

KAI WIEGRAN

**Entwicklung elektrochemischer Sensoren  
zur Bestimmung von Carbonatspezies  
in Meerwasser**

Münster 2000



Analytische Chemie

**Entwicklung elektrochemischer Sensoren  
zur Bestimmung von Carbonatspezies  
in Meerwasser**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**KAI WIEGRAN**  
aus Wilhelmshaven

Münster 2000

Dekan:	Prof. Dr. W. Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. K. Cammann
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H.-D. Wiemhöfer
Tag der mündlichen Prüfungen:	
Tag der Promotion:	

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis Mai 2000 am Anorganisch-Chemischen Institut (Lehrstuhl für Analytische Chemie) der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Cammann angefertigt.



Ihr seid Rat: könnt Ihr diesen Elementen  
Stillschweigen gebieten und auf der Stelle Frieden  
stiften, so wollen wir kein Tau mehr anrühren.  
Gebraucht nur Euer Ansehn; wo nicht; so dankt  
Gott, daß Ihr so lange gelebt habt, und bereitet  
Euch in der Kajüte auf Euer Stündlein, wenn es  
schlagen sollte. – Lustig, liebe Kinder! – Aus dem  
Wege, sag ich!

WILLIAM SHAKESPEARE (1564-1616)

Der Sturm (1611), I. Aufzug, I. Szene

Der Bootsmann zu Gonzalo





Für Michaela und meine Eltern



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Ziel der Arbeit .....	3
3	Stand der Technik .....	5
3.1	Bestimmung des pH-Wertes .....	5
3.1.1	Definition des pH-Wertes und verschiedener pH-Skalen .....	5
3.1.2	Photometrische Bestimmung .....	6
3.2	Bestimmung des Kohlendioxid-Partialdrucks .....	7
3.2.1	Bestimmung nach DIN 38405 D8 .....	7
3.2.2	Die pCO <sub>2</sub> -Elektrode nach SEVERINGHAUS .....	8
3.2.3	Gaschromatographische Bestimmung .....	10
3.2.4	Infrarotspektroskopische Bestimmung .....	11
3.3	Bestimmung des TIC-Wertes .....	11
3.4	Bestimmung der Gesamtalkalinität .....	12
4	Elektrochemische Grundlagen .....	13
4.1	Grundlagen der Potentiometrie .....	13
4.1.1	Grundlegende Gleichungen .....	13
4.1.2	Der Aktivitätsbegriff .....	14
4.1.3	Potentialbildung an Phasengrenzflächen .....	16
4.1.4	Kinetische Betrachtung des Ladungsdurchtrittes an Phasengrenzen .....	17
4.1.5	Potentiometrische pH-Messungen .....	19
4.1.6	Ionenselektive Polymermatrix-Flüssigmembranelektroden .....	22
4.1.7	Kenndaten ionenselektiver Elektroden .....	25
4.2	Grundlagen der Coulometrie .....	27
4.2.1	Potentiostatische Coulometrie .....	28
4.2.2	Galvanostatische Coulometrie .....	30
4.2.3	Prinzip der coulometrischen Titration .....	31
4.2.4	Funktionsprinzip des coulometrischen Kohlendioxidsensors .....	32
4.3	Grundlagen der Konduktometrie .....	34
4.3.1	Theoretische Grundlagen .....	34
4.3.2	Leitfähigkeit von Elektrolyten .....	36
5	Chemische Betrachtung des Carbonatsystems .....	39
5.1	Hydrolysereaktionen von Kohlendioxid .....	39
5.1.1	Reaktion mit pH-neutralen Medien .....	39
5.1.2	Reaktion mit alkalischen Medien .....	40
5.2	Berechnung relevanter Parameter des Carbonatsystems .....	42
5.2.1	Der CO <sub>2</sub> -Partialdruck .....	42
5.2.2	Die Carbonataktivität .....	44
5.2.3	Iteratives Rechenverfahren .....	45

6	Voruntersuchungen zur Löslichkeit von CO <sub>2</sub> .....	47
6.1	Aufbau einer Gasmischapparatur .....	47
6.2	Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Löslichkeit in deionisiertem Wasser.....	49
6.2.1	Anwendung der DIN 38405 D8 .....	49
6.2.2	Charakterisierung einer kommerziellen pCO <sub>2</sub> -Elektrode nach SEVERINGHAUS .....	50
6.2.3	Abhängigkeit der CO <sub>2</sub> -Gelöstkonzentration von der CO <sub>2</sub> -Gaskonzentration .....	53
6.2.4	Vergleich von pCO <sub>2</sub> -Elektrode und DIN-Verfahren .....	53
6.3	Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Konzentration in synth. Meerwasser .....	55
6.3.1	Experimentelle Durchführung.....	55
6.3.2	Auswertung.....	57
7	Entwicklung eines coulometrischen CO <sub>2</sub> -Sensors .....	63
7.1	Iridiumoxidelektroden als Indikationssystem.....	63
7.1.1	Herstellung der Elektroden durch reaktives Sputtern.....	63
7.1.2	Iridiumoxidelektroden auf PET-Substraten .....	65
7.1.3	Iridiumoxidelektroden auf Glas-Substraten .....	69
7.1.4	Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten .....	71
7.2	Bestimmung des Meerwasser-pH-Wertes mit IrO <sub>2</sub> -Elektroden.....	73
7.2.1	Selektivitätsverhalten.....	73
7.2.2	Betriebsstabilität .....	74
7.2.3	Temperaturabhängigkeit .....	76
7.2.4	Kalibration nach der pH(NBS)- und der pH(T)-Skala .....	77
7.3	Entwicklung des Elektrolytsystems.....	79
7.3.1	Wässrige Absorptionselektrolyte .....	79
7.3.2	Beschreibung der Konzentrationsgradienten im Absorptionselektrolyten.....	82
7.4	Steuerung der coulometrischen Titration.....	83
7.5	Sensor in Vier-Elektrodenanordnung .....	84
7.5.1	Konstruktion des Sensors .....	84
7.5.2	Messungen zur Druckstabilität .....	85
7.5.3	Versuche zur Realisierung eines Rückseitenkontakts .....	87
7.5.4	Fazit.....	89
7.6	Sensor in Drei-Elektrodenanordnung .....	89
7.6.1	Rückseitenkontaktierung der Indikatorelektrode .....	89
7.6.2	Integration der IrO <sub>2</sub> -Elektrode in den coulometrischen Sensor .....	90
7.6.3	Konstruktion des Sensors .....	91
7.6.4	Elektrochemische Charakterisierung.....	92
7.6.5	Untersuchungen zur Betriebsstabilität.....	97
7.6.6	Veränderungen der Iridiumoxidelektroden .....	98
7.6.7	Fazit.....	100
8	Charakterisierung potentiometrischer carbonatselektiver Elektroden.....	103
8.1	Einleitung .....	103
8.2	Aufbau der Elektroden .....	103
8.2.1	Ionenselektive Membran .....	104
8.2.2	Transducer .....	105
8.3	Elektrochemische Charakterisierung.....	106
8.3.1	Experimenteller Aufbau .....	106
8.3.2	Kalibration in einer salzarmen Matrix .....	107
8.3.3	Kalibration in synthetischem Meerwasser .....	108

8.3.4	Selektivitätsverhalten .....	111
8.3.5	Betriebsstabilität .....	111
8.4	Berechnung des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks .....	112
8.4.1	Überprüfung des iterativen Rechenverfahrens .....	112
8.5	Fazit .....	116
9	Konduktometrische TIC-Bestimmung durch Fließinjektionsanalyse .....	119
9.1	Aufbau des fluidischen Systems .....	119
9.1.1	Pumpen, Ventile und Lösungen .....	120
9.1.2	Gaspermeationseinheit .....	121
9.1.3	Detektor .....	122
9.1.4	Leitwertmessgerät .....	124
9.2	Charakterisierung des Systems .....	126
9.2.1	Prinzip der Signalauswertung .....	126
9.2.2	Kalibration in chloridfreien Lösungen .....	127
9.2.3	Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit .....	129
9.2.4	Verbesserung des Systems .....	130
9.2.5	Kalibration in synthetischem Meerwasser .....	132
9.2.6	TIC-Bestimmung von Meerwasser-Realproben .....	133
9.2.7	Erweiterbarkeit des Systems zur TOC-Bestimmung .....	135
9.3	Fazit .....	136
10	Zusammenfassung und Ausblick .....	137
11	Anhang .....	143
11.1	Statistische Methoden .....	143
11.2	Symbole und Abkürzungen .....	146
11.3	Chemikalien .....	149
11.4	Geräte und Materialien .....	151
11.5	Software .....	152
11.6	Aufstockverfahren für pH-Elektroden .....	153
11.7	Aufstockverfahren für carbonatselektive Elektroden .....	153
12	Literaturverzeichnis .....	155



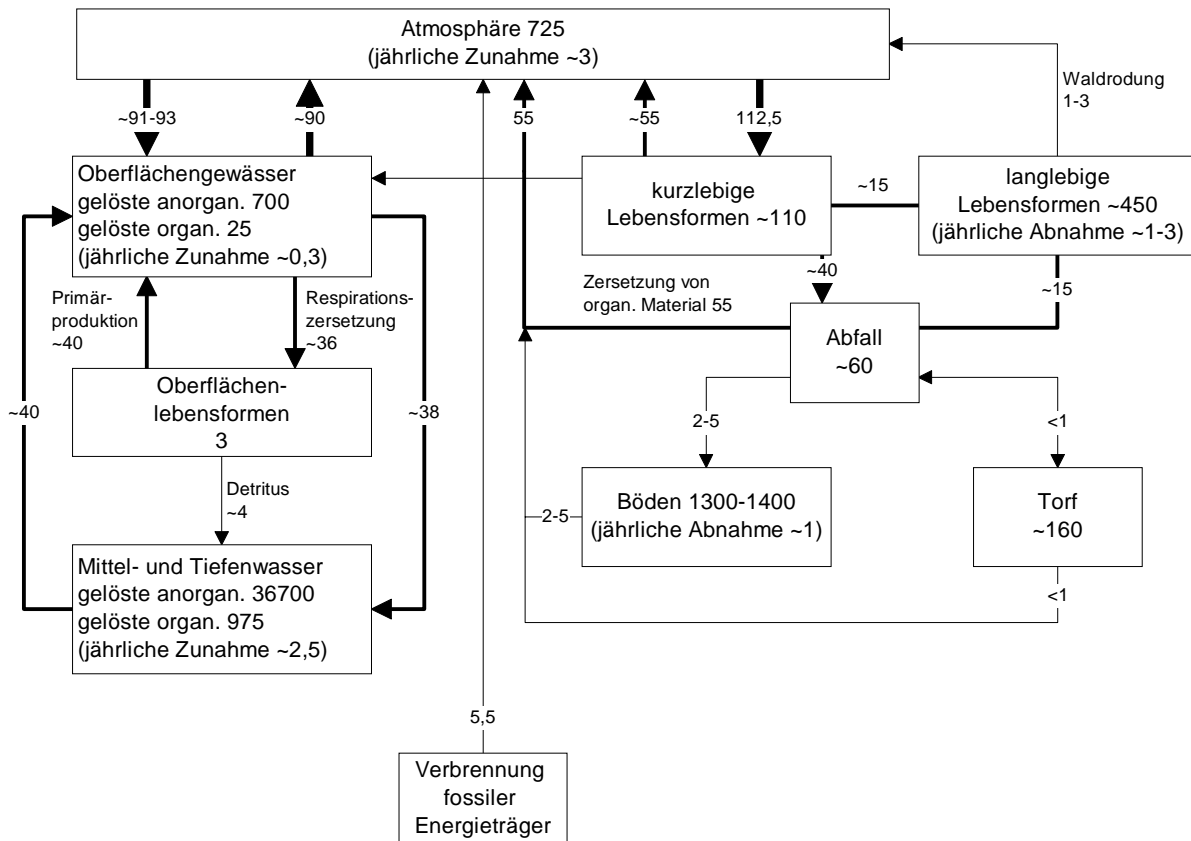
# 1 Einleitung

Kohlendioxid ist ein wichtiger Bestandteil der Biosphäre. Die Lufthülle der Erde enthält ca.  $2,3 \cdot 10^{12}$  t Kohlendioxid, die Ozeane etwa 50mal so viel ( $1,3 \cdot 10^{14}$  t), teils physikalisch gelöst, teils in Form von Carbonaten bzw. Hydrogencarbonaten. Jährlich werden der Atmosphäre durch Stoffwechselprozesse der Pflanzen (Assimilation) ca.  $6 \cdot 10^{11}$  t Kohlendioxid entzogen, doch beinahe die gleiche Menge wird durch die Atmung von Menschen, Tieren und Mikroorganismen (Dissimilation) wieder freigesetzt [1]. Der Kohlenstoffkreislauf ist somit ein elementarer Prozess für die Bildung und den Erhalt des Lebens auf der Erde. Dieser Prozess wird jedoch seit der Mitte des 20. Jahrhunderts durch die fortschreitende Abholzung der Regenwälder und die intensive Nutzung fossiler Brennstoffe in empfindlichem Maße gestört.

Wie aus Eiskernanalysen abgeleitet werden konnte, lag die mittlere  $\text{CO}_2$ -Konzentration von in der Atmosphäre bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts bei ca. 275 ppm und begann dann durch die Verbrennung fossiler Energieträger wie Öl, Kohle oder Gas immer weiter zuzunehmen [2]. Zum jetzigen Zeitpunkt liegt die atmosphärische Kohlendioxidkonzentration im Mittel bei 360 ppm mit jahreszeitlich bedingten Schwankungen um  $\pm 3$  ppm [3].

Kohlendioxid trägt neben Wasserdampf und Methan am stärksten zum Treibhauseffekt bei. Ursache dafür ist eine breite IR-Absorptionsbande des Kohlendioxids im Wellenlängenbereich von 12-20  $\mu\text{m}$  [4], die genau in den Bereich des Maximums der Energieabstrahlung der Erde fällt [5]. Der Einfluss der anthropogen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Konzentration auf die globale Erwärmung wird im Lauf des 21. Jahrhunderts noch deutlich zunehmen. Vorhersagen geben einen Anstieg auf 450-530 ppm im Jahr 2050 an [6]. Im Zuge dieser Zunahme gibt die UN-Behörde IPCC (Intergovernmental Panel on Climatic Change) geschätzte globale Temperaturanstiege von 4,5 °C und einen Anstieg des Meeresspiegels von bis zu 65 cm für das Jahr 2100 an [7, 8].

Aufgrund der zunehmenden atmosphärischen Konzentration nimmt mittelfristig auch die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid in den Weltmeeren zu. Diese stellen mit umgerechnet ca.  $3,84 \cdot 10^{13}$  t Kohlenstoff das größte Reservoir im aktiven Kohlenstoffkreislauf dar. Mit einem jährlichen Massenfluss von insgesamt ca.  $1,82 \cdot 10^{11}$  t Kohlenstoff zwischen Atmosphäre und Meerwasser wird zudem ein großer Teil des atmosphärischen Kohlendioxids schnell ausgetauscht (Abb. 1-1). Um ein genaueres Modell der Pufferkapazität der Meere sowie der realen Kohlendioxidflüsse zwischen der Atmosphäre und den Ozeanen erstellen zu können, ist es notwendig, detaillierte Informationen über den Kohlendioxidgehalt bzw. den Gehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff der Meere zu gewinnen.



**Abb. 1-1:** Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs mit einer Zyklusdauer von weniger als 1000 Jahren nach einer Einschätzung für das Jahr 1980. Reservoirgrößen in Gt Kohlenstoff, Flüsse in Gt Kohlenstoff pro Jahr [9].

Die genaue, regional aufgelöste Kenntnis der Flüsse zwischen Ozean und Atmosphäre ist eine wichtige Grundlage zur exakten Kombination von atmosphärischen Klimamodellen [10-18] mit ozeanographischen Strömungsmodellen [19-25]. Diese Kopplung basiert auf der simultanen Berechnung beider Modelle, wobei ein Modell die Grenzbedingungen für das jeweils andere zu Verfügung stellt [26-35]. Auf diesem Weg können exaktere globale Klimaberechnungen durchgeführt werden.

Vor allem im vergangenen Jahrzehnt wurden weltweit Anstrengungen unternommen, um die Parameter des marinen Carbonatsystems möglichst umfassend zu bestimmen [36-56]. Im Einzelnen sind dies der pH-Wert des Meerwassers, der Partialdruck an physikalisch gelöstem  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ), der Gesamtgehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff (TIC, total inorganic carbon) und die Alkalinität ( $A_T$ ). Nachteilig erwies sich dabei vor allem der Mangel an schnellen Analyseverfahren; lediglich der pH-Wert ist mit einer Glasmembranelektrode in kurzer Zeit in-situ zu bestimmen. Hier ist die Entwicklung neuartiger Sensoren zur Realisierung schneller, kostengünstiger und selektiver Messverfahren erforderlich. Aus dieser Motivation heraus entsteht die vorliegende Arbeit, deren konkrete Zielsetzung im Folgenden explizit formuliert wird.



## 2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen neuartige Sensoren zur Messung des marinen Carbonatsystems entwickelt und charakterisiert werden. Ausgehend von Überlegungen zum chemischen Verhalten der beteiligten Spezies und bereits bestehenden Sensorprototypen [57, 58] sollen drei unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt werden: Ein coulometrisches Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxid, eine potentiometrische ionenselektive Elektrode (ISE) zur Carbonatbestimmung und ein konduktometrisches Verfahren zur Bestimmung des Gesamtcarbonatgehaltes. Zusätzlich sollen grundlegende Voruntersuchungen durchgeführt werden, die zur Kalibration der coulometrischen und der potentiometrischen Sensoren notwendig sind. Die Gesamtaufgabe lässt sich somit, wie im Folgenden dargestellt, in vier Teilbereiche gliedern.

### ➤ Voruntersuchungen

Für die im weiteren Verlauf der Arbeit zu untersuchenden carbonatselektiven Elektroden ist ein mathematisches Verfahren anzuwenden, das die Berechnung der Carbonataktivität aus bekannten Größen (TIC, pH) erlaubt und weiterhin zur Bestimmung des  $p\text{CO}_2$ -Wertes genutzt werden kann.

Um eine verlässliche Kalibration eines Sensors zur Bestimmung von gelöstem Kohlendioxid zu ermöglichen, ist es notwendig, Lösungen mit definierter  $\text{CO}_2$ -Konzentration bzw. bekanntem Partialdruck bereitzustellen. Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Gemischen in synthetischem Meerwasser soll in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und quantifiziert werden. Dabei sollen bekannte Verfahren zur Gelöstkohlendioxidbestimmung als Referenzmethoden dienen.

### ➤ Entwicklung und Charakterisierung eines coulometrischen Kohlendioxidsensors

In diesem Teilbereich soll zunächst die Übertragung des Messverfahrens der Mikro-coulometrie [59] von einem existierenden Sensorprototypen für atmosphärische Messungen [60, 61] auf die Bestimmung von Gelöstkohlendioxid erfolgen. Die als Indikatorelektrode verwendete Iridiumoxid-pH-Elektrode soll ausführlich charakterisiert sowie Untersuchungen zum Elektrolytsystem des coulometrischen Sensors durchgeführt werden. Im Anschluss daran soll die Aufbau- und Verbindungstechnik des Sensorprototypen - besonders im Hinblick auf die Druckstabilität - verbessert werden und der Sensor elektrochemisch charakterisiert werden.

- Untersuchungen von potentiometrischen Elektroden zur Bestimmung der Carbonataktivität

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die potentiometrische Bestimmung der Carbonataktivität mit ionenselektiven Polymermatrixelektroden auch im stark salzhaltigen Medium Meerwasser möglich ist. Hierzu sind die potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten für verschiedene im Meerwasser vorkommende Ionen zu bestimmen. Das Design der Elektroden soll so konzipiert sein, dass ein einfacher, robuster Aufbau realisiert werden kann.

Weiterhin sollen Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Elektroden durchgeführt werden. Die Anwendbarkeit der Umrechnung der gemessenen Carbonataktivität auf den Partialdruck des freien Kohlendioxids soll mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Blutgasanalysators überprüft werden.

- Entwicklung eines Systems zur Bestimmung des TIC-Wertes

Durch Versetzen von Meerwasser mit einer Säure wird das Carbonatgleichgewicht zur Seite des freien Kohlendioxids verschoben. Dieser Vorgang soll in einem fluidischen System möglichst reproduzierbar durchgeführt werden und das freigesetzte Gas über eine gaspermeable Membran in einen Akzeptorstrom überführt werden. Die dort verursachte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit soll mit Mikroelektroden gemessen und zur Bestimmung des TIC-Wertes verwendet werden.

Die Aufgaben umfassen die generelle Konzeption des Systems, die Auswahl der einzusetzenden Materialien und die Charakterisierung des Systems. Von besonderem Interesse sind dabei sowohl kurze Analysezeiten als auch eine möglichst kleine Dimensionierung mit geringen Flussraten, um für einen eventuellen autonomen Betrieb über mehrere Wochen genug Reagenzien bevorraten zu können.

Im Anschluss daran soll der TIC-Wert verschiedener Meerwasser-Realproben bestimmt werden, um die Leistungsfähigkeit des Systems für reale Matrices zu demonstrieren.

## 3 Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Methoden vorgestellt, die gegenwärtig zur Bestimmung der relevanten Parameter des marinen Carbonatsystems verwendet werden. Grundsätzlich gilt, dass sich aus zwei der Größen pH,  $p\text{CO}_2$  (Kohlendioxid-Partialdruck),  $A_T$  (Gesamtalkalinität, vgl. Abschnitt 3.4) und TIC (gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff), die jeweils anderen beiden berechnen lassen [62, 63]. Für die dazu benötigten Gleichgewichtskonstanten werden verschiedene Näherungen verwendet [64-69], die aufgrund ihrer hohen Komplexität nicht im Einzelnen aufgeführt werden.

