

W. Schindler, F. Gerlach, H. Kaden *

pH-Sensor für Präzisionsmessungen in Tiefenwässern

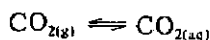
pH-Messungen in Tiefenwässern werden in der Praxis nach wie vor mit Glasmembranelektroden ausgeführt. Die dabei erzielten Meßgenauigkeiten betragen im allgemeinen $\Delta\text{pH} = \pm 0,1$. Wesentlich höhere Anforderungen an die Meßgenauigkeit ergeben sich bei pH-Messungen im Meerwasser [1].

In Wassertiefen > 100 m sind pH-Messungen mit konventionellen Glaselektroden-Meßketten nicht mehr sicher durchführbar. Sie erfordern spezielle Maßnahmen des Druckausgleiches an den Elektroden.

pH-Meßfehler, insbesondere bei Änderungen von Temperatur und Druck, sind auf elektrochemische und thermische Unsymmetrien im Meßsystem bzw. auf inkonstante Diffusionspotentiale zurückzuführen.

Bei der Konstruktion einer neuen pH-Meßsonde für Tauchtiefen bis 6 000 m wurden Ursachen für Meßfehler weitgehend beseitigt, und es wurde ein neuartiges Kolben-Druckausgleichssystem mit definierter Leckrate des Bezugs elektrolyten verwendet. Die Sonde ist druckfest in Edelstahl ausgeführt. Sie eignet sich besonders für die Aufnahme von pH-Tiefenprofilen und, bei Ausstattung mit einer druckkompensierten Einstabmeßkette, zur pH-Messung in Bohrlöchern von Tiefbohrungen.

Die Messung des pH-Wertes in Meerwasser und in Binnengewässern ist für Untersuchungen zum CO_2 -Austausch zwischen Hydrosphäre und Atmosphäre, zur Beurteilung der Wasserqualität, der Gewässerverunreinigung und für die Wasserbiologie bedeutungsvoll. In der Klimaforschung sind pH-Präzisionsmessungen im Meerwasser für die Untersuchung des Treibhauseffektes wesentlich, da die Ozeane über die Gleichgewichte



den Anstieg des CO_2 -Gehaltes der Atmosphäre abpuffern [2].

* Dipl.-Chem. Wolfgang Schindler, Dipl.-Ing. Frank Gerlach, Prof. Dr. Heiner Kaden, Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik e. V. Meinsberg, Fabrikstraße 69, 04736 Meinsberg

pH-Meßkette

In der Ozeanologie ist die pH-Messung in situ, die in der Aussagekraft gegenüber der Messung in Schöpfproben eindeutig Vorteile aufweist, noch relativ wenig verbreitet. Mehrparametersonden – in der Hydrologie als CTD-Sonden bekannt – werden für den Einsatz in größeren Tauchtiefen (> 2000 m) oft ohne pH-Sensor angeboten, oder sie sind mit einer pH-Meßkette ausgerüstet, die keine wesentlich höhere Genauigkeit als $\Delta\text{pH} = \pm 0,1$ ermöglicht.

Die Bemühungen beim Bau von pH-Präzisionsmeßsonden für Tiefenwässer müssen sich außer auf konstruktive Details vor allem auf die Untersuchung der Ursachen und die Vermeidung von Meßfehlern richten.

Das elektrische Potential gewässerter Glaselektroden stellt sich in < 1 s ein und bleibt über längere Zeit nahezu konstant. Die Ursachen für Meßfehler sind folgender-

