

# 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

## IV. Teil

### Über eine Sonde zur digitalen und analogen Registrierung von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Druck im Meerwasser

von

KLAUS GRASSHOFF

**Zusammenfassung:** Es wird ein Gerät zur gleichzeitigen analogen Registrierung und digitalen Aufzeichnung von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Tiefe beschrieben. Es werden Angaben über die Konstruktion, die Funktion und über die Handhabung sowie Eichung der Sonde gemacht.

A probe for the simultaneous digital and analog record of the oxygen tension, temperature and pressure in sea water (Summary): An apparatus for the simultaneous and analog record of the oxygen tension, the temperature and the depth is described. Details of the construction, the function, the treatment, and of the calibration of the oxygen probe are given.

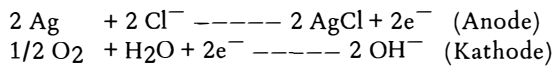
Die Registrierung des Sauerstoffpartialdruckes im Meerwasser ist nach wie vor ein Problem, dem von Ozeanographen, Chemikern und Biologen großes Interesse entgegengebracht wird. Seit der ersten Konstruktion einer Sauerstoffsonde für Arbeiten auf See (K. GRASSHOFF, 1962) sind an dem Gerät eine Reihe von Verbesserungen und Erweiterungen angebracht worden, welche die Erfahrungen der Einsätze der Sonde auf zahlreichen Forschungsfahrten berücksichtigen.

Im folgenden wird ein Gerät beschrieben, das die analoge und digitale Aufzeichnung von Sauerstofftension, Temperatur und Druck bis in Tiefen von mindestens 700 m gestattet.

Das Gerät besteht aus einem Unterwasserteil und der Deckeinheit. Das Unterwasserteil wird von einem 6-Leiterkabel aus Cadiumbronze mit Kunststoffisolierung (Firma I.G.S.A., Holland) getragen, das eine Bruchlast von 450 kg hat. Es besteht aus einem PVC-Körper (vgl. Abb. 1, 2) in den zwei 10 kOhm Thermistoren (c, d) für die Temperaturmessung und -korrektur und der Druckfühler (a) (Dehnungsmeßstreifenbrücke, Firma Atlas Norwod Model 211-34-P) eingesetzt sind. Der untere Teil des Sondenkörpers enthält den Meßfühler für die Sauerstofftension. Im Innern des Elektrolytraumes (h) befindet sich eine Anode aus massivem Feinsilber (i), die gleichzeitig den Träger der Mikroplatin Kathode (k) am Kopf der Sonde bildet. Alle Dichtungen an der Sonde, auch an der Kathode, sind mit O-Ringen versehen, da sich Verklebungen von Metall mit dem PVC als unzuverlässig erwiesen haben. Die Kathode (k) ist eine Platinscheibe von 4 mm Durchmesser und 2 mm Stärke, auf die zentral ein 40 mm langer Schaft aus 1,5 mm Platindraht aufgeschweißt ist. Die elektrische Verbindung zur Kathode wird im Innern der Anode geführt. Der Elektrolytraum endet mit einem Ringspalt (j) um die Platin Kathode. Die Kathodenhalterung wird durch vier Rippen zentriert. Die Abdichtung des Elektrolytraumes nach außen wird durch eine Folie aus Polyäthylen erreicht, wobei insbesondere die elektrische Abdichtung durch zwei O-Ringe, einer seitlich am Kopfkonus und einer in der Kappe, erreicht wird. Die Kappe wird mit einer Überwurfmutter auf den Konus aufgezogen. Der Elektrolytraum ist mit Glasperlen gefüllt und wird über einen Druckausgleich aus Silikon Gummi (g) stets auf dem Umgebungsdruck gehalten. Im oberen Teil der

Sonde befinden sich sechs 1,5 Volt-Zellen (e) zur Speisung der Druckbrücke. Über eine Schleife kann die Spannungsversorgung der Druckbrücke von außen unterbrochen werden, ohne daß das Gerät geöffnet wird. Die vier Teile des Sondenkörpers werden durch vier Langbolzen zusammengehalten. Der Deckel aus Messing ist gesondert mit sechs Schrauben angezogen. Die Kabelverbindung wird durch einen 8-poligen Stecker (b) (Firma Electro Oceanic) hergestellt.

