

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser

2. Teil¹⁾

Über eine kontinuierliche, ampèrometrische Bestimmung der Vertikalverteilung des Sauerstoffs im Meer

VON KLAUS GRASSHOFF

Zusammenfassung: Die Anwendungsmöglichkeiten der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Meerwasser werden diskutiert und die Verhältnisse bei der polarographischen (ampèrometrischen) Sauerstoffreduktion an einer planen, mit einer Cellophan- und Plastikfolie bedeckten Platinkathode näher beschrieben. Es werden genaue Angaben über die Konstruktion einer druckentlasteten Sauerstoffsonde zur Aufnahme von Vertikalregistrierungen der Sauerstoffverteilung im Meer bis in Tiefen von 350 m gemacht. In Laboruntersuchungen wurde die Beziehung zwischen Diffusionsstrom und Sauerstoffgehalt, der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes, die Einstellzeit der Sonde sowie die Konstanz und Zuverlässigkeit der Messungen bestimmt. Bei einer Reproduzierbarkeit besser als 0,5% hat die Sonde eine Drift von 0,8% in 5 Tagen. Die niedrigste Strömungsgeschwindigkeit bzw. Fiergeschwindigkeit der Elektrode beträgt ca. 2 m/min. Das Gerät registriert mit großer Empfindlichkeit ebenfalls Schwefelwasserstoff. Der Übergang von Sauerstoff- zur Schwefelwasserstoffanzeige ist an der Umkehr der Stromrichtung kenntlich. Von der ersten praktischen Anwendung der Sonde in der Ostsee sind Beispiele angegeben.

A continuous ampèrometric determination of the vertical distribution of oxygen in sea water. (Summary): The possibilities of the electrochemical oxygen determination in sea water are discussed in short. The principles of the polarographic (amperometric) oxygen reduction at a plane platinum cathode which is covered with a cellophane and a plastic foil are described. Precise construction details of a high pressure stable electrode for recording oxygen tension down to 350 m are given. The diffusion current, the temperature coefficient, the relaxation time of the electrode, the constancy and the reproducibility of the measurements have been studied by laboratory and field experiments. The minimum lowering velocity is about 2 m/min. The apparatus is also highly sensible to hydrogen sulfide. The change from the oxygen to the hydrogen sulfide diffusion current can be detected by the inversion of the current. Some examples of the first use of the oxygen recorder in the Baltic are given.

Die Entwicklung von Geräten zur Registrierung physikalischer Faktoren im Meerwasser wie Temperatur, Leitfähigkeit und damit Salzgehalt, Druck und Transparenz ist in den letzten Jahren soweit vorangegangen, daß heute diese Faktoren teilweise bis in Tiefen von über 1000 m „in situ“ bestimmt werden können. Dadurch werden Kenntnisse über den Aufbau und die Dynamik besonders in solchen Seegebieten gewonnen, in denen sich diese Faktoren stark zeitlich und örtlich ändern und somit herkömmlichen Meßmethoden in Einzelproben bisher weitgehend verschlossen geblieben sind. Ersetzt doch die „in situ“-Registrierung in rationellster Weise eine große Anzahl von Einzelproben, ohne daß durch die Art der Probennahme ein systematischer Fehler auftreten kann. Es kommt hinzu, daß die Entnahme und Messung von sehr vielen Einzelproben zumeist größere Schwierigkeiten bereitet. Beschränkt man sich jedoch auf wenige Einzelproben, so ist es in vielen Fällen fraglich, ob diese ein repräsentatives Bild der hydrographischen Lage vermitteln.

¹⁾ 1. Teil s. K. GRASSHOFF (1962).

Die Meereschemie mußte zwangsläufig bei diesem Fortschritt der „in situ“-Messung zurückstehen, da die Umwandlung einer analytisch-chemischen Meßgröße in ein übertragbares Signal naturgemäß größere Schwierigkeiten bereitet.

Die Kenntnis über die Verteilung des im Wasser molekular gelösten Sauerstoffs ist für die Beantwortung zahlreicher biologischer, chemischer und physikalischer Fragen in der Meereskunde von größter Bedeutung. Jedes höher organisierte Lebewesen ist vom Sauerstoff abhängig, Sauerstoffmangel verhindert oder verzögert die Remineralisation des Detritus und unterbricht damit den natürlichen Kreislauf der lebenswichtigen Stoffe, Sauerstoffschwund kann zum Auftreten von Schwefelwasserstoff führen, was katastrophale Folgen auf alles Leben in solchen Gebieten hat. Oft ist die Sauerstoffverteilung auch ein wichtiges Hilfsmittel bei der Identifizierung von Wasserkörpern. (vergl. K. KALLE (1943)).

Der Versuch, den im Wasser gelösten Sauerstoff auf elektrochemischem Wege zu bestimmen, ist nicht neu. So haben F. TÖDT und Mitarbeiter (1933, 1952), W. OHLE (1953, 1953) sowie H. AMBÜHL (1958) Vorrichtungen beschrieben, um im Wasser gelösten Sauerstoff „in situ“ zu bestimmen. Diese Geräte wurden hauptsächlich für limnologische Arbeiten, zur Bestimmung von geringen zeitlichen Änderungen während eines Laborversuches (s. a. F. TÖDT (1958) „Bioflux“) und zur Sauerstoffbestimmung in Trink- und Kesselspeisewasser eingesetzt und haben sich dort gut bewährt. Auch in stark verunreinigten Abwässern, wo die chemische Sauerstoffbestimmung sehr schwierig ist, haben die Geräte eine Messung ermöglicht. Das Meßprinzip dieser Anordnungen ist die innere Elektrolyse, wobei der gelöste Sauerstoff eine Edelmetallkathode depolarisiert.