Zusätzlich sind noch die Parameter Druck P, Temperatur T und Salinität S zur Berechnung heranzuziehen, die jedoch in der Meerwasseranalytik als Standardgrößen gelten und mit kommerziellen CTD-Sonden (conductivity, temperature, depth) einfach zugänglich sind.

### 3.1 Bestimmung des pH-Wertes

Bevor auf die wichtigsten Verfahren der pH-Wert-Bestimmung eingegangen werden kann, ist es notwendig, eine Definition des pH-Wertes und der in der Meerwasseranalytik verwendeten pH-Skalen zu geben.

#### 3.1.1 Definition des pH-Wertes und verschiedener pH-Skalen

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Protonenaktivität [70].

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} = -\log \frac{c_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} \quad (3-1)$$

$a_{\text{H}^+}^0$  Standard-Protonenaktivität =  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c_{\text{H}^+}$  Protonenkonzentration

$\gamma_{\text{H}^+}$  Aktivitätskoeffizient

In realen Lösungen kommen, wie aus der Elektroneutralitätsbedingung hervorgeht, immer Kationen und Anionen vor. Diese bestimmen zusammen die Ionenstärke und beeinflussen damit auch die Aktivität (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die exakte Bestimmung der reinen

Protonenaktivität ist somit nicht möglich. Zur Kalibration von pH-Elektroden verwendet man daher meist Standardlösungen, deren pH-Werte nach dem internationalen Standard der NBS-Skala (National Bureau of Standards, USA) ermittelt wurden [71, 72]. Diese pH-Skala wird daher auch als pH(NBS)-Skala bezeichnet.

Abweichend von dieser Definition werden in der Meeresforschung vornehmlich zwei andere Skalen verwendet. Man geht dabei davon aus, dass beim Ansäuern von Meerwasser ein Teil der zugegebenen Säure an Sulfationen und in geringem Maß auch an Fluoridionen gebunden wird. HANSSON schlug daher die pH(T)-Skala (total hydrogen ion concentration scale) vor, in der die Protonenaktivität wie folgt definiert ist [73]:

$$a_{\text{H}^+}(\text{T}) = [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] \quad (3-2)$$

Unter Berücksichtigung der Fluoridionen wurde zu Beginn der 80er Jahre die pH(SWS)-Skala (seawater hydrogen ion concentration scale) eingeführt [67, 74-77].

$$a_{\text{H}^+}(\text{T}) = [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] \quad (3-3)$$

Beim Umgang mit diesen pH-Skalen ist zu beachten, dass die Konzentrationen beinahe ausschließlich in der temperatur- und druckunabhängigen Molalität (mol/kg Meerwasser) angegeben werden.

In der Meeresforschung werden momentan unterschiedliche Verfahren zur pH-Messung angewandt, von denen an dieser Stelle die photometrische Bestimmung näher erläutert werden soll. Auf die potentiometrische pH-Wert-Bestimmung wird im Abschnitt 4.1.5 näher eingegangen. Je nach verwendeten Kalibrierstandards kann die Messung in einer der angeführten pH-Skalen erfolgen.

### 3.1.2 Photometrische Bestimmung

Die photometrische Bestimmung des pH-Wertes basiert auf der simultanen Bestimmung der Absorption eines Säure-Base-Indikators bei zwei verschiedenen Wellenlängen [78-81]. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Indikatorkonzentration der Probe nicht bekannt sein muss. Als besonders geeignet haben sich Indikatoren der Form  $\text{H}_2\text{Ind}$  wie m-Cresolpurpur, Cresolrot oder Thymolblau erwiesen, die in der einfach deprotonierten  $\text{HInd}^-$ - und der zweifach deprotonierten  $\text{Ind}^{2-}$ -Form unterschiedliche Absorptionsmaxima aufweisen. Für

m-Cresolpurpur liegen diese Wellenlängen bei  $\lambda_1=596$  nm und  $\lambda_2=435$  nm. Die bestimmten Absorptionswerte werden dementsprechend als  $A_{596}$  bzw.  $A_{435}$  bezeichnet. Bei Kenntnis der konstanten molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda}^{XY}$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{HInd}} = [\text{HInd}^-] / [\text{H}^+][\text{Ind}^2]$  gilt mit den Vereinfachungen

$$Q = \frac{A_{435}}{A_{596}} \quad e_1 = \frac{\epsilon_{435}^{\text{HInd}}}{\epsilon_{596}^{\text{HInd}}} \quad e_2 = \frac{\epsilon_{435}^{\text{Ind}}}{\epsilon_{596}^{\text{HInd}}} \quad e_3 = \frac{\epsilon_{596}^{\text{Ind}}}{\epsilon_{596}^{\text{HInd}}} \quad (3-4)$$

$$\text{pH} = \log K_{\text{HI}} + \log \left( \frac{Q - e_1}{e_2 - Q \cdot e_3} \right) \quad (3-5)$$

Mit diesem Verfahren sind im Messbereich zwischen  $\text{pH} = 7,2$  und  $\text{pH} = 8,6$  Auflösungen von bis zu 0,0005 pH-Einheiten zu erreichen [62].

## 3.2 Bestimmung des Kohlendioxid-Partialdrucks

Bei den bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Kohlendioxid unterscheidet man zwischen direkten und indirekten Verfahren. Zu den direkten Verfahren gehören die Gaschromatographie und die Bestimmung mittels Infrarotspektroskopie, deren Grundlagen in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben werden. Im Gegensatz zu diesen Methoden wird bei den indirekten Verfahren nicht das Kohlendioxid selbst, sondern das Produkt einer Reaktion des Gases mit einer Absorptionslösung detektiert. Als amtlich anerkannte Referenzmethode wird im Folgenden das titrimetrische Verfahren nach DIN 38405 D8 erläutert. Als Beispiel für einen kohlendioxidselektiven Sensor wird die  $\text{pCO}_2$ -Elektrode nach SEVERINGHAUS beschrieben.

### 3.2.1 Bestimmung nach DIN 38405 D8

Die Bestimmung des gelösten Kohlendioxids in einer Wasserprobe erfolgt für Lösungen ohne störende Puffersubstanzen nach DIN 38405 D8 [82]. Diese Vorschrift gibt für verschiedene pH-Werte der Analytlösungen Näherungsformeln zur Berechnung der Gelöstkohlendioxidkonzentration an.

Ausgegangen wird dabei vom Begriff der Säurekapazität  $K_S$ . Sie definiert sich nach DIN 38409 H7 als der Quotient aus der Stoffmenge an Hydroniumionen, die eine bestimmte

Stoffportion Wasser bis zum Erreichen bestimmter pH-Werte aufnehmen kann, und dem Volumen dieser Stoffportion [83].

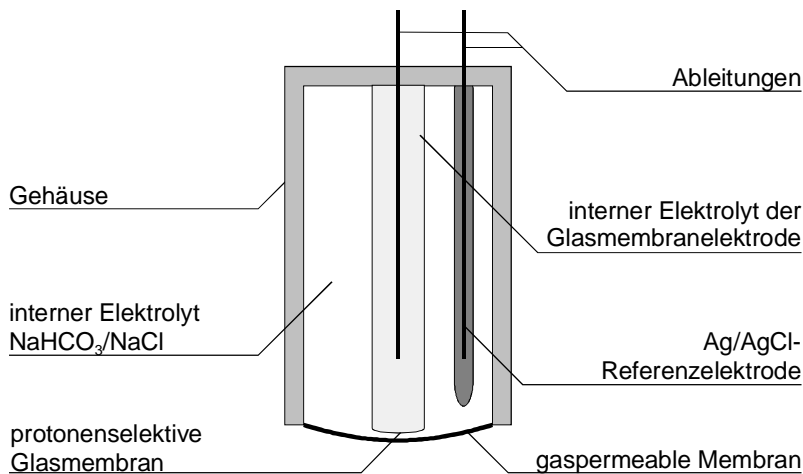
Für die Durchführung der Berechnungen nach DIN 38405 D8 ist die Kenntnis von  $K_{S\ 4,3}$  und  $K_{S\ 8,2}$  notwendig, d.h. durch eine Titration mit Salzsäure müssen die pH-Werte 4,3 bzw. 8,2 erreicht werden. Aus dem Volumen der verbrauchten Salzsäure lassen sich die Säurekapazitäten ermitteln. Die Säurekapazität  $K_{S\ 4,3}$  steht in direktem Zusammenhang mit den Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysereaktion von Kohlendioxid [70]. Die Berechnung der Gelöstkonzentration von Kohlendioxid lässt sich nun anhand der in Tab. 3-1 aufgeführten Formeln durchführen.

pH-Bereich	Berechnungsvorschrift	Tab. 3-1: Berechnung der Kohlendioxidkonzentration nach DIN 38405 D8.
< 4,5	$[\text{CO}_2]_{\text{(aq)}} = -K_{S\ 8,2} - [\text{H}_3\text{O}^+]$	
4,5 - 7,8	$[\text{CO}_2]_{\text{(aq)}} = -K_{S\ 8,2}$	

Das Verfahren ist in der hier beschriebenen Form nur dann zulässig, wenn in der Analytlösung keine anderen Puffersubstanzen als Hydrogencarbonat- und Carbonationen enthalten sind. Es kann somit nicht zur Bestimmung des Meerwasser-pCO<sub>2</sub>-Wertes herangezogen werden, eignet sich jedoch zur generellen Überprüfung anderer Verfahren in ungepufferten Lösungen.

### 3.2.2 Die pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS

Die pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS [84] ist eine potentiometrische Gaselektrode. Sie besteht aus einer pH-Glasmembranelektrode und einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode. Mit dieser Elektrodenanordnung wird in einem internen Elektrolyten, der aus einer Natriumhydrogencarbonatlösung besteht, der pH-Wert gemessen. Das Elektrolytvolumen ist durch eine gaspermeable Membran von der Probe abgetrennt.



**Abb. 3-1:** Prinzipieller Aufbau der pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS.

Eindiffundierendes Kohlendioxid reagiert mit dem leicht alkalischen Elektrolyten in einer Hydrolysereaktion unter Freisetzung von Hydroniumionen, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der Reaktion gilt:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}} \quad (3-7)$$

Die Aktivität des gelösten Kohlendioxids  $a_{\text{CO}_2}$  ist dem Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}$  proportional und kann mit den in Abschnitt 5.2.1 angegebenen Gleichungen über den OSTWALD'schen Löslichkeitskoeffizienten  $\alpha_{(1)}$  berechnet werden. Ein einfacherer Weg zur Bestimmung von  $p_{\text{CO}_2}$  führt über die Kalibration mit Lösungen bekannter Partialdrücke, so dass das Messergebnis direkt in Partialdruckeinheiten erhalten wird.

Die Detektion des pH-Wertes im internen Elektrolyten kann alternativ auch mit Hilfe eines Säure/Base-Indikatorfarbstoffes wie Thymolblau [85] oder Hydroxypyrentrisulfonsäure [86] erfolgen. Vorteile dieser Methode liegen im einfacheren Aufbau, da keine Referenzelektrode notwendig ist und der optischen - und damit gegen elektromagnetische Felder unempfindlichen - Signableitung durch Glasfasern. Nachteilig wirkt sich die oft kurze Lebensdauer der Indikatoren und der, bei Verwendung nur eines Farbstoffes, kleine Messbereich aus. Durch Verwendung eines Indikatorgemisches lässt sich der Messbereich jedoch vergrößern [87].

Die SEVERINGHAUS-Elektrode kann durch ihren einfachen Aufbau sehr klein gestaltet werden. Sie findet in der medizinischen Diagnostik zur Überwachung des im Blut gelösten Kohlendioxids Verwendung [88]. Die entscheidenden Nachteile dieses Sensors liegen - bedingt durch die langsame Gleichgewichtseinstellung und die Diffusion durch die Membran - in den langen Ansprechzeiten sowie in der Drift der pH-Elektrode. Zudem weist die Elektrode eine hohe Querempfindlichkeit gegen andere sauer oder alkalisch reagierende Gase wie z.B. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> oder NH<sub>3</sub> auf.

### 3.2.3 Gaschromatographische Bestimmung

Das Injizieren einer Meerwasserprobe auf eine GC-Trennsäule ist wenig praktikabel, da die gelösten Salze die Trennsäule verstopfen bzw. beschädigen. Durch Verwendung einer regelmäßig auszutauschenden Vorsäule kann, bei entsprechend hoher Säulentemperatur, die wässrige Phase aber auch direkt auf die Säule gebracht werden.

Die gaschromatographische Bestimmung von Kohlendioxid in Gasen mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors ist im Bereich von wenigen 10 ppm bis zu nahezu 100 Vol.-% möglich. Man unterscheidet zwei Methoden zur Überführung des physikalisch gelösten Kohlendioxids in den Gasraum.

#### ➤ Stripping-Verfahren

Durch einen Trägergasstrom, meist Helium, werden aus einem bekannten Probenvolumen sämtliche gelösten Gase ausgetrieben [89]. Dieser Vorgang muss, zur Vermeidung der Neubildung von Kohlendioxid aus gelösten Hydrogencarbonaten und Carbonaten gemäß der im Abschnitt 5.1 dargelegten Gleichgewichtsreaktionen, schnell geschehen und kann durch Erwärmen der Probe wesentlich beschleunigt werden [90]. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an anorganischem Kohlenstoff (TIC) kann die Probe auch mit Phosphorsäure versetzt werden.

#### ➤ Headspace-Analyse

Die zu untersuchende Probe wird in einem geschlossenen Gefäß mit kohlendioxidfreier synthetischer Luft durch intensives Vermischen ins Gleichgewicht gebracht [91]. Das Kohlendioxid verteilt sich dabei zwischen den beiden Phasen.

Die Konzentration in der Gasphase kann nun mittels Gaschromatographie bestimmt werden [92]. Anschließend lässt sich unter Zuhilfenahme des OSTWALD'schen Löslichkeitskoeffizienten  $\alpha$  die Gelöstkonzentration in der Probe berechnen [93, 94].



### 3.2.4 Infrarotspektroskopische Bestimmung

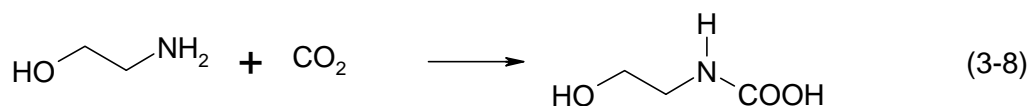
Eine weitere Bestimmungsmethode nutzt die Infrarotspektroskopie (IR). Das dreiatomige, linear gebaute Kohlendioxidmolekül weist drei infrarotaktive Grundschnwingungen auf, von denen die asymmetrische Valenzschwingung, die bei einer Wellenzahl von  $\nu_{as} = 2349 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 4,26 \text{ }\mu\text{m}$ ) angeregt wird [95], häufig zur Quantifizierung der Kohlendioxidkonzentration genutzt wird. Die Umrechnung der gemessenen Absorption  $A_\lambda$  auf die Konzentration erfolgt über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz [96].

Da Wasser in geringen Mengen, durch seine sehr intensiven OH-Valenzschwingungen bei  $\nu_s = 3654 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2,74 \text{ }\mu\text{m}$ ) und  $\nu_{as} = 3756 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2,66 \text{ }\mu\text{m}$ ) die IR-Bestimmung von Kohlendioxid stören kann, sollte die Messung in einer trockenen Gasprobe vorgenommen werden. Zur Probenvorbereitung eignen sich die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Verfahren [97] in Kombination mit einem anschließendem Trocknungsschritt.

Eine alternative Möglichkeit zur Kompensation dieser Störung bietet die infrarotspektroskopische Simultanbestimmung von Wasserdampf und Kohlendioxid [47, 98-100].

## 3.3 Bestimmung des TIC-Wertes

Zur Bestimmung des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffes wird in erster Linie ein coulometrisches Verfahren eingesetzt [39, 101-105]. Es basiert darauf, dass eine Meerwasserprobe bekannten Volumens mit Phosphorsäure versetzt, das freiwerdende Kohlendioxid durch einen Inertgasstrom ausgetrieben und in eine Lösung von Ethanolamin in Wasser/Dimethylsulfoxid (DMSO) überführt wird. Die dort gebildete Hydroxymethylcarbaminsäure kann anschließend coulometrisch mit Hydroxidionen titriert werden.



Die Überwachung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe von Thymolphthalein und kontinuierlicher Messung der Absorption bei  $\lambda = 610 \text{ nm}$ .

### 3.4 Bestimmung der Gesamtalkalinität

Die Gesamtalkalinität  $A_T$  ist definiert als die Summe an Protonen, die benötigt wird, um alle Protonenakzeptoren in einem kg Meerwasser zu neutralisieren.

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{BOH}_4^-] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + \dots \end{aligned} \quad (3-9)$$

Der Einfluss der Phosphate, Silikate und anderer Basen kann hierbei oftmals vernachlässigt werden, da sie nur mit ca. 0,1 % zur Gesamtalkalinität beitragen.

Die Bestimmung von  $A_T$  erfolgt titrimetrisch. Eine Meerwasserprobe wird mit Salzsäure bis auf einen pH-Wert von ca. 3,5 gebracht und das freigesetzte  $\text{CO}_2$  durch Sieden oder Austreiben entfernt. Anschließend wird mit Natronlauge bis pH 6 titriert und die Alkalinität als Differenz der zugesetzten Stoffmengen berechnet [106, 107]. Andere titrimetrische Verfahren nutzen zur Berechnung komplexere, teilweise iterativ arbeitende Algorithmen [69, 108-110].

## 4 Elektrochemische Grundlagen

In der Elektroanalytik wird zwischen Verfahren mit Stromfluss und Verfahren ohne Stromfluss unterschieden. Zu ersteren gehören die Coulometrie und die Konduktometrie, die sich hinsichtlich des Stoffumsatzes unterscheiden, zu letzteren die Potentiometrie.

In der vorliegenden Arbeit wird die Potentiometrie zur ionenselektiven Bestimmung der Carbonataktivität von Meerwasser und zur Überwachung des pH-Wertes im coulometrischen Sensor eingesetzt. Die konduktometrische Bestimmung des Leitwertes einer Akzeptorlösung dient im letzten Teil dieser Arbeit zur Bestimmung des TIC-Wertes. Die Grundlagen dieser drei elektroanalytischen Methoden werden auf den nachfolgenden Seiten beschrieben.

### 4.1 Grundlagen der Potentiometrie

Mit Hilfe der Potentiometrie lassen sich Potentialdifferenzen bestimmen, die in Abhängigkeit von der Aktivität (Abschnitt 4.1.2) eines bestimmten Ions in der Lösung an der Phasengrenze zwischen Elektroden und Elektrolytlösungen auftreten. Da es nicht möglich ist, das Potential einer einzelnen Elektrode direkt zu bestimmen, misst man bei konstanten Bedingungen die Potentialdifferenz gegen eine Referenz- bzw. Bezugselektrode.

Die Messung erfolgt im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. unter makroskopisch stromlosen Bedingungen. In diesem Fall finden Hin- und Rückreaktion in der Zelle in gleichem Maße statt [111, 112]. Um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen, verwendet man ein möglichst hochohmiges Voltmeter mit einem Innenwiderstand von  $R > 10^{12} \Omega$ .

#### 4.1.1 Grundlegende Gleichungen

Damit die Messung der Potentialdifferenz im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, müssen die chemischen Potentiale beider Halbzellen identisch sein. Durch Gleichsetzung der Halbzellenterme und unter Verwendung des elektrochemischen Potentials [95] wird der erstmals von NERNST beschriebene Zusammenhang [113] zwischen dem Elektrodenpotential  $U$  und der Aktivität des Messions  $a_M$  erhalten.

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{z_M \cdot F} \cdot \ln a_M \quad (4-1)$$

$U^0$	Standard-Gleichgewichtspotential bei $a_M = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$R$	allgemeine Gaskonstante ( $8,31441 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [114]
$T$	Thermodynamische Temperatur in K
$z_M$	Wertigkeit des Messions
$F$	FARADAY-Konstante ( $96485,3 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [114]

Diese Gleichung gilt jedoch nur dann, wenn die Elektrode lediglich auf die Aktivität einer Ionenspezies anspricht, d.h. für den idealen Fall. In der Realität zeigt sich jedoch, dass das Potential an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolytlösung oft auch von der Aktivität anderer Ionen, so genannten Störionen, abhängt. In der zunächst von NIKOLSKY [115] und später von EISENMANN [116] erweiterten Form der NERNST-Gleichung wird die Störionenaktivität  $a_S$  berücksichtigt.

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{z_M \cdot F} \cdot \ln \left[ a_M + \sum_S \left( K_{M-S}^{\text{Pot}} \cdot a_S^{z_M/z_S} \right) \right] \quad (4-2)$$

$K_{M-S}^{\text{Pot}}$	potentiometrischer Selektivitätskoeffizient
$z_M$	Wertigkeit des Messions
$z_S$	Wertigkeit des Störions

Nach Gleichung 4-2 wird das Mession um so empfindlicher angezeigt, je kleiner die Summe aller potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten ist. Für den - theoretischen - Fall, dass alle Selektivitätskoeffizienten Null sind, geht die Gleichung 4-2 in die NERNST-Gleichung über.

#### 4.1.2 Der Aktivitätsbegriff

Für die korrekte Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften gelöster Ionen ist die Verwendung der Konzentration  $c_i$  nicht zulässig. Vielmehr muss unter Berücksichtigung der realen interionischen Wechselwirkungen eine wirksame Konzentration, die Aktivität  $a_i$ , definiert werden. Die Abweichung vom idealen Verhalten wird dabei durch den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  beschrieben.

