

Zur Anwendung elektrischer Sauerstoffsonden in Seen

F. BERGER

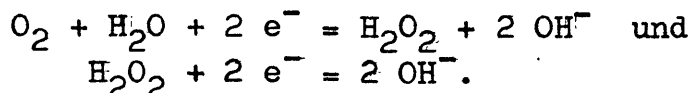
Für die unmittelbare elektrische Messung des Sauerstoffgehalts in verschiedenen Tiefen einer geschichteten Wassermasse ohne Probenentnahme kommen zwei Methoden in Betracht: das Reststromverfahren und die polarographische Registrierung.

Das Reststromverfahren (TÖDT 1928, 1942) beruht auf der Wirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf eine vollständig polarisierte Kathode aus Edelmetall, die durch eine konstante Spannungsquelle gegen das Untersuchungswasser um einige Zehntel Volt negativ aufgeladen wird. Der über ein Messinstrument fließende Polarisationsstrom entlädt an der Elektrode H-Ionen zu H-Atomen, die sich an das Kristallgitter der Elektrode anlagern und nun eine Gegenspannung aufbauen, die den Polarisationsstrom schliesslich zum Versiegen bringt. - Befindet sich Sauerstoff im Wasser, so wird laufend ein Teil des angelagerten Wasserstoffs wegoxydiert, die Gegenspannung wird kleiner gehalten und es bleibt ein Reststrom bestehen, der der depolarisierenden Wirkung des Sauerstoffs entspricht. Die Lage dieses dynamischen Gleichgewichts und damit die Stärke des Reststroms werden bestimmt:

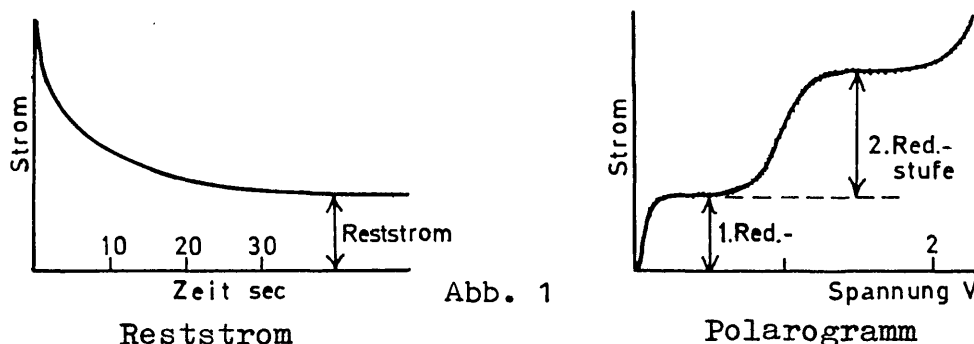
1. vom Sauerstoffgehalt des Wassers (seinem Partialdruck),
2. von der Wassererneuerung um die Elektrode,
3. von der Temperatur, die die Reaktionsgeschwindigkeit steuert,
4. von der Leitfähigkeit des Wassers zwischen der polarisierten Elektrode und einer Ableitelektrode.

Bei der polarographischen Registrierung (HEYROVSKY 1927) wird an eine nicht polarisierbare Elektrode aus tropfendem Quecksilber eine linear ansteigende Spannung angelegt. Beim Erreichen der für jedes positive Ion charakteristischen Entladespannung scheidet sich

dieses am Quecksilber ab und wird mit dem fallenden Tropfen entfernt. Dabei entsteht ein Stromanstieg proportional zur Konzentration des Ions, ein "Polarogramm". Auch der gelöste Sauerstoff erzeugt zwei solcher Stromstufen, sie entsprechen den beiden Reduktionsfolgen



Da es üblich geworden ist, auch die nach dem Reststromprinzip arbeitenden Sauerstoffsonden als "polarographisch" zu bezeichnen, sind Reststromverlauf und Polarogramm hier nebeneinander skizziert (Abb. 1):



Nebenerscheinungen verursachen Störungen im Polarogramm, die durch Zusätze zur Probe (z.B. Thymol) unterdrückt werden können. Auch Humussubstanzen, wie sie in manchen Seen von Natur aus vorhanden sind, haben solche störungsdämpfende Wirkung. Tatsächlich gelang es mit einer versenkbaren Tropfelektrode in Braunwasserseen Sauerstoffkurven aufzunehmen, die mit jenen der chemischen Bestimmung gut vergleichbar waren (RYHÄNEN, Helsinki, Privatmitteilung).