Der Einsatz von frei in der zu messenden Lösung stehenden Elektroden hat sich in der Meereschemie nicht bewährt. Die Oberfläche der Kathode belegt sich während der Messung unkontrollierbar mit Spurenmetallen und infolge der bei der Elektrolyse gebildeten Hydroxylionen mit Hydroxiden und Erdalkalibicarbonaten. Dadurch wird ein Teil der Kathodenoberfläche nach kürzerer Zeit blockiert. Die Folge davon ist ein Absinken des Depolarisatorstromes. Da der Transport der Sauerstoffmoleküle durch Diffusion geschieht, reagieren frei in Wasser stehende Meßanordnungen sehr empfindlich auf Änderungen der Turbulenz des vorbeiströmenden Wassers. Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß der Elektrolytgehalt des Wassers und damit die Leitfähigkeit einen Einfluß auf die Höhe des Depolarisatorstromes hat. (vergl. OHLE (1953) u. AMBÜHL (1958))

Die Vorteile der von J. HEYROVSKY (1939) eingeführten Elektrolyse mit der Quecksilbertropfelektrode wurden auch zur Bestimmung von Sauerstoff herangezogen. In den Monographien von M. v. STACKELBERG (1960), A. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE (1952) sowie L. MEITES (1955) sind eine große Anzahl von Arbeiten angegeben, die sich mit der polarographischen Bestimmung von Sauerstoff befassen. Auch in der Meereskunde ist versucht worden, die große Empfindlichkeit der Methode zur Sauerstoffbestimmung heranzuziehen. Dabei ist nicht nur die Tropfelektrode verwendet worden, sondern ebenfalls die rotierende Platinmikroelektrode, die jedoch wieder den schon erwähnten Nachteil der Oberflächenbelegung zeigt. Alle Arbeiten beschränken sich auf Sauerstoffmessungen in Einzelproben im Landlabor, da ja die Tropfelektroden sehr empfindlich auf Erschütterungen reagiert. Arbeiten sind von P. A. GIGUERE u. L. LAUCIER (1945), E. W. MOORE (1948), M. C. RAND (1951), K. G. WOOD (1953), W. R. LYNN (1955), R. S. INGOLS (1955), H. W. ROTHHAUWE (1958), G. R. FISH (1959) veröffentlicht worden.

E. FØYEN (1955) kombinierte das Verfahren der inneren Elektrolyse mit dem der Polarographie und beschreibt ein einfaches Gerät zur „in situ“-Bestimmung des Sauerstoffs im Meerwasser. Trotz der Vorzüge der sich ständig erneuernden Kathodenober-

fläche und der einfachen Konstruktion hat sich das Verfahren nicht für die „in situ“, Messung einführen können, da die Anordnung nur bei ruhiger See, also in Fjorden reproduzierbar arbeitet. Da wie bei allen polarographischen Verfahren die Elektrodenoberfläche direkt proportional dem Depolarisationsstrom ist, muß diese exakt konstant gehalten werden, was bei der Quecksilbertropfelektrode einen gleichmäßigen Tropfenfall erfordert. Auch eine strömende Quecksilberelektrode ist empfindlich gegen Erschütterungen.

J. KANWISHER (1959) wendete zuerst das von L. C. CLARK (1953) beschriebene amperometrische Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Blut und Seren auf die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs an. Die eigentliche Elektrolysenzelle ist hier vom Außenraum mit dem zu messenden Medium vollkommen durch eine dünne, auf der Kathode aufliegende Membran elektrisch abgetrennt. KANWISHER entwickelte eine einfache Anordnung, die vor allem für Labormessungen der Sauerstofftension, zur Verfolgung von photosynthetischen Prozessen und Respirationsraten, aber auch für „in situ“-Messungen in flachen Gewässern geeignet ist. Das Verhalten einer solchen Sonde und der Chemismus der elektrochemischen Reaktion sowie einige Anwendungsbeispiele werden in der Arbeit von KANWISHER und CARRITT (1959) näher beschrieben. Durch Emporpumpen von Wasser und Einschalten einer solchen Elektrode in die Schlauchleitung läßt sich eine „quasi-in-situ“-Messung durchführen. Eine solche Anordnung ist jedoch sehr schwerfällig und für größere Tiefen nicht anwendbar.

Bei unserer Sauerstoffsonde haben wir das Meßprinzip von CLARK übernommen. Zusätzlich befindet sich, wie die schematische Abbildung (1) zeigt, zwischen Folie und Kathode eine dünne Cellophanschicht, die von GLEICHMANN u. LÜBBERS (1960) bei einer Mikroelektrode zur Sauerstoffbestimmung in Blut verwendet wurde. Diese hydrophile Zwischenschicht dient zur Ausbildung einer definierten, elektrolytführenden Zone. Der Elektrolytraum ist gegenüber der von KANWISHER angegebenen Konstruktion vergrößert. Dort werden nur wenige Tropfen unter der Folie eingeschlossen, so daß eindringendes Kohlendioxid den alkalischen Elektrolyten schnell verändern kann.

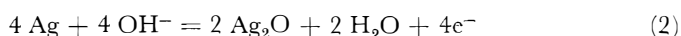
Zur Theorie der Sauerstoffelektrode

Registriert man mit einer Anordnung, wie sie die Abbildung 1 wiedergibt, eine Stromspannungskurve, das sogenannte Polarogramm, so erhält man die in Abb. 2 abgebildete Kurve. Nach dem Erreichen der Zersetzungsspannung bei „a“ steigt der Strom mit zunehmender Spannung schnell an. Der Anstieg wird zunächst vom Ohmschen Gesetz kontrolliert. Im Bereich des Diffusionsstromes bei „b“ bewirkt ein Anstieg der Spannung keine Stromänderung mehr. Jedes durch die Folie diffundierende Sauerstoffmolekül wird an der Platinkathode sofort reduziert, so daß der diffusionskontrollierte Transport der Sauerstoffmoleküle der für die elektrochemische Reaktion begrenzende Faktor ist. Ein Transport durch die elektrischen Feldkräfte ist nicht möglich, da es sich beim Sauerstoffmolekül um ein neutrales Teilchen handelt.

Der Sauerstoff wird an der Kathode nach der Reaktionsgleichung:



reduziert. Die elektrochemische Reaktion ist, wie auch aus der geringen Steigung des Polarogramms hervorgeht, irreversibel. Der die Silberanode depolarisierende Vorgang ist:



Die nach Gleichung (1) kathodisch erzeugten Hydroxylionen werden bei der Anodenreaktion (2) wieder verbraucht, so daß der Elektrolyt durch die Reaktion nicht verändert wird.

Aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz

$$\frac{dM}{dt} = q \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

M = umgesetzte Zahl von Molen
 q = Elektrodenoberfläche
 D = Diffusionskoeffizient
 $\frac{dC}{dx}$ = Konzentrationsgradient

und dem Faraday'schen Elektrolysegesetz:

$$I = n \cdot F \cdot \frac{dM}{dt} \quad (4)$$

n = Elementarladungszahl
 I = Strom

folgt für den Diffusionsstrom:

$$I_a = n \cdot F \cdot q \cdot D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

Für einen bestimmten Depolarisator und für eine Elektrodenanordnung sind n und q Konstante. Sorgt man dafür, daß die Diffusionsschicht sich auf die sehr dünne Folie beschränkt, so ist die Konzentration in der Schicht in erster Näherung eine lineare Funktion der Entfernung von der Elektrode, so daß dann gilt:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C - C_0}{d} \quad (6)$$

d = Dicke der Diffusionsschicht.