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (4-3)$$

Da in unendlich verdünnten Lösungen keine interionische Wechselwirkung vorliegt, gilt:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (4-4)$$

Hierbei ist  $I$  die so genannte Ionenstärke

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (4-5)$$

Da Elektrolytlösungen mit nur einer Ionensorte nicht vorkommen können, ist die Einzelionenaktivität  $a_i$  nicht zugänglich. Aus diesem Grund definiert man mittlere Aktivitäten  $a^\pm$  bzw. mittlere Aktivitätskoeffizienten  $\gamma^\pm$ .

$$a^\pm = \sqrt{a^+ \cdot a^-} = \gamma^\pm \cdot c = \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^- \cdot c^2} \quad (4-6)$$

Diese lassen sich mit Hilfe des DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetzes in guter Näherung berechnen [117]. Für verdünnte Lösungen bis zu einer Ionenstärke von etwa  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  gilt die vereinfachte Gleichung 4-7, für Lösungen höherer Ionenstärke ist Gleichung (4-8) anzuwenden.

$$\log \gamma^\pm \approx A \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{I} \quad (4-7)$$

$$\log \gamma^\pm = \frac{A \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (4-8)$$

A, B Lösungsmittel- und temperaturabhängige Konstante  
(für Wasser bei 25 °C: A = 0,5091, B = 0,328)

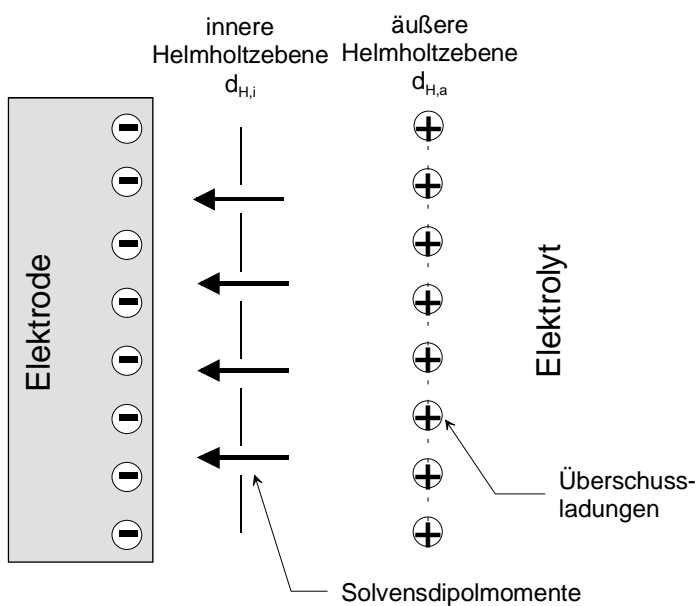
a, C empirisch bestimmte Konstanten

Andere Verfahren zur Bestimmung des mittleren Aktivitätskoeffizienten wurden von DAVIS, GÜNTEMBERG und PITZER vorgeschlagen [118-120].

### 4.1.3 Potentialbildung an Phasengrenzflächen

Die Entstehung der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt, lässt sich mit dem atomistischen Modell von HELMHOLTZ beschreiben [121]. Es basiert auf der Annahme, dass im Inneren einer homogenen Phase die Summe der auf ein geladenes oder polares Teilchen einwirkenden Wechselwirkungskräfte Null ergibt. In diesem Gleichgewichtszustand sind alle Teilchen gleichmäßig verteilt. Insgesamt herrscht Elektroneutralität.

In unmittelbarer Nähe einer Phasengrenze ist dieser Gleichgewichtszustand gestört, woraus sich ein Nettovektor der auf ein Teilchen wirkenden Kräfte ergibt. Aus dieser Anisotropie resultieren Umorientierungen der Teilchen direkt an der Phasengrenze. Es kommt zu einer Dipolorientierung der an der Phasengrenze befindlichen Wassermoleküle. Die Summe dieser makroskopisch orientierten Dipolmomente ist modellhaft als geladene Kondensatorplatte im Abstand  $d_{H,i}$  von der Phasengrenze vorstellbar, welche als innere HELMHOLTZebene bezeichnet wird.



**Abb. 4-1:** Elektrodengrenzflächenmodell nach HELMHOLTZ [122].

Weiterhin kommt es zu einem Übergang von Ionen aus dem Elektrolyten in die Elektrode und umgekehrt. Dadurch werden diese gegenüber ihrer mittleren Konzentration im Elektrolyten an- bzw. abgereichert. Die Ebene mit dem größten Teil dieser Ionen wird äußere HELMHOLTZebene genannt und befindet sich im Abstand  $d_{H,a}$  zur Phasengrenze. Die Ausbildung der beiden HELMHOLTZebenen an der Phasengrenze führt zu einer partiellen Ladungstrennung, da gleichzeitig auf der Elektrodenoberfläche eine ebenso große Gegenladung induziert wird. Das daraus resultierende elektrische Feld verursacht eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt.

#### 4.1.4 Kinetische Betrachtung des Ladungsdurchtrittes an Phasengrenzen

Die thermodynamische Beschreibung der an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolytlösung ablaufenden Vorgänge ist nicht in der Lage, einige Phänomene (z.B. Selektivität, Super-NERNST-Verhalten) zu erklären. CAMMANN und RECHNITZ entwickelten daher ein kinetisches Modell [123, 124], das den Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte  $j_0$  einer Ionenspezies und dem Ansprechverhalten einer ionenselektiven Elektrode (ISE) beschreibt. Dieses Modell konnte in den letzten Jahren bestätigt werden [125-127].

Grundlagen dieses Modells sind die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht nach HELMHOLTZ an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolytlösung [121] und der daraus ableitbare Durchtrittsfaktor  $\alpha$ . Dieser Koeffizient beschreibt die räumliche Lage des Übergangszustandes einer Elektrodenreaktion in Relation zu den HELMHOLTZebenen [95].

Taucht eine ungeladene Elektrode in eine Lösung der Ionenspezies M, welche die Phasengrenze zwischen aktiver Elektrode bzw. Membran und Elektrolytlösung überwinden kann und ein Austauschgleichgewicht ausbildet, so kommt es zu Phasenübergängen dieser Spezies. Die Permselectivität, also der bevorzugte Übergang einer Ionenart, führen zur elektrischen Aufladung einer Phase gegenüber der anderen. Dieser Phasenübergang lässt sich als elektrischer Strom mit der richtungsabhängigen Teilstromdichte  $\vec{j}$  beschreiben.

$$\vec{j} = z_M \cdot F \cdot \bar{k} \cdot a_{M,w} \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot z_M \cdot F \cdot U}{R \cdot T}\right] \quad (4-9)$$

$\bar{k}$             Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktionen  $\rightarrow$   
 $a_{M,w}$         Aktivität des Ions M in der wässrigen Phase

Die durch den Phasenübergang auftretenden elektrostatischen Kräfte wirken dem bevorzugten Ionenübergang entgegen und fördern die Rückreaktion.

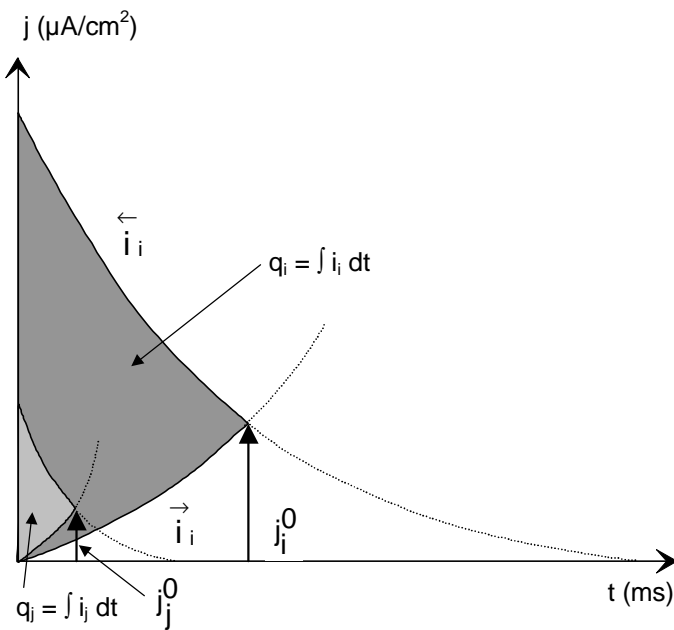
$$\vec{j} = z_M \cdot F \cdot \bar{k} \cdot a_{M,m} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z_M \cdot F \cdot U}{R \cdot T}\right] \quad (4-10)$$

$\bar{k}$             Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktionen  $\leftarrow$   
 $a_{M,m}$         Aktivität des Ions M in der Membranphase (m)

Wenn das elektrochemische Potential des Ions M in beiden Phasen gleich groß ist, ist ein dynamischer Gleichgewichtszustand erreicht. Als Absolutwert der resultierenden Gesamtstromdichte ergibt sich die Austauschstromdichte  $j_0$ , die makroskopisch betrachtet Null wird.

$$j_0 = |\vec{j}| - |\overleftarrow{j}| = 0 \tag{4-11}$$

Wird das thermodynamische Gleichgewicht, z.B. durch eine Konzentrationsänderung im Elektrolyten gestört, benötigt das System eine gewisse Zeit, bis sich der neue thermodynamische Gleichgewichtszustand einstellt. Diese Zeitdauer ist, bezogen auf eine ISE, für jede Ionenart verschieden, da alle unterschiedliche Austauschstromdichten besitzen. So können die Messionen einer ISE naturgemäß am schnellsten den neuen thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen, da sie die schnellste Phasenübergangskinetik besitzen [128]. Der zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche, in eine Richtung fließende Vorgleichgewichtsstrom kann zu Beginn oft ein Vielfaches des später im Gleichgewichtszustand fließenden ausmachen.



**Abb. 4-2:** Schematische Darstellung der gerichteten Ionenströme über die Phasengrenze hinweg [129]; die Selektivität ist durch das Verhältnis der Messionenladungsmenge  $q_i$  zu der der Störionen  $q_M$  gegeben.

- $\overrightarrow{i}_i, \overrightarrow{i}_j$  gerichtete Ionenströme für das Mession
- $q_i, q_j$  transportierte Ladungsmenge für das Mess- bzw. Störion
- $j_i^0, j_j^0$  Austauschstromdichten für das Mess- bzw. Störion

Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $j$  und der Überspannung  $\eta$  wird durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung hergestellt [130, 131].

$$j = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \tag{4-12}$$



Die Überspannung  $\eta$  ist dabei als Differenz zwischen dem Galvanipotential und dem Gleichgewichtspotential definiert. Die Austauschstromdichte sorgt dafür, dass bei potentiometrischen Messungen, bei denen ein Messstrom von ca.  $10^{-12}$  bis  $10^{-14}$  A fließt, die Aufladung der Phasengrenzen erhalten bleibt. Die Austauschstromdichte steht in engem Zusammenhang mit dem potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten und ist für Metallelektroden experimentell bestimmbar. Die Ionen mit der größten Austauschstromdichte sind potentialbestimmend, jedoch tragen auch andere Ionen, die so genannten Störionen, durch parallel ablaufende Austauschprozesse zur Potentialbildung bei. Nach diesem Modell lässt sich der potentiometrische Selektivitätskoeffizient durch den Quotienten der über die Phasengrenzen transportierten Ladungsmengen der Mess- und Störionen und damit durch das Verhältnis der Austauschstromdichten beschreiben [132].

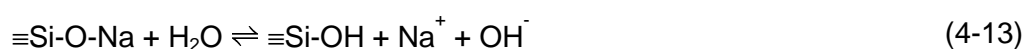
#### 4.1.5 Potentiometrische pH-Messungen

Die exakte Kenntnis des pH-Wertes eines Mediums ist für viele Bereiche der Naturwissenschaften von außerordentlicher Bedeutung. Dementsprechend viele Verfahren sind zur pH-Messung entwickelt worden [70]. Die potentiometrische Bestimmung mit kommerziellen Glasmembranelektroden und mit gesputterten Metalloxydelektroden werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet, so dass an dieser Stelle die Funktionsweise dieser Elektroden beschrieben wird.

##### ➤ Die Glasmembranelektrode

Basierend auf der Erkenntnis, dass sich über eine dünne Glasmembran eine elektrische Spannung ausbildet, die nur von der Differenz der Protonenaktivitäten auf beiden Seiten der Membran abhängt [133], wurde die pH-Glasmembranelektrode entwickelt. Sie gehört zu den ältesten und am Besten charakterisierten ionenselektiven Elektroden [134]. Die heute in unterschiedlichsten Ausführungen eingesetzten Glasmembranelektroden sind meist mit einer Referenzelektrode zu einer pH-Einstabmesskette zusammengefasst.

Als ionenselektive Membran werden alkalihaltige Gläser verwendet. Die Oberfläche dieser Gläser tauschen in wässrigen Lösungen Alkali- gegen Wasserstoffionen aus.



Innerhalb eines Zeitraums von ungefähr 70 Stunden bildet sich eine ca. 100 nm dünne Quellschicht mit zahlreichen Hydroxylgruppen, die ein konstantes Gleichgewichts-

galvanipotential liefert [70]. Die Membran besteht nun aus fünf Schichten: dem Kernglas sowie den jeweils innen und außen befindlichen Auslaug- und Übergangsschichten. Auf der Innenseite der Membran stellt sich - bedingt durch die interne Pufferlösung - ein konstantes Potential ein. Das Potential an der Außenseite ist abhängig von der Protonenaktivität der jeweiligen Messlösung. Der äußere Rand der Auslaugschicht tauscht sowohl mit der Messlösung, als auch mit der tiefer liegenden Übergangszone Protonen aus, so dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann [135, 136].

Die Glaselektrode zeigt, trotz ihrer generellen Genauigkeit, Abweichungen in ihrer Kalibrierkurve bei sehr hohen und sehr niedrigen pH-Werten. Die Erscheinungen bei hohen pH-Werten werden als Alkalifehler bezeichnet, wobei Alkaliionen als Störionen mit den Protonen um die freien Koordinationsstellen in der Membranquellschicht konkurrieren. Die Ursache für den so genannten Säurefehler liegt in einer erhöhten Protonenaktivität in der Quellschicht.

#### ➤ pH-sensitive Metalloxydelektroden

Eine Vielzahl von Metalloxiden weisen ein vom pH-Wert abhängiges Potential auf. Untersuchungen an den Oxiden  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{IrO}_2$  zeigen jedoch, dass nur einige dieser Materialien zur Anfertigung von qualitativ hochwertigen pH-Elektroden geeignet sind [137-141]. Die besten Ergebnisse konnten mit den Edelmetallen Palladium und vor allem Iridium erhalten werden [142-147], deren leicht reduzierbare Oxidschichten dabei im Gleichgewicht mit den Protonen der Analytlösung stehen. Für pH-Elektroden auf der Basis von Iridiumoxid sind in den letzten Jahren verschiedene Patente erteilt worden [148-151].

Der Mechanismus der Potentialbildung an den in dieser Arbeit verwendeten Iridiumoxid-pH-Elektroden ist bisher nicht endgültig aufgeklärt worden, allerdings wurden verschiedene grundlegende Reaktionsmechanismen formuliert [152, 153]. Als tatsächlicher Mechanismus ist auch eine Überlagerung der im Folgenden aufgeführten Mechanismen denkbar.

- Ein Ionenaustausch an der hydratisierten Oberfläche des Metalloxyds, wie er ähnlich bei der Potentialbildung an Glasmembranelektroden stattfindet. Elektroden, die nach diesem Mechanismus funktionieren, zeigen NERNST-Verhalten.
- Ein Redoxgleichgewicht zwischen zwei festen metallhaltigen Phasen in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die Gleichgewichtseinstellung kann hierbei sowohl zwischen dem reinen Metall und einem seiner Oxide als auch zwischen zwei verschiedenwertigen Metalloxiden erfolgen.

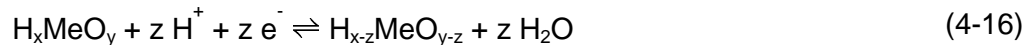


Ein Mechanismus dieser Art konnte für das Redoxpaar Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Unter Verwendung der Galvanipotential für die feste und flüssige Phase ( $U^f$ ,  $U^{fl}$ ) erhält man für das Elektrodenpotential  $U$  den folgenden Ausdruck.

$$U = U^f - U^{fl} = \text{const.} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}^{fl} \quad (4-15)$$

Elektroden, die nach diesem Mechanismus funktionieren, zeigen also ebenfalls NERNST-Verhalten.

- Die Freisetzung von Wasserstoff aus einer Interkalationsverbindung. An der Einstellung des Redoxgleichgewichtes ist nur eine feste Phase beteiligt, die als Lösungsmittel für Wasserstoff fungiert und die Ausbildung einer so genannten festen Lösung ermöglicht.

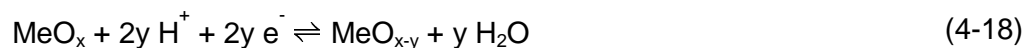


Ein solcher Mechanismus führt z.B. bei pH-Elektroden auf der Basis von Natrium-Wolframbronze zur Potentialbildung.

$$U = \text{const.} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}^{fl} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}}^f \quad (4-17)$$

Elektroden, die durch einen solchen Mechanismus bestimmt sind, zeigen NERNST-Verhalten sowohl gegenüber der Protonenaktivität in der flüssigen Phase als auch gegenüber der Aktivität von Wasserstoffatomen in der festen Phase.

- Ähnlich der in Gleichung 4-16 beschriebenen festen Lösung von Wasserstoff, ist auch eine Freisetzung von Sauerstoff aus dem Metalloxid unter Bildung von Wasser denkbar.



Das Elektrodenpotential  $U$  lässt sich für diesen Mechanismus durch die Gleichung 4-19 beschreiben.

$$U = \text{const.} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}^{\text{fl}} - \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln a_{\text{O}}^{\text{fl}} \quad (4-19)$$

- Weiterhin ist vorstellbar, dass im Rahmen eines stationären Korrosionsgleichgewichtes ein pH-abhängiges Potential entsteht. Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Mechanismen kann hierbei nicht von einem NERNST-Verhalten der Elektrode ausgegangen werden, da der Korrosionsprozess kinetisch kontrolliert sein kann.

Die Oxidschichten auf den Metallen müssen definiert hergestellt werden, um reproduzierbare Elektrodeneigenschaften zu gewährleisten. Dies kann durch anodische oder thermische Oxidation [154, 155] oder durch Aufputtern von Oxidschichten [156, 157] erfolgen.

Die Herstellungsmethoden erlauben eine Miniaturisierung der Elektroden und eine Integration in elektronische Mikrosysteme, wobei aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Oxide keine aufwendige Abschirmung vor elektrischen Feldern nötig ist. Allerdings ist durch die hohe Leitfähigkeit auch die Übertragung von Elektronen erleichtert, so dass die Metalloxidelektroden deutlich auf Redoxpotentiale ansprechen und pH-Messungen bei Anwesenheit von Redoxpaaren empfindlich gestört werden.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten galvanostatischen Coulometrie können pH-sensitive Iridiumoxidelektroden aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit sowohl als Indikator- als auch als Generator- bzw. Arbeitselektroden fungieren. Voraussetzung für diese Anwendung ist ein Pulsverfahren, bei dem die Messung des pH-Wertes zwischen den Strompulsen erfolgt. Verfahren, die eine solche Drei-Elektrodenanordnung nutzen, werden bereits eingesetzt [158, 159].

#### 4.1.6 Ionenselektive Polymermatrix-Flüssigmembranelektroden

Ionenselektive Elektroden mit Polymermatrixmembranen finden in der Analytischen Chemie breite Anwendung. In den Jahren von 1985 bis 1997 wurden über die Thematik der potentiometrischen Sensoren allein in der englischsprachigen Fachliteratur ca. 1400 Artikel veröffentlicht [160]. Das Resultat dieser Anstrengungen ist eine Vielzahl von hochselektiven Elektroden für die verschiedensten Parameter.

Ionenselektive Polymermatrix-Flüssigmembranen bestehen aus einer organischen Phase, dem so genannten Weichmacher, welche einen Ionophor und häufig zusätzlich ein lipophiles Additiv in gelöster Form enthält. Mechanisch wird dieses System durch ein als Stützmatrix fungierendes Polymer stabilisiert [161]. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten einer solchen Membran näher beschrieben.

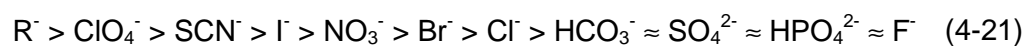
#### ➤ Ionophor

Der Ionophor verleiht einer ionenselektiven Membran ihre Selektivität. Gemeinsames Merkmal aller Ionophore ist die große Lipophilie, welche sie in der organischen Membranphase löslich macht und sicherstellt, dass nur eine möglichst geringe Extraktion in die wässrige Phase stattfindet.

Generell lassen sich Ionophore nach ihrem Wirkungsprinzip in solche mit Ionenaustauscher- und solche mit Ionencarrier-Eigenschaften kategorisieren. Erstere sind voluminöse Ionen, die lipophile Seitengruppen an einem geladenen Zentralatom besitzen. Sie bilden mit den Messionen energetisch begünstigte Ionenassoziate aus, die sich durch die Lipophilie des Ionophores in der gleichermaßen lipophilen Membran lösen und dort relativ frei beweglich sind. Die Selektivität wird dabei durch eine günstige Lage des Phasengleichgewichtes erreicht [161].



Die Selektivität für das Mession ist um so größer, je weiter links dieses Gleichgewicht liegt. Die verschiedenen Anionen sind in der so genannten HOFMEISTER-Serie [162] nach größer werdender Lipophilie geordnet, so dass die weiter links stehenden Ionen von einer lipophilen Membran bevorzugt extrahiert werden.



R<sup>-</sup> organische Anionen mit großer Lipophile

Für das im Rahmen dieser Arbeit zu bestimmende - nur wenig lipophile - Carbonation ist somit eine deutliche Querempfindlichkeit der Membran gegen lipophile Anionen zu erwarten.

Ein typischer Vertreter aus der Gruppe der elektropositiven Ionenaustauscher sind die quaternären Ammoniumsalze (QAS) [163, 164].