Für das Arbeiten im Freien, besonders wenn es sich um tiefe, geschichtete Seen handelt, ist die Quecksilbertropfelektrode zu umständlich. Das Reststromverfahren verlangt eine Beherrschung der drei wichtigsten Faktoren: Wasserbewegung, Temperatur und Leitfähigkeit, die den Messwert beeinflussen. Eichkurven für verschiedene Leitfähigkeiten und Temperaturen wurden aufgestellt (TÖDT 1942, OHLE 1953) und OHLE fand eine wichtige Fehlerquelle, die Kalkabscheidung auf der Goldelektrode infolge der starken Alkalisierung in der Grenzschicht durch den Polarisationsstrom.

"Freie", also direkt ins Wasser tauchende  $O_2$ -Elektroden nach TÖDT, oder verbessert nach OHLE, bestanden aus einer kleinen Goldkathode, der eine relativ grossflächige Anode aus unedlem Metall, Cadmium, später Zink, gegenübergestellt war. Diese Anode diente auch zugleich als Spannungsquelle für den Polarisationsstrom (Abb. 2a)\*.

Der von der Wasserqualität allzu abhängige Polarisationsstrom legte eine Trennung des Stromkreises vom Untersuchungswasser nahe. Die industrielle Herstellung sehr dünner gasdurchlässiger, aber ionendichter Membranen aus Kunststoff ermöglichte es CLARK 1959, den Stromweg Kathode - Anode über eine KCl-Lösung vom Wasser fernzuhalten, aber den Zutritt gelöster Gase, und damit des  $O_2$  zur Kathode über den Diffusionsweg zu ermöglichen. Mit dieser vorteilhaften Anordnung war aber der Nachteil verbunden, dem Sauerstoff auf seinem Vordringen zur Kathode ein doppeltes Hindernis in Gestalt der Membran und der dünnen Elektrolytschicht in den Weg zu legen (Abb. 2b).

Abb. 2

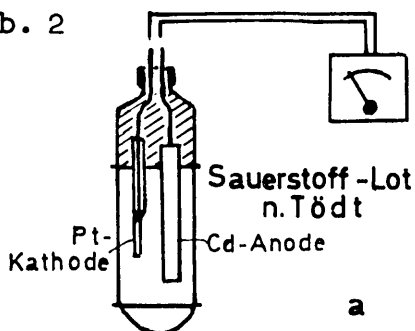
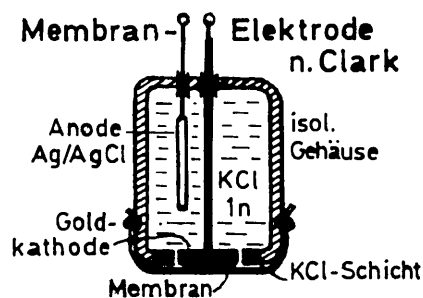


Abb. 2



Hier liegen die wichtigsten Fehlerquellen für die Funktion von Membranelektroden (Membrane-covered Polarographic Oxygen Detector "MPOD", HITCHMAN 1978) verborgen, denn der Messwert wird vom dynamischen Gleichgewicht Polarisation - Depolarisation bestimmt und das vorgeschaltete Diffusionshindernis muss ausserordentlich konstant sein, wenn Null-Justierung und  $O_2$ -Eichung es ebenfalls bleiben sollen. Es hat sich gezeigt, dass bei  $O_2$ -Messungen in stark geschichteten Seen grosse Abweichungen auftreten, obwohl die technische Ausführung der Geräte

\* Eines der ersten "Sauerstoff-Lote", das von TÖDT für Versuche in Seen angefertigt worden ist, befindet sich als "historisches Gerät" in der Biologischen Station Lunz.