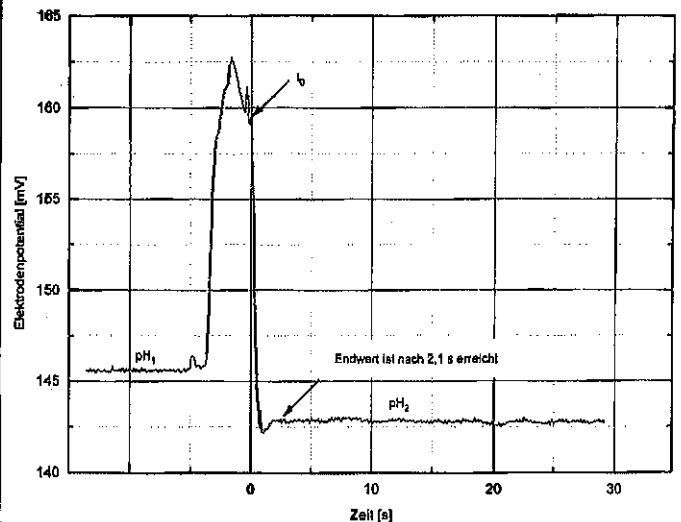


Abb. 1: Ansprechverhalten des pH-Sensors beim Wechsel der Meßlösung $\text{pH}_1 = 6,86$, $\text{pH}_2 = 8,50$, $T = 25^\circ\text{C}$, Keramikdiaphragma, Bezugs elektrolyt: 2,8 M KCl

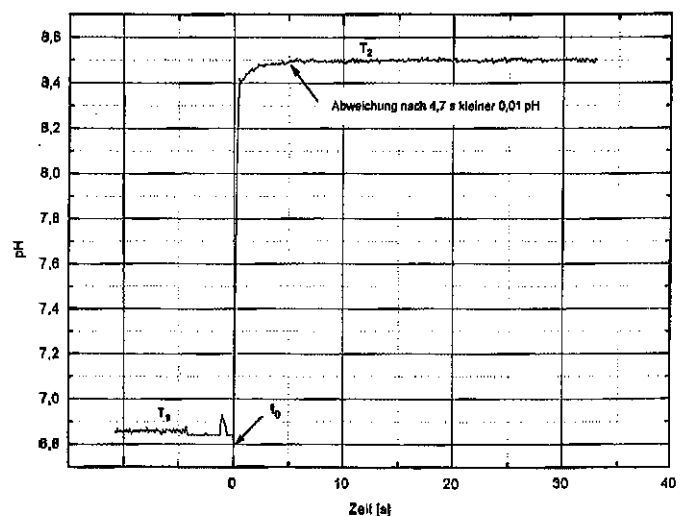


Abb. 2: Ansprechverhalten des pH-Sensors beim Wechsel der Temperatur $T_1 = 15^\circ\text{C}$, $T_2 = 5^\circ\text{C}$, Meßlösung: NBS-Puffer ($\text{pH} = 4,01$), Keramikdiaphragma, Bezugs elektrolyt 2,8 M KCl

maßen zu begründen:

- Die an der Grenzschicht Bezugs elektrolyt / Meßlösung bzw. am Diaphragma der Bezugs elektrode auftretenden Diffusionspotentiale sind zeitlich und in Abhängigkeit vom Meßmedium veränderlich.

- Das Potential der Bezugs elektrode kann durch eindiffundierende Meßlösung verändert werden.
- Die Ableitelektroden in Glas- und Bezugs elektrode sind elektrochemisch unsymmetrisch und weisen unterschiedli-

che Temperaturkoeffizienten des Elektrodenpotentials auf.

- Der Wärmeübergang zwischen Meßlösung und Ableitelektrode verläuft in den beiden Einzelelektroden der pH-Meßkette bei Temperaturwechsel nicht synchron.

Der Einfluß dieser Fehlerursachen auf den Meßwert wurde untersucht und führte beim Aufbau der neuen Präzisions-pH-Einstabmeßkette mit Druckkompensation zu folgenden Besonderheiten:

- Durch die Anwendung eines neuartigen Druckausgleichsystems mit definierter Leckrate des Bezugsselektrolyten [3] wurden zeitliche Schwankungen der Diffusionspotentiale von ca. 7 mV auf <0,5 mV reduziert. Der stetige Ausfluß von Bezugsselektrolyt hat zur Folge, daß am Keramikdiaphragma unabhängig vom Außendruck und von der Zusammensetzung der Meßlösung definierte Bedingungen herrschen. Außerdem wird das Eindiffundieren von Meßlösung in die Bezugsselektrode verhindert.

Der symmetrische Aufbau der pH-Meßkette wurde folgendermaßen erreicht: Von Ag/AgCl-Schmelzkörpern, hergestellt nach einer bestimmten Vorschrift, wurden solche ausgesucht und verwendet, deren Potentialabweichung < 0,1 mV betrug.