Die Übertragung der Meßströme erfolgt an der Kabelwinde über einen wasserdicht gekapselten Abnehmer mit sechs Schleifringen aus Feinsilber, auf denen je vier Kohlebürsten aus Silber-Kohle-Presslingen laufen. Aus dem Blockdiagramm in Abb. 3 ist die Aufteilung der Deckseinheit zu ersehen. Eine Konstantspannungsquelle liefert eine Polarisationsspannung von 0,8 V, die an die Silberanode und über einen 4,7 kOhm Thermistor an die Platinkathode angelegt ist. Der aus der Anoden- und Kathodenreaktion



resultierende Polarisationsstrom wird als äquivalente Spannung über dem 4,7 kOhm Thermistor abgegriffen und parallel dazu über ein in den Polarisationsstromkreis in der Deckseinheit befindliches 1 kOhm Potentiometer. Die letztere Spannung geht direkt über den Kanalschalter auf das Digitalvoltmeter (Solartron 1420). Da der Diffusionsstrom und damit der Polarisationsstrom von der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten beeinflusst wird, zeigt das Digitalvoltmeter den unkorrigierten Polarisationsstrom an. Der 4,7 kOhm Thermistor liegt mit einem veränderlichen Widerstand 37 kOhm parallel und einem veränderlichen Widerstand 470 Ohm in Serie. Die Spannung über dem Thermistor wird dem Gleichstromverstärker zugeführt (Knick). Über dem Verstärkerausgang liegen ein Potentiometer 470 Ohm und ein Drehspulinstrument 100 mA (geschuntet) in Serie. Die Spannung über dem Thermistor geht auf den  $y_1$ -Eingang des Dreikoordinatenschreibers (Mosley). Da bei steigender Temperatur der Diffusionsstrom steigt, der Widerstand des Thermistors jedoch fällt (vgl. Abb. 4), wird der Stromanstieg durch den Abfall des Quellwiderstandes einigermaßen ausgeglichen. Die Analoganzeige auf dem Schreiber entspricht dann dem Sauerstoffpartialdruck. (Die Kompensation erfolgt auf etwa  $\pm 3\%$  genau.)

Für die Temperaturregistrierung ist eine Brückenschaltung mit einem 10 kOhm Thermistor so abgestimmt, daß für einen Temperaturbereich von etwa  $15^\circ\text{C}$  eine der Temperatur proportionale Spannung als Differenzspannung in der Brücke auftritt. Diese Spannung wird verstärkt auf den  $y_2$ -Kanal des Schreibers sowie über den Kanalschalter auf das Digitalvoltmeter gegeben. Die einzelnen Spannungsabgriffe können so eingeregelt werden, daß die Temperatur in  $1/100^\circ\text{C}$  digital angezeigt wird bzw. daß  $1/10^\circ$  einem Skalenteil auf dem Schreiber entspricht. In den Ausgang ist weiter noch ein Drehspulinstrument geschaltet. (Die Temperaturanzeige ist auf etwa  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  genau.)