eine hohe Qualität aufweist. Bei der Vielfalt an Membran-Elektroden, die sich im Handel befinden, war es sehr willkommen, dass im Rahmen eines Seminars der Zoophysiologischen Abteilung des Zoologischen Instituts der Universität Innsbruck Gelegenheit geboten wurde, fünf Messgeräte verschiedener Herstellerfirmen, von deren Vertretern vorgeführt, auf dem meromiktischen Piburger See (Ötztal, Tirol) vergleichen zu können, wobei von limnologischer Seite Sauerstoff und Redoxpotential nach bewährten Methoden gemessen wurden.

Die Versuche fanden am 4. Oktober 1978 statt. Der See befand sich am Ende der Sommerstagnation (Abb. 3). Nach einem  $O_2$ -Maximum in 8 m Tiefe folgte ein rascher Abfall bis 16 m und dann ein allmählicher Übergang zur  $O_2$ -Grenze

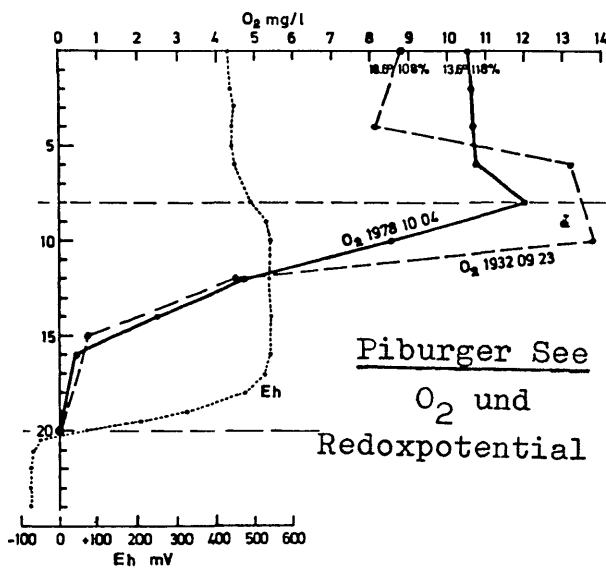


Abb. 3

bei 20 m, welche durch den Vorzeichenwechsel des Redoxpotentials markiert war. Bemerkenswert ist, dass am 23. Sept. 1932, fast genau 46 Jahre vorher, die Lage des  $O_2$ -Maximums und die Obergrenze der anaeroben Tiefenschicht (bestätigt durch den Ferri-Ferrowechsel) in den gleichen Tiefen gefunden worden sind. (MÜLLER 1933).

Die Messergebnisse der fünf Sonden, hier mit A, B, C, D und E bezeichnet, sind in den folgenden Diagrammen der Abb. 4 den nach der Winkler-Methode gewonnenen  $O_2$ -Werten so gegenübergestellt, dass nur die Abweichungen der elektrischen von den chemischen Messwerten in  $mg O_2/l$  sichtbar werden. Alle Messgeräte waren einige Stunden vor dem Einsatz auf Null justiert und mit luftgesättigtem Wasser geeicht worden.