- Durch Angleichen der geometrischen Formen von Bezugsselektrode und Glaselektrode wird thermisch-symmetrisches Verhalten bei Temperaturänderung erreicht. Die Zylinderform ist hierfür günstiger als die Kugelform.

Die durch diese Merkmale gekennzeichnete druckkompensierte pH-Meßkette wurde in einem Laborautoklaven unter Verwendung von NBS- und Meerwasserpuffern bis zu Drücken von 70 mPa getestet und ergab sehr günstige Meßeigenschaften. Es wurde eine Meßgenauigkeit von $\Delta pH = \pm 0,01$ erreicht, wenn eine sorgfältige Kalibrierung vorgenommen wurde. Die dazu verwendeten Pufferlösungen wurden entweder nach der DIN-Vorschrift 19266 (NBS-Puffer) oder nach Vorschriften hergestellt, die in [4] zusammengefaßt sind (Meerwasserpuffer). Die Sprungantworten der Meßkette bei Temperatur- bzw. pH-Wechsel sind in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Eine Abweichung vom Endwert $\Delta pH = \pm 0,01$ wird nach 2,1 s bzw. 4,7 s erreicht.

Neues Druckausgleichssystem

Konstruktive Lösungen für pH-Tiefseesonden sind aus der Literatur [5 - 7] bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Neuentwicklung entstanden zwei unterschiedliche Meßsysteme entweder mit getrenntem bzw. mit gemeinsamem Druckausgleich für pH-Glaselektrode und Bezugsselektrode. Bei dem getrennten Druckausgleichssystem (Abb. 3) bestehen Glaselektrode und Bezugsselektrode aus einer Glashülse und einem in diese Hülse eingeschliffenen Glaskolben, der frei beweglich und dessen unteres Ende mit einem dünnwandigen zylindrischen Glasteil abgeschlossen ist. Das in den Elektroden integrierte Kolben-Druckausgleichssystem mit hochviskosem Silikonöl als Zwischenmedium ermög-

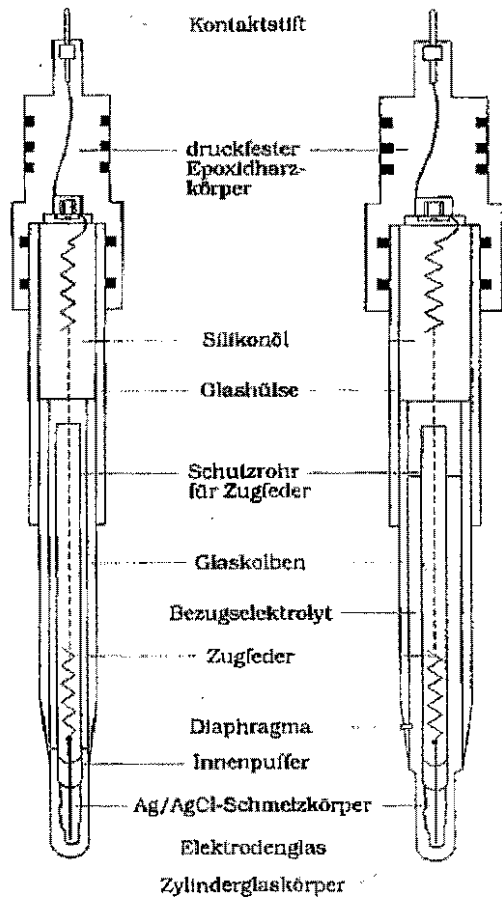


Abb. 3: Kolbendruckausgleichssystem von Glas- und Bezugselektrode der pH-Tiefseesonde

licht es, Einzelelektroden einer getrennten Meßkette bequem auszutauschen. Der Elektrodenwechsel kann ohne Schwierigkeiten vom Anwender vorgenommen werden.

Veränderungen des Außendruckes werden durch den frei beweglichen Glaskolben auf den Innenraum der Elektroden übertragen. Ein Differenzdruck wird dadurch erzeugt, daß die innenliegende Zugfeder den Glaskolben in Richtung Epoxidharzschicht zieht. In beide Zylinderglaskörper ragt die Ag/AgCl-Schmelzkörper hinein, deren Aufbau gemäß [8] auf einem Platindraht erfolgt, der in das Schutzrohr der Zugfeder eingeschmolzen wurde.