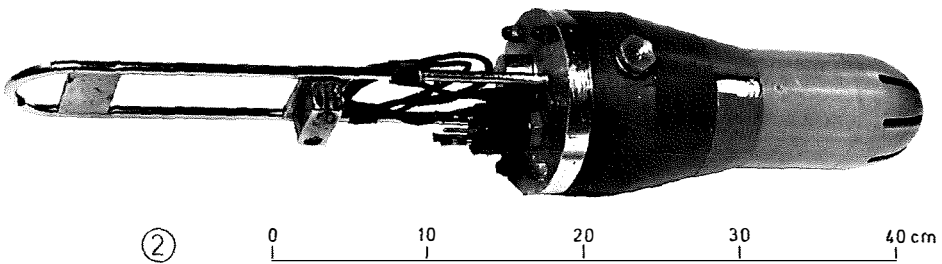
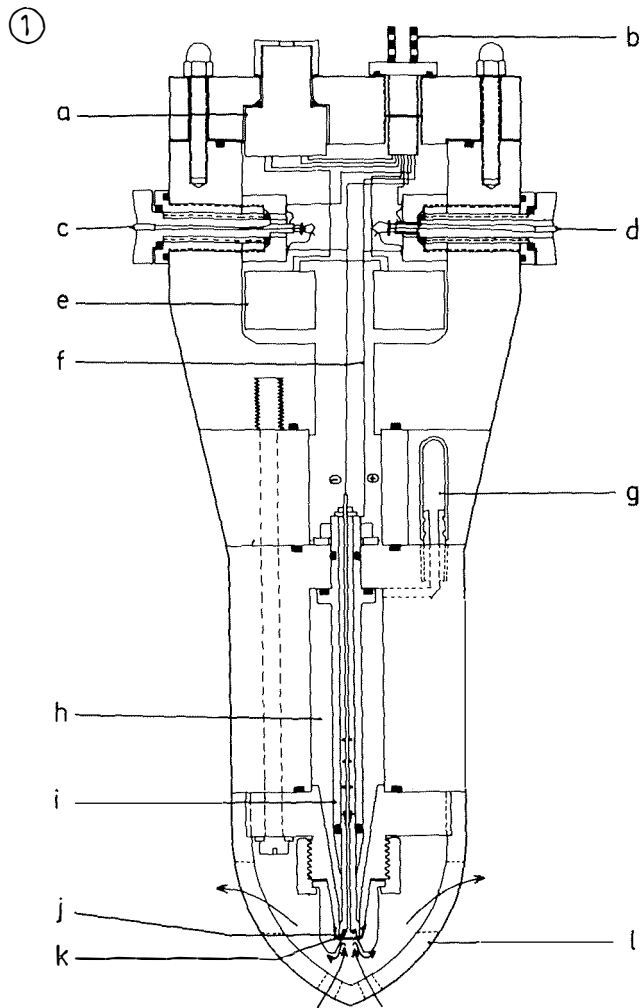
Die Speisung der Brücke erfolgt mittels einer 1,36 V Mallory Zelle. (Infolge der Hochohmigkeit kann die Batterie immer anliegen.) Zur Erleichterung der Eichung des

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1):

- Abb. 1 Schnittbild des Unterwasserteils.  
Abb. 2 Photo des Unterwasserteils der Sonde.

