med konstant pCO<sub>2</sub>-halt. Testutrustningen bestod av ett vattenfyllt kärl med lock samt en akvariepump (Fig. 8). Akvariepumpens syfte var att efterlikna en naturlig miljö med vatten som inte var helt stillastående. För att åstadkomma en språngvis förändring i pCO<sub>2</sub> användes uteluft, som den lägre nivån, och kranvatten, som är övermättat på CO<sub>2</sub>, som den högre nivån. Lockets funktion var att bibehålla kranvattnets höga partialtryck under experimentets varaktighet.

Mätslinga 1 kopplades ihop med provtagningsslingan, vars ekvilibrator placerades i det vattenfyllda kärlet. Kretsen (provtagningsslingan och mätslinga 1) bröts och den slangändan som suger in luft placerades utomhus. Uteluft flöddes genom hela kretsen tills ett stabilt värde erhållits. Kretsen slöts därefter och stegsvaret från pCO<sub>2</sub> förändringen registreras. Till det erhållna stegsvaret anpassades en exponentialekvation ur vilken tidskonstanten beräknades. Detta gjordes för ekvilibratorerna som varit i drift sedan år 2010 och de nya ekvilibratorerna. Tre nya utformningar av ekvilibratorer testades. En hade samma utformning som den befintliga, den andra hade halverad längd membranslang och den tredje hade dubblerad längd membranslang. För varje ekvilibrator som testades upprepades experimentet tre gånger.



**Figur 8.** a) Översiktsbild på testutrustningen. Akvariepumpen ses i lådan på golvet. Slangarna som går in i lådan på bordet mot ekvilibratorn är kopplade till pCO<sub>2</sub>-profilmätningssystemet. b) Testutrustningen för tidskonstant uppifrån med locket bortplockat. De grövre mörkgråa slangarna är in- och utflöde till akvariepumpen. I mitten återfinns ekvilibratorn (vitfärgad). Den extra membranslingan användes för att mäta förändringen av vattnets pCO<sub>2</sub> vid de senare experimenten.

### 3.2. RELATIV VOLYM

När en mätslinga kopplas ihop med provtagnings slingan antar gasen som cirkulerar genom analysatorn ett pCO<sub>2</sub>-värde mellan provtagnings slingans pCO<sub>2</sub> och mätslingans pCO<sub>2</sub> (Fig. 2). Eftersom provtagnings slingan är sluten och den inte har membran så har den ett känt pCO<sub>2</sub>, nämligen föregående mätning. Mätslingornas pCO<sub>2</sub>, som jämviktats mot vattnet, är de sökta pCO<sub>2</sub>-värdena för pCO<sub>2</sub>-profilen. För att undvika att behöva vänta in ett jämviktsförlopp mellan varje mätning kan mätslingans pCO<sub>2</sub> beräknas om de relativa volymerna för provtagnings slingorna och mätslingan är kända. Blandningen av gasen i provtagnings slingan och mätslingorna kan beskrivas på följande sätt:

$$V_P * pCO_{2,P} + V_M * pCO_{2,M} = pCO_{2,MIX} \quad (4)$$

$V_P$  och  $V_M$  är provtagnings slingan och en given mätslingans relativa volymer.  $pCO_{2,P}$ , och  $pCO_{2,M}$  provtagnings slingan och mätslingans pCO<sub>2</sub>.  $pCO_{2,MIX}$  är det pCO<sub>2</sub> som erhålls när de båda volymerna blandas. Den andel volym som cirkulerar genom analysatorn är:

$$V_P + V_M = 1 \quad (5)$$

Genom att lösa ut  $pCO_{2,M}$  ur ekvation (4) fås:

$$pCO_{2,M} = \frac{pCO_{2,MIX} - V_P * pCO_{2,P}}{V_M} \quad (6)$$

När  $V_M$  löses ut ur ekvation (4) fås:



$$V_M = \frac{pCO_2 - pCO_{2,P}}{pCO_{2,M} - pCO_{2,P}} \quad (7)$$

$V_P$  löses ut ur ekvation (5):

$$V_P = 1 - V_M \quad (8)$$

För att experimentellt bestämma  $V_M$  och  $V_P$  fylldes mätslingan och provtagnings slingan med gaser vars  $pCO_2$  var kända. Provtagnings slingan fylldes med 0-gas och mätslingan fylldes med luft från en dyktub. Det vill säga,  $pCO_{2,P}$  hade ett värde på 0 ppm och  $pCO_{2,M}$  hade ett känt och konstant värde. För att mätslingan skulle bibehålla sitt  $pCO_2$  ersattes membransektionen med en slang av samma volym som den riktiga ekvilibratoren. När jämvikt infunnit sig är det erhållna mätvärdet på  $pCO_2$  av den slutna kretsen ( $V_M + V_P$ )  $pCO_{2,MIX}$ . Därefter kunde  $V_M$  och  $V_P$  beräknas utifrån ekvationerna (7) och (8).

### 3.3. TEKNISK UTVECKLING AV $pCO_2$ -PROFILMÄTNINGSSYSTEMET

Den tekniska utvecklingen av  $pCO_2$ -profilmätningssystemet fokuserades på att, utöver att ta fram nya ekvilibratorer, öka driftsäkerheten. I synnerlighet fokuserades detta arbete på att förstå hur vatten bildas i slangarna och hur vattenbildningen kunde minimeras. Med hänsyn till de ingående komponenterna i mätsystemet och profilsystemets utformning låg flödesmätningar, temperaturmätningar och termodynamiska resonemang till grund för utvecklingsarbetet i denna studie. Resultaten av arbetet återfinns i avsnitt 4.3.