Ionophore mit Ionencarrier-Eigenschaften komplexieren das Mession durch dessen Einlagerung in einen Molekülhohlraum. Durch diesen über Ion-Dipol-Wechselwirkungen stabilisierten Mechanismus wird der Analyt in der organischen Membranphase solvatisiert. Der Verteilungskoeffizient der Messionen zwischen der Membranphase und der Elektrolytlösung muss dabei deutlich größer sein als der Verteilungskoeffizient der Störionen, um diese auszusondern [165-168].

Die Selektivität wird durch u.a. Anpassung des Molekülhohlraumes an den Ionenradius des Messions [169, 170] und durch die Beweglichkeit des Molekülgerüsts bestimmt [171, 172]. In die Klasse der Ionencarrier sind u.a. das kaliumselektive Valinomycin [173] und die Calixarene [174-177] einzuordnen.

#### ➤ Lipophiles Additiv

Lipophile Additive dienen dazu, eine Koextraktion von lipophilen Gegenionen zu vermeiden [178-182]. Durch die Koextraktion bildet sich an der Phasengrenze ein zusätzliches Potential aus [183], welches sich zum Membranpotential addiert [184]. Sind jedoch bereits Additivionen mit - in Bezug auf das Mession - entgegengesetzter Ladung in der Membran vorhanden, so wird die Koextraktion unterdrückt. Deshalb werden in anionenselektiven Membranen lipophile Kationen, z.B. QAS, als Additive verwendet.

Lipophile Anionen, z.B. Tetraphenylborate, finden in kationenselektiven Membranen als Additiv Verwendung [185]. Zudem senken lipophile Additive den elektrischen Widerstand der Membran um mehrere Größenordnungen [186-188], wodurch das Signalrauschen und die Störempfindlichkeit gegen elektromagnetische Felder deutlich vermindert werden. Ein weiterer positiver Nutzeffekt ist die beschriebene Katalyse der Phasenübergangsreaktion der Messionen, und die damit verbundene Erhöhung der Austauschstromdichte [189-191]. Darüber hinaus verkürzen sich durch den Zusatz lipophiler Additive die Ansprechzeiten [192].

#### ➤ Weichmacher und Polymer

Als Weichmacher eignen sich organische Flüssigkeiten, die nicht mit Wasser mischbar sind und einen niedrigen Dampfdruck besitzen [193]. Sie sind zum einen das Lösungsmittel für den Ionophor und das lipophile Additiv. Zum anderen dienen sie dazu, die Struktur des Polymers aufzuweichen, um die Membran flexibel und die Diffusion von Ionen innerhalb der Membran zu ermöglichen [194, 195].

Der weichmachende Effekt beruht darauf, dass sich das Weichmachermolekül aufgrund seines Dipolcharakters zwischen die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen fixierten Polymer-

moleküle drängt [196]. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aber mit zunehmenden Abstand stark abnehmen, können die Polymerketten nun leicht gegeneinander verschoben werden, so dass das Material weich und flexibel wird.

Das am häufigsten genutzte Polymer für ionenselektive Membranen ist Polyvinylchlorid (PVC) [197-199]. Es ist sehr hydrophob und kann leicht weichgemacht werden [200, 201]. Jedoch ist auch die Verwendung von Polyurethanen (PUR) und - wie in der vorliegenden Arbeit - Polysiloxan möglich. Als Weichmacher - speziell für PVC-Membranen - werden vor allem Dioctylsebacat [202, 203], Dioctylphthalat [204, 205] sowie ortho-Nitrophenyloctylether [206, 207] verwendet. Für Membranen auf Polysiloxanbasis wird am häufigsten Dioctyladipat (DOA) genutzt.

#### 4.1.7 Kenndaten ionenselektiver Elektroden

Eine ISE wird durch die Angabe ihrer Kenndaten charakterisiert. Für deren Bestimmung hat die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) mehrere Empfehlungen ausgesprochen [208, 209]. Nachfolgend werden kurz die wichtigsten Elektrodenparameter erläutert.

##### ➤ Steilheit und linearer Bereich

Die Steilheit ist ein Maß für die Sensitivität einer ISE. Eine typische Kalibrationsfunktion weist bei mittleren Konzentrationen des Messions einen Abschnitt mit linearer Steigung auf. Die Steilheit in diesem linearen Bereich ist im Idealfall gleich dem  $RT/zF$ -Faktor aus der NERNST-Gleichung und sollte nicht mehr als 20% unterhalb des theoretischen Wertes liegen [210]. Dieser liegt für einwertige Kationen und eine Temperatur von 25 °C bei 59,16 mV/AD (Aktivitätsdekade) und für zweiwertige Kationen bei 29,58 mV/AD.

##### ➤ Nachweisgrenze

Als Nachweisgrenze einer ISE bezeichnet man die niedrigste sicher zu messende Konzentration. Sie lässt sich aus dem Schnittpunkt des extrapolierten linearen Bereichs mit der extrapolierten Kalibrationsfunktion bei sehr geringen Konzentrationen weit unterhalb der Nachweisgrenze bestimmen (vgl. Abb. 6-3). Zusätzlich ist es möglich, eine obere Nachweisgrenze anzugeben, wenn sich die Kalibrationsfunktion bei hohen Konzentrationen wieder abflacht, d.h. die Sensitivität geringer wird.

➤ Ansprechzeit

Die Ansprechzeit ist ein Maß für die Arbeitsgeschwindigkeit eines Sensors. Sie ist durch die Zeit definiert, die nach einer Konzentrationsänderung verstreicht, bis die Signaländerung pro Zeiteinheit einen Schwellenwert unterschreitet, der durch die jeweiligen experimentellen Bedingungen vorgegeben wird.

Man definiert für die Ansprechzeit so genannte  $t_x$ -Werte mit  $x = 63; 90; 95$  oder  $99$ , die die Zeit angeben, in der nach einer Konzentrationsänderung  $x\%$  der gesamten Signaländerung vollzogen ist.

➤ Drift

Als Drift wird eine kontinuierliche Änderung des Elektrodenpotentials bei konstanten Versuchsbedingungen bezeichnet. Sie ist als Steigung einer Regressionsgeraden des Potentialverlaufs im betrachteten Zeitraum definiert. Typische Werte für kommerzielle ISE liegen bei  $0,1 - 0,5 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ .

➤ Selektivität

Die Selektivität beschreibt den Einfluss von Störionen auf das Elektrodenpotential. Sie ist der wichtigste Parameter einer ISE [211] und wird durch den potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten quantifiziert. Dieser stellt den Faktor dar, mit dem die Störionenaktivität zu multiplizieren ist, um die gleiche Potentialänderung wie das Mession bei dieser Aktivität hervorzurufen. Zur Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten werden von der IUPAC drei Methoden empfohlen.

Bei der Methode der vermischten Lösungen (FIM, fixed interference method) wird die ISE einmal ohne Anwesenheit des betreffenden Störions und einmal bei konstantem Störionen hintergrund kalibriert [212]. Aus den Kalibrationsfunktionen wird die Messionenaktivität  $a_i$  bestimmt, bei der sich die beiden extrapolierten linearen Bereiche schneiden. Der Selektivitätskoeffizient berechnet sich dann nach:

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (4-22)$$



Bei der Methode der getrennten Lösungen (SSM, separate solution method) wird das Potential der ISE in zwei verschiedenen Lösungen bestimmt [213]. Die erste enthält nur das Störion mit der Aktivität  $a_j$ , und die zweite Lösung enthält ausschließlich das Mession mit der gleich großen Aktivität  $a_i$  ( $a_i = a_j$ ). Aus der Potentialdifferenz erfolgt die Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten nach folgender Gleichung:

$$\log K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{(U_j - U_i) \cdot z_i \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} + \left(1 - \frac{z_i}{z_j}\right) \cdot \log a_i \quad (4-23)$$

Das Neueste der empfohlenen Verfahren ist die so genannte „matched potential method“ (MPM). Sie ist vorteilhaft, wenn Mess- und Störionen unterschiedliche Ladungszahlen aufweisen [214-216]. Für die Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten sind zwei Vorlagen mit gleicher Messionenaktivität  $a_i$  notwendig. In der ersten Vorlage wird die Potentialdifferenz  $U$  der ionenselektiven Messkette durch die Erhöhung der Messionenaktivität bis zu einem bestimmten Wert  $a_i'$  auf  $U'$  verändert. In der zweiten Vorlage wird anschließend solange das Störion zugegeben, bis sich das Messkettenpotential ebenfalls vom Ausgangswert  $U$  bis zum Endwert  $U'$  geändert hat. Aus der für diese Änderung notwendigen Störionenaktivität  $a_j$  berechnet sich der Selektivitätskoeffizient folgendermaßen:

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{a_i' - a_i}{a_j} \quad (4-24)$$

Nachteilig ist dieses Verfahren für die Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten von nur gering störenden Ionen. Für diese muss die Aktivität zum Teil so weit erhöht werden, dass die Löslichkeitsprodukte überschritten werden können.

## 4.2 Grundlagen der Coulometrie

Bei coulometrischen Bestimmungen wird der Analyt zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode elektrochemisch umgesetzt und die dazu benötigte Ladung, das Produkt aus Stromstärke und Elektrolysedauer, erfasst. Wenn keine Nebenreaktionen auftreten, erfolgt die Umsetzung dabei praktisch zu 100 %, so dass die Coulometrie als Absolut-

methode bezeichnet werden kann. Die Ladungsmenge kann sehr exakt bestimmt werden, daher ist das Verfahren durch eine absolute Genauigkeit von bis zu 0,1 % und durch eine hohe Empfindlichkeit gekennzeichnet. Bei Ladungsmengen von wenigen  $\mu\text{C}$  ist es möglich, Stoffmengen im Bereich von  $10^{-11}$  mol in Elektrolytvolumina von nur 50  $\mu\text{L}$  zu bestimmen [161].

Die theoretische Grundlage aller coulometrischen Bestimmungen ist das FARADAY'sche Gesetz. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen der bei einer Elektrolyse umgesetzten Stoffmenge  $n$  und der dazu benötigten Elektrizitäts- bzw. Ladungsmenge  $Q$ .

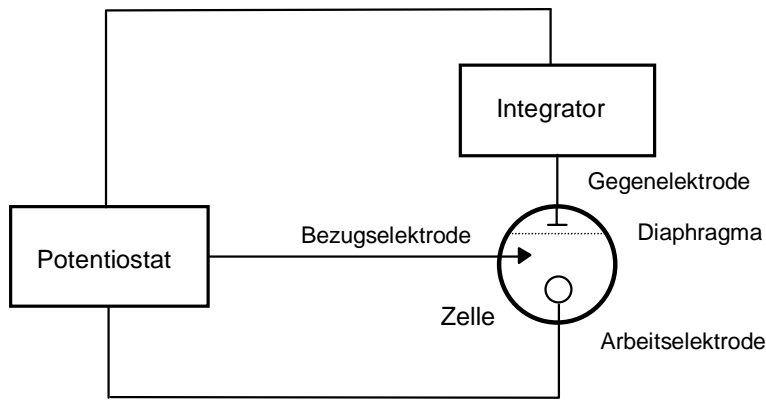
$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (4-25)$$

$n$	Stoffmenge
$I$	Stromstärke
$t$	Zeit
$z$	Anzahl der pro Teilchen umgesetzten Elektronen
$F$	FARADAY-Konstante ( $96485,3 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [114]
$Q$	Ladungsmenge

Eine coulometrische Bestimmung kann sowohl unter Potentialkonstanz (potentiostatisch) als auch unter konstantem Stromfluss (galvanostatisch) durchgeführt werden [217, 218]. In beiden Fällen ist es sinnvoll, Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander zu trennen, so dass es nicht zu störenden Rückreaktionen des umgesetzten Analyten an der Gegenelektrode oder zu Nebenreaktionen der dort gebildeten Substanzen kommen kann. Die in der Nähe der Anode vorliegende Elektrolytlösung wird als Anolyt, die an der Kathode vorliegende als Katholyt bezeichnet.

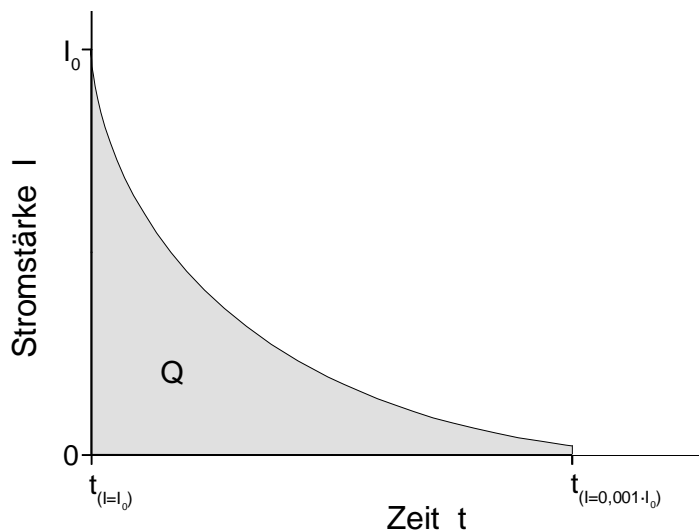
#### 4.2.1 Potentiostatische Coulometrie

Für die Durchführung der potentiostatischen Coulometrie wird ein Messaufbau mit einer Drei-Elektrodenanordnung verwendet. Mit einem Potentiostaten wird das Potential der Arbeitselektrode gegen die Bezugselektrode konstant gehalten.



**Abb. 4-3:** Prinzipieller Aufbau einer Messanordnung für die potentiostatische Coulometrie.

Im Verlauf der Elektrolyse sinkt durch die elektrochemische Umsetzung die Analytkonzentration der Lösung und damit auch deren elektrische Leitfähigkeit. Nach dem OHM'schen Gesetz folgt aus der Zunahme des elektrischen Widerstands der Lösung und dem konstantgehaltenen Potential  $U$  eine Abnahme der Elektrolysestromstärke  $I$ . Per definitionem ist der Endpunkt der Elektrolyse erreicht, wenn die Stromstärke  $I$  nur noch 0,1 % ihres Ausgangswertes  $I_0$  beträgt und somit praktisch der gesamte Analyt umgesetzt ist [122].



**Abb. 4-4:** Veränderung des Stroms während der potentiostatischen Coulometrie [219]. Die Fläche unterhalb der Kurve entspricht der Ladung  $Q$ .

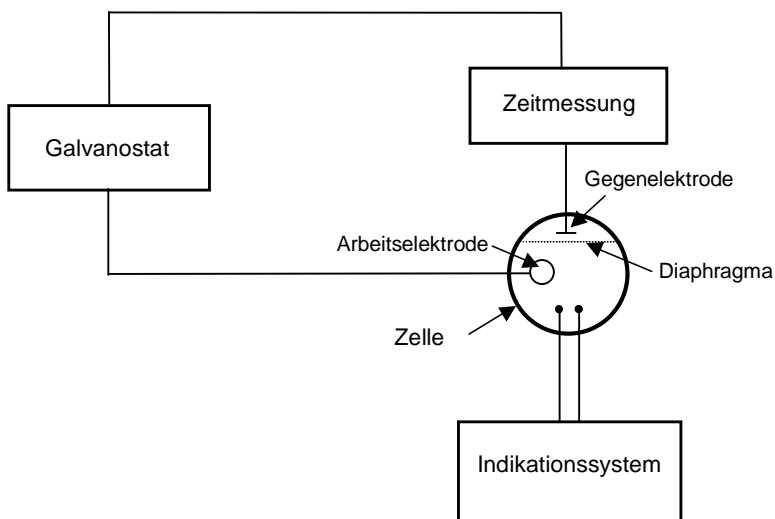
Durch Auftragen des zeitlichen Verlaufs der Stromstärke und anschließende Integration wird die geflossene Ladungsmenge  $Q$  erhalten, aus der sich über das FARADAY'sche Gesetz die Stoffmenge des umgesetzten Analyten berechnen lässt.

$$Q = \int_0^t I dt \quad (4-26)$$

Der Vorteil der potentiostatischen Coulometrie besteht darin, dass kein zusätzliches Verfahren zur Erkennung des Endpunktes nötig ist. Nachteilig ist dagegen der relativ hohe Zeitaufwand bis zur vollständigen Umsetzung des Analyten.

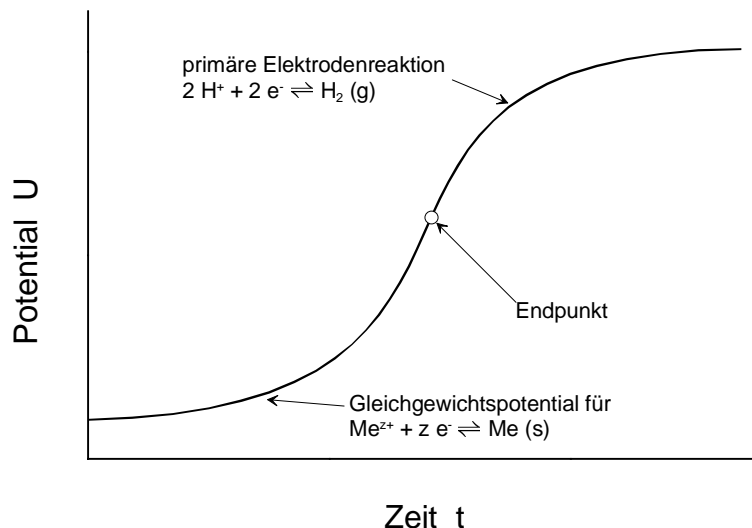
#### 4.2.2 Galvanostatische Coulometrie

Im Gegensatz zur potentiostatischen Coulometrie wird für die galvanostatische Coulometrie – zumindest formal – eine Vier-Elektrodenanordnung benötigt. Ein Galvanostat regelt dabei einen konstanten Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ein, während zur Indizierung des Endpunktes durch z.B. Potentiometrie, Amperometrie oder Biamperometrie zwei zusätzliche Elektroden notwendig sind [220].



**Abb. 4-5:** Prinzipieller Aufbau einer Messanordnung für die galvanostatische Coulometrie.

Die an den Elektroden anliegende Spannung ist von der Art der elektrochemischen Reaktion, vom elektrischen Widerstand der Elektrolytlösung und von der Beschaffenheit des Diaphragmas abhängig.



**Abb. 4-6:** Veränderung des Potentials während der galvanostatischen Coulometrie am Beispiel der Elektroabscheidung eines Metalls aus wässriger Lösung [219].

Eine genaue Zeitmessung ermöglicht die Berechnung der geflossenen Ladungsmenge  $Q$  als Produkt aus der Zeit  $t$  und der angelegten Stromstärke  $I$  und damit die Bestimmung der umgesetzten Stoffmenge des Analyten.

Ein Vorteil der galvanostatischen Coulometrie liegt in einer kurzen Analysendauer, da die Stromstärke weitgehend unabhängig von der Analytmenge in der Lösung eingestellt werden kann.

### 4.2.3 Prinzip der coulometrischen Titration

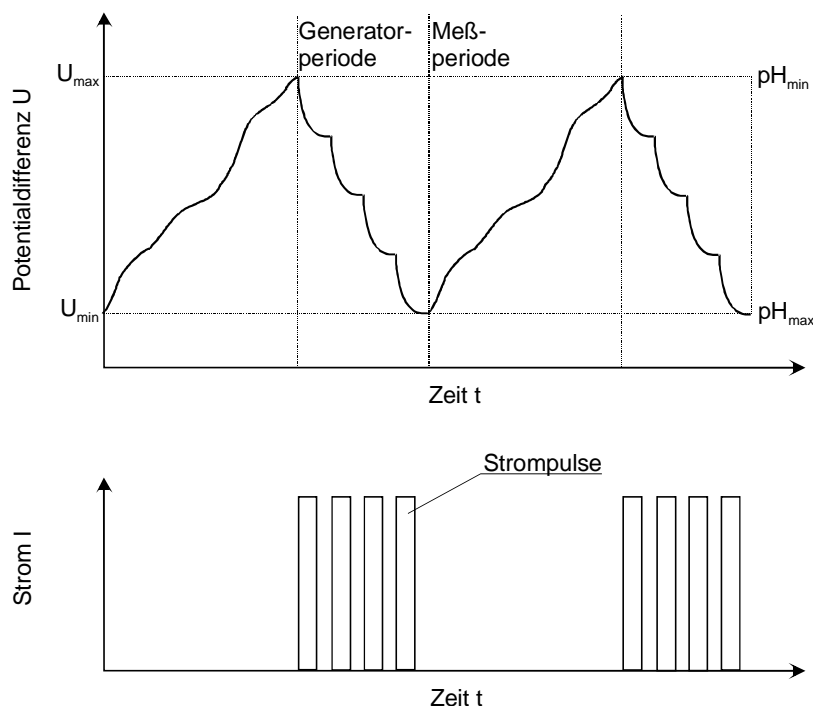
Die coulometrische Titration ist ein indirektes galvanostatisches Verfahren und dadurch gekennzeichnet, dass nicht der Analyt selbst elektrochemisch umgesetzt wird, sondern dass an der Arbeitselektrode ein Titrationsreagenz freigesetzt wird, welches dann mit dem Analyten reagiert [218]. Die Arbeitselektrode wird bei der coulometrischen Titration auch als Generatorelektrode bezeichnet. Vorteilhaft gegenüber den klassischen maßanalytischen Verfahren ist die definierte Erzeugung des Titrationsreagenzes im Reaktionsgefäß selbst, ohne dass eine Titerbestimmung durchgeführt werden muss. Dies erlaubt den Einsatz empfindlicher Titrationsreagenzien.

Das während der Elektrolyse aufgebaute elektromagnetische Feld beeinträchtigt die potentiometrische Endpunktindizierung. Besonders bei der Bestimmung kleiner Substanzmengen und bei hohem Widerstand des Generatorstromkreises macht sich dieser Effekt störend bemerkbar. Durch die Verwendung eines pulscoulometrischen Verfahrens und der damit verbundenen Generierung von Strompulsen mit definierter Stärke und Dauer ist es möglich, in den Pulspausen potentiometrische Messungen durchzuführen. Bedingung dafür ist, dass die Länge der Pulspausen so gewählt wird, dass sich das potentiometrische

Indikationssystem regenerieren kann, d.h. die HELMHOLTZ-Doppelschicht muss vollständig wiederhergestellt werden, und eventuell induzierte Ladungen müssen abfließen können.