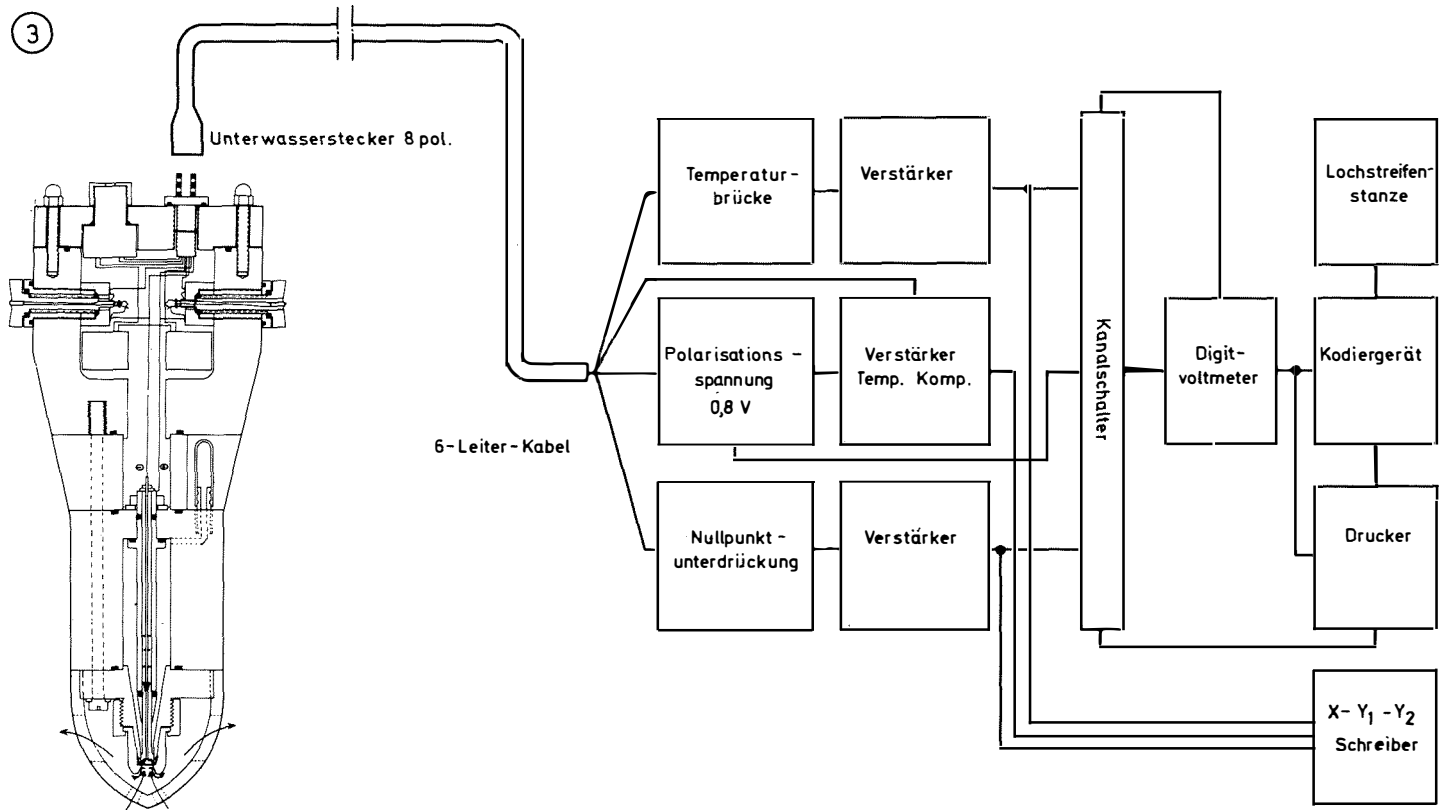
Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Tafel 2):

- Abb. 3 Blockschaltbild der Sauerstoff-Temperatur-Drucksonde

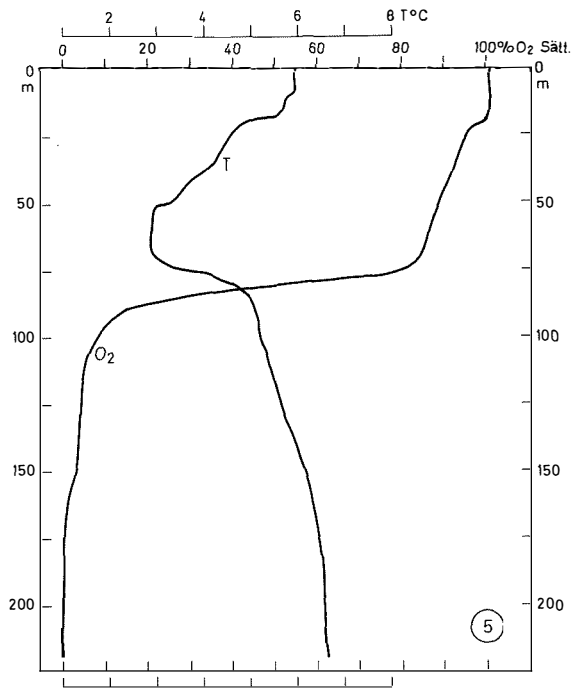
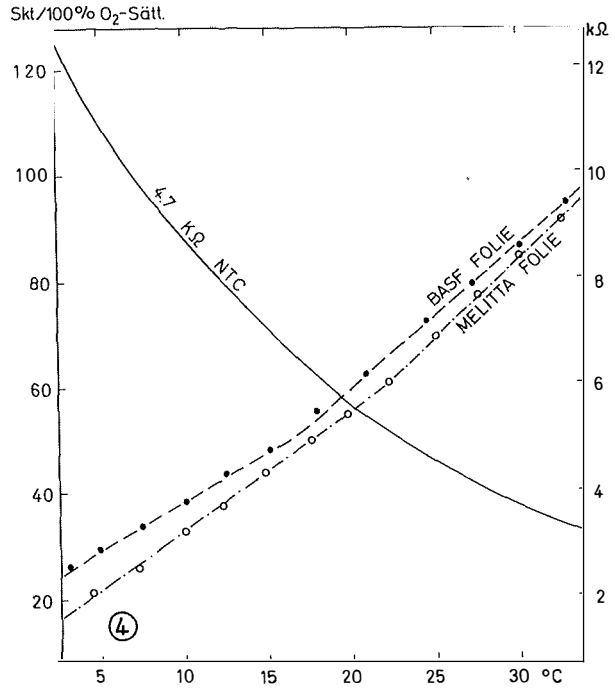