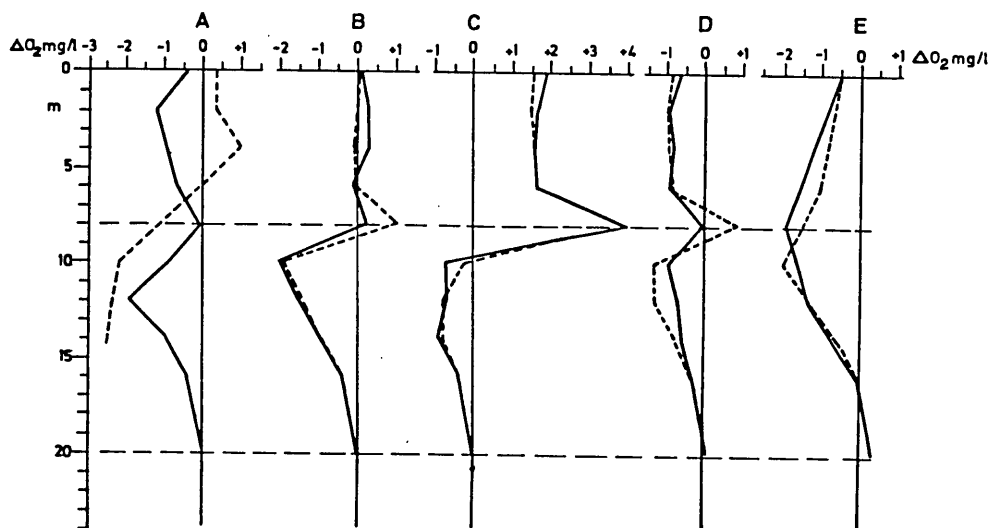


Abb. 4: Abweichung der elektrischen Anzeigen von den Winkler-Werten, — im Abstieg, ----- im Aufstieg gemessen.

Es ergeben sich folgende Beurteilungen:

1. Übereinstimmung bei Ab- und Aufstieg: bei A schlecht, bei den anderen gut.
2. Oberflächenwert: bei B gut, bei D und E um 0.5 mg/l zu niedrig, bei C um fast 2 mg/l zu hoch.
3. Maximum in 8 m Tiefe (im Abstieg): bei A, B und D richtig, bei C um 4 mg/l zu hoch, bei E um 2 mg/l zu niedrig.
4. Im Metalimnion, 10 bis 16 m: alle Anzeigen zu niedrig.
5. In 16 m Tiefe: Winkler 0.43 mg/l, Redox positiv. Anzeige "Null" oder Spur bei A, B, C und D, bei E richtig.
6. In 20 m Tiefe: Winkler = 0.00, Redox negativ: A und C richtig, B, D und E bis 0.3 mg/l O<sub>2</sub> statt Null.

Die Eichung hat sich nur bei B gehalten, bei den anderen nach + oder - verschoben. Im Sauerstoffgefälle zwischen 10 und 20 m Tiefe scheint über alle Ungenauigkeiten hinweg ein systematischer Fehler aufzutreten. Um eine bessere Einsicht zu gewinnen, wurden alle elektrochemischen Oberflächenwerte auf den Winklerwert 10.55 mg/l "justiert" und die übrigen Werte der Serien entsprechend proportional korrigiert. Das Ergebnis dieser bereinigten Vergleiche zeigt Abb. 5, die elektrischen Messwerte sind in Prozenten der Winkler-Zahlen ausgedrückt, berücksich-

tigt wurden nur die Abstiegswerte. Definitionsgemäss besteht an der Oberfläche 100 %-ige Übereinstimmung. In der trophogenen Schicht bis zum O<sub>2</sub>-Maximum betragen die Abweichungen etwa  $\pm 10\%$  (C zu E

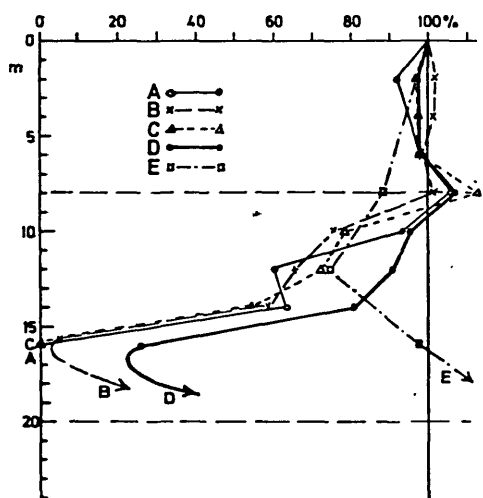


Abb. 5

trotz "Nacheichung" 20 % Differenz !), dann aber fallen alle Anzeigen rapid ab gegen 80 - 70 - 60 % des chemisch bestimmten Sauerstoffgehalts und die Sauerstoffgrenze in 20 m Tiefe, die so scharf an dem Vorzeichenwechsel des Eh erkennbar ist, wurde von keinem der fünf Geräte richtig angezeigt. Die Pfeile an den unteren Enden von B, D und E weisen darauf hin, dass diese

Sonden in 20 m Tiefe, wo kein Sauerstoff mehr vorhanden war, noch immer einen O<sub>2</sub>-Rest meldeten (% O<sub>2</sub> + unendlich).