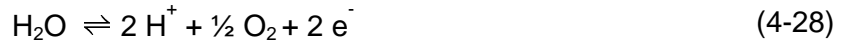
#### 4.2.4 Funktionsprinzip des coulometrischen Kohlendioxidsensors

Das Funktionsprinzip des in dieser Arbeit entwickelten coulometrischen Sensors basiert auf einer Kombination der coulometrischen Titration mit einer kinetischen Messung. In einem alkalischen Katholyten (vgl. Abb. 4-8) reagiert das durch die Membran eindiffundierende Kohlendioxid direkt mit den Hydroxidionen (vgl. Abs. 5.1.2). Die daraus resultierende Abnahme der Hydroxidionenkonzentration bzw. das Absinken des pH-Wertes wird potentiometrisch durch die Indikatorelektrode gemessen. Beim Unterschreiten eines festgelegten unteren pH-Wertes  $\text{pH}_{\min}$  werden an der Kathode durch Einprägen von Strompulsen Hydroxidionen erzeugt (Generatorperiode).



**Abb. 4-7:** Funktionsprinzip des pulscoulometrischen Verfahrens zur Kohlendioxidbestimmung.

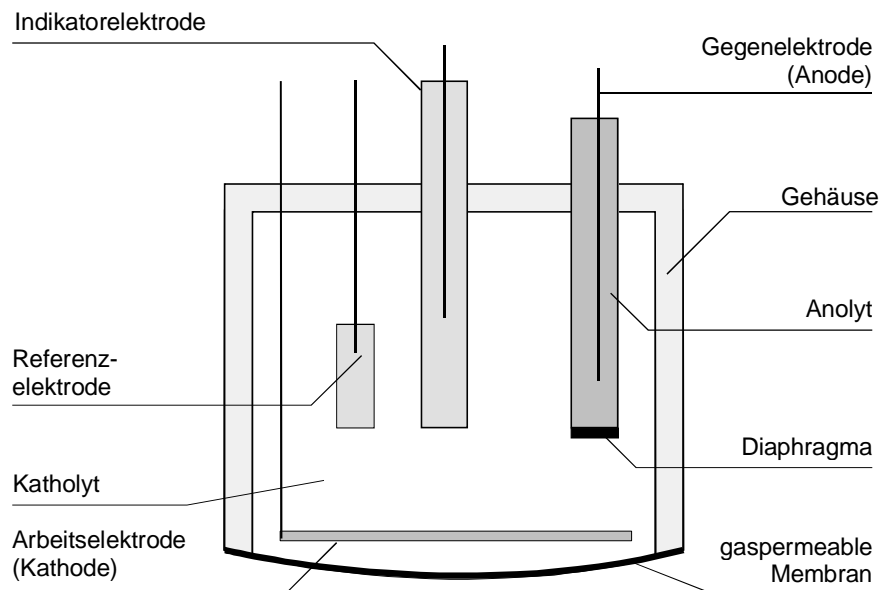
An der Anode werden dementsprechend Protonen freigesetzt, deren Wanderung zur Indikatorelektrode durch ein Diaphragma verhindert werden muss.



Während der Generatorperiode wird der pH-Wert nur in den Pausen zwischen den Pulspaketen gemessen. Beim Erreichen eines oberen Grenz-pH-Wertes  $\text{pH}_{\text{max}}$  wird die Elektrolyse abgebrochen. Durch eindiffundierendes Kohlendioxid kommt es nun wieder zu einer Absenkung des pH-Wertes (Messperiode). Die Dauer der in Abb. 4-7 dargestellten Messperiode - die Zykluslänge - ist abhängig von der Kohlendioxidkonzentration im umgebenden Medium.

Die Abb. 4-8 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Sensors mit vier integrierten Elektroden. Anode und Kathode dienen dabei zur eigentlichen Coulometrie, während Indikator- und Referenzelektrode zur Erkennung des Titrationsendpunktes verwendet werden.

Im Gegensatz zur klassischen Coulometrie, bei der die Analytkonzentration mit dem FARADAY'schen Gesetz berechnet wird, ist der verbrauchte Strom bzw. die Menge des erzeugten Titrationsreagenzes hier kein direktes Maß für die Kohlendioxidkonzentration in der Messlösung.



**Abb. 4-8:** Prinzipieller Aufbau eines Sensors zur coulometrischen Titration in Vier-Elektrodenanordnung.

Beim vorliegenden kinetischen Messprinzip handelt es sich um einen dynamischen Prozess, d.h. ein - nicht quantifizierbarer - Teil der Hydroxidionen wird bereits während der coulometrischen Titration verbraucht, da auch während der Generatorperiode weiter Kohlendioxid in den Sensor diffundiert.

Die Regelung der in der folgenden Tabelle angegebenen Coulometrieparameter mit einem Personal Computer ermöglicht eine vollautomatische Titration.

**Tab. 4-1:** Parameter für die softwaregesteuerte Puls coulometrie. Typische Werte finden sich in Tab. 7-12.

Parameter		Beschreibung
Pulslänge	$t_{\text{Puls}}$	Länge eines einzelnen Strompulses
Pulspause	$t_{\text{Pause}}$	Zeitlicher Abstand zweier Pulse
Pulsanzahl	PA	Anzahl der Pulse in einem Pulspaket
Paketabstand	AB	Zeitlicher Abstand zweier Pulspakete
Stromstärke	I	Stärke des Titrationsstroms
HI bzw. $U_{\text{max}}$		Oberes Grenzpotential der Indikatorelektrode (Maß für $\text{pH}_{\text{min}}$ )
LO bzw. $U_{\text{min}}$		Unteres Grenzpotential der Indikatorelektrode (Maß für $\text{pH}_{\text{max}}$ )

Im Hinblick auf die Entwicklung eines coulometrischen Sensors ist eine solche Steuerung unabdingbar, da nur so die erforderliche Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.

### 4.3 Grundlagen der Konduktometrie

Im vierten experimentellen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 9) wird die Konduktometrie zur Bestimmung des TIC-Gehaltes von wässrigen Lösungen verwendet. Die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens werden daher im Folgenden beschrieben.

#### 4.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Fähigkeit einer Elektrolytlösung zum Stromtransport beruht auf der Wanderung von Ladungsträgern in Form solvatisierter Ionen im elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden [95, 218, 221]. Auf die durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  beschleunigten Ionen der Ladung  $z \cdot e_0$  wirkt die Kraft  $\vec{F}_E$ .

$$\vec{F}_E = z \cdot e_0 \cdot \vec{E} \quad (4-29)$$

Gleichzeitig wirkt auf die Ionen eine Bremskraft  $\vec{F}_R$ , die sich in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  nach STOKES beschreiben lässt.



$$\vec{F}_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_l \cdot \vec{v} \quad (4-30)$$

$\eta$  Viskosität des umgebenden Mediums

$r_l$  Radius des solvatisierten Ions

Nach einem kurzen Anlaufprozess stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden betrachteten Kräften ein. Die konstante Transportgeschwindigkeit der Ionen  $\vec{v}_{\max}$  lässt sich durch Gleichsetzen der beiden angegebenen Kräfte angeben als:

$$\vec{v}_{\max} = \frac{z \cdot e_0 \cdot \vec{E}}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_l} \quad (4-31)$$

Die Zahl der pro Zeiteinheit durch eine imaginäre Kontrollfläche A hindurchtretenden Ladungen q, d.h. die Stromstärke I, lässt sich angeben als:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{dq^+}{dt} + \frac{dq^-}{dt} \quad (4-32)$$

$$= A \cdot e_0 \cdot N_A \cdot (z^+ \cdot v^+ \cdot c^+ + z^- \cdot v^- \cdot c^-)$$

A Kontrollfläche senkrecht zur Bewegungsrichtung

$N_A$  AVOGADRO-Konstante ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$z^+, z^-$  Ladungszahl der Kationen bzw. Anionen

$v^+, v^-$  Geschwindigkeit der Kationen bzw. Anionen

$c^+, c^-$  Stoffmengenkonzentrationen der Ionen

Für eine Elektrolytlösung gegebener Zusammensetzung und Temperatur ist der Strom proportional zur Feldstärke  $\vec{E}$ , d.h. proportional zum Spannungsabfall U über den Ionenleiter.

$$I = G \cdot U \quad (4-33)$$

Die Proportionalitätskonstante G wird als Leitwert der Elektrolytlösung bezeichnet und besitzt die Einheit 1 Siemens (S) =  $1 \Omega^{-1}$ .

Als charakteristischer Wert für das elektrische Verhalten von Elektrolytlösungen wird die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  verwendet, die – analog zum spezifischen Widerstand – als der Leitwert eines Würfels der Kantenlänge 1 cm definiert ist.

$$G = \frac{A}{l} \cdot \kappa \quad (4-34)$$

Als Kehrwert des elektrischen Widerstandes  $R$  wächst der Leitwert des Elektrolytvolumens mit dessen Querschnitt  $A$  und sinkt mit seiner Länge  $l$ , woraus sich für  $\kappa$  die Einheit  $S \cdot \text{cm}^{-1}$  ergibt.

### 4.3.2 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Elektrolyte, die unabhängig von ihrer Konzentration vollständig dissoziieren, bezeichnet man als starke Elektrolyte. Nach Gleichung 4-32 sollten sie eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von ihrer Konzentration zeigen. Ein solches Verhalten erhält man jedoch nur für niedrige Konzentrationen; bei sehr hohen Konzentrationen nimmt die Leitfähigkeit nur noch langsam zu. Dieses Phänomen lässt sich auf die Bildung von Assoziaten entgegengesetzt geladener Ionen infolge der bei kleinen Ionenabständen wirksam werdenden Coulombkräfte zurückführen. Mit Hilfe der von der Konzentration unabhängigen molaren Leitfähigkeit

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4-35)$$

formulierte KOHLRAUSCH diese empirische Gesetzmäßigkeit für starke Elektrolyte in der Form:

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - b \cdot \sqrt{c} \quad (4-36)$$

$\Lambda_0$  molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  
(Grenzleitfähigkeit)

$b$  empirische Konstante

Schwache Elektrolyte sind durch die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen gekennzeichnet. Für sie gilt das Verdünnungsgesetz nach OSTWALD.

$$K_c = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4-37)$$

$K_c$  Dissoziationskonstante

$\alpha$  Dissoziationsgrad

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  entspricht dabei dem Verhältnis der molaren Leitfähigkeit zur Grenzleitfähigkeit.

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \quad (4-38)$$

Daraus resultiert ein hyperbelförmiger Verlauf bei einer Auftragung von  $\Lambda_m$  gegen  $\sqrt{c}$ .

$$\Lambda_m \cdot \sqrt{c} = \sqrt{K_c} \cdot \Lambda_0 = \text{const.} \quad (4-39)$$

Für die in dieser Arbeit zu bestimmende schwache Säure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ist bei einer Auftragung des Leitwertes gegen  $\sqrt{c}$  folglich ein linearer Verlauf zu erwarten.

$$G = \frac{A \cdot \sqrt{c}}{l} \cdot \sqrt{K_c} \cdot \Lambda_0 = \sqrt{c} \cdot \text{const.} \quad (4-40)$$

Die Messung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten erfolgt durch einer Widerstandsbestimmung zwischen zwei Elektroden, die mit der Lösung in Kontakt stehen. Zum Vergleich verschieden konstruierter Leitwertmesszellen werden die geometrischen Eigenschaften der Elektrodenanordnung in der Zellkonstante  $k$  zusammengefasst. Die Leitfähigkeit  $\kappa$  wird dabei nach Gleichung 4-41 aus dem gemessenen Leitwert  $G$  und der Zellkonstante bestimmt.

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = G \cdot k \quad (4-41)$$

Die Zellkonstante muss dabei durch eine vorherige Kalibration mit einer Standardlösung bekannter Leitfähigkeit ermittelt werden.

Praktisch erfolgt die Bestimmung durch die Messung des Wechselstromwiderstandes mit Hilfe einer WHEATSTONE'schen-Brücke oder schaltungstechnischen Varianten, wie der Ausschlagbrücke, der Differenzbrücke oder der THOMSON-Brücke bei Frequenzen zwischen 1 und 50 kHz [222].

Im Gegensatz zu den typischen chemischen Sensoren liefert die Konduktometrie ein völlig unselektives Ergebnis, da die Gesamtleitfähigkeit der Lösung von allen vorhandenen Ionen bestimmt wird. Trotz der fehlenden Selektivität besteht für die Konduktometrie eine Vielzahl von Anwendungen. Die Leitfähigkeit ist die am meisten verwendete Kenngröße für die Wasserqualität. Speziell zur Bestimmung der Salinität von Meerwasser lässt sich die Konduktometrie vorteilhaft einsetzen [223-227]. Als weitere Beispiele seien die Endpunktsbestimmung bei konduktometrischen Titrationsen, die Gasanalyse mittels Leitfähigkeitsmessung sowie der Einsatz als Detektor in der Chromatographie erwähnt [228].

In der vorliegenden Arbeit kann die Konduktometrie angewendet werden, da die Selektivität durch die Abtrennung des Analyten über eine gaspermeable Membran erreicht wird (vgl. Abschnitt 9).

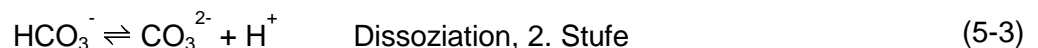
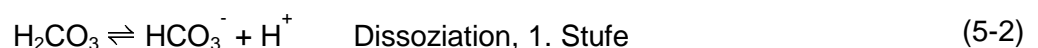
## 5 Chemische Betrachtung des Carbonatsystems

Um die obere und untere pH-Grenze des Innenelektrolyten des coulometrischen Kohlendioxidsensors zu ermitteln, werden zunächst die Hydrolysereaktionen des Kohlendioxids für neutrale und alkalische Medien angeführt. Im Anschluss daran wird ein Rechenverfahren beschrieben, das zur Kalibration der im Abschnitt 8 beschriebenen carbonatselektiven Elektrode verwendet wird.

### 5.1 Hydrolysereaktionen von Kohlendioxid

#### 5.1.1 Reaktion mit pH-neutralen Medien

Kohlendioxid reagiert mit reinem Wasser formal zur Kohlensäure, die unter Freisetzung von Protonen dissoziiert. Diese Dissoziation verläuft in zwei Schritten, wobei der zweite Schritt sehr langsam abläuft. Die Geschwindigkeit der chemischen Absorption in pH-neutralem Wasser ist mit einer Geschwindigkeitskonstante für die Hydratisierung von  $k_H = 0,03 \text{ s}^{-1}$  sehr gering (bei 25 °C) [229].



Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen betragen bei Standardbedingungen [229]:

$$K_H = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5-4)$$

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5-5)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 5,59 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5-6)$$

Die Katalyse dieser Reaktionen ist prinzipiell möglich. Beispielsweise ermöglicht die Verwendung des Enzyms Kohlendioxidanhydratase [230, 231] eine wesentlich schnellere Reaktion, jedoch schließt die kurze Lebensdauer des Enzyms die Verwendung in einem Sensor, der für lange Standzeiten konzipiert ist, aus. Die Verwendung von Metallkomplexen wie Zinkglycinat [232] oder von Salzen der Oxysäuren (z.B. Selenite, Sulfite, Tellurate) ist aufgrund der Toxizität der Substanzen nicht erstrebenswert [233].

### 5.1.2 Reaktion mit alkalischen Medien

In alkalischer Lösung verläuft die Umsetzung von Kohlendioxid direkt und schnell mit den Hydroxidionen.



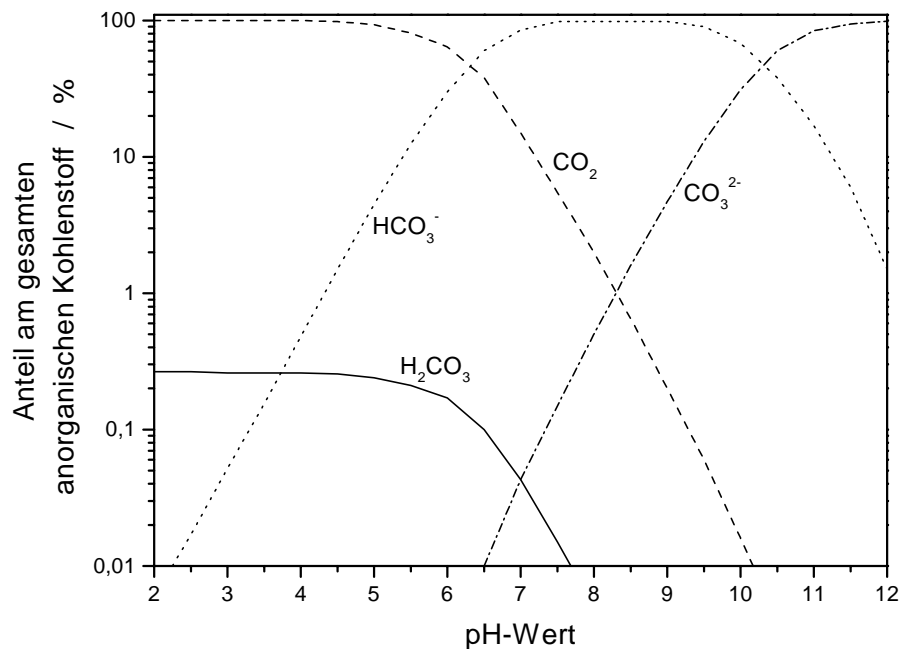
Für diese Reaktionen betragen die Gleichgewichtskonstanten bei 20 °C bzw. 25 °C [234, 235]:

$$K_3 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{CO}_2\text{aq}}} = 6,37 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5-9)$$

$$K_4 = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}} = 4,65 \cdot 10^3 \quad (5-10)$$

Die erste Stufe verläuft dabei mit deutlich höherer Geschwindigkeit als die beschriebene Hydratisierung. Für diesen Schritt beträgt die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperatur von 20 °C  $k_3 = 8500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [236].

Die aufgeführten Gleichungen zeigen, dass in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert der Lösung jeweils eine bestimmte Spezies des Carbonatsystems dominiert. Im Folgenden werden bei der Angabe des Gesamtgehaltes an anorganisch gebundenem Kohlenstoff (TIC) ausschließlich Carbonatspezies berücksichtigt, d.h. der Beitrag anderer anorganischer Kohlenstoffverbindungen (Cyanide, Cyanate etc.) wird nicht berücksichtigt. Für die Matrix Meerwasser ist diese Vereinfachung zulässig und üblich [62], da diese Verbindungen lediglich in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen vorkommen.



**Abb. 5-1:** Auftragung des Anteils am gesamten anorganischen Kohlenstoff (TIC) der verschiedenen Carbonatspezies gegen den pH-Wert einer wässrigen Lösung [237]. In Abhängigkeit vom pH-Bereich liegen unterschiedliche Spezies bevorzugt vor.

Im sauren Medium bei pH-Werten unterhalb von 5 liegt beinahe ausschließlich freies CO<sub>2</sub> vor, im Bereich von 6-10 ist Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) vorherrschend, und im stärker alkalischen kommt beinahe nur noch Carbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) vor. Die Abb. 5-1 verdeutlicht diese pH-Abhängigkeit und zeigt zudem, dass die freie Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) lediglich in vernachlässigbar geringen Konzentrationen (< 0,3 %) vorliegt.

## 5.2 Berechnung relevanter Parameter des Carbonatsystems

### 5.2.1 Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck

Durch die Kombination der Gleichgewichtskonstanten  $K_H$  und  $K_1$  lässt sich die scheinbare Dissoziationskonstante  $K_0$  berechnen.

$$K_0 = K_1 \cdot K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-11)$$

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration lässt sich nun substituieren durch  $\alpha_{(l)} \cdot p\text{CO}_2$ , wobei  $\alpha_{(l)}$  den OSTWALD'schen Löslichkeitskoeffizienten für die jeweilige Ionenstärke der Lösung darstellt.

$$K_0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{\alpha_{(l)} \cdot p\text{CO}_2} \cdot \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-12)$$

Für den Löslichkeitskoeffizienten gilt dabei:

$$\alpha_{(l)} = \frac{\alpha_{(l=0)}}{\gamma_{\text{CO}_2}} \quad (5-13)$$

Der Löslichkeitskoeffizient für unendliche Verdünnung  $\alpha_{(l=0)}$  ist eine Konstante, die nur mit der Temperatur  $T$  in °C variiert [238, 239]. Er lässt sich berechnen nach:

$$\log \alpha_{(l=0)} = \log 0,0329 - 0,0096 \cdot (T - 37) + 0,00009 \cdot (T - 37)^2 \quad (5-14)$$

In Abhängigkeit der Ionenstärke gilt für den tatsächlichen Löslichkeitskoeffizienten:

$$\log \alpha_{(l)} = \log \alpha_{(l=0)} - 0,085 \cdot I \quad (5-15)$$



$K_0$  ist eine Konstante, die sich – unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung – nur mit der Temperatur ändert. Um die Änderung dieser Konstanten in Abhängigkeit von der Ionenstärke berücksichtigen zu können, wird die korrigierte Konstante  $K'_0$  eingeführt [240, 241].

$$K'_0 = K_0 \cdot \frac{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{\alpha_{(l)} \cdot p\text{CO}_2} \quad (5-16)$$

In logarithmierter Form - bei der p den negativen dekadischen Logarithmus darstellt - ergibt sich aus Gleichung 5-16 nach Umstellen die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung,

$$\text{pH} = \text{p}K'_0 + \log \frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{\alpha_{(l)} \cdot p\text{CO}_2} \quad (5-17)$$

in der für  $\text{p}K'_0$  gilt:

$$\text{p}K'_0 = \text{p}K_0 + \log \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-18)$$

Der Zahlenwert von  $\text{p}K'_0$  wurde experimentell für verschiedene Ionenstärken bestimmt [242-244]. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt sich die temperaturabhängige Näherung für  $\text{p}K_0$ .

$$\text{p}K_0 = 6,33 - 0,0026 \cdot (T - 37) + 0,00012 \cdot (T - 37)^2 \quad (5-19)$$

Für die Ausdrücke aus Gleichung 5-18 sind die folgenden Zusammenhänge beschrieben worden, deren Kombination zur Gleichung 5-23 führt [241].

$$\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,015 \cdot I \quad (5-20)$$

$$\log \gamma_{\text{CO}_2} = 0,085 \cdot I \quad (5-21)$$

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = -0,52 \cdot \sqrt{I} + 0,13 \cdot I \quad (5-22)$$

$$\text{pK}'_0 = \text{pK}_0 - 0,52 \cdot \sqrt{I} + 0,006 \cdot I \quad (5-23)$$

Für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $K_2$  kann die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden, so dass letztendlich gilt [240]:

$$\text{pK}_2 = 10,2 - 1,1 \cdot \sqrt{I} \quad (5-24)$$

### 5.2.2 Die Carbonataktivität

Die Kalibrationsfunktion einer ISE wird meist durch die Anwendung eines Aufstockverfahrens ermittelt, d.h. zu einem Grundelektrolyten werden unterschiedliche Volumina von Stammlösungen des betreffenden Analyten gegeben. Anhand der Konzentration der Stammlösung, des zugegebenen Volumens und der Änderung des Gesamtvolumens durch die Zugabe kann die Konzentration bzw. näherungsweise die Aktivität des betreffenden Analyten berechnet werden (Gleichung 4-7 oder 4-8). Da Carbonat jedoch in einem pH-abhängigen Gleichgewicht mit Hydrogencarbonat und Kohlendioxid steht, (Abb. 5-1) ist diese einfache Berechnung nicht möglich. Vielmehr muss durch gleichzeitige Bestimmung des pH-Wertes eine Umrechnung auf  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  erfolgen.