Vatten kan uppkomma genom läckage eller genom kondens. Läckage kan uppkomma om mätslingorna på något sätt är otäta. Läckage upptäcks enkelt vid test av mätsystemet eftersom vattennivån i mätutrustningens vattenfällor ökar snabbare än vid kondens. Kondens bildas när daggpunkten nås. Eftersom volymen i slangarna är konstant betyder det att om luft med 100% luftfuktighet kyls eller komprimeras så kommer vatten att kondensera. Volymen vatten, som uppkommer till följd av kondens, är visserligen mindre men både svårare att undvika och kan bildas på nästan alla ställen där luften cirkulerar. Exempelvis observerades det att vatten bildades i provtagnings slingan. Nedan följer en utveckling av fuktproblematiken i mätsystemet.

Bildning av vatten i provtagnings slingan är av flera skäl ett större problem än vattenbildning i mätslingorna. Det finns ingen möjlighet att ha en effektiv vattenfälla i provtagnings slingan. Vattnet kan därför inte samlas upp och tömmas ut. Det fria vattnet i provtagnings slingan ansamlas därför i lokala lågpunkter i provtagnings slingans slangar, i provtagnings pumpen, i luftfiltret eller i analysatorn. I slangarna gör vattnet minst skada. Den cirkulerande luften kan bubbla igenom en vattenfylld sektion relativt obehindrat. Mindre vattenansamlingar i pumparna är inte heller ett allvarligt problem eftersom de är robusta och fungerar även om de utsätts för en mindre mängd vatten. I längden bedöms ändå vatten vara skadligt för pumparna. Vid service av mätsystemet inför denna studie hade exempelvis provtagnings pumpen havererat till skillnad från mätslingornas pumpar. Mätslingorna har vattenfällor och deras pumpar är placerade så att pumpen inte riskerar att utsättas för fritt vatten. En havererad provtagnings pump resulterar i att inga mätningar kan göras, vilket är allvarligt ur en driftsäkerhetssynpunkt.

Vatten i luftfiltret resulterar i att filtret sätts igen. När detta sker ökar trycket mellan pumpen och filtret, vilket leder till att ännu mer fritt vatten bildas. Ett igensatt filter kan även vara skadligt för provtagningspumpen, som då pumpar mot ett stort motstånd, och resulterar också i att alla pCO<sub>2</sub>-mätningar blir oanvändbara. Det fjärde stället som vatten kan ansamlas är analysatorn, vilket är skadligt för denna komponent. Men det är av flera anledningar svårt för vatten att kondensera i analysatorn. För det första är mängden vatten som kondenseras liten. För det andra är analysatorn placerad högt upp i mätskåpet och för det tredje håller analysatorn en konstant temperatur på 50 grader, vilket är långt över övriga delar av mätsystemet. Dock kan fuktig luft kondensera och skada analysatorn om strömmen bryts, exempelvis vid vinterförvaring eller ett strömavbrott. Detta hände med SBA-4 analysatorn som byttes ut inför säsong 2013. En havererad analysator är inte bara kostsam utan resulterar även i att inga mätningar kan göras.

## 4. RESULTAT

### 4.1. TIDSKONSTANT

I kranvatten tappat i Ockelbo april 2013 uppmättes  $p\text{CO}_2$  till 3900-4300 ppm direkt efter tappning. I den omgivande uteluften uppmättes ett  $p\text{CO}_2$  på 400-430 ppm. Under loppet av ett experiment förändrades den atmosfäriska halten med högst 2 ppm. Inomhusluftens  $\text{CO}_2$ -halt varierade betydligt mer. Stora fluktuationer uppkom t.ex. när personer befann sig i rummet. Utandningsluft har en  $\text{CO}_2$ -halt på över 40 000 ppm. För att minimera störningar till följd av en varierande  $\text{CO}_2$ -halt i luften vid experimentet så användes uteluft. De fem ekvilibratorerna som varit i drift sedan år 2010 år hade fyra stycken 0,30 meter långa membranbitar. Den totala längden membranslang i dessa ekvilibratorer var således 1,2 meter. Ekvilibratorerna var monterade i ett plaströr med perforerad undersida som skyddade membranet mot solljus men tillät vatten att cirkulera runt membranen (Fig. 9). Ekvilibratör från mätslinga 4 togs ur bruk på grund av läckage och hade lagts upp på flytbryggan, exponerad för sol, under år 2012. Detta hade brutit ner membranet (Fig. 10).