Eine völlige Übereinstimmung zwischen chemisch-analytischer und physikalischer Sauerstoffbestimmung ist bekanntlich nicht zu erwarten, denn das Manganhydroxyd absorbiert im statu nascendi den gesamten Sauerstoffvorrat, unabhängig von Temperatur, Partialdruck oder Salzgehalt, während die Membranelektrode den Partialdruck (der von Temperatur und Salzgehalt abhängt) auf dem Umweg über Diffusion und Depolarisation misst. Physiologisch und damit auch ökologisch interessiert vor allem der Partialdruck und messtechnisch wäre eine Membransonde das geeignete Instrument. Nur zeigen die Vergleichsmessungen, dass trotz präziser Ausführung noch weitere Verbesserungen erforderlich sind.

Um einen Einblick in die Fehlerquellen zu gewinnen, wurde zunächst eine unmittelbare Vergleichsmöglichkeit zwischen Winkler-O<sub>2</sub> und Elektrodenanzeige geschaffen und an einer Membranelektrode neuerer Ausführung angewendet. Die Einrichtung (Abb. 6) besteht aus einem 4 Liter fassenden Kolben mit zwei Tuben und einem Ablasshahn. Durch ein

Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte können verschiedene Gase feinst verteilt eingeleitet werden, wodurch auch

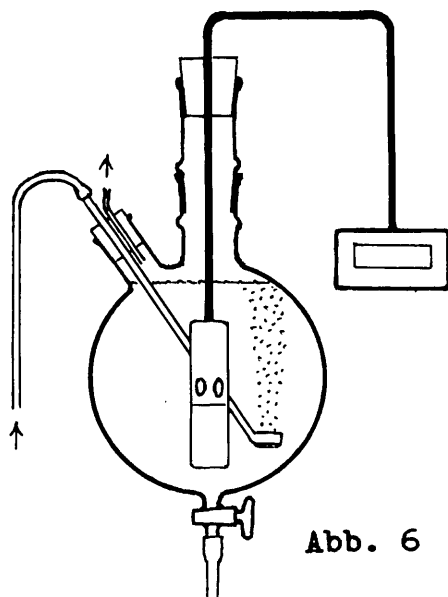


Abb. 6

der Kolbeninhalt gut durchmischrt wird. Unter der Elektrode ist ausserdem ein kleiner Anströmmotor vorgesehen. Durch den Ablass werden jeweils 2 Winklerflaschen von 60 ml Inhalt abgefüllt und sofort analysiert. Unter Beachtung aller technischen Details der Winkler-Methode sind Übereinstimmungen auf 0.03 mg/l O<sub>2</sub> zu erreichen und dienen als Beweis für die Homogenität des Kolbeninhalts und damit für die

momentane Vergleichbarkeit der Elektrodenanzeige mit dem Winkler-Wert. An Wässern werden Karbonat-, Silikat-, Humus- und schlammnahe Tiefenwässer mit Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd und Propan begast, wobei jeweils eine ab- und zunehmende Sauerstoffreihe in mehreren Stunden durchlaufen wird. Der Sättigungswert mit Luft wird über Temperatur und Barometerstand kontrolliert.

Einige Beispiele sollen zeigen, welche Abweichungen manchmal auftreten. Bei diesen Versuchen wurde noch reines Quellwasser vom Karbonattypus, mit destilliertem Wasser zur Hälfte verdünnt, verwendet, sowohl um Fällungen zu vermeiden, als auch um die Proportionalität zwischen Sauerstoffgehalt und Partialdruck voraussetzen zu können. Die Justierung der Null-Anzeige erfolgte in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung oder im Versuchswasser, wenn der Winkler-Wert Null oder nur wenig darüber war. Stickstoff ist bekanntlich immer etwas sauerstoffhältig (technische Qualität), während Kohlendioxyd und Propan einwandfreie Nullwerte erreichen lassen.