Tafel 1 (zu Graßhoff)

3



Tafel 2 (zu Graßhoff)



Tafel 3 (zu Graßhoff)

Schreibers und zur Einstellung der digitalen Temperaturwerte können wahlweise zum Thermistor zwei 20 kOhm Knopotentimeter geschaltet werden, mit denen der entsprechende Widerstand für die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann.

Die dem Wasserdruck proportionale Spannung aus dem Dehnungsstreifendruckgeber wird dem Verstärker direkt zugeführt. Der Verstärkerausgang ist in eine Brückenschaltung gelegt, um mit Hilfe einer Gegenspannung die Spannung für Null Meter Wassertiefe zu unterdrücken. Die Differenzspannung der Brücke geht auf den X-Kanal des Schreibers über den Kanalschalter auf das Digitalvoltmeter. Zur Eichung kann wahlweise eine mittels eines Knopotentimeters regelbare Spannung anstelle der Druckspannung angelegt werden. Parallel zum Ausgang ist ebenfalls ein Drehspulinstrument geschaltet. Die dem Digitalvoltmeter zugeführten Spannungswerte für den umkompensierten Polarisationsstrom der Sauerstoffelektrode, für die Temperatur und für den Druck gehen über einen elektronischen Kanalschalter. Der Kanalschalter wird durch den Fertigmeldeimpuls getriggert, schaltet auf die nächste Meßstelle um (die Umschaltung erfolgt zweipolig über gekapselte Siemens Kleinrelais) und gibt den Druckbefehl. Ein Ringzähler zählt die Anzahl der Meßstellen sowie eine Leerstelle durch und sperrt nach dem Ausdruck der Leerstelle den Fertigmeldeimpuls des Druckers ab. Ein R-C-Glied erzeugt nach einer wahlweise einstellbaren Zeit einen Auslöseimpuls und startet damit nach Ablauf der Sperrzeit den Abfragezyklus von neuem. Die drei Meßwerte werden innerhalb von einer Sekunde nacheinander abgefragt. Die Neuauslösung des Druckzyklus kann auch extern z.B. über ein Kontaktmeterrad oder bei sehr großen Zeitabständen über eine Synchronuhr erfolgen. Der Start erfolgt über ein manuell eingegebenes Signal, ebenso wie der Stop. (Die Relais werden anstatt mit 12 Volt nur mit etwa 6 Volt betrieben, da sonst eine Induktion der Steuerspannung auf die Kontakte erfolgt, was sich auf den parallel geschalteten Analogschreiber auswirkt.)

Alle Meßkreise sind zweipolig und erdfrei geführt.

Anstelle des Druckers kann ein Lochstreifenstanzer (Solartron Addo Punch 5) verwendet werden. Damit erfolgt die Ausgabe der Werte direkt in einer Form, die für die weitere Behandlung in der Datenverarbeitung brauchbar ist. Auf den Datenträger wird vor der Station die Stationskennung und die notwendigen Eichdaten und nach der Registrierung das Ende-Zeichen mittels Handeingabe gegeben.