Die Möglichkeit, einen konstanten, vom Außendruck unabhängigen Differenzdruck am Keramikdia-

phragma aufrecht zu erhalten und somit eine fließende Grenzfläche zwischen Bezugselektrolyt und Meßmedium zu realisieren, ist ein besonderer Vorzug des Meßsystems.

Der vorgegebene Differenzdruck bestimmt die Ausflußrate des Bezugselektrolyten durch das Diaphragma. Beispielsweise bewirkt ein Differenzdruck von 20...30 kPa, bei einem Elektrolytvorrat von 6...8 ml in der Bezugselektrode eine Ausflußrate von 60...80 µl/d. Das entspricht einer wartungsfreien Standzeit der Meßkette von 100 Tagen. Als Diaphragmen bieten nur Keramikstifte die notwendige Sicherheit für eine konstante Ausflußrate über längere Zeit.

In Abb. 4 ist eine pH-Tiefseesonde mit einem gemeinsamen Druckausgleich für Glaselektrode, Bezugselektrode und Temperaturfühler

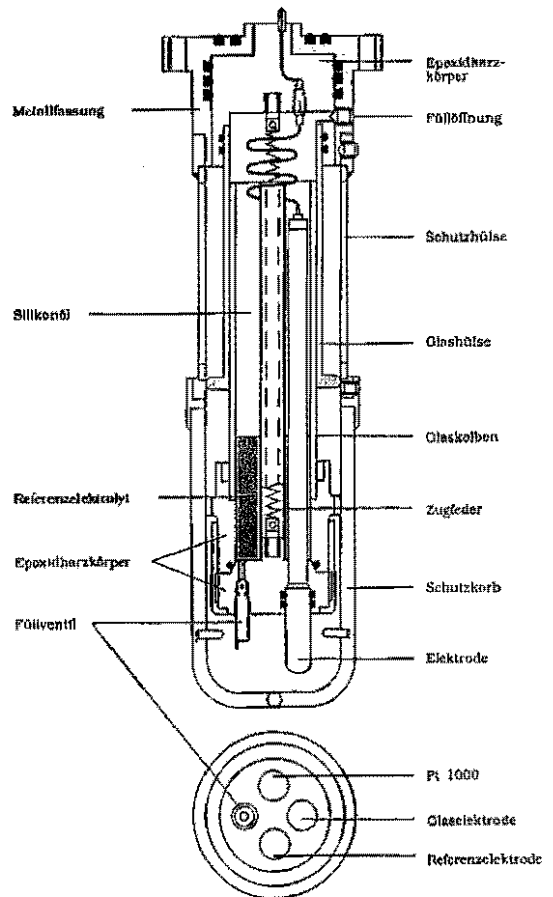


Abb. 4: pH-Tiefseesonde mit gemeinsamem Druckausgleich für alle Meßfühler

dargestellt. Sie enthält einen größeren Vorrat an Bezugselektrolyt und ist für die wartungsfreie Standzeit von mindestens 6 Monaten ausgelegt. Nach dieser Zeit kann der Bezugselektrolyt ohne Ausbau der Elektroden oder Demontage des Druckausgleichssystems ergänzt werden.

Das neue Druckausgleichssystem in Kombination mit der elektrochemischen und der thermischen Symmetrie des Aufbaus der pH-Meßkette ergibt eine besonders günstige Meßdynamik der Sonde.

Robuste Konstruktion

Die in Abb. 5 dargestellte Sonde besitzt ein druckfestes Gehäuse aus seewasserfestem V4A-Stahl zur Aufnahme der Meßwertelektronik. Die jeweils geforderte Tauchtiefe bestimmt die Wandstärke des Gehäuses.

Ein Schutzkorb aus Edelstahl verhindert die mechanische Beschädigung der pH-Meßkette. Für den stand-by-Zustand ist im Innenraum des Schutzkorbes ein elastischer Becher aus Polymermaterial vorgesehen, der die Meßelektroden umschließt und die gleiche Elektrolytfüllung wie die pH-Meßkette als Aufbewahrungslösung enthält. Zur Temperaturkompensation des Meßsignals enthält die Sonde einen druckkompensierten Temperaturfühler Pt 1000.