C_0 , die Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche ist im Bereich des Diffusionsstromes gleich Null. Dann gilt mit Gleichung (5) und (6):

$$I_a = n \cdot F \cdot q \cdot D \cdot d^{-1} \cdot C \quad (7)$$

oder wenn man alle Konstanten zusammenzieht:

$$I_a = k \cdot C.$$

Durch eine geringe Turbulenz im Außenraum gelingt es leicht, die Diffusionsschicht auf die Folie zu begrenzen; erhöhte Strömung im Außenraum hat keinen Einfluß auf die Diffusionsschicht und damit auf den proportional zur Depolarisatorkonzentration fließenden Strom. Infolge der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle in der Folie ist natürlich die Höhe des Stromes bei gleicher Elektrodenoberfläche geringer, als wenn eine unbedeckte Elektrode, wie bei dem Tödt'schen Sauerstofflot, vorläge. Diese Tatsache ist jedoch bei den heutigen Möglichkeiten einer genauen Messung sehr kleiner Ströme nicht von Nachteil.

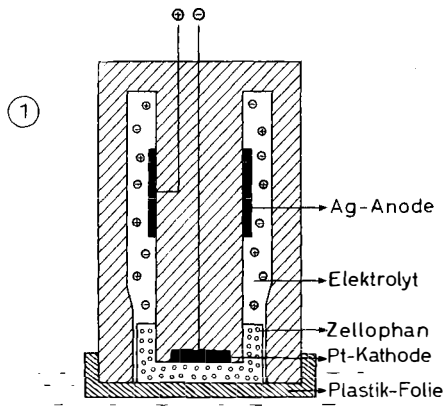
Legt man an die in Abb. 1 dargestellte Elektrodenanordnung eine im Diffusionsstrombereich liegende Spannung an und registriert gleichzeitig in Abhängigkeit von der Zeit den resultierenden Strom, so ergibt sich die in Abb. 3a dargestellte Kurve. Es fließt zunächst nach dem Einschalten ein sehr viel höherer Strom, als es dem Diffusionsstrom entspricht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß im abgeschalteten Zustand die Sauerstoffkonzentration an der Elektrodenoberfläche gleich der im Außenraum ist. Beim Einschalten der Polarisationsspannung steht eine sehr viel größere Anzahl von Sauerstoffmolekülen für die Reduktion zur Verfügung, als im Gleichgewichtszustand durch Diffusion nachgeliefert werden kann. Nach dem Verbrauch der überschüssigen Sauerstoffmoleküle

Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

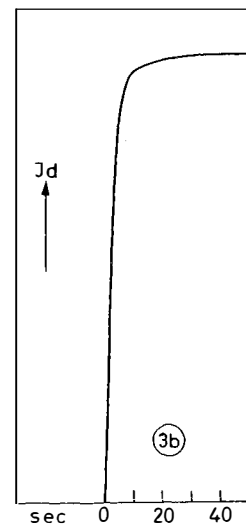
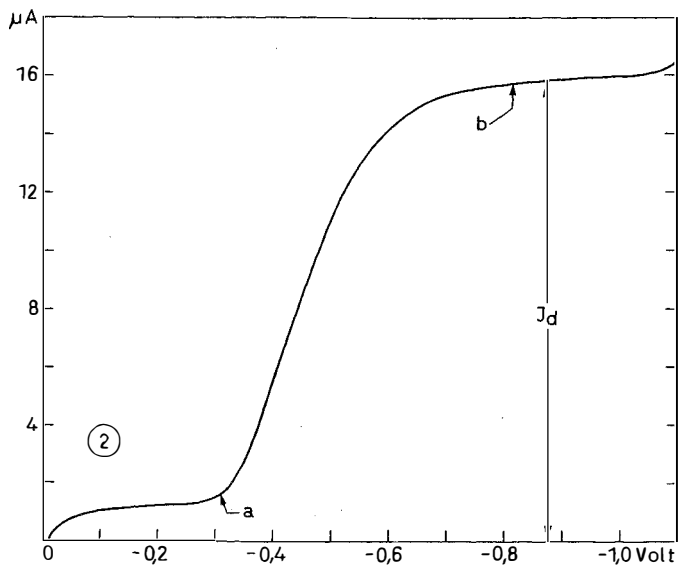
Abb. 1: Schematische Darstellung einer Gaselektrode.

Abb. 2: Polarogramm von Sauerstoff.

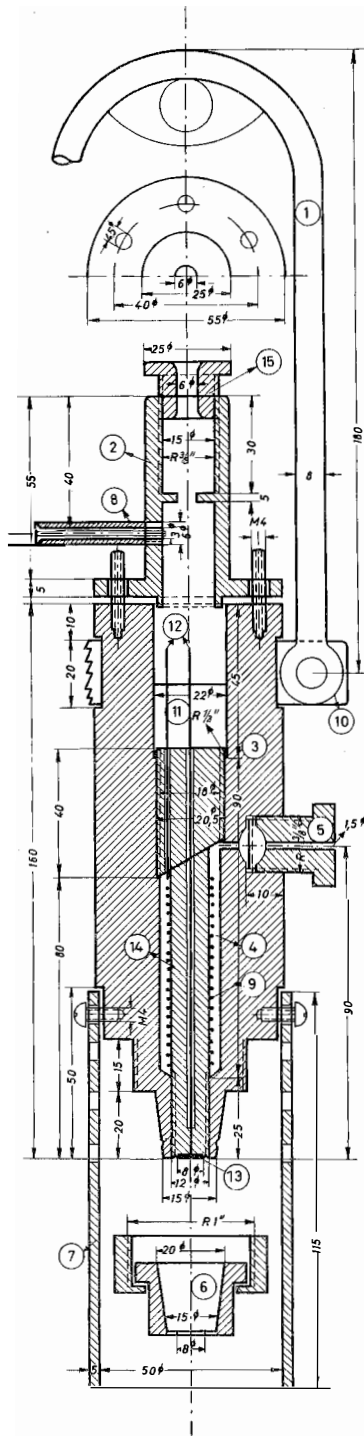
Abb. 3: Verzögerung der Anzeige, a) beim Einschalten, b) bei plötzlicher Veränderung des Sauerstoffgehaltes.