	Gas	Winkler- O <sub>2</sub>	Membran- sonde	Differenz mg/l
I.	Luft	8.78	8.8 (geeicht)	-
	CO <sub>2</sub>	3.71	3.1	- 0.6
	CO <sub>2</sub>	0.00	1.9	+ 1.9
	CO <sub>2</sub>	0.00	0.0 (justiert)	-
	Luft	6.50	3.7	- 2.8
	Luft	8.59	4.0	- 4.6
Neue Membran eingesetzt				
II.	---	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.0 (justiert)	-
	Luft	8.85	8.9 (geeicht)	-
	CO <sub>2</sub>	0.13	1.4	+ 1.3
	Luft	2.60	2.9	+ 0.3
	Luft	6.58	6.1	- 0.5
	Luft	8.80	9.2	+ 0.4
III.	Luft	9.09	9.1 (geeicht)	
	Stickst.	0.88	1.4	+ 0.5
	Stickst.	0.16	0.6	+ 0.4
	Luft	6.86	4.0	- 2.9
	Luft	8.64	8.6 (geeicht)	-
	Luft 7 <sup>h</sup>	8.60	8.4	- 0.2
IV.	Stickst.	0.20	0.1	- 0.1
	Luft	8.79	8.8 (geeicht)	-
	Stickst.	4.03	4.3	+ 0.3
	Stickst.	0.12	0.2	+ 0.1

Diese Versuche zeigen, dass auch unter Laborbedingungen Fehler auftreten, die den seinerzeit auf dem Piburger See beobachteten grössenmässig entsprechen. - Tab. I weist auf eine Schädigung der Elektrode durch CO<sub>2</sub> hin, die absteigend nicht auf Null und im Aufstieg nicht mehr zum Sättigungswert kommt. - Tab. II: Neue Membran, gleicher Ausgang bezüglich Null und Eichung, CO<sub>2</sub>-Störung, aber Rückkehr bei Belüftung zu mässigem Fehler. - Tab. III: Fortsetzung und Eichung, dann im Abstieg mit N<sub>2</sub> mässige Fehler, im Aufstieg viel zu niedrige Anzeige, dann nach O<sub>2</sub>-Sättigung und Eichung im Abstieg wieder gut. - Tab. IV: Wiederholung, im Abstieg mit N<sub>2</sub> geringe Abweichung.



Manche Erfahrungen haben gezeigt, dass auch im Anodenraum Fehlerquellen zu beseitigen sind. Die Versuche werden mit einer verbesserten Elektrode fortgesetzt.

### Zitierte Literatur

- CLARK, L.C. 1959. Electrochemical device for chemical analysis. US Patent 2913386, issued Nov. 17.
- HEYROVSKY, J. Polarographie. Springer, Wien 1941.
- HITCHMAN, M.L. Measurement of dissolved oxygen. Wiley and Sons, and Orbisphere Laboratories, Geneva, Switzerland, York, Maine, 1978.
- MÜLLER, H., 1933. Limnologische Feldmethoden. Int. Revue d. ges. Hydr. u. Hydr. 28, 351-398.
- OHLE, W., 1953. Die chemische und die elektrochemische Bestimmung des molekular gelösten Sauerstoffs der Binnengewässer. Mitt. d. Int. Vereinigung f. Limnologie 3.
- TÖDT, F. 1928. Korrosion und Reststrom. Elektrochemie, 586 u. 853.
- TÖDT, F. 1942. Grundlagen und Anwendung der elektrochemischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Gesundheits-Ingenieur 65, 76-79.

### Summary

The comparison of the results of oxygen measurements in a meromictic lake by five commercially obtainable membrane electrodes (MPOD), Winkler method, and redox potential led to labor experiments on the discrepancy between the different results in water with decreasing and increasing oxygen content. The aim is to improve the correspondence of results under conditions like those in deep meromictic lakes.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresbericht der Biologischen Station Lunz](#)

Jahr/Year: 1981

Band/Volume: [1980\\_004](#)

Autor(en)/Author(s): Berger Franz

Artikel/Article: [Zur Anwendung elektrischer Sauerstoffsonden in Seen. 217-225](#)