Durch Kombination der Gleichungen 5-4 und 5-5 und unter Einführung der Gesamtcarbonatkonzentration  $C_{\text{ges}}$

$$C_{\text{ges}} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \quad (5-25)$$

lassen sich die folgenden Ausdrücke ableiten [245]:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2} \quad (5-26)$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 \cdot C_{\text{ges}}}{c_{\text{H}^+} + K_2 \cdot \left[ 1 + \frac{1}{10^{\log(K_0 \cdot K_2) + 2 \cdot \text{pH}}} \right]} \quad (5-27)$$

Die Ionenstärkeabhängigkeit der Dissoziationskonstanten lässt sich nach den bereits angeführten Gleichungen berechnen. Die Ionenstärkeabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$  ergibt sich nach DEBYE-HÜCKEL.

$$\log \gamma^{\pm} = \frac{A \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I$$

A, B Lösungsmittelspezifische Konstanten bei T = 25 °C  
A = -0,5091, B = 0,328

C, a Ionenspezifische Konstanten für Hydrogencarbonat [246]  
C = 0,070, a = 1,960

Der Einfluss der Temperatur auf die Konstanten A und B wird im Folgenden vernachlässigt, da die Messungen der Carbonataktivität bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C durchgeführt werden, so dass keine signifikanten Abweichungen zu erwarten sind.

Da die Parameter a und C für das Carbonation nicht zugänglich sind, wird für die Berechnung von  $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$  das folgende Polynom angewendet [246].

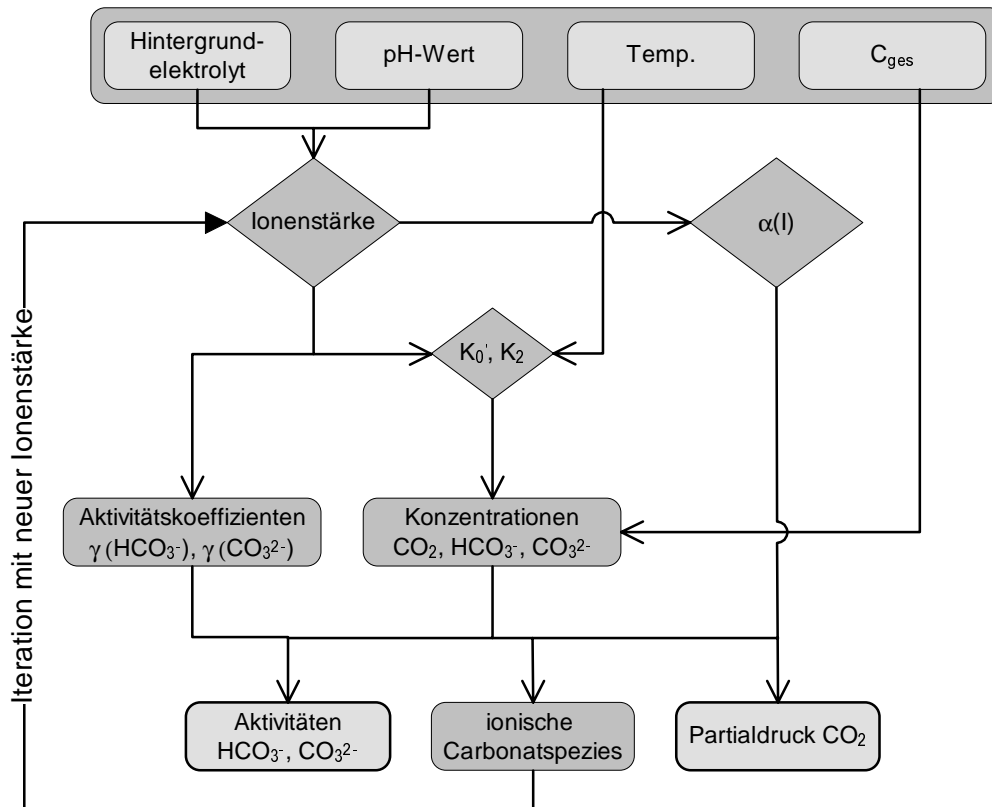
$$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \sum_{i=0}^3 a_i \cdot \log^i \quad (5-28)$$

$$a_0 = 0,1196568 \quad a_1 = -0,1783101$$

$$a_2 = 0,0847441 \quad a_3 = 0,0186563$$

### 5.2.3 Iteratives Rechenverfahren

Die Berechnungen werden mit Hilfe des Programms Microsoft Excel 97™ durchgeführt. Dazu wird ein iteratives Verfahren genutzt, welches als Eingabeparameter den pH-Wert, die Temperatur, die Gesamtcarbonatkonzentration  $C_{\text{ges}}$  und die nach Ionen und Puffersubstanzen getrennte Zusammensetzung der Lösung benötigt (Abb. 5-2).



**Abb. 5-2:** Fließdiagramm des iterativen Verfahrens zur Bestimmung der Carbonataktivität und des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks aus der ionischen Zusammensetzung des Hintergrundelektrolyten, dem pH-Wert, der Temperatur und dem Gesamtcarbonatgehalt der Lösung [245].

Aus der Zusammensetzung des jeweiligen Hintergrundelektrolyten, dem Dissoziationsgrad des verwendeten Puffers und dem pH-Wert wird zunächst die Ionenstärke berechnet. Aus den nun erhältlichen Dissoziationskonstanten der Kohlensäure wird die Verteilung der Gesamtcarbonatkonzentration auf die Spezies CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ermittelt. Im Anschluss daran erfolgt als Abschluss der ersten Iteration die Berechnung der Ionenaktivitäten.

Der Anteil der ionisch vorliegenden Carbonatspezies geht in den folgenden Iterationen in die Berechnung der Ionenstärke ein. Nach drei bis fünf Iterationen ist die relative Änderung vernachlässigbar klein, so dass die Ergebnisse ausgegeben werden können.

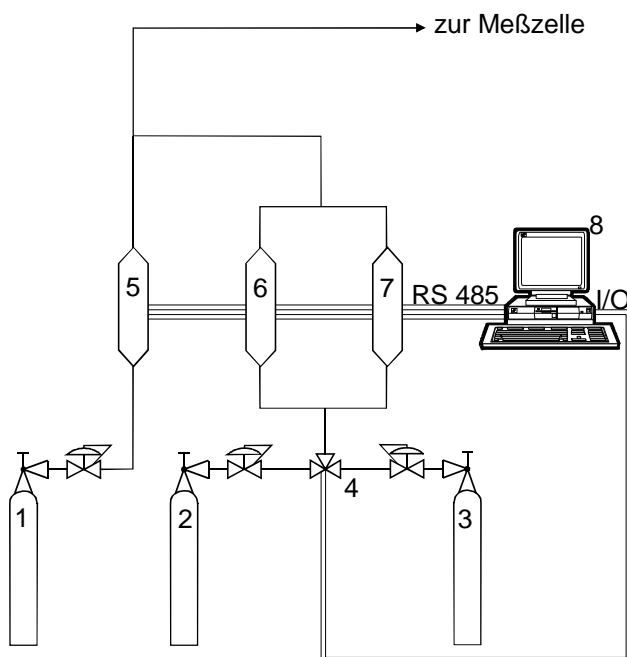
Zur Fehlerabschätzung wird ein Bestimmungsfehler des pH-Wertes von 0,01 pH-Einheiten angenommen. Die Abweichung in der Carbonataktivität und im Partialdruck beläuft sich dann auf ca. 2,5 %. Der Einfluss anderer Größen wirkt sich dagegen nur unwesentlich aus, so dass als Gesamtfehler des Rechenverfahrens ein Wert von 3 % angenommen wird.

## 6 Voruntersuchungen zur Löslichkeit von CO<sub>2</sub>

Zur Kalibration von Gelöstgas-Sensoren ist es wichtig, reproduzierbar Lösungen mit bekannten Analytgehalten herstellen zu können. Für den vorliegenden Fall des Analyten Kohlendioxids wird dazu die Probenlösung mit einem kohlendioxidhaltigen Gasgemisch equilibriert. Vor Beginn der Sensorentwicklung steht somit der Aufbau einer Gasmischapparatur zur Herstellung entsprechender Gasgemische. Mit ihrer Hilfe sollen in deionisiertem Wasser bzw. künstlichem Meerwasser definierte Mengen Kohlendioxid gelöst werden.

### 6.1 Aufbau einer Gasmischapparatur

Die in Abb. 6-1 schematisch dargestellte Apparatur ermöglicht bei Verwendung der in der Abbildung angegebenen Mischgase, Gasgemische mit Kohlendioxidkonzentrationen von 0,005% (50 ppm) bis 100 % herzustellen.



**Abb. 6-1:** Schematischer Aufbau der Gasmischapparatur.

- 1 N<sub>2</sub>
- 2 CO<sub>2</sub>
- 3 CO<sub>2</sub>, 10 Vol.-%, Rest N<sub>2</sub>
- 4 3-Wege-Magnetventil
- 5 Massendurchflussregler, 1000 sccm
- 6 Massendurchflussregler, 100 sccm
- 7 Massendurchflussregler, 10 sccm
- 8 Personal Computer

Zur Herstellung der Gasgemische werden drei digital ansteuerbare Massendurchflussregler (MFC, mass flow controller) vom Typ DFC-2900 Series der Fa. TYLAN GENERAL (St. Broadwick, USA) verwendet. Im Einzelnen ermöglichen diese Regler Maximaldurchflüsse von 1000 sccm (N<sub>2</sub>), 100 sccm (CO<sub>2</sub>) und 10 sccm (CO<sub>2</sub>) und sind auf die angegebenen Gase kalibriert. Ein Standardkubikzentimeter (sccm) entspricht einem Durchfluss von

1 mL·min<sup>-1</sup>. Die Durchflüsse lassen sich bis auf 5 % der angegebenen Maximalflüsse herunterregeln.

Weiterhin wird ein ebenfalls durch einen Computer ansteuerbares 3-Wege-Magnetventil der Fa. BÜRKERT (Ingelfingen) genutzt, um zwischen einer 100 Vol.-% und einer 10 Vol.-% Prüfgasflasche als Kohlendioxidquelle zu wechseln (vgl. Abb. 6-1). Die Ansteuerung der Gasmischapparatur erfolgt mit dem selbst entwickelten Programm MFC-Direct über eine serielle RS 485-Schnittstelle der Fa. B&B ELECTRONICS (Ottawa, Kanada). Die Schaltung des 3-Wege-Ventils wird über eine I/O-Schnittstellenkarte der Fa. CONRAD ELECTRONIC (Hirschau) realisiert.

Die Fehler der einzelnen Massendurchflussregler werden mit 0,25 % des jeweiligen Durchflusses angegeben, somit ergibt sich ein Fehler der gesamten Apparatur von 0,5 %, da von den beiden MFC, die den Kohlendioxidstrom regulieren, jeweils nur einer in Betrieb ist.

Für verschiedene eingeleitete Gasgemische bekannter Konzentration werden nun die Gelöstkohlendioxidkonzentrationen ermittelt. Hierzu werden zwei Verfahren angewendet: das titrimetrische Verfahren nach DIN 38405 D8 und die Bestimmung der Gelöstkonzentration mittels einer pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS [84].

## 6.2 Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in deionisiertem Wasser

Um die Konzentration an physikalisch gelöstem Kohlendioxid in wässrigen Lösungen, die mit verschiedenen konzentrierten Gasmischungen im Gleichgewicht stehen zu erhalten, wird eine kommerziell erhältliche pCO<sub>2</sub>-Elektrode der Fa. INGOLD (Steinbach) verwendet. Die Leistungsfähigkeit dieser Elektrode wird zunächst durch Referenzbestimmungen des Kohlendioxidgehaltes in deionisiertem Wasser als Modelllösung nach dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen DIN-Verfahren (DIN 38405 D8) bestimmt.

### 6.2.1 Anwendung der DIN 38405 D8

Die Titration wird mit einer automatischen Kolbenbürette der Fa. RADIOMETER (Kopenhagen, Dänemark) durchgeführt. Die Verwendung dieses Gerätes ermöglicht die definierte Zugabe kleinster Mengen (2 µL) des Titrationsreagenzes über eine Antidiffusionsbürettenspitze. Als Titrationsreagenz dient Natronlauge der Konzentration 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, und zur Überwachung des pH-Wertes bzw. zur Endpunktindizierung wird eine kalibrierte pH-Glasmembranelektrode mit integrierter Referenzelektrode der Fa. ATI ORION (Boston, USA) genutzt.

Vor Beginn der Bestimmung wird über ein Gasverteilungsrohr mit Glasfritte (Pore 2) das jeweilige CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch mehrere Minuten lang bis zum Erreichen eines konstanten pH-Wertes in die Lösung eingeleitet.

Nach Sättigung der Vorlage mit dem Gasmisch wird das Gasverteilungsrohr entfernt und gleichzeitig eine 5-10 mm dicke Schicht von Petrolether (hochsiedende Fraktion) über die Vorlage gegeben. Durch diese Schicht wird ein Austausch von Kohlendioxid zwischen der Lösung und der Atmosphäre weitestgehend vermieden. Dieser Austausch ist prinzipiell in beide Richtungen möglich und durch die langen Titrationszeiten von 20–35 min kann dieser Effekt eine große, schwer quantifizierbare Fehlerquelle sein. Zu Beginn der Titration, bei pH-Werten im sauren Bereich, gibt die Lösung Kohlendioxid an die Atmosphäre ab; zum Ende der Titration absorbiert die nun alkalische Lösung das Gas.

Die exakte, reproduzierbare Bestimmung des Gelöstkohlendioxids mit diesem Verfahren ist apparativ und zeitlich sehr aufwendig, daher soll es lediglich zur Verifizierung der im Folgenden charakterisierten pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS dienen.

### 6.2.2 Charakterisierung einer kommerziellen pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS

Im Unterschied zu der in der Originalarbeit von SEVERINGHAUS beschriebenen Kohlendioxid-elektrode [84], verfügt diese Elektrode über eine Polysiloxanmembran, da dieses Material für Kohlendioxid wesentlich permeabler ist als nichtporöses Polytetrafluorethylen (PTFE) [247].

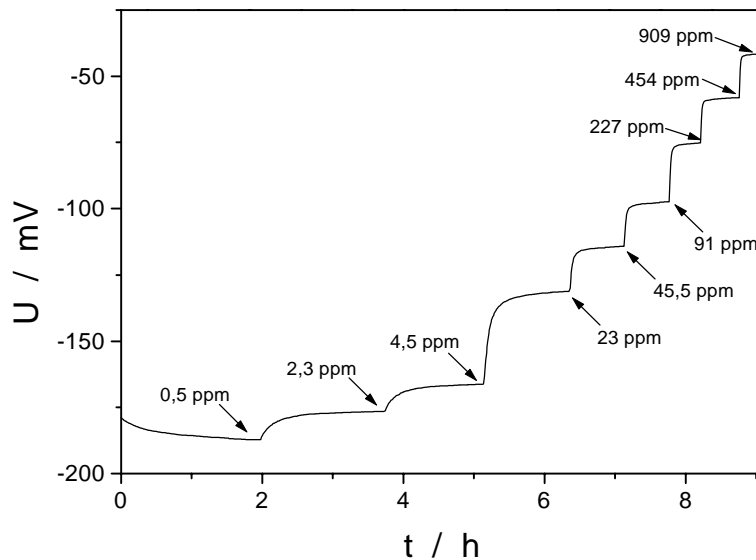
#### ➤ Experimenteller Aufbau

Die Elektrode wird nach einem Verfahren des Herstellers kalibriert [248]. Hierzu wird mit entgastem Wasser eine Natriumhydrogencarbonatlösung der Konzentration 0,057 mol·L<sup>-1</sup> angesetzt, aus der durch Verdünnen verschieden konzentrierte Kalibrationslösungen hergestellt werden können. Das Entgasen des Wassers wird durch mehrstündiges Einleiten von Stickstoff erreicht.

Weiterhin wird eine Probenvorbereitungslösung hergestellt. Bei dieser Pufferlösung handelt es sich um eine 1,018 molare Salzsäure, die 1 molar an Natriumcitrat (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O) ist. Sie wird zur Umsetzung des Hydrogencarbonats benötigt, welches dann vollständig als physikalisch gelöstes Kohlendioxid vorliegt.

Die Kalibrationslösungen werden mit der Probenvorbereitungslösung versetzt (10 Vol.-%) und die Messung direkt im Messkolben durchgeführt, um ein weiteres Umschütten und damit Luftkontakt zu vermeiden. Zur weiteren Minimierung des Gasaustausches mit der Atmosphäre wird die Kontaktstelle zwischen Elektrode und Messkolben mit Parafilm™ abgedichtet. Die an der Elektrode anliegende Spannungsdifferenz wird mit einem Mikroprozessor-pH/mV-Meter pH 3000pMX der Fa. WTW (Weilheim) gemessen und der zeitliche Verlauf mit dem am ICB entwickelten Computerprogramm MISE aufgezeichnet (Abb. 6-2).





**Abb. 6-2:** Ansprechverhalten der kommerziellen pCO<sub>2</sub>-Elektrode während der Kalibration in NaHCO<sub>3</sub>-Lösungen mit Citratpuffer (pH 4) zur Freisetzung des CO<sub>2</sub>.

Die Elektrode spricht zwar bereits bei einer Gelöstkohlendioxidkonzentration von 0,5 ppm an, jedoch wird ein konstantes Potential erst nach einer Messzeit von ca. zwei Stunden erhalten. Für höhere Konzentrationen nimmt die Ansprechzeit deutlich ab.

➤ Kenndaten der pCO<sub>2</sub>-Elektrode

Um eine Aussage über die Qualität der Elektrode machen zu können, werden zunächst einige charakteristische Elektrodenparameter bestimmt. Als Maß für das Ansprechverhalten können die  $t_{90}$ -Werte [249] dienen, die für die verwendete Elektrode in Tab. 6-1 aufgeführt sind.

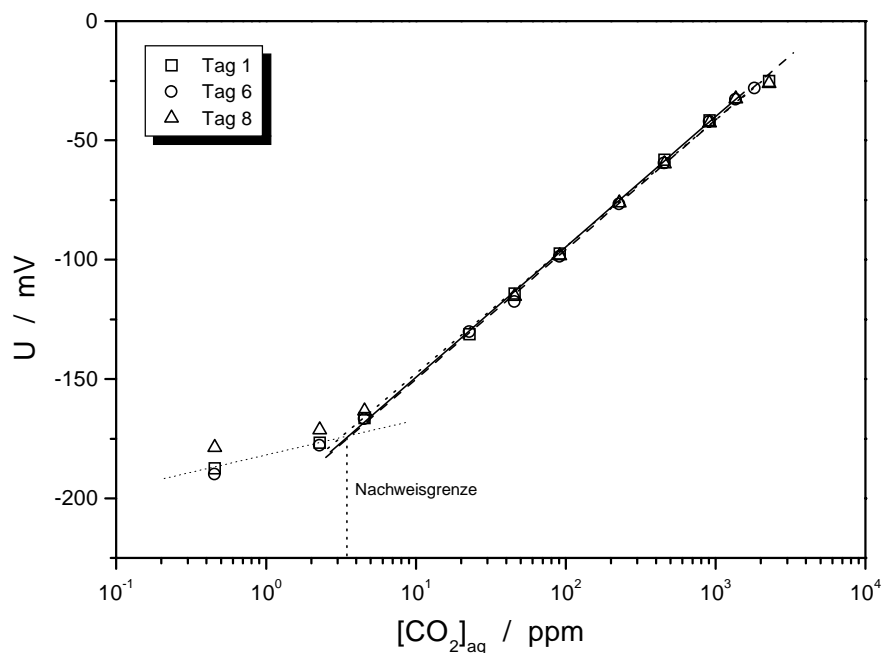
[CO <sub>2</sub> ] <sub>(aq)</sub> / ppm	$t_{90}$ / min
0,5	80
2,3	39
4,5	37
23	20
45,5	10
91	7
227	4
454	3
909	2

**Tab. 6-1:** Ansprechzeiten der kommerziellen pCO<sub>2</sub>-Elektrode für verschiedene Konzentrationen.

Die Ermittlung der  $t_{90}$ -Werte für Konzentrationen über 909 ppm war nicht möglich, da sich bereits deutlich erkennbare Gasblasen an der Membran absetzten und sich kein konstantes Potential an der Elektrode einstellte.