Schematische Darstellung einer Polarographischen Zelle für Gase



Tafel 1 (zu K. Grasshoff)



Sauerstoffsonde

Inst. f. Meereskunde d. Univ. Kiel

Stck.	Benennung	Teil	Werkstoff
1	Aufhängung	1	Messing 8 ϕ
1	Schelle	10	P.V.C.
1	Sondengehäuse	3	P.V.C.
1	Elektrolytraum	4	P.V.C.
1	Druckausgleich	5	Messingstopfen
1	Halterung f. Folie	6	Messing u. P.V.C.
1	Raum f. Vergußmasse	11	Araldit
1	Deckel mit Quetschverschluß	2	Messing
1	Schutzrohr	7	P.V.C.
1	Rohr f. Thermistor	8	Messing
1	Anschluß Anode u. Kathode	12	Feinsilber 1mm ϕ
1	Kathode	13	Platin 8 ϕ , 1mm st.
1	Anode	9	Feinsilber 1mm ϕ
1	Einsatz	14	P.V.C.
1	Stopfen R 3/8 ϕ	15	Messing

Tafel 2 (zu K. Grasshoff)

stellt sich der Konzentrationsgradient ein, und der Diffusionsvorgang wird zur strombegrenzenden Reaktion. Nur für diesen Zustand gilt die Gleichung (7). Daraus ergibt sich, daß die Elektrode eine gewisse Einstellzeit hat, die von der Durchlässigkeit und der Stärke der Folie abhängig ist.

Diese Verzögerung in der Anzeige ist in der Abb. 3b für eine plötzliche Änderung des Sauerstoffgehaltes in dem Außenraum sowohl für Abnahme wie auch für Zunahme dargestellt. Wie ersichtlich, beträgt die Einstellzeit bis zum Erreichen von 90% der Endanzeige 4 sec und bis zum Erreichen von 99% der Endanzeige 14 sec. Bei der praktischen Anwendung würde dies heißen, daß bei einer Änderung der Sauerstoffkonzentration im Außenraum von 1 ml O₂/l nach 4 sec eine Änderung von 0,9 ml und nach 14 sec von 0,99 ml angezeigt würde. Erwartet man eine starke Konzentrationsänderung im Außenraum, wählt man beim Absenken eine langsame Fiergeschwindigkeit. So würde die erwähnte zeitliche Verzögerung bei einer Fiergeschwindigkeit der Sonde von 2 m/min eine örtliche Verschiebung der Anzeige um 23 cm entsprechen. Dieser Meßfehler ist aber auch bei sehr hohen Ansprüchen an die Ortsrichtigkeit der Anzeige tolerierbar und mit Schöpfern überhaupt nicht erreichbar. Außerdem ist zu bedenken, daß so plötzliche Übergänge, wie sie beim Versuch simuliert sind, in der Natur nicht vorkommen.

Bisher ist bei der Ableitung des Diffusionsstromes angenommen worden, daß die Temperatur im Außenraum konstant ist. Da jedoch der Transport der Sauerstoffmoleküle bei allen elektrochemischen Methoden zur Sauerstoffbestimmung in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode diffusionskontrolliert ist, so ist der resultierende Depolarisationsstrom von der Temperatur abhängig. Es kommt hinzu, daß die Durchtrittsreaktion an der Elektrodenoberfläche irreversibel ist. Der Irreversibilitätsgrad ist von der Art der gewählten Arbeitselektrode, ihrer Vorbehandlung und ihrer Geometrie abhängig. Bei der von uns verwendeten Sauerstoffsonde ist der Diffusionsraum außerdem mit einem festen Material angefüllt. Daher ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsvorganges größer als bei normalen polarographischen Verfahren.

Wie bereits erwähnt, bildet die Stärke der Diffusionsschicht ein wesentliches Parameter für den Depolarisationsstrom. Senkt man eine Anordnung ab, wie sie von KANWISHER beschrieben worden ist, so wächst mit zunehmender Tiefe der Wasserdruck auf die Folie. Dadurch wird diese an die Platinkathode gedrückt. Die Diffusionsschicht wird verändert, und die Elektrolytzufuhr wird behindert. Eine Abnahme der elektrolytführenden Schicht erhöht den inneren Widerstand der Elektrode, so daß dadurch auch die Spannung an den Elektroden verändert werden kann. Vergrößert man, wie es für Messungen über längere Zeit unerlässlich ist, den Elektrolytraum, so ist die Folie an der Verbindungsstelle zum Anodenraum nicht unterstützt. Ohne Druckausgleich tritt an dieser Stelle bei der Belastung durch den Wasserdruck von außen ein Bersten ein. Die Folie muß also druckentlastet werden, d. h. der Elektrolyt muß unter dem gleichen Druck stehen, wie er im Außenraum herrscht. Es muß weiter die Expansion des Elektrolyten bei Erwärmung aufgefangen werden, da der Elektrolytraum natürlich blasenfrei gefüllt sein muß.

Aufbau der Sauerstoffsonde¹⁾

Die vorangegangenen Forderungen führten zur Konstruktion einer druckentlasteten Sauerstoffsonde, deren Querschnitt in der Abb. 4 gezeigt ist.

¹⁾ Die Sonde wurde in der Werkstatt des Instituts für Meereskunde von Herrn K. Bach gebaut.

In einen Außenkörper aus PVC ist ein Einsatz aus PVC eingeschraubt und mit Epoxydharz (Araldit) vergossen, der die Anode aus Feinsilberdraht und die Kathode aus 1 mm Platinblech trägt. Die Kathode hat eine Oberfläche von 0,5 cm² und ist in die Stirnseite des Einsatzes eingepaßt und mittels 2-Komponentenklebern mit dem PVC verklebt. Die Ableitung der Kathode ist in der zentralen Bohrung im Einsatz ebenfalls mit Araldit vergossen. Sie besteht aus Feinsilberdraht und ist mit dem Platin verlötet. Die äußere Verbindung zwischen Kathode und Anode geschieht über 4 in den Einsatz eingestochene Kanäle. Der Deckel mit der Quetschdichtung für die Kabeleinführung ist aus Messing gedreht und enthält bei einem neuen Modell der Sonde in einem seitlichen Ansatz einen Thermistor, der zusammen mit der Sauerstoffregistrierung die Aufnahme einer Temperaturkurve ermöglicht.

Als Elektrolyten haben wir 0,2 n Kaliumhydroxidlösung verwendet, die vor dem Einfüllen mittels Wasserstrahlvakuum entgast wurde.