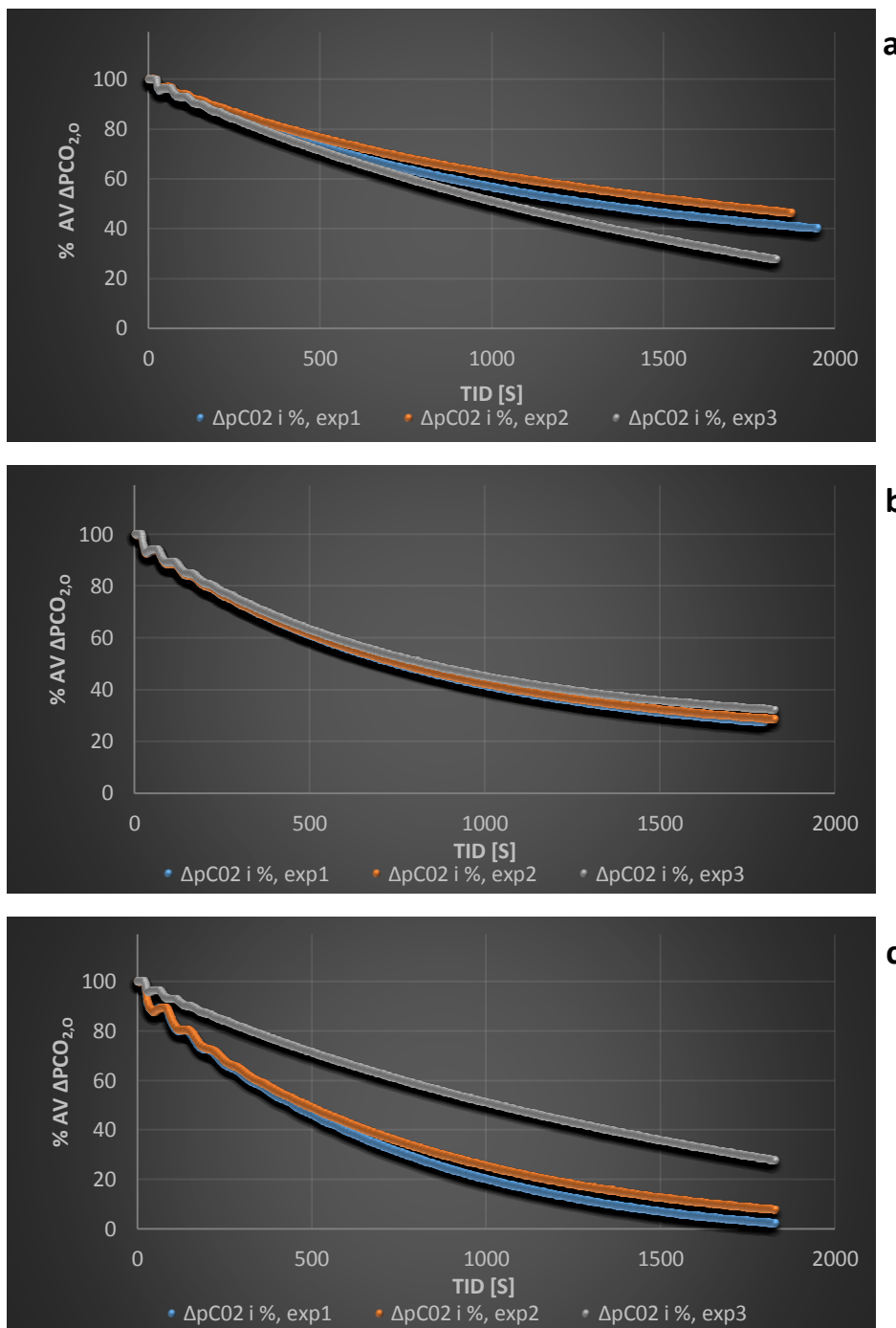


**Figur 9.** Ekvilibratörn sedd från undersidan.



**Figur 10.** Närbild på membranslangen från mätslinga 4. Membranet hade vittrat och kritade kraftigt.

Ett uttalat behov av en kortare tidskonstant för  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet uttrycktes i en tidigare utvärdering av  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet (Rieper, 2011). I  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet antogs den begränsande faktorn för tidskonstanten vara gasutbytet över membranet i ekvilibratorerna. För att pröva detta antagande gjordes försök med ekvilibratorer med olika membranslanglängder (Fig. 11).



**Figur 11.** Skillnader i  $pCO_2$  mellan luft i mätslingan och vattnet utanför mätslingan ( $\Delta pCO_2$ ) som funktion av tid uttryckt i %, där 100% är differensen i  $pCO_2$  mellan luft i mätslingan och vattnet utanför membranet vid experimentets början. Experimentet är gjorda för membranlängderna a) 0,6 meter, b) 1,2 meter och c) 2,4 meter. Varje experiment repeterades tre gånger vilket representerar de olika färgerna i figurerna.

Differensen i  $pCO_2$  mellan mätslingan och vattnet mättes i de tre membranslanglängderna 0,6 meter, 1,2 meter och 2,4 meter (Fig. 11). Den initiala differensen,  $\Delta pCO_2(t_0)$ , sattes till 100%. Det flackare förloppet i membranlängd 0,6 meter (Fig. 11a) jämfört med membranlängd 2,4 meter (Fig. 11c) visar att anpassningen

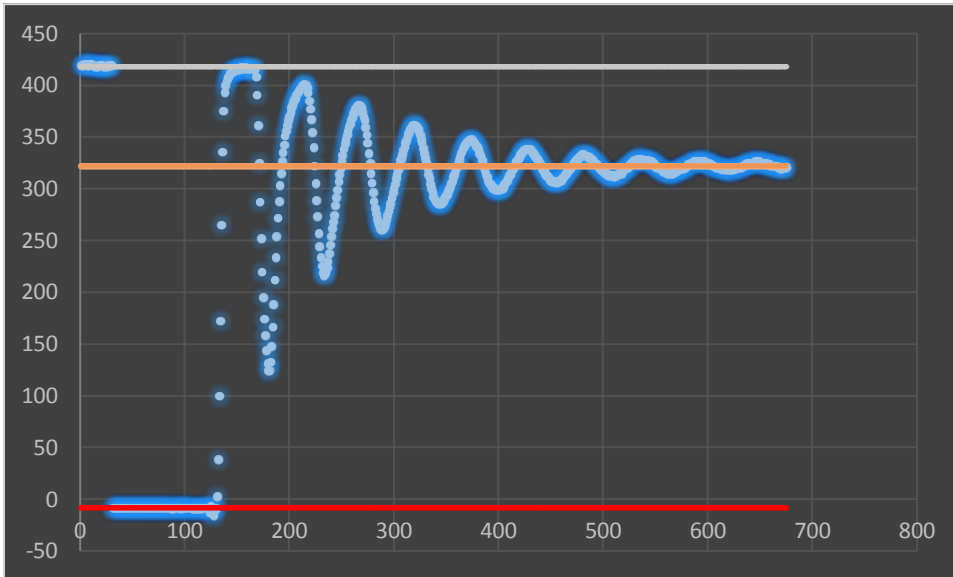
till vattnets  $p\text{CO}_2$  är långsammare för en ekvilibrator med kortare membranlängd. Tidskonstanten beräknades med ekvation (3). En snabbare anpassning till vattnets  $p\text{CO}_2$  uppmätas med ekvilibratorer med längre membranslangar (Tabell 1). De stora standardavvikelseberor på flera olika faktorer. Den huvudsakliga anledningen bedöms vara antalet upprepade experiment. Svängningsförloppet som kan ses i den tidigare delen av samtliga experiment (Fig. 7) uppkom till följd av att pumpen stängdes av några sekunder under omkoppling från uteluft till cirkulation, se kapitel 3.1. Under denna tid fick luften innanför membranen i ekvilibratoren ett lite högre  $p\text{CO}_2$  innehåll än luften i andra delar av mätsystemet. När luften i mätsystemet därefter cirkulerar uppstår dessa svängningar. Differensen  $\Delta p\text{CO}_2(t_0)$  avtar och svängningarna dämpas allt eftersom luften jämviktas mot vattnet när den passerar membranen i ekvilibratorerna och blandas om i de delar av mätsystemet där luften inte har ett laminärt flöde. De oönskade svängningarna i  $p\text{CO}_2$  visar också att det tar under en halv minut för luft från ekvilibratoren att nå analysatorn. Denna tid är avsevärt kortare än de uppmätta värden på  $t_k$ , vilket betyder att gasutbytet över membranet är begränsande för  $t_k$ .