Der Grund für das schnellere Ansprechen bei hohen Konzentrationen liegt darin, dass die Einstellung des Potentials letztendlich diffusionskontrolliert ist. Da bei höheren Konzentrationen auch der CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgradient über die Membran steiler verläuft, nimmt nach dem 1. FICK'schen Gesetz auch der Stofftransport durch die Membran zu, so dass es zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung kommt.

Zur weiteren Charakterisierung werden die in Abb. 6-3 gezeigten Kalibrationsgeraden erstellt. Aus ihnen lassen sich charakteristische Parameter der Elektrode wie linearer Bereich, Steilheit und Nachweisgrenze bestimmen [250]. Vor Beginn der Messungen (Tag 1) wird der Innenelektrolyt der SEVERINGHAUS-Elektrode erneuert.



**Abb. 6-3:** Kalibrationsgeraden der kommerziellen pCO<sub>2</sub>-Elektrode für drei im Abstand weniger Tage durchgeführte Kalibrationen. Die Einstellung der Konzentration erfolgte durch Freisetzen von CO<sub>2</sub> aus NaHCO<sub>3</sub>-Lösungen mit einem sauren Citratpuffer (pH 4).

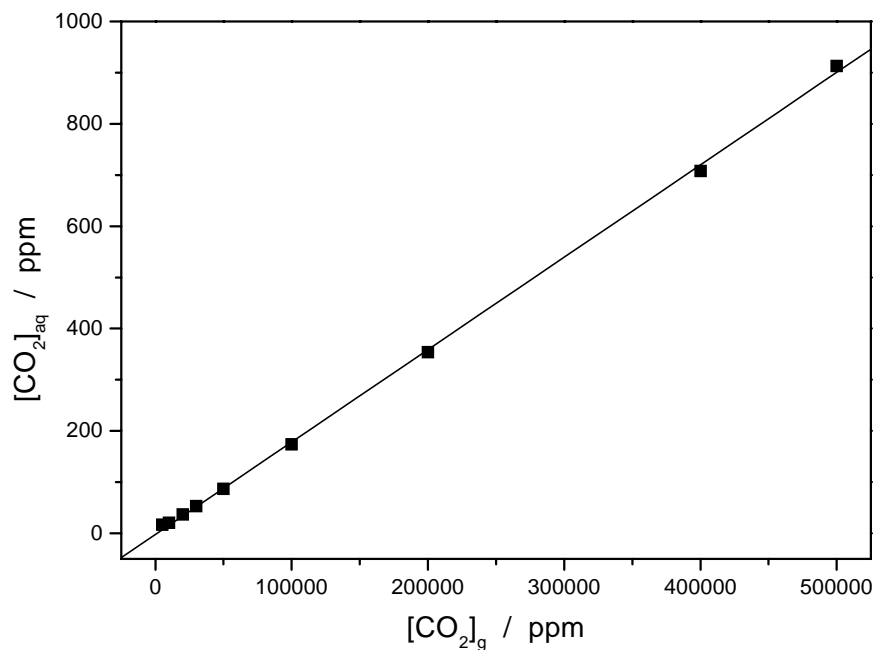
Die nach IUPAC [208, 209] bestimmte Nachweisgrenze der Elektrode liegt bei ca. 3,5 ppm. Die charakteristischen Parameter sind in der folgenden Tabelle angegeben.

**Tab. 6-2:** Charakteristische Parameter der verwendeten pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS. Die mathematischen Definitionen der Reststandardabweichung und des Korrelationskoeffizienten sind im Anhang beschrieben.

Kalibration	Tag 1	Tag 6	Tag 8	Mittelwerte
linearer Messbereich, ppm	5 - 1300	5 - 1800	5 - 1800	5 - 1630
Steilheit, mV/AD	54,7	54,7	53,1	54,2
Reststandardabweichung, mV	1,5	1,8	2,0	1,8
Korrelationskoeffizient	0,9996	0,9994	0,9992	0,9994

### 6.2.3 Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Gelöstkonzentration von der CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration

Zu generellen Bestimmung der Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Gelöstkonzentration  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  von der CO<sub>2</sub>-Gaskonzentration  $[\text{CO}_2]_{\text{g}}$  wird ein großer Konzentrationsbereich zwischen  $[\text{CO}_2]_{\text{g}} = 5000 \text{ ppm}$  und  $[\text{CO}_2]_{\text{g}} = 500000 \text{ ppm}$  betrachtet. Deionisiertes Wasser wird mit dem CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch aus der Gasmischapparatur begast und die Gelöstkohlendioxidkonzentration sowie die Temperatur aufgezeichnet. Nach dem Erreichen eines konstanten Potentials an der Kohlendioxidelektrode wird die jeweils nächsthöhere Kohlendioxidkonzentration eingestellt. Zusätzlich wird noch eine pH-Glasmembranelektrode integriert, die aufgrund ihres schnellen Ansprechens der Kontrolle der Konzentrationsänderungen dient. Der ermittelte Zusammenhang ist in Abb. 6-4 graphisch dargestellt.

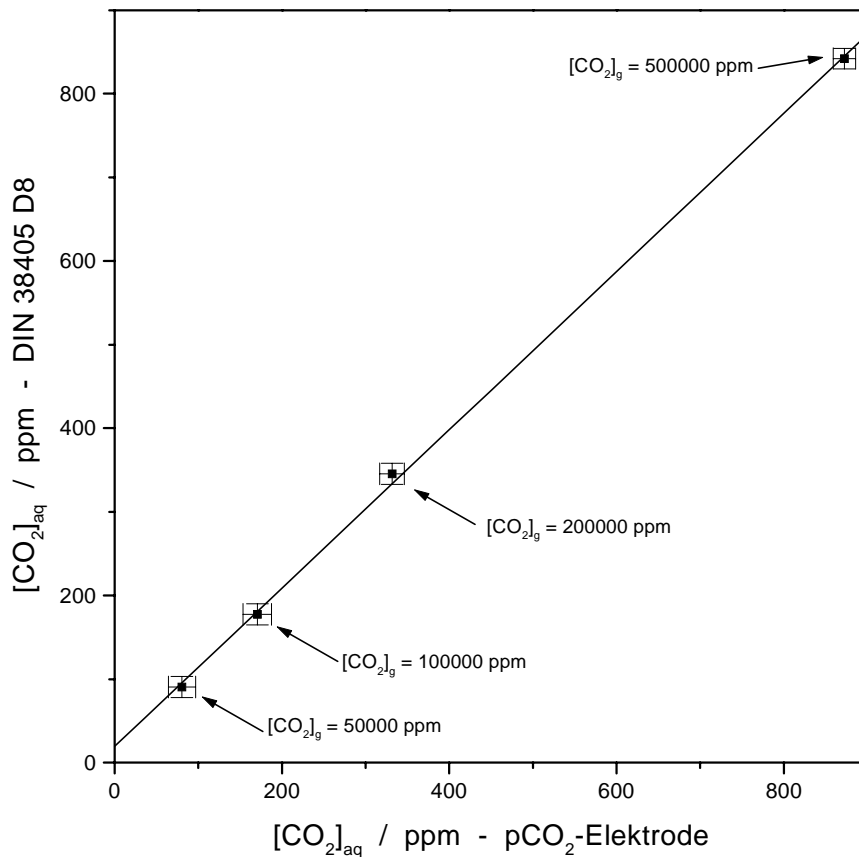


**Abb. 6-4:** Linearer Zusammenhang zwischen Gelöst- und Gaskonzentration in deionisiertem Wasser. Die Bestimmung erfolgte mit der pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS.

Die mehrfach durchgeführten Messungen in deionisiertem Wasser zeigen mit guter Korrelation (Korrelationskoeffizient  $r > 0,9997$ ) einen linearen Zusammenhang. Der aus den Mehrfachbestimmungen abgeschätzte Fehler von  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  beträgt ca.  $\pm 15 \text{ ppm}$ .

### 6.2.4 Vergleich von pCO<sub>2</sub>-Elektrode und DIN-Verfahren

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den nach DIN 38405 D8 ermittelten Werten kann durchgeführt werden, indem die nach den beiden Verfahren bestimmten Gelöstkohlendioxidkonzentrationen gegeneinander aufgetragen werden (Abb. 6-5). Für eine vollständige Übereinstimmung der Ergebnisse müsste sich eine Steigung der Regressionsgeraden von  $b = 1$  ergeben.



**Abb. 6-5:** Vergleich der nach DIN 38405 D8 und der mit der pCO<sub>2</sub>-Elektrode bestimmten Gelöstkonzentrationen in deionisiertem Wasser. Die eingetragenen Fehler ergeben sich aus Mehrfachbestimmungen und betragen für das DIN-Verfahren ca. ± 13 ppm und für die pCO<sub>2</sub>-Elektrode ca. ± 15 ppm.

Die ermittelte Geradensteigung hat einen Wert von  $b = 0,95 \pm 0,02$ . Die geringe Abweichung vom idealen Wert zeigt, dass die nach DIN ermittelten Konzentrationen etwas unter den mit der pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS bestimmten liegen. Als Ursache dafür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die in Abschnitt 6.2.1 genannten Gründe verantwortlich.

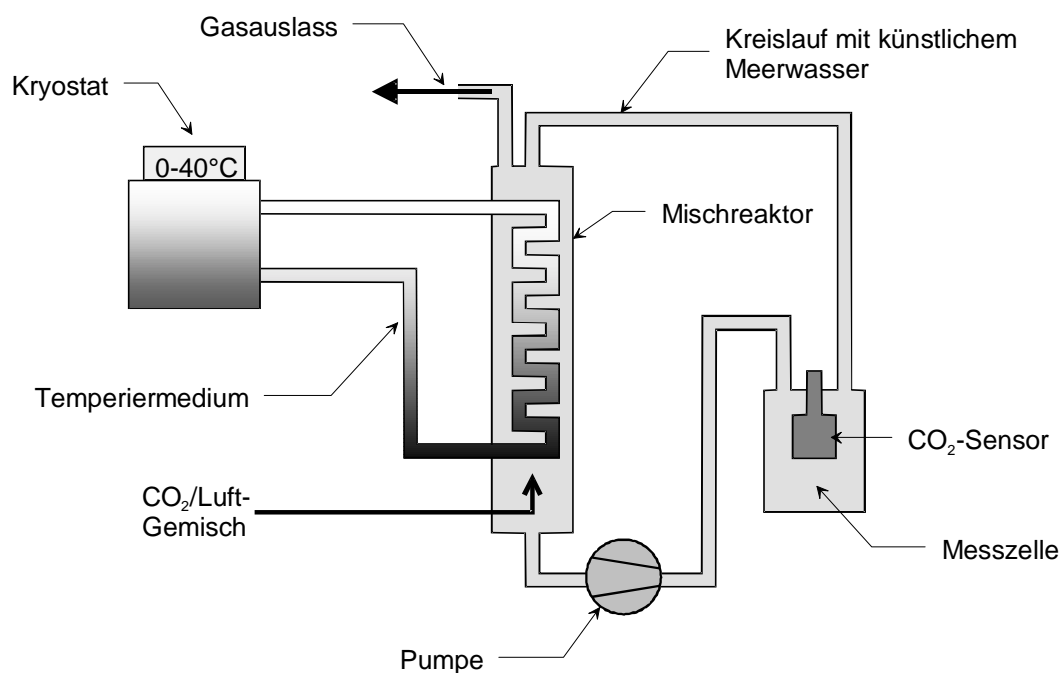
Für weitere Bestimmungen wird ausschließlich die pCO<sub>2</sub>-Elektrode verwendet. Zum einen liefert sie verlässliche Ergebnisse, die den nach DIN 38405 D8 bestimmten weitgehend entsprechen, zum anderen ermöglicht sie kontinuierliche Messungen ohne diskontinuierliche Probenahme.

### 6.3 Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in synth. Meerwasser

Die bisherigen Untersuchungen in deionisiertem Wasser zeigen, dass die Herstellung von Lösungen mit definierter CO<sub>2</sub>-Konzentration durch das beschriebene Verfahren möglich ist. Da das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung von elektrochemischen Sensoren zur Bestimmung von Carbonatspezies in Meerwasser ist, wird im Folgenden die Löslichkeit von Kohlendioxid in synthetischem Meerwasser untersucht. Diese Matrix bietet gegenüber realem Meerwasser den Vorteil einer genau bekannten und reproduzierbaren Zusammensetzung (Tab. 6-3).

#### 6.3.1 Experimentelle Durchführung

Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Löslichkeit von Kohlendioxid in künstlichem Meerwasser wird eine temperierbare Apparatur zur Sättigung von Wasser mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen aufgebaut (Abb. 6-6).



**Abb. 6-6:** Schematische Darstellung der temperierbaren Apparatur zur Sättigung von Wasser mit Kohlendioxid/Stickstoff-Gemischen.

Das Gesamtvolumen der – mit künstlichem Meerwasser gefüllten – Apparatur beträgt ca. 750 mL. Sie bietet – neben der genauen Einstellung der Wassertemperatur im Bereich von 0-40 °C – den Vorteil, dass bei geeigneten Strömungsraten (ca. 250 - 500 mL/min) keine Gasblasen in die Messzelle gelangen und dort die Messergebnisse verfälschen können.

Es wird künstliches Meerwasser mit der in Tab. 6-3 aufgeführten Zusammensetzung verwendet. Das zur Herstellung verwendete Salzgemisch ist bei der Fa. AQUARIUM SYSTEMS (Sarrebouurg, Frankreich) unter der Bezeichnung Instant Ocean Salt™ erhältlich.

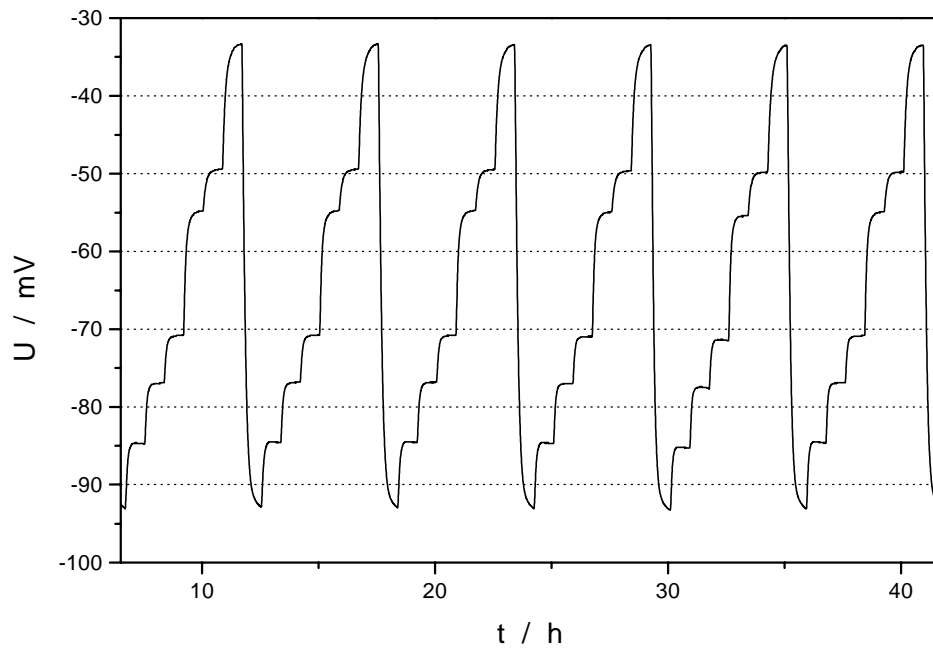
Für die betrachtete Salinität von  $S = 35$ , d.h. für einen Salzgehalt von insgesamt 3,5 g pro kg Meerwasser, der dem durchschnittlichen ozeanischen Salzgehalt entspricht, ergeben sich die folgenden Ionenkonzentrationen:

**Tab. 6-3:** Konzentrationen der verschiedenen Ionen in synthetischem Meerwasser ( $S = 35$ ). Der pH-Wert liegt bei 7,62.

Spezies	c / mg·L <sup>-1</sup>	c / mmol·L <sup>-1</sup>	Spezies	c / mg·L <sup>-1</sup>	c / mmol·L <sup>-1</sup>
Chlorid	19251	543,00	Vanadium	<0,04	<7,85·10 <sup>-4</sup>
Natrium	10757	467,90	Kupfer	<0,03	<4,72·10 <sup>-4</sup>
Sulfat	2659	27,68	Eisen	<0,03	<5,37·10 <sup>-4</sup>
Magnesium	1317	54,09	Cadmium	<0,02	<1,78·10 <sup>-4</sup>
Kalium	402	10,28	Zink	<0,02	<3,01·10 <sup>-4</sup>
Calcium	398	9,93	Mangan	<0,01	<1,82·10 <sup>-4</sup>
Carbonat/Hydrogen-carbonat	192	--- <sup>(a)</sup>	Molybdän	<0,01	<1,04·10 <sup>-4</sup>
Strontium	8,6	0,098	Blei	<0,005	<2,41·10 <sup>-5</sup>
Bromid	7,3	0,091	Chrom	<0,0006	<1,15·10 <sup>-5</sup>
Bor	5,6	0,518	Arsen	<0,0002	<2,67·10 <sup>-6</sup>
Iodid	0,22	0,002	Zinn	Spur	
Lithium	0,18	0,026	Antimon	Spur	
Fluor	<0,05	<2,63·10 <sup>-3</sup>	Rubidium	Spur	
Cobalt	<0,05	<8,48·10 <sup>-4</sup>	Selen	Spur	
Barium	<0,05	<3,64·10 <sup>-4</sup>	Quecksilber	0,0	
Nickel	<0,04	<6,82·10 <sup>-4</sup>	Nitrat	0,0	
Aluminium	<0,04	<1,48·10 <sup>-3</sup>	Phosphat	0,0	

(a) keine Herstellerangaben verfügbar

Nach der – bei der jeweiligen Temperatur durchgeführten – Kalibration wird die pCO<sub>2</sub>-Elektrode in die oben beschriebene Apparatur eingesetzt. Verschiedene Gasgemische in aufsteigenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen werden durch das synthetische Meerwasser geleitet und die Potentialänderung an der pCO<sub>2</sub>-Elektrode aufgezeichnet (Abb. 6-7). Als Mischgas wird Stickstoff verwendet.

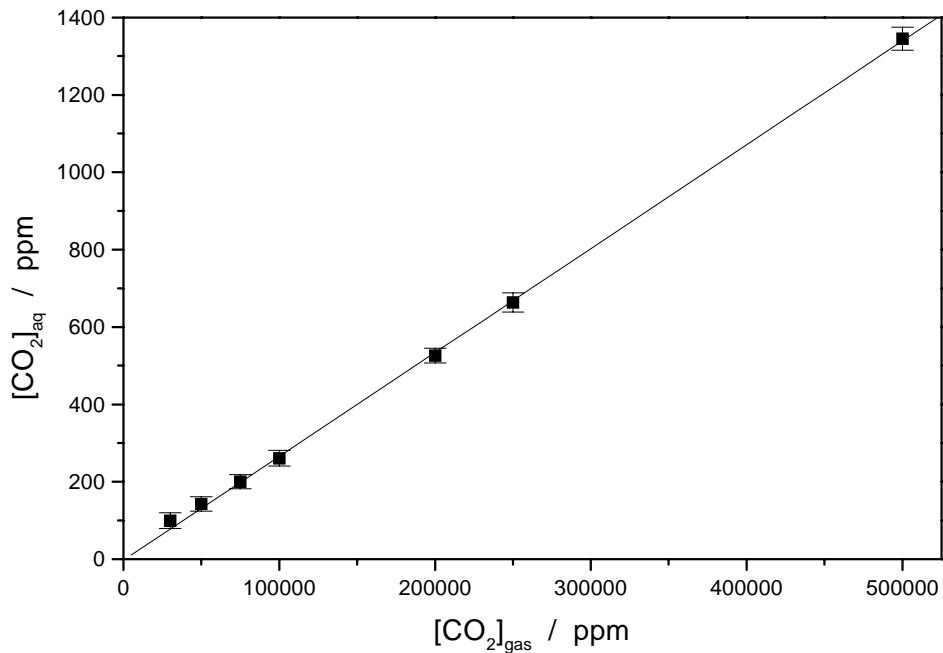


**Abb. 6-7:** Potentialänderungen an der SEVERINGHAUS-Elektrode bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. (T = 10 °C; CO<sub>2</sub>-Konzentrationen: 3; 5; 7,5; 10; 20; 25 und 50 Vol.-%. Medium: synth. Meerwasser der Salinität S = 35)

### 6.3.2 Auswertung

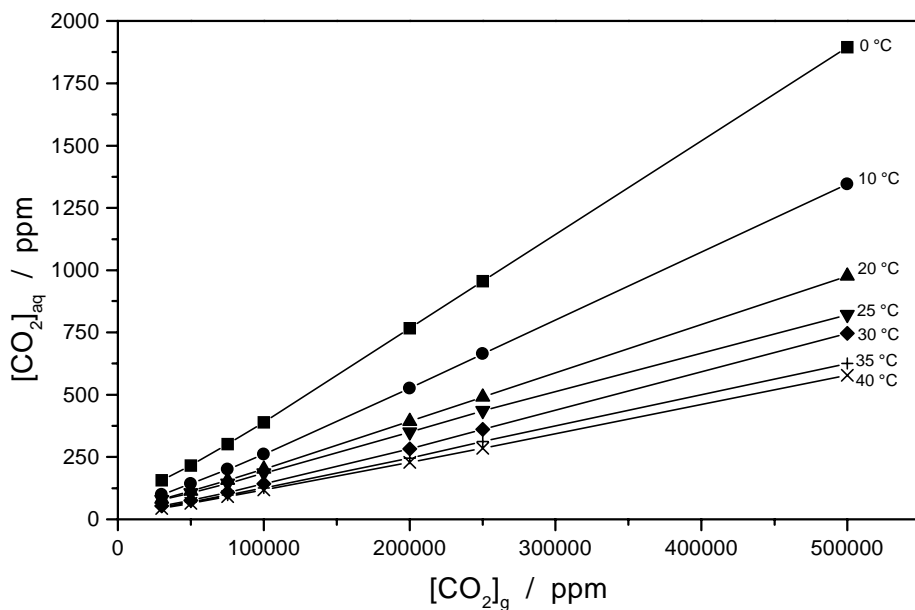
Die aus der Graphik erhaltenen Potentiale werden mit den zuvor bestimmten Kalibrationsparametern der SEVERINGHAUS-Elektrode in CO<sub>2</sub>-Konzentrationen umgerechnet. Dies wird unter Verwendung einer Microsoft Excel 97™ Arbeitsmappe durchgeführt. Gleichzeitig wird für die jeweilige Bestimmung die resultierende Standardabweichung der einzelnen Zyklen voneinander berechnet.