Bei unseren Versuchen erwies sich eine Lupolenblasfolie der Firma BASF, der wir an dieser Stelle für die Überlassung verschiedener Folienproben danken möchten, als am besten geeignet. Die 20 µ starke Folie zeigte bei guter Gasdurchlässigkeit beste mechanische Eigenschaften.

Die Übertragung der Messung wurde mit einem normalen Gummikabel mit einem Querschnitt von 0,75 mm² pro Ader vorgenommen, das mit der am hydrographischen Draht aufgehängten Sonde beim Fieren mitgegeben wurde.

Die Aufnahme von Polarogrammen, Einstellkurven und Profilen sowie alle Laboruntersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma MAT, Atlaswerke Bremen, Typ Selector D ausgeführt, das sich auch an Bord bewährte.

Zur Markierung der Tiefenlage der Sonde haben wir über ein Kontaktmeterrad einen Widerstand von 5 Megohm parallel zur Sonde geschaltet. Dadurch wurde beim Durchgang von jedem vollen Meter Markierungen auf die Kurve aufgeprägt, die anschließend eine genaue Tiefenzuordnung der einzelnen Kurvenabschnitte erlaubten. Da der im Polarographen eingebaute Schreiber eine Einstellzeit von 1 sec für den vollen Skalenausschlag von 25 cm hat, kehrt dieser nach dem Durchgang des Kontaktes sofort wieder in seine Ausgangslage zurück, so daß dadurch keine Verzögerung der Sauerstoffregistrierung eintritt.

Alle Laborversuche wurden in einer Anordnung, wie sie in Abb. 5 schematisch dargestellt ist, ausgeführt. Eine kleine Zentrifugalpumpe erzeugt einen Wasserstrahl, der von unten auf die Sonde gerichtet ist und so ein Fieren des Gerätes simuliert. Schon eine kleine Stromgeschwindigkeit, die durch einen Versuch leicht zu ermitteln ist, erzeugt die notwendige Turbulenz an der Folienoberfläche. Nach Bedarf wurde das Wasser, dessen Oberfläche vor Luftzutritt durch eine Parafinschicht geschützt war, mittels Stickstoff oder Luft ent- oder belüftet. Der jeweilige Sauerstoffgehalt wurde nach der von uns angewendeten Methode nach WINKLER (K. GRASSHOFF (1962)) so genau wie möglich bestimmt.

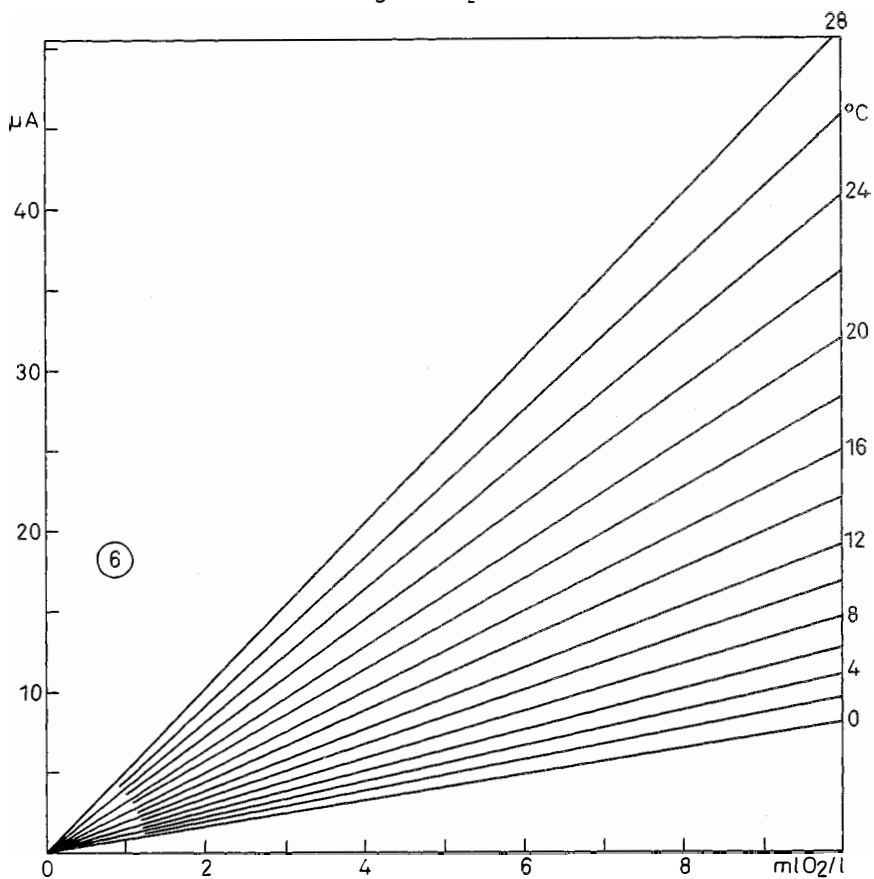
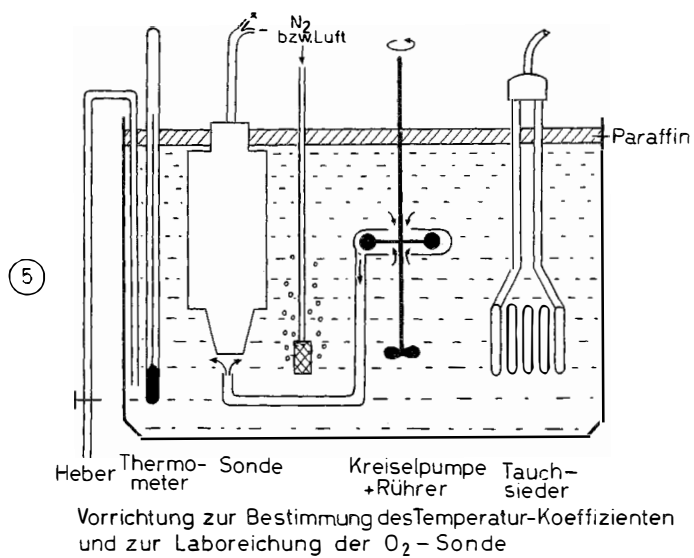
Vorbereitung der Sonde

Vor dem ersten Zusammenbau der Sonde muß die Anode elektrolytisch in verdünnter Kaliumhydroxidlösung mit einer Oxidschicht überzogen werden. Danach wird der Einsatz eingeschraubt und vergossen.