**Tabell 1.** Tidskonstanter vid olika membranslanglängder hos ekvilibratorerna. Resultaten är angivna som medelvärde  $\pm$  standarddeviation.

Längd av membranslang [meter]	$t_k$ [sekunder]
0,6	$2143 \pm 618$
1,2	$1507 \pm 137$
2,4	$893 \pm 596$

#### 4.2. RELATIV VOLYM

Den relativa volymen bestämdes för ekvilibratoren med 2,4 meter membran då denna ersatte de äldre ekvilibratorerna med 1,2 meter membran. Vid mätning av de relativa volymerna,  $V_P$  och  $V_M$ , observerades ett dämpat svängningsförlopp (Fig. 12). Eftersom ekvilibrators membranslangar hade bytts ut mot vanliga slangar (se sista textavsnittet under 2.4.) kunde  $p\text{CO}_{2,MIX}$  samt  $p\text{CO}_{2,M}$  och  $p\text{CO}_{2,P}$  läsas av (Tabell 2). Vattenfällorna var vid mättillfället tomma. I figur 12 kan man se hur länge ett insvängningsförlopp varar. Detta experiment gjordes även med sensorerna men under tiden som insvängningsförloppet pågick passerade  $\text{CO}_2$  över membranet och resulterade i att värdet som analysatorn svängde kring inte var konstant utan närmade sig mätslingans nivå. I figur 12 kan man även se att amplituden av den första toppen har samma värde som mätslingan, markerad med ljusgrå linje.



**Figur 12.** Tidsserie av de tre partialtrycken  $pCO_{2,P}$  (röd linje),  $pCO_{2,M}$  (vit linje) och  $pCO_{2,MIX}$  (orange linje).

**Tabell 2.** Värden på  $pCO_{2,M}$ ,  $pCO_{2,P}$ ,  $pCO_{2,MIX}$  och den maximala amplituden i svängningsförloppet. Värdena är angivna som medelvärde  $\pm$  standardavvikelse för koncentrationerna.

$pCO_{2,M}$ [ppm]	$pCO_{2,P}$ [ppm]	$pCO_{2,MIX}$ [ppm]	Max amplitud [ppm]
$418,4 \pm 0,9$	$-8,4 \pm 1,0^*$	322	417,8

\*Det negativa värdet på  $pCO_{2,P}$  beror av att instrumentet haft en 0-drift och inte kalibrerats.

Med ekvation (7) och ekvation (8) räknades  $V_M$  och  $V_P$  fram (Tabell 3).