Der unmittelbare Analogschrieb auf dem  $x-y_1-y_2$ -Schreiber dient zur sofortigen Information. Die Aufzeichnung des Sauerstoffpartialdruckes ist auf ca.  $\pm 3\%$  genau. Der Nullpunkt des Schreibers und der Sauerstoffpartialdruck Null sind identisch. Der zweite Eichpunkt wird durch eine Winklertitration aus der homogenen Deckschicht gewonnen. (Im allgemeinen ist der Sättigungswert in der Deckschicht in einem Gebiet über eine gewisse Zeit recht konstant, so daß für die Eichung des Schreibers eine Einstellung des Oberflächenwertes auf den Sättigungswert (zumeist wenig größer als 100%) ausreicht, um eine unmittelbare Information über die vertikale Sauerstoffverteilung zu erhalten. Für eine genaue Eichung wird später ein mittels Titration bestimmter Wert aus einer Schicht mit möglichst homogener Sauerstoffverteilung (erkennbar aus der Registrierung) verwendet und in die Angaben im Kopf der Registrierung auf dem Lochstreifen eingesetzt.

Für die Auswertung wurde ein Rechenprogramm ausgearbeitet, das die notwendigen Korrekturen ausführt und einen Programmstreifen für den Graphomaten erstellt. Das

---

Legende zu den vorstehenden Abbildungen (Tafel 3)

Abb. 4 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verschiedener Polyäthylenfolien und eines 4,7 k Zwerg-Thermistors (Valvo).

Abb. 5 Beispiel einer Registrierung aus dem Gotlandtief Mai 1968.

Zeichengerät konstruiert dann einen Analogschrieb mit den korrigierten Sauerstoffdaten und der korrigierten Temperatur in Abhängigkeit von der Tiefe. Dabei kann eine überlappende Mittelung eingerechnet werden, um z.B. vorkommende Mikrostrukturen oder die Einwirkung interner Wellen zu eliminieren.

Die Temperaturkorrektur des registrierten Polarisationsstromes richtet sich nach der Art der verwendeten Folie. Für eine Polyäthylenfolie der BASF von ca. 12  $\mu$  Stärke wurde für den Sauerstoffpartialdruck in der Tiefe z folgende Beziehung aufgestellt:

$$P_{O_2(z)} = m_z \cdot f \cdot e^{-(\Theta_z - T)} \cdot 0,046$$

darin bedeuten

$P_{O_2(z)}$  = Sauerstoffsättigung in % in der Tiefe z

$m_z$  = unkorrigierter digitaler Meßwert des Sauerstoffpartialdruckes

f = Umrechnungsfaktor des digitalen Meßwertes in %

$\Theta_z = t_z + \Delta t$  = unkorrigierter Temperaturwert in der Tiefe z

$t_z$  = unkorrigierter Temperaturwert in der Tiefe z  
 $\Delta t$  = Korrekturwert

T = Bezugstemperatur für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes

$$f = \frac{E_{z^*}}{m_{z^*} \cdot e^{-(\Theta_{z^*} - T)} \cdot 0,046}$$

$E_{z^*}$  = Durch Titration bestimmter Sauerstoffpartialdruck in % in der Tiefe  $z^*$

$m_{z^*}$  = Meßwert in der Tiefe  $z^*$

Für eine andere Polyäthylenfolie (Melitta Haushaltsfolie), die sehr gute mechanische Eigenschaften aufweist, ergibt sich folgende einfache Korrektur für den Temperaturbereich 0° C bis 6° C:

$$P_{O_2(z)} = m_z \cdot f_c \cdot f_t$$

darin sind:

$$f_c = \frac{E_{(z^*)}}{m_{z^*} \cdot f_t}$$

$$f_t(0^\circ - 6^\circ) = -0,05 \cdot t + 1,25$$



wobei  $t$  die gemessene Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  ist. Es wurde eine Bezugstemperatur von  $5^{\circ}\text{C}$  angenommen. (Die Bezugstemperatur wird günstig so gewählt, daß sie innerhalb des Bereiches der in den Registrierungen vorkommenden Temperaturen liegt).