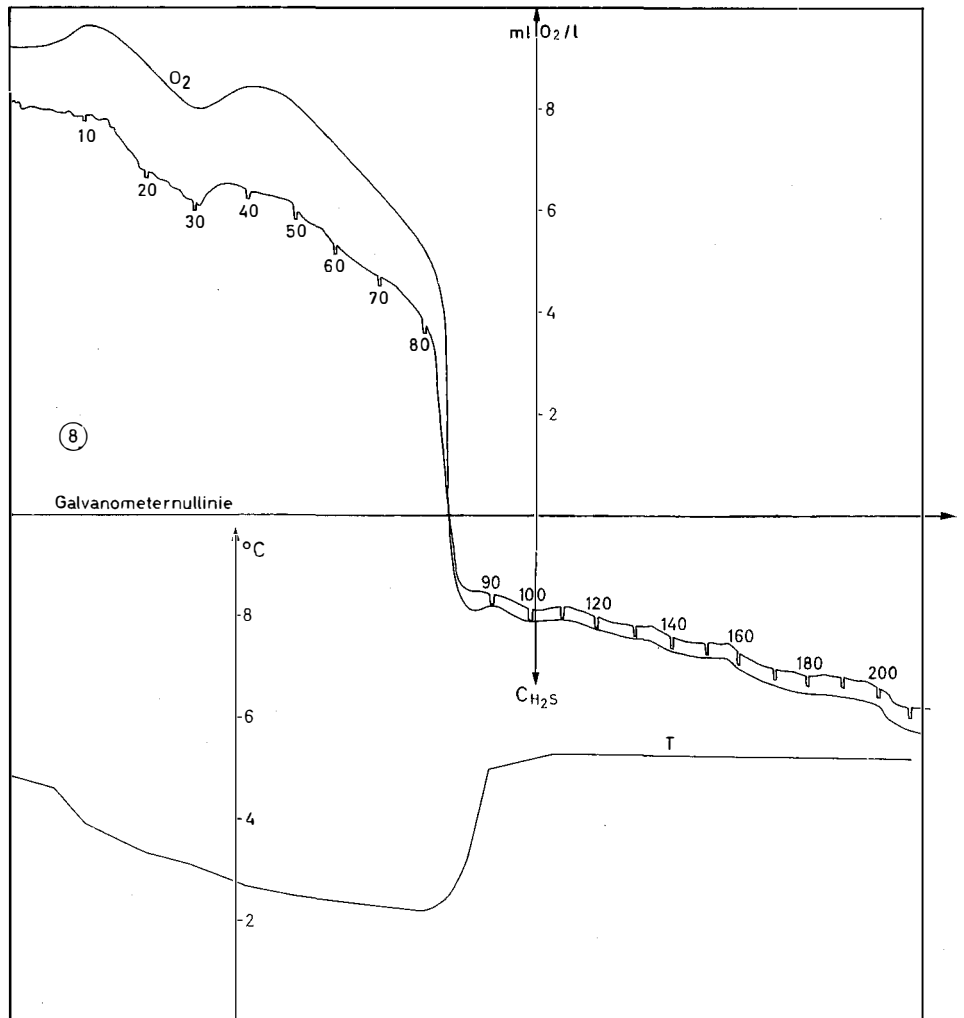
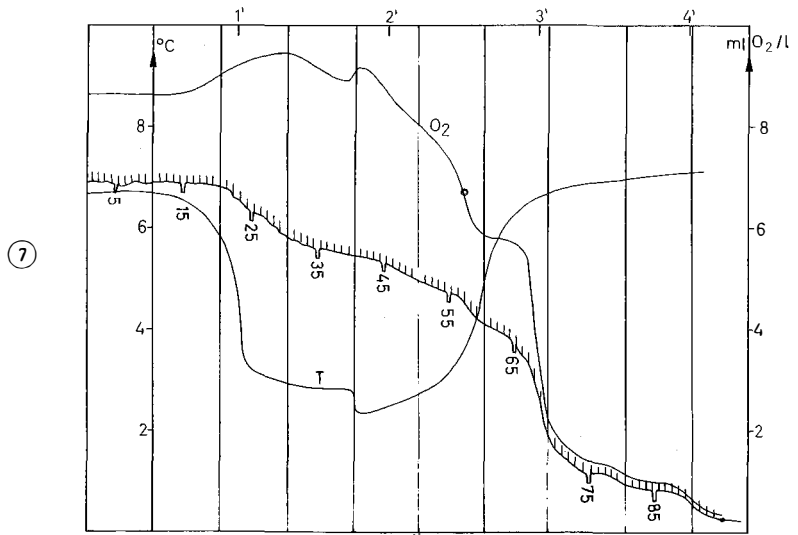
Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 3)

Abb. 5: Anordnung für die Laborversuche.

Abb. 6: Eichkurve für die Bestimmung von Sauerstoff.



Tafel 3 (zu K. Grasshoff)



Tafel 4 (zu K. Grasshoff)

Für ein einwandfreies Arbeiten der Sonde ist es notwendig, daß die Platinkathode zunächst naß mit hochfeinem Polierschmirgel und einem Rehllederläppchen abgerieben wird. Die Elektrode muß eine einwandfreie, glatte Oberfläche besitzen. Nach dem Polieren wird sie mit destilliertem Wasser, dem eine Spur Detergenz zugesetzt ist, abgespült. Nunmehr wird der Elektrolyt mittels einer Injektionsspritze durch die seitliche Druckausgleichsöffnung eingefüllt. Dabei ist darauf zu achten, daß keine Luftblasen im Innenraum verbleiben. Die Austrittsöffnungen am Kopf der Sonde werden nach vollständiger Füllung mit einem Folienstück und vorläufigem Aufstecken der Hülse zunächst verschlossen. Der seitliche Druckausgleich wird durch Einlegen der Membranscheibe und der Unterlegscheibe und Anziehen der Verschlußschraube abgedichtet. Es ist darauf zu achten, daß auch hier keine Luftblase eingeschlossen wird. Die Sonde wird jetzt in ein Stativ eingespannt, der Konusring wieder abgezogen und wenige Tropfen Elektrolyt auf die Stirnfläche der Sonde gebracht. Durch vorsichtiges Bewegen der Druckausgleichsmembran mit einem stumpfen Holzstäbchen kann man sich überzeugen, daß keine Luftbläschen aus den 4 Kanälen austreten und daß der Innenraum vollständig mit Elektrolyt gefüllt ist. Sollte trotzdem noch Luft im Innenraum verblieben sein, so läßt sich diese durch Klopfen und „Pumpen“ mit der Membran austreiben. Auf der Stirnfläche der Sonde muß dabei ständig eine Elektrolytschicht stehen, um zu vermeiden, daß wieder Luft eingesaugt wird. Nach vollständiger Füllung wird die kurz vorher eingeweichte Cellophanfolie aufgezo- gen und mit einem Gummifaden in der dafür vorgesehenen Rille festgelegt. Der Konushals wird jetzt sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespritzt und ohne Berührung der Stirnseite abgetrocknet. Der Ansatz wird mit wenig säurefreier Vaseline eingefettet, die nach dem Aufziehen der Plastikmembran für eine elektrische Isolierung des Innenraumes sorgt. Auf die Stirnseite wird jetzt ein Tropfen Wasser gebracht und die Plastikfolie so aufgezo- gen, daß sie die Stirnseite faltenfrei und ohne Einschluß von Luftblasen bedeckt. Durch Aufstecken der Konushülse und Anziehen der Überwurfmutter wird die Folie gespannt und festgelegt.