Eine Kaskade aus drei übereinander angeordneten O-Ringen auf dem Epoxidharzschicht bewirkt die Abdichtung der Meßkette gegen das Sondengehäuse. Dieses Dichtelement muß dem hydrostatischen Druck von 60 MPa gegenüber dem Elektronikteil standhalten.

Die im Innern des Edelstahl-

gehäuses befindliche Sonderelektronik ermöglicht die Adaptierung des Meßsystems an kommerzielle CTD-Sonden. Neben der Betriebsspannungsaufbereitung, der galvanischen Kanaltrennung und der Sensorsignalanpassung gehört die Signalaufbereitung für nachfolgende Meßsysteme zum Funktionsumfang der Sonderelektronik. Die elektrische Verbindung zur Unterwassereinheit des Datenerfassungssystems wird über ein druckwasserfestes Kabel mit Unterwasser-Steckverbindern realisiert.

See-Erprobung

Nach umfassenden Prüfungen des pH-Meßsystems unter Laborbedingungen wurde im März 1993 eine See-Erprobung in der Ostsee durchgeführt. Trotz geringer Tauchtiefen (bis max. 240 m) boten sich sehr günstige Bedingungen für die Testung des Meßverhaltens bei Änderung von Temperatur- und pH-Wert. Für die Ostsee ist eine ausgeprägte Schichtung des Wasserkörpers charakteristisch, eine Erscheinung, die durch das Eindringen von Nordseewasser als Folge der Februarstürme des Jahres 1993 besonders deutlich war. Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen ergaben sich innerhalb weniger Meter Sprünge von Temperatur, pH-Wert und Salinität. Wie Abb. 6 zeigt, folgt die pH-Meßsonde OM 87 den Änderungen des pH-Wertes schneller und mit besserer Auflösung als eine zum Vergleich herangezogene Sonde anderer Herkunft. Die Erprobungsfahrt erbrachte den Nachweis für die Seetauglichkeit und für die gute Handhabbarkeit der Sondenkonstruktion.

Weitere Anwendungen

Die hier vorgestellten zwei Ausführungsformen der pH-Tiefseesonde ermöglichen Präzisions-pH-Messungen in situ bei ozeanologischen und limnologischen Untersuchungen. Sie sind auch für