### Vorbereitung der Sonde

Der Elektrolytraum wird blasenfrei mit einer 0,2 m Kaliumchloridlösung gefüllt. Durch Auskochen und Abkühlen unter Luftausschluß wird der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff entfernt. (Kaliumchlorid wurde anstelle der früher von uns verwendeten Natronlauge deshalb verwendet, weil sich in der Natronlauge das ständig eindiffundierende Kohlendioxyd weiter umsetzt.) Die Füllung der Sonde erfolgt über den Kopf mit einer Rekordspritze durch den Ringspalt. Blasen werden durch kurzes Drücken des Druckausgleiches ausgetrieben. Vor der Füllung wird die Platinkathode mit einem Lederläppchen mit feinstem Polierschmirgel abgerieben und der Schmirgel sorgfältig abgewaschen. Nach der vollständigen Füllung wird auf die Kathode ein Zellophanblättchen gelegt (Bemberg, ca.  $20\mu$ ) und zentriert. Danach wird die Polyäthylenfolie aufgezogen und mit dem seitlichen O-Ring fixiert. Es dürfen dabei keine Luftblasen eingeschlossen werden. Nach dem Aufsetzen der Abdeckplatte wird die Folie auf Porenfreiheit geprüft. Dazu löst man die Verbindung zur Anode und legt die Polarisationsspannung an die Kathode und an eine externe Anode aus Silberdraht. Die Sonde und die externe Anode stehen dabei in elektrolythaltigem Wasser. Bei Porenfreiheit der Folie und vollständiger elektrischer Abdichtung sollte der nunmehr angezeigte Strom nicht mehr als maximal 1 % des Vollausschlages für 100 % Sättigung betragen, das entspricht etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  Ampere. (Erfahrungsgemäß ist nur etwa eine von drei aufgezogenen Folien porenfrei!) Vor dem ersten Einsatz sollte die Sonde etwa 24 Stunden eingeschaltet sein, um Reste von im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zu reduzieren. Sauerstoff, der aus dem Elektrolyten an die Kathode gelangt, verfälscht natürlich die eigentliche Messung. Leichtes Antippen des Druckausgleiches sollte den Diffusionsstrom nicht verändern.

Der Nullpunkt der Sonde wird durch Eintauchen des Sondenkopfes in eine Lösung von 10 g Natriumhydrogensulfit zu einem Liter Wasser überprüft. Dabei dürfen natürlich keine Luftblasen unter dem Sondenkopf eingeschlossen werden.

### Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Folie

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionsstromes wird die Sonde in einen Thermostaten eingesetzt, der mit dest. Wasser gefüllt ist, das bei der oberen Temperatur des Bereiches, in dem der Koeffizient bestimmt werden soll, mit der Atmosphäre etwa im Gleichgewicht steht. Durch Rühren oder Anströmen der Sonde wird für die notwendige Turbulenz vor der Folie gesorgt (vgl. a. K. GRASSHOFF, 1962). Mit Hilfe eines Eintauchkühlers wird die Temperatur stufenweise vermindert. Nach Einstellung der gewünschten Temperatur wird der digital angezeigte Wert des unkompensierten Diffusionsstromes abgelesen und eine Wasserprobe zur Sauerstoffbestimmung nach der Winklermethode abgezogen. Aus der Winklerprobe wird der jeweilige Sättigungswert „S“ in % bestimmt und der digital angezeigte Meßwert „M“ auf einen Sättigungswert  $M^*$  von 100 % bezogen:

$$M^* = M \frac{100}{S}$$

$M^*$  wird in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Den Korrekturfaktor erhält man aus der graphischen Darstellung wie folgt:

Es wird die Bezugstemperatur und der dazugehörige Meßwert  $\bar{M}_T$  festgelegt. Die Bezugstemperatur liegt zweckmäßig im Bereich der vorkommenden Temperaturen. Aus der Kurve werden für andere Temperaturen die entsprechenden Werte  $M^*$  entnommen und der Faktor  $f'$  bestimmt.

$$f' = \frac{M_T}{M^*}$$

$f'$  ist vom Material der Folie abhängig. Für eine Auswertung der digitalen Registrierungen mittels Elektronenrechner wird eine einfache Beziehung für

$$f' = f(T)$$

ermittelt. (Eine allgemein gültige Beziehung für  $f' = f(T)$  kann nicht angegeben werden, da auch bei einem Folienmaterial die Beziehung vom Charge zu Charge geringfügig verändert sein kann.)