Nach einer kurzen Formierungszeit bei angelegter Polarisationsspannung von etwa 2 Stunden, oft aber auch erheblich weniger, ist die Sonde arbeitsbereit. Das einwandfreie Arbeiten des Gerätes wird durch Aufnahme von Polarogrammen und Einstellkurven überprüft. Gegebenenfalls wird die Polarisationsspannung an Hand des Polarogramms so nachgestellt, daß diese im Diffusionsstrombereich liegt.

Bei einiger Übung dauert das Füllen der Sonde und das Aufziehen einer neuen Membran nicht mehr als 10 Minuten.

Aufstellen einer Eichkurve

Zur Aufstellung einer Eichkurve wurde die Sonde in die in Abb. 5 dargestellte Versuchsanordnung eingesetzt. Die Wassertemperatur wurde an die Raumtemperatur angeglichen und schwankte in den ca. 10 Minuten, wo die Messungen ausgeführt wurden, nicht mehr als $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Durch Einleiten von Stickstoff wurde der Sauerstoffgehalt des Wassers in Stufen herabgesetzt und jeweils nach kurzer Homogenisierung der Diffusionsstrom abgelesen. Parallel dazu wurden Wasserproben entnommen, der Sauerstoff chemisch bestimmt und dadurch die Beziehung zwischen Diffusionsstrom und Sauerstoffgehalt (Sauerstofftension) für die Sonde hergestellt. Die Abb. 6 gibt eine so für eine Temperatur gewonnene Eichkurve wieder. Die Gerade geht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Es wurde von uns in keinem Falle eine Abweichung von

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 4)

Abb. 7: Profil der vertikalen Sauerstoffverteilung bei $55^{\circ} 18' \text{ N}$; $15^{\circ} 18' \text{ E}$ am 23. 5. 1962, 20.00 MEZ.
 Abb. 8: Profil der vertikalen Sauerstoffverteilung bei $57^{\circ} 23' \text{ N}$; $20^{\circ} 00' \text{ E}$, am 19. 5. 1962, 22.40 MEZ.

der linearen Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Diffusionsstrom gefunden. Ist daher das einwandfreie Funktionieren der Sonde einmal festgestellt, so genügt die Bestimmung eines sicheren Eichpunktes, um die Steigung der Eichgeraden festzulegen. Dies kann, wie bereits von KANWISHER angegeben worden ist, durch Messung in luftgesättigtem Wasser ohne chemische Sauerstoffbestimmung geschehen, da die Sauerstofftension durch Druck und Temperatur festgelegt ist. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ist in der Laboranordnung besser als 0,5%. Die Genauigkeit der Eichung wird durch die chemische Sauerstoffbestimmung begrenzt.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten

In der Versuchsanordnung von Abb. 5 wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsstromes bestimmt. Das Wasser wurde zunächst gekühlt und danach stetig erwärmt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde der Diffusionsstrom gemessen. Änderungen im Sauerstoffgehalt wurden durch chemische Parallelbestimmungen gemessen und berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und der Abb. 6 wiedergegeben.

Tabelle 1
Bestimmung des Temperaturkoeffizienten

T (°C)	$\mu\text{A/ml O}_2$	F_T (20°C)
0	0,760	3,96
1	0,823	3,65
2	0,892	3,32
3	0,970	3,09
4	1,043	2,88
5	1,115	2,73
6	1,198	2,50
7	1,273	2,33
8	1,377	2,18
9	1,475	2,03
10	1,578	1,900
11	1,682	1,785
12	1,800	1,666
13	1,931	1,555
14	2,070	1,450
15	2,212	1,385
16	2,350	1,276
17	2,498	1,200
18	2,658	1,127
19	2,825	1,061
20	3,000	1,000
21	3,185	0,943
22	3,393	0,885
23	3,620	0,829
24	3,850	0,779
25	4,085	0,734
26	4,320	0,694
27	4,565	0,658
28	4,810	0,623

Der Faktor F_t ist die Größe, mit der die bei beliebigen, bekannten Temperaturen bestimmten Diffusionsströme auf eine gewählte Normtemperatur, hier 20,0°C, umgerechnet werden können. Aus diesen Meßergebnissen läßt sich nunmehr leicht eine Schar von Eichkurven oder ein Nomogramm zur Umrechnung konstruieren.

Tabelle 2
Bestimmung der Drift

T (h)	μA (korr.)	Drift in %
0	14,67	\pm 0,00
1	14,68	+ 0,07
2	14,67	\pm 0,00
3	14,62	— 0,34
4	14,60	— 0,48
5	14,62	— 0,34
10	14,68	+ 0,07
24	14,72	+ 0,34
48	14,68	+ 0,07
72	14,72	+ 0,34
96	14,60	— 0,48
120	14,79	+ 0,75

Messungen zur zeitlichen Veränderung der Anzeige

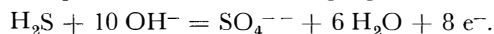
Um die Drift der Elektrode zu ermitteln, wurde die Anzeige der Sonde in luftgesättigtem Wasser über mehrere Tage verfolgt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Es zeigte sich, daß über 5 Tage nur eine relative Schwankung der Anzeige, bezogen auf gleichen Luftdruck und gleiche Temperatur von 0,8% auftritt.