**Tabell 3.** Värden på  $V_M$  och  $V_P$ .

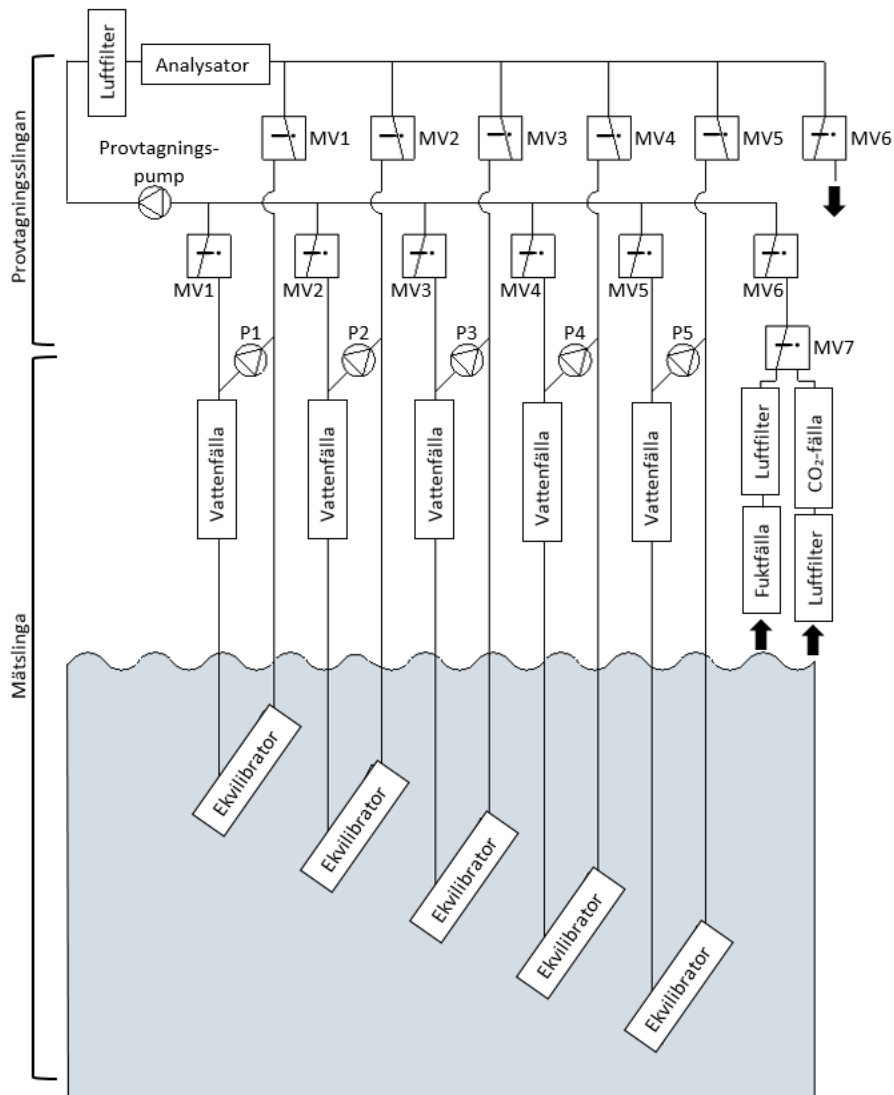
$V_M$	$V_P$
0,775	0,225

### 4.3. TEKNISK UTVECKLING AV $PCO_2$ -PROFILSYSTEMET

Utvecklingen av mätsystemet var inriktad på att minska risken för uppkomst av vatten i mätutrustningen. Luften från mätslingorna har en relativ luftfuktighet på 100%. Kondensation i provtagningsslingan sker genom temperatursänkningar eller tryckökningar. En nålventil användes för att strypa flödet till analysatorn. Detta medförde en tryckökning mellan ventilen och pumpen. Till följd av detta kunde man observera kondens på detta ställe i de genomskinliga slangarna (Bilaga 1). Denna ventil ersattes med en varvtalsreglering med en frekvensstyrning av provtagningspumpen. Efter tester kunde det konstateras att pumpens flöde inte överskred analysatorns krav på 1 liter per minut (LI-COR, 2002). Därför plockades även frekvensstyrningen bort.

En annan källa till kondens som identifierats i denna studie var tryckökningen som luftfiltret, även i torrt skick, gav upphov till. Kondens i mätslingans slangar kunde därför fortfarande observeras mellan pumpen och luftfiltret. Temperaturmätningar i skåpet utfördes under sommaren då systemet var i drift och det konstaterades att

temperaturen vid slangarna i skåpet periodvis var lägre än vattentemperaturen. För att bli av med kondensen i provtagningsslangan modifierades därför profilsystemet ytterligare. Ett extra inflöde till systemet adderades. Detta nya inflöde gick via ett torkmedel. Under tiden som mätslingorna jämviktades, och var isolerade från provtagningsslangan, pumpades torr luft genom provtagningsslangan från det nya inflödet. Den kondens som bildades under provtagning av mätslingorna avdunstade efter fem minuters pumpning av torr luft. Mätsystemets nuvarande utformning kan ses i Fig. 13. Nya ekvilibratorer med membranlängd på 2,4 meter tillverkades till de fem mätslingorna. För att undvika läckage förbättrades anslutningarna mellan membranen och slangarna. Ståltråd ersattes med öppningsbara slangklämmor och tätades med silikon.



**Figur 13.** Schematisk skiss av pCO<sub>2</sub>-profilmätningssystemet efter tekniskt utvecklingsarbete. Ventil efter provtagningspump är bortplockad och fuktfälla vid luftintag adderad (jämför med Fig. 5).



## 5. SUMMERING OCH DISKUSSION

I föreliggande examensarbete vidareutvecklades en ny metod för att mäta  $p\text{CO}_2$  med  $p\text{CO}_2$ -profilsystemet. Den nya metoden är snabbare och ingen hänsyn behöver tas till mätslingornas och provtagningslingans relativa volymer. Man kan därför förlänga eller förkorta mätslingorna eller ekvibratorerna utan att laborativt behöva bestämma de relativa volymerna igen. Flera felkällor som den tidigare metoden var behäftad med minskas eller elimineras med den nya metoden.

Mätningar i fält sker inte under konstanta förhållanden. Det är därför önskvärt att mäta en profil så snabbt som möjligt. Med den nya metoden kan tiden för att mäta en  $p\text{CO}_2$ -profil minskas från 30 minuter till 5 minuter. Den felkälla, som ackumulerat vatten i vattenfällorna ger upphov till genom att förändra de relativa volymerna i mätslingan och provtagningslingan, är eliminerad. Hypotesen om att membranen är den begränsande faktorn för tidskonstanten visade sig stämma. Det visade sig dock att ekvibratorerna kan ha en längre  $t_k$  än tidigare studier visat. Flera modifieringar med syfte att minska fukt i provtagningslingan gjordes med framgång. Nya ekvibratorer testades och tillverkades. Preliminära resultat visar på en minskning av  $t_k$  på 40% med de nya ekvibratorerna.

### 5.1. PROFILSYSTEMET

Den ekvibrator som valdes för profilsystemet var en membranbaserad ekvibrator. Ekvibratorer som använder sig av vattenpumpar, såsom multistage bubbling (Katayama, et al., 1997) eller shower-head (NOAA, 2013), är olämpliga av två skäl. För det första är strömförbrukningen hos vattenpumpar med höga flöden större än luftpumpar med lägre flöden. Den i uppsatsen använda mätutrustningens strömförsörjning består av solpaneler. Att driva vattenpumpar med höga flöden skulle behöva andra tekniska lösningar exempelvis dieselaggregat eller genom att placera mätutrustningen där ström från elnätet finns att tillgå. För det andra blandas vattnet om av vattenpumpar. Detta skulle riskera att eliminera de skillnader i  $p\text{CO}_2$  som avses att mätas. Emellertid har multistage betydligt kortare tidskonstanter (Katayama, et al., 1997) än föreliggande system.