Eine andere Art der Bestimmung der Temperaturkorrektur „in situ“ ist auch durch Bestimmung der Sauerstoffpartialdruckverteilung mit der Sonde und durch rasch folgende chemische Bestimmung aus vielen Tiefenhorizonten möglich. Die Differenzen zwischen unkompensierter Anzeige und chemischer Bestimmung werden gegen die Temperatur aufgetragen und der Faktor  $f'$  wie beschrieben bestimmt. (In diesem Fall muß natürlich zur Bestimmung der Sauerstoffsättigung auch der Salzgehalt und der Sättigungswert als Funktion von Salzgehalt und Temperatur bekannt sein. Hier wird auf die Tabellen von GREEN und CARRITT (1967) sowie CARPENTER (1966) hingewiesen.)

### Eichung des Gerätes

Eine Prüfung der Linearität der Partialdruckanzeige und des Nullpunktes ist in der gleichen Apparatur möglich, in der auch der Temperaturkoeffizient der Folie bestimmt wird. In diesem Falle wird die Temperatur im Bad auf  $\pm 0,1^\circ \text{C}$  konstant gehalten und der Sauerstoffgehalt durch Einleiten von Stickstoff verändert. Der Partialdruck wird jeweils parallel zur Ablesung auf dem Digitalvoltmeter mittels einer Titration bestimmt. Nach dem Einleiten von Stickstoff wird etwa 5 Minuten gewartet, um eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffgehaltes im Bad zu gewährleisten. Die graphische Darstellung der Beziehung zwischen digitaler Meßwertanzeige und Sauerstoffsättigung soll eine Gerade ergeben, die durch den Nullpunkt geht. Ist dies nicht der Fall, so ist die Folie nicht porenfrei oder es befindet sich Sauerstoff im Elektrolyten.

Bei der Feldarbeit wird das Gerät mittels einer Winklertitration aus einer möglichst homogenen Schicht bei jeder Registrierung geeicht. Wenn die Sonde einwandfrei arbeitet, verschiebt sich die Eichung über 2 – 3 Tage kaum. Es empfiehlt sich, die Sonde in den Arbeitspausen eingeschaltet zu lassen und sie keinen extremen Temperaturwechseln (starke Erwärmung an Deck) auszusetzen.

Die Sonde braucht nur etwa alle vier Wochen neu gefüllt zu werden, jedoch erscheinen auch längere Arbeitszeiten mit einer Füllung möglich.

Bei der Feldarbeit wird das Gerät vor der Registrierung in die Wasseroberfläche gefiert und verbleibt dort 3 – 5 Minuten. Sodann wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 – 30 cm/sec gefiert. Jedoch sind Fiergeschwindigkeiten von 5 cm/sec noch aus-

reichend, um genügend Turbulenz vor der Folie zu erzeugen. Kommen kaum Gradienten vor, so kann mit bis zu 50 cm/sec gefiert werden. Die Einstellzeit der Sonde beträgt ca. 15 sec bis zur 99 % richtigen Anzeige der Meßwertänderung.

Das Gerät wurde von uns auf zahlreichen Forschungsfahrten bis in Tiefen von 650 m eingesetzt. Die Abb. 5 zeigt eine typische Registrierung des kompensierten Diffusionsstromes und der Temperatur im Gotlandtief im Mai 1968.

Den Herren BACH, KIEL und KLAESCHEN sei an dieser Stelle für die Konstruktion und Fertigung der Sonde herzlich gedankt, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

#### Literaturverzeichnis:

GRASSHOFF, K. (1962): Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser. 2. Teil. Über eine kontinuierliche amperometrische Bestimmung der Vertikalverteilung des Sauerstoffs im Meer. Kieler Meeresf. 18,H.2, 151 – 160 – GREEN, E.J. und CARRITT, D.E. (1967): New tables for oxygen saturation of sea water. J. Marine Res. 24, – CARPENTER, J.H. (1966): New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. Limnol. Oceanogr. 11, 264 – 277