Ergebnisse bei der praktischen Anwendung der Sauerstoffsonde

Bei der im Mai 1962 vorgenommenen Ostseefahrt von F.F.S. „Anton-Dohrn“ wurde unsere Sauerstoffsonde erstmalig zur Messung der Sauerstoffverteilung eingesetzt. Von den 51 aufgenommenen Sauerstoffprofilen sind in den Abb. 7 und 8 zwei Beispiele wiedergegeben. Zusätzlich zur Originalregistrierung ist die mit einem Bathythermographen aufgenommene Temperaturverteilung eingezeichnet. (die verwendete Sonde enthielt noch keinen Thermistor.) Aus beiden Kurven ist die Vertikalregistrierung des Sauerstoffgehaltes konstruiert. Bei den Versuchen in der Praxis haben wir die Sonde bei der Profilaufnahme durch gleichzeitige chemische Sauerstoffbestimmung geeicht und kontrolliert. Eine Druckabhängigkeit der Anzeige konnte nicht festgestellt werden. Polarogramme und Einstellkurven, die auf einer Erprobungsfahrt im Skagerrak in 200 m Tiefe aufgenommen wurden, sind mit den im Labor bestimmten praktisch identisch. Die Sonde arbeitete bis in eine Tiefe von 350 m einwandfrei. Darunter wurde die Quetschdichtung an der Kabeleinführung undicht. Diese schwache Stelle soll bei einer Weiterentwicklung der Sonde durch eine druckdichte Steckerverbindung eliminiert werden.

Es zeigt sich, daß die Sonde ebenfalls auf Schwefelwasserstoff anspricht. Die Stromregistrierung passiert beim Übergang der Sonde in schwefelwasserstoffhaltiges Wasser die Galvanometernulllinie, da nunmehr an der Platinelektrode Schwefelwasserstoff oxidiert wird. Der sich abspielende chemische Vorgang ist wahrscheinlich:



Infolge des Austausches von 8 Elektronen pro Molekül Schwefelwasserstoff ist die Anzeige außerordentlich empfindlich.

Die Tatsache, daß es nunmehr möglich ist, Schwefelwasserstoff auch in größerer Tiefe „in situ“ zu bestimmen, ist sehr wertvoll, da die Bestimmung sehr kleiner Schwefel-

wasserstoffkonzentrationen, wie sie z. B. in der Ostsee vorkommen können, sowohl bei der Probennahme als auch bei der Analyse größere Schwierigkeiten bereitet.

Die im Gotlandbecken aufgenommene Registrierung (vergl. Abb. 8) zeigt bei einer Tiefe von 84 m einen Übergang in einen schwefelwasserstoffhaltigen Wasserkörper, kenntlich an der Umkehrung der Stromrichtung in der Anzeige. Beim Hieven erfolgte bei der gleichen Tiefe wieder der Übergang in sauerstoffhaltiges Wasser. Der Übergang war exakt reproduzierbar.

Untersuchungen über die Eichung der Sonde für Schwefelwasserstoff und den Chemismus der Reaktion werden z. Z. durchgeführt. Wir werden nach Abschluß der Arbeiten darüber näher berichten.

Wie die ersten praktischen Erfahrungen auf der Fahrt mit F. K. „Hermann Wattenberg“ und F. F. S. „Anton Dohrn“ gezeigt haben, läßt sich mit der Sauerstoffsonde sehr schnell sauerstoffarmes Wasser lokalisieren, dessen Begrenzung abtasten und somit ein grundlegender Faktor für eine Fischbesiedlung schnell und zuverlässig bestimmen.

Weitere Untersuchungen über die Konstanz der Anzeige, eine einfache Möglichkeit zur Luftreichung der Sonde, über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit dabei sowie über die Beziehung zwischen Sauerstofftension, Diffusionsstrom und Salzgehalt werden z. Z. durchgeführt. In einer folgenden Arbeit werden wir darüber berichten.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- AMBÜHL, H. (1958): Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser. Schweiz. Ztschr. Hydrol. **XX**, 341. — CARITT, D. E. und J. W. KANWISHER (1959): An electrode system for measuring dissolved oxygen. Anal. Chemistry **31**, 5. — FISH, G. R. (1959): Dissolved oxygen determinations using a polarograph apparatus. Indo-Pacific Fisheries Council Occasional Paper **59/5**. — FOYN, E. (1955): Continuous oxygen recording in sea water. Fiskeridirektoratets Skrifter **XI**, 1955. — GIGUERE, P. A. und L. LAUCIER, (1945): Polarographic determination of oxygen in sea water. Canad. J. Res. **23**, 223. — GLEICHMANN, U. und D. W. LÜBBERS (1960): Die Messung des Sauerstoffdruckes in Gasen und Flüssigkeiten mit der Platinelektrode unter besonderer Berücksichtigung der Messung im Blut. Pflügers Arch. ges. Physiol. **271**, 431. — GRASSHOFF, K. (1962): Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser. Kieler Meeresforsch. **18**. — HEYROWSKY, J. (1939): Polarographie. Springer Verlag, Berlin. — INGOLS, R. S. (1941): The determination of dissolved oxygen by the dropping mercury electrode. Sewage works Jour., **13**, 1097. — INGOLS, R. S. (1955): Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. Sewage and Ind. Wastes **27**, 7. — KALLE, K. (1943): Die große Wasserumschichtung im Gotland-Tief vom Jahre 1933/34. Ann. d. Hydr. **71**, 142. — KANWISHER, J. (1959): A polarographic oxygen electrode. Coll. Repr. Woods Hole, **1014**. — LYNN, W. R. und D. A. OKUN (1955): Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. Sewage and Ind. Wastes **27**, 4. — MEITES, L. (1955): Polarographic Techniques. Intersc. Publ. — MOORE, E. W., MORRIS, J. C. und OKUN, D. A. (1948): The polarographic determination of dissolved oxygen in water and sewage. Sewage Works Jour., **20**, 6. — OHLE, W. (1953): Die chemische und die elektrochemische Bestimmung von molekular gelöstem Sauerstoff der Binnengewässer. Intern. Verein f. theor. u. angew. Limnol. **3**, 1. — OHLE, W. (1953): Prüfung und Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung für Gewässeruntersuchungen. Vom Wasser, **XIX**, 99. — ROTTHAUWE, H. W. (1958): Die Sauerstoffbestimmung in See- und Süßwasser mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode und ihre Anwendung bei physiologischen Untersuchungen. Kieler Meeresf. **14**, 48. — TÖDT, F. (1933): Verfahren zum fortlaufenden Messen und Anzeigen von in strömenden Wasser gelösten Sauerstoff. DRP 663 080, 12. 2. 1933. — TÖDT, F. (1952): Die Messung der kathodischen Sauerstoffreduktion durch geeignete Modellelemente. Z. Elektrochemie **56**, 163. — TÖDT, F. (1958): Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Walter de Gruyter & Co., Berlin. — WOOD, K. G. (1953): Polarograms of oxygen in Lake water. Science **117**, 560.