Die Abhängigkeit der Gelöstkonzentration an Kohlendioxid von der im Gas vorhandenen Konzentration wird in Abb. 6-8 dargestellt.



**Abb. 6-8:** Abhängigkeit der Gelöstkonzentration von der Gaskonzentration bei  $T = 10^\circ\text{C}$ . Die angegebenen Konzentrationen ergeben sich als Mittelwerte der Wiederholungsmessung aus Abb. 6-7. Die Standardabweichung aus 6 Bestimmungen wird als Fehlerbalken eingetragen.

Die Messungen werden bei Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse in der Abb. 6-9 zusammengefasst. Die dort präsentierten Werte sind jeweils Mittelwerte aus sechs Bestimmungen (vgl. Abb. 6-8). Man erkennt deutlich die Abnahme der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit mit steigender Temperatur.



**Abb. 6-9:** Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Gelöstkonzentration von der Konzentration im Gasmisch bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehlerbalken sind kleiner als das verwendete Punktsymbol.



Für die vermessenen Temperaturen ergeben sich lineare Zusammenhänge der Form:

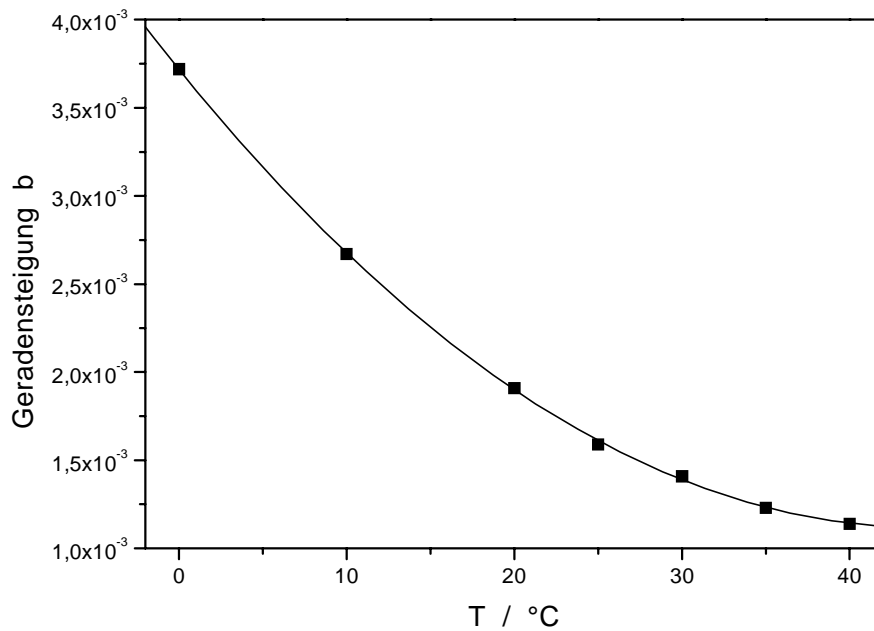
$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = b \cdot [\text{CO}_2]_{\text{g}} + a \quad (6-1)$$

Die Geradensteigung  $b$  und der Y-Achsenabschnitt  $a$  sind für die verschiedenen Temperaturen in der Tab. 6-4 zusammengefasst. Der Parameter  $a$  ergibt sich aus den Messwerten. Er hat keine physikalische Bedeutung und wird lediglich der Vollständigkeit halber angeführt.

**Tab. 6-4:** Parameter der Geradengleichung zur Beschreibung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in synthetischem Meerwasser ( $S = 35$ ) bei verschiedenen Temperaturen. Die angegebene Reststandardabweichung ergibt sich aus der linearen Regression über jeweils sechs Bestimmungen.

T / °C	Steigung $b$	Achsenabschnitt $a$ / ppm	Reststandardabweichung / ppm
0	$3,72 \cdot 10^{-3}$	27,8	10,3
10	$2,67 \cdot 10^{-3}$	3,3	11,1
20	$1,91 \cdot 10^{-3}$	15,1	5,5
25	$1,59 \cdot 10^{-3}$	28,3	5,2
30	$1,48 \cdot 10^{-3}$	- 2,2	8,8
35	$1,23 \cdot 10^{-3}$	5,9	4,9
40	$1,14 \cdot 10^{-3}$	5,5	4,1

Trägt man die erhaltenen Geradensteigungen gegen die zugehörigen Temperaturen auf, so lässt sich der temperaturabhängige Verlauf der Steigungen in guter Näherung durch eine polynomiale Regression zweiter Ordnung beschreiben.



**Abb. 6-10:** Verlauf der in Tab. 6-4 angegebenen Geradensteigungen mit der Temperatur.

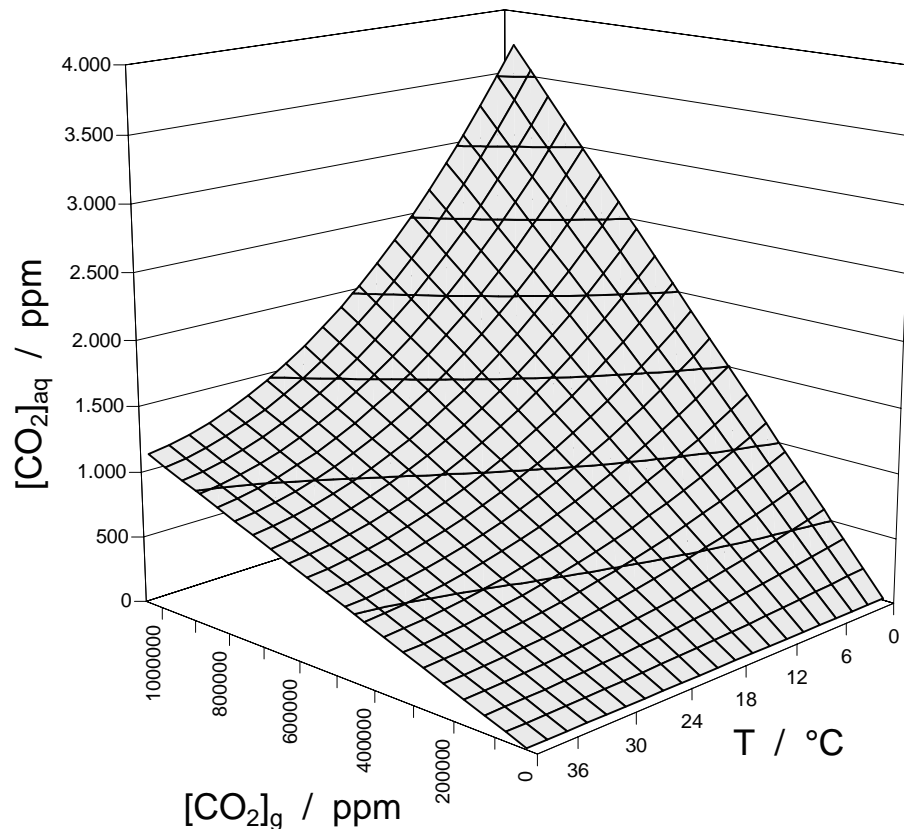
Die Näherung gilt nur im betrachteten Temperaturintervall zwischen 0 °C und 40 °C (Parabelzweig).

$$b = 1,33 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,17 \cdot 10^{-4} T + 3,72 \cdot 10^{-3} \quad (6-2)$$

Kombiniert man die Gleichung 6-2 mit der Geradengleichung 6-1, so erhält man eine Gleichung zur Beschreibung der Löslichkeit von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Gaskonzentration in ppm und der Temperatur in °C.

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = (1,33 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,17 \cdot 10^{-4} T + 3,72 \cdot 10^{-3}) \cdot [\text{CO}_2]_{\text{g}} + 12 \text{ ppm} \quad (6-3)$$

Der Achsenabschnitt  $a = 12 \text{ ppm}$  wird dabei als Mittelwert der in Tab. 6-4 aufgeführten Werte angegeben.



**Abb. 6-11:** Dreidimensionale Darstellung des temperaturabhängigen Zusammenhangs zwischen  $[\text{CO}_2]_g$  und  $[\text{CO}_2]_{aq}$  in synth. Meerwasser. Die eingetragenen Werte ergeben sich aus der Berechnung nach Gleichung 6-3.

Diese dreidimensionale Darstellung ermöglicht für den Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C und einen Kohlendioxidgehalt im Mischgas von bis zu 50 Vol.-% (500000 ppm) die Ermittlung des resultierenden Gelöstkohlendioxidgehaltes im verwendeten synthetischen Meerwasser der Salinität  $S = 35$ .

#### ➤ Fehlerabschätzung

Der Fehler der Berechnung nach Gleichung 6-3 setzt sich aus mehreren Einzelfehlern zusammen. Neben dem Fehler der Gasmischapparatur und dem Kalibrationsfehler der SEVERINGHAUS-Elektrode entstehen vor allem durch die Mittelwertbildung über jeweils sechs Messungen und die Berechnung der Geradensteigung nach Gleichung 6-2 Unsicherheiten.

Der Fehler der Gleichung 6-3 liegt somit höher als die in der Tab. 6-4 aufgeführten Reststandardabweichungen, die jeweils nur für eine Temperatur gültig sind. Eine genaue Berechnung dieses Fehlers über die Gesetze der Fehlerfortpflanzung ist nicht möglich, da



## 7 Entwicklung eines coulometrischen CO<sub>2</sub>-Sensors

Die in diesem Teilbereich geleisteten Arbeiten werden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Gemeinschaftsprojektes „Entwicklung eines Kohlendioxidsensors für den Unterwassereinsatz“ (Fördernummer 03F0195) durchgeführt [251].

Die chemische Grundlage des verwendeten Messprinzips ist die Absorption von Kohlendioxid in einem alkalischen Elektrolyten und die daraus resultierende pH-Änderung. Im Unterschied zum pCO<sub>2</sub>-Sensor nach SEVERINGHAUS besteht der interne Elektrolyt jedoch nicht aus einem reversiblen Puffersystem mit einem pH-Wert von ca. 8,5, sondern aus einer ungepufferten Elektrolytlösung mit einem pH-Wert von 10 bis 11.

### 7.1 Iridiumoxidelektroden als Indikationssystem

Im coulometrischen Kohlendioxidsensor werden zur Indizierung des Titrationsendpunktes (vgl. Abschnitt 4.2.4) pH-sensitive Iridiumoxidelektroden eingesetzt. Durch ihren geringen elektrischen Widerstand können sie sowohl als Indikatorelektrode als auch als Kathode für die coulometrische Generierung von Hydroxidionen verwendet werden. Im Verlauf der Arbeit werden sowohl die damit ermöglichte Drei-Elektrodenanordnung als auch eine Vier-Elektrodenanordnung realisiert und untersucht. Weitere Vorteile dieses Elektrodentyps gegenüber der pH-Glasmembranelektrode liegen in ihrer höheren mechanischen Belastbarkeit und ihrer Kompatibilität zur Siliziumtechnologie.

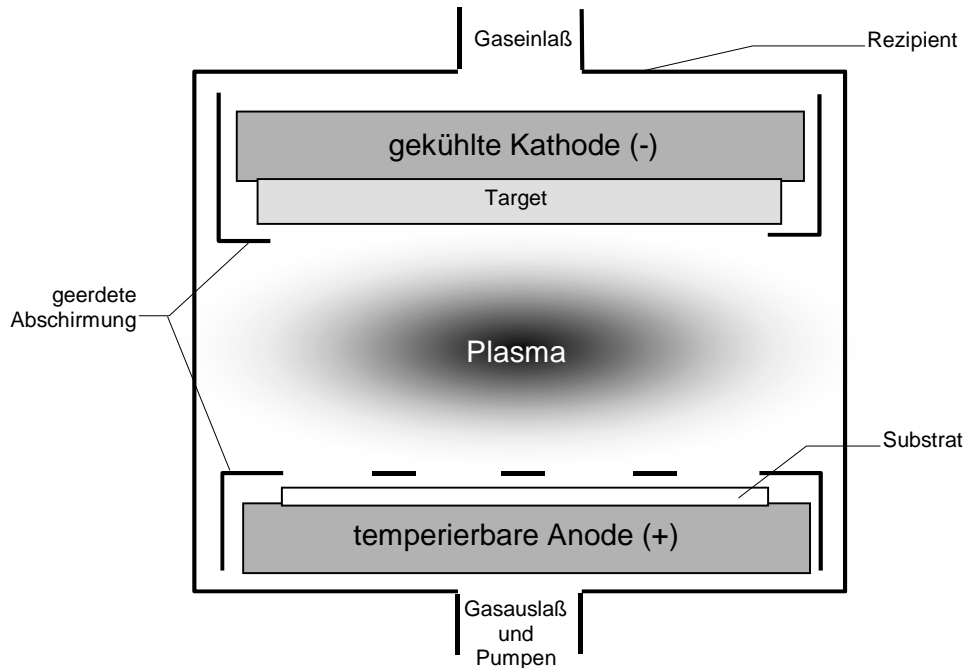
#### 7.1.1 Herstellung der Elektroden durch reaktives Sputtern

Die Elektroden werden durch reaktives Sputtern von Iridium in einer oxidierenden Atmosphäre hergestellt<sup>[1]</sup> [252]. Bei diesem PVD-Prozess (physical vapour deposition) wird in einem Rezipienten (vgl. Abb. 7-1) eine Argonatmosphäre mit einem Gesamtdruck von ca. 0,1 Pa erzeugt. Durch Anlegen einer Gleichspannung (DC-Sputtern) bzw. einer Wechselspannung (RF-Sputtern) an Kathode und Anode wird ein Plasma erzeugt, dessen Primärionen durch das elektrische Feld zur Kathode beschleunigt werden und dort aus einem

---

<sup>[1]</sup> Die Herstellung der Elektroden wurde von Herrn Dipl.-Ing. Christian Kötter und Herrn Dipl.-Ing. Christian Sundermeier am Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB) in Steinfurt durchgeführt.

Iridiumtarget Teilchen herausschlagen, die sich dann durch Physisorption auf der zu beschichtenden Oberfläche, dem Substrat, abscheiden [253].



**Abb. 7-1:** Schematischer Aufbau einer Sputtervorrichtung.

Da die Targetmaterialien unterschiedlich gut auf den verschiedenen Substraten haften, werden teilweise vor dem eigentlichen Material dünne Schichten eines Haftvermittlers abgeschieden. Für die vorliegenden Substrat bzw. Elektrodenmaterialien handelt es sich dabei um eine ca. 50 nm starke Titanschicht. Als Substrate werden in dieser Arbeit neben Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), wie sie auch als Kopierfolien in Fotokopiergeräten Verwendung finden, Glas und Titanfolie eingesetzt.

Nach dem Sputtern des Haftvermittlers wird dem Argonplasma Sauerstoff zugesetzt [154]. Dieser reagiert während des Sputtervorganges mit den Iridiumteilchen, so dass sich auf dem Haftvermittler eine Iridiumoxidschicht abscheidet. Durch Variation der Substrattemperatur, des Sauerstoffanteils im Plasma sowie durch Zugabe von Wasserstoff oder Wasserdampf zum Plasma [254] kann die Beschaffenheit der Iridiumoxidschicht variiert werden [255].

Bei der verwendeten Sputterleistung von  $P = 2,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  werden die abgeschiedenen Schichtdicken mit  $d = 50 \text{ nm}$  pro Minute Sputterzeit abgeschätzt [61]. Bei Sputterzeiten von drei bis fünf Minuten ergeben sich somit Iridiumoxidschichten von 150-250 nm Stärke. Untersuchungen zum Einfluss der Sputterzeit bzw. der Schichtdicke auf die pH-Sensitivität der Iridiumoxidschichten zeigen, dass ab Schichtdicken von ca. 150 nm keine signifikanten Änderungen mehr auftreten [256, 257]. Die erhaltenen Oxidschichten besitzen eine

schwarzblaue, metallisch glänzende Oberfläche, die sehr gut auf den diversen Haftvermittlern bzw. Substraten haftet.

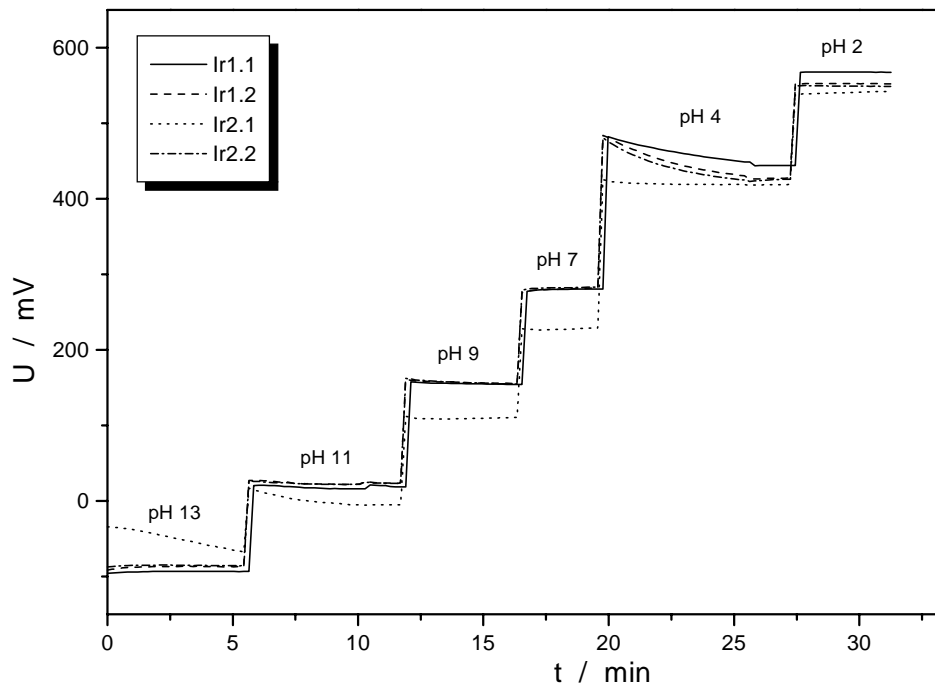
Die Sputterparameter der verschiedenen, in dieser Arbeit verwendeten, Iridiumoxid-elektroden sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tab. 7-1:** Sputterzeiten für Haftvermittler und Iridiumoxid der verwendeten Iridiumoxid-pH-Elektroden. Die letzte angegebene Ziffer der Elektrodenbezeichnung kennzeichnet verschiedene Chargen.

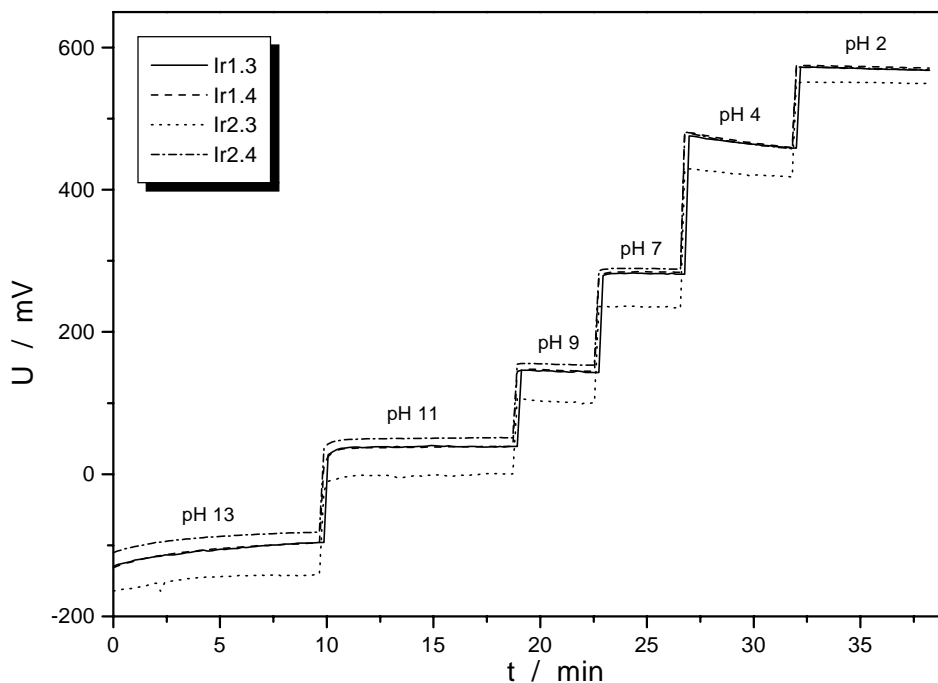
<b>Elektrodenbezeichnung</b>	<b>Substrat</b>	<b>Haftvermittler Material, Zeit</b>	<b>reaktives Sputtern Material, Zeit</b>
Ir1.1 – Ir1.4