Mätsystem av den typ som SAMI representerar skulle kunna vara ett alternativ för den typ av mätningar som görs med mätsystemet. Problemet med att använda sig av denna typ av teknik för att mäta  $p\text{CO}_2$  på flera djup, det vill säga göra en  $p\text{CO}_2$ -profilering, är att samtliga komponenter i systemet behövs för varje djup. Därmed blir systemet förhållandevis kostsamt. Ett SAMI-system från Sunburst Systems är kostsamt eftersom det skulle behövas 5 stycken för att mäta en profil. Den dyraste komponenten i mätutrustningen är analysatorn. Föreliggande  $p\text{CO}_2$ -profilsystem använder sig av en analysator för mätning av samtliga djup. Om mätutrustningens huvudsakliga ändamål hade varit att endast generera data som syftar till att beräkna massflöden mellan vatten och atmosfär samt att andra önskemål såsom strömförbrukning och ekonomi sett annorlunda ut kunde valet av ekvibrator vara annorlunda.

## 5.2. BESTÄMNING AV TIDSKONSTANT

Tidskonstanten är en av de viktigaste parametrarna för ett mätsystem. Värdet på tidskonstanten för pCO<sub>2</sub>-profilsystemet i denna uppsats avviker från tidigare mätningar (Rieper, 2011). Även om spridningen av resultaten från de upprepade experimenten av bestämningen av tidskonstanten var stora samt att antalet försök var relativt få, bedöms en felkälla vara att vattnet i kärlet inte hållit konstant pCO<sub>2</sub>. Resultatet från bestämning av  $t_k$  i denna studie bör därför användas med viss försiktighet och utvärderas vidare. Att notera är att en dubbling av membranslangen minskade  $t_k$  med 40%. Antagandet att begränsningen för mätutrustningens  $t_k$  var gasutbytet över membranet stämde.

## 5.3. BESTÄMNING AV RELATIV VOLYM

Luftflödet i mätutrustningen går genom smala slangar ( $\varnothing = 4$  mm) med undantag från passagen genom vattenfällan. Luftflödet är 1 liter / minut vilket är ett relativt långsamt flöde. Detta medför en låg turbulens, laminärt flöde, vilket ger upphov till ett svängningsförlopp när två luftvolymmer med olika pCO<sub>2</sub> kopplas ihop. Luft från mätslingan med  $pCO_{2,M}$ , blandas obetydligt med luft från provtagnings slingan, upp till analysatorn efter att mätslingan kopplats ihop med provtagnings slingan. Ett alternativt provtagningsförfarande skulle därför kunna vara att läsa av första amplituden i svängningsförloppet i stället för att mäta  $pCO_{2,MIX}$ ,  $pCO_{2,P}$  och genom de relativa volymerna beräkna  $pCO_{2,M}$ . Den relativa volymen går att bestämma mycket noga med metoden från denna studie men när pCO<sub>2</sub>-profilsystemet är i drift är vattenfällorna mer eller mindre fulla med vatten. När detta händer ändras  $V_P$  och  $V_M$ . Det är svårt att kontinuerligt mäta hur mycket vatten som finns i mätslingornas vattenfällor. Vidare är  $pCO_{2,MIX}$  svår att avläsa när systemet är i drift eftersom CO<sub>2</sub> kommer diffundera över membranet under svängningsförloppet. Det finns alltså flera felkällor förknippade med den till synes exakta metoden som tidigare tillämpats.

## 5.4. FRAMTIDA UTVECKLING

Vid bestämning av  $t_k$  skulle ett kärle med större volym och mindre vattenyta, samt ett lock som flyter på vattnet ge ett minskat utbytet av CO<sub>2</sub> med luften. Ett lågt, kontinuerligt inflöde av kranvatten vid botten av kärlet skulle ytterligare garantera stabila förhållanden under dessa typ av experiment. Fler tester behövs för att säkerställa systemets  $t_k$  samt det maximala djupet som systemet kan användas på.

Vid pCO<sub>2</sub>-mätningar rekommenderas att justeringar med relativa volymer ersätts med mätning av första amplituden. Idealt skulle fler mätningar kring toppen göras för att noggrannare bestämma värdet. Detta skulle kunna göras genom att stänga av och på provtagningspumpen kring toppen.

I dagsläget behövs vattenfällorna tömmas manuellt. Frekvensen av tömningarna är i storleksordningen en gång i veckan men kan variera beroende på väderlek och förmodligen andra okända faktorer. För att minska kondensen föreslås att mätskåpet isoleras, och om nödvändigt, förses med uppvärmningsanordning. På grund av värmeelementens höga strömförbrukning skulle man i första hand prova om en passiv isolering av mätskåpet i kombination med värmeutvecklingen från analysatorn och övrig elektronik i skåpet är tillräcklig för att hålla temperaturen över dagpunkten. För att minska behovet av tillsyn rekommenderas att en automatisk tömning av

vattenfällorna installeras, exempelvis extra magnetventiler och slangar mot vattenfällorna. Vid läckage kan vattenfällorna fyllas under loppet av tio sekunder. Därefter sugs vattnet vidare upp till analysatorn. Detta skulle riskera att skada analysatorn. För att skydda analysatorn skulle det vara önskvärt att installera ett översvämningsskydd i vattenfällan. Exempelvis skulle en sensor, kopplad till loggern, fästas på vattenfällan under den maximalt tillåtna vattennivån, och en detektor på en flottör i vattenfällan. På detta sätt skulle man kunna initiera ett nödstopp av pumparna och signalera för läckage på distans utan att tekniken skadas.