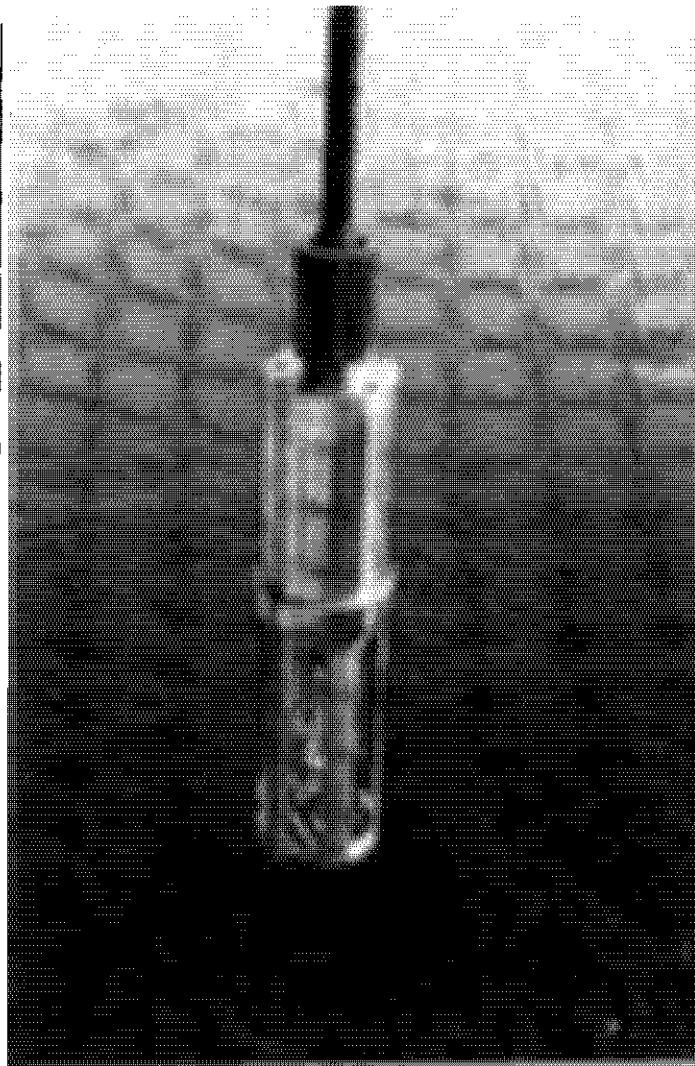


Abb. 5.: Meßbereite pH-Tiefseesonde

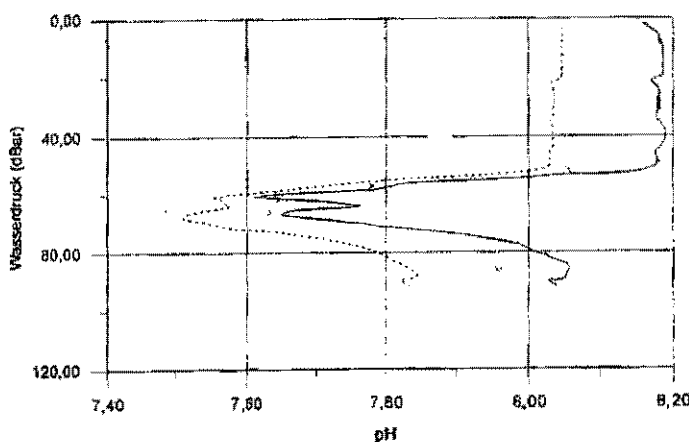


Abb. 6.: pH-Tiefenprofil an einer Meßstation in der Ostsee (Ergebnisse der Erprobungsfahrt mit dem Forschungsschiff „Alexander von Humboldt“, März 1993)

— Kontinuierliche Messung mit der Meinsberger Sonde
 - - - - - Sonde anderer Provenienz
 X Resultate von Messungen in Schöpfproben

pH-Messungen in Bohrlöchern von Tiefenbohrungen einsetzbar. Auf der Grundlage von Erkenntnissen, die im Rahmen des Forschungsvorhabens gewonnen wurden, entstand außerdem eine Hochdruck-pH-Meßkette für Industrieanwendungen, die bis 10 MPa und bis 100 °C einsetzbar ist.

Danksagung

Die veröffentlichten Ergebnisse sind Teil eines Forschungsprojektes, das von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ AiF unter dem Kennzeichen 374 D über die Gesellschaft für Maritime Technik e. V. (vormals Gesellschaft zur Förderung der Meerestechnik e. V.) gefördert wurde, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- [1] Byrne, R. H.; Robert-Baldo, G.; Thompson, S. W.; Chen, C. A. A.: Seawater pH measurement: An at-sea comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. *Deep-Sea Res.* 35 (1988) 1405-1410
- [2] Skirrow, G.: The Dissolved Gases—Carbon Dioxide. In: Riley, J. P.; Skirrow, G. (Ed.): *Chemical Oceanography*. Academic Press, London 1975
- [3] Schindler, W.; Bäurich, A.; Mitschke, F.: Elektrodenhalterung zur Druckkompensation an elektrochemischen Meßsystemen. DE 40 35 447 A1 (1990)
- [4] UNESCO (Ed.): *UNESCO technical papers in marine science, No. 60: Reference materials for oceanic carbon dioxide measurements*. o. O. 1991
- [5] Ben-Yaakov, S.; Kaplan, I. R.: High Pressure pH Sensor for Oceanographic Applications. *Rev. Sci. Instr.* 39 (1968) 1133-1138
- [6] Ben-Yaakov, S.; Ruth, E.: An improved in situ pH sensor for Oceanographic and Limnological Applications. *Limnol. Oceanogr.* 19 (1974) 144-151
- [7] Wilson, T. R. S.; McPhail, S. D.; Braithwait, A. C.; Koch, B.; Dogan, A.; Distèche, A.: An Instrument to Measure pH and Formation Factor in situ Across the Seawater-sediment Interface. *Deep-Sea Res.* 36 (1989) 315-321
- [8] Schwabe, K.; Schindler, W.: Verfahren zur Herstellung von Bezugselektroden. DD 112 522 (1973)