Den vanligaste provtagningsrutinen för pCO<sub>2</sub>-mätningar inkluderar torkning av gasen före analysatorn, något som även rekommenderas av tillverkaren (LI-COR, 2008). Anledningen till att detta görs är att vattenånga kan påverka mätningarna även om ämnet i sig inte absorberar kring 4240 nm. Fenomenet kallas bandbreddning och sprider ut toppen vilket ger ett skenbart lägre värde. Analysatorn i pCO<sub>2</sub>-profilmätningssystemet kan inte kompensera för detta (LI-COR, 2008). I dagsläget ger mätsystemet obearbetad data. Det vore önskvärt att mjukvaran utvecklades så att färdiga pCO<sub>2</sub>-profiler genererades åt användaren.

## 6. SLUTSATS

Ett pCO<sub>2</sub>-system har vidareutvecklats på följande punkter:

- Tidskonstanten för ekvilibratorerna har minskats med 40%.
- Tiden för provtagning av en pCO<sub>2</sub>-profil har minskats från 30 till 6 minuter.
- Bildning av vatten i mätsystemet har minskats.

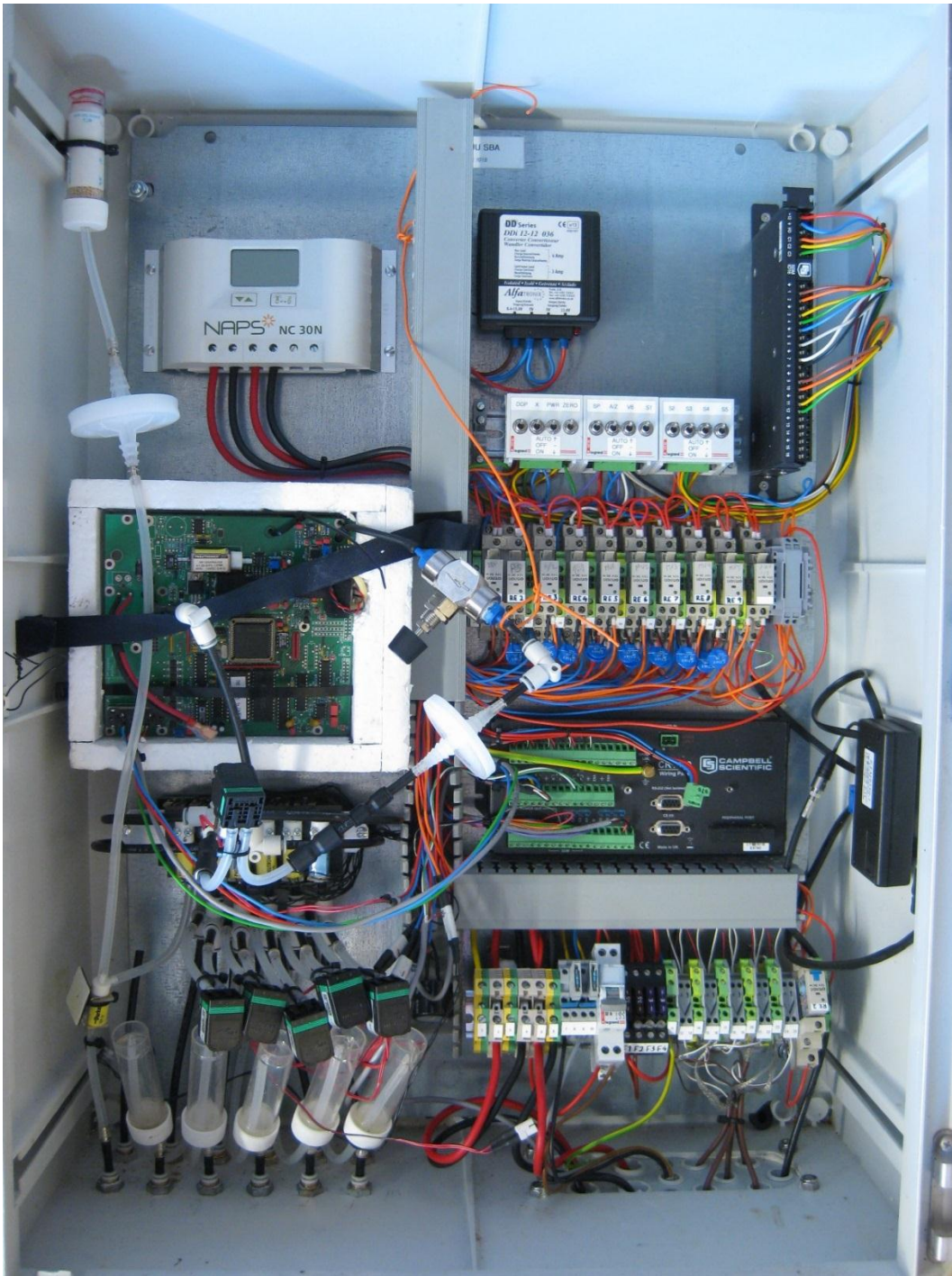
Förbättringarna på dessa tre områden betyder att pCO<sub>2</sub>-profilsystemet genererar mätserier av högre kvalitet och frekvens, och att risken för driftuppehåll av systemet minskats.

## 7. REFERENSER

- Campbell Scientific Inc., 2013a. <http://www.campbellsci.com/>. [Online]  
Available at: <http://s.campbellsci.com/documents/us/manuals/cr1000.pdf>  
[Accessed 4 November 2013].
- Campbell Scientific Inc., 2013b. <http://www.campbellsci.com/>. [Online]  
Available at: <http://s.campbellsci.com/documents/us/manuals/loggernet.pdf>  
[Accessed 4 November 2013].
- Cole, J. J., Caraco, N. F., Kling, G. W. & Kratz, T. K., 1994. Carbon Dioxide Supersaturation in the Surface Waters of Lakes. *Science*, 265(5178), pp. 1568 - 1570.
- Doney, C. S., 2006. The Dangers of Ocean Acidification. *Scientific American*, 294(3), pp. 58 - 65.
- Gardner Denver Thomas GmbH, 2013. [www.gd-thomas.com](http://www.gd-thomas.com). [Online]  
Available at: [http://www.gd-thomas.com/uploadedfiles/thomas/products/pressure\\_and\\_vacuum/diaphragm/1\\_-\\_data\\_sheets/1010vd\\_dc.pdf](http://www.gd-thomas.com/uploadedfiles/thomas/products/pressure_and_vacuum/diaphragm/1_-_data_sheets/1010vd_dc.pdf)  
[Accessed 4 November 2013].
- Hales, B., Chipman, D. & Takahashi, T., 2004. High-frequency measurement of partial pressure and total concentration of carbon dioxide in seawater using microporous hydrophobic membrane contactors. *LIMNOLOGY and OCEANOGRAPHY: METHODS*, 1 1, pp. 356-364.
- International Light Technologies, 2013. <http://www.intl-lighttech.com/>. [Online]  
Available at: <http://www.intl-lighttech.com/applications/light-sources/ndir-gas-sensor-lamps>  
[Accessed 4 11 2013].
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: Synthesis Report*, Geneva: IPPC.
- Katayama, H. et al., 1997. Development of a Gas–Liquid Equilibrator for Estimating CO<sub>2</sub> Flux at the. *JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND OCEANIC TECHNOLOGY*, 16 oktober, pp. 1450-1455.
- LI-COR, 2002. *LI-820 CO<sub>2</sub> Analyzer Instruction Manual*, Lincon: LI-COR inc..
- LI-COR, 2008. *Effects of Temperature, Pressure and Water Vapor on Gas Phase Infrared Absorption by CO<sub>2</sub>*. [Online]  
Available at: [http://envsupport.licor.com/?menu=Gas\\_Analyzers&spec=LI-820,Technical\\_Documents](http://envsupport.licor.com/?menu=Gas_Analyzers&spec=LI-820,Technical_Documents)  
[Accessed 1 12 2013].
- Membrana GmbH, 2012. <http://www.membranefiltration.com>. [Online]  
Available at: <http://www.membranefiltration.com/uploads/news/ACCUREL%20PP%20V82HF-03121.pdf>  
[Accessed 4 November 2013].
- Meyer, W., 2007. *A Skeptical Layman's Guide to Anthropogenic Global Warming*. [Online]  
Available at:  
[http://www.coyoteblog.com/Skeptics\\_Guide\\_to\\_Anthropogenic\\_Global\\_Warming\\_v1.0.pdf](http://www.coyoteblog.com/Skeptics_Guide_to_Anthropogenic_Global_Warming_v1.0.pdf)  
[Accessed 4 11 2013].

- NOAA, 2013. *www.noaa.gov*. [Online]  
Available at: [ftp://data.nodc.noaa.gov/nodc/archive/arc0046/0083626/1.1/data/1-data/PCO2\\_manual.pdf](ftp://data.nodc.noaa.gov/nodc/archive/arc0046/0083626/1.1/data/1-data/PCO2_manual.pdf)  
[Accessed 4 11 2013].
- Norén, B., 1993. *Bengt Noréns undervisningsmaterial*. s.l.:s.n.
- Omega, 2013. *www.omega.com*. [Online]  
Available at: <http://www.omega.com/temperature/z/pdf/z021-032.pdf>  
[Accessed 4 November 2013].
- Pierrot, D. et al., 2008. Recommendations for autonomous underway pCO<sub>2</sub> measuring systems and data-reduction routines. *Deep-Sea Research II*, 13 December, pp. 512-522.
- PP Systems, 2009. <http://www.ppsystems.com/>. [Online]  
Available at: <http://www.ppsystems.com/Literature/EDSSBA4.pdf>  
[Accessed 4 November 2013].
- Rieper, C., 2011. *Verification of multilevel pCO<sub>2</sub> measurement system for lakes and sea*, Uppsala: Uppsala universitet.
- Schar, D. et al., 2009. *Performance Demonstration Statment Sunburst Sensors SAMI-CO<sub>2</sub>*, Cambridge, Maryland: The University of Maryland Center for Environmental Science.
- Spaulding, R., DeGrandpre, M. & Harris, K., 2011. Autonomous pH and pCO<sub>2</sub> Measurements in Marine Environments. *Sea Technology*, 1 feberuari, p. 15.
- sunburst sensors, 2013. <http://www.sunburstsensors.com>. [Online]  
Available at:  
[http://www.sunburstsensors.com/technotes/CO2\\_measurement\\_and\\_conversions.pdf](http://www.sunburstsensors.com/technotes/CO2_measurement_and_conversions.pdf)  
[Accessed 04 11 2013].
- Sun, H. T. & Gatos, L. H. P. C., 2000. *Non Dispersive Infrared Gas Sensor*. USA, Patent No. US 6,469,303 B1.
- Svensson, J. et al., 2010. *Restaureringsåtgärder för bevarandet av sjön Tämnaaren*, Uppsala: Uppsala universitet.
- Tans, P. & Keeling, R., 2013. *Earth System Research Laboratory*. [Online]  
Available at: [ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2\\_annmean\\_mlo.txt](ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_annmean_mlo.txt)  
[Accessed 4 November 2013].

## BILAGA 1



Översiktsbild på mätskåpet. Längst ner till vänster ses vattenfällorna (genomskinliga rör), över dessa ses cirkulationspumparna för mätslingorna (svart med lite grönt). Kretskortet som är inramad med frigolit är analysatorn. Under denna sitter magnetventilerna (gula). Högst upp till vänster sitter en laddningsreglerare, märkt NAPS. Till höger i skåpet sitter reläer, GSM modulen (svart låda fäst på högra innersidan av skåpet), loggern och en expansionsenhet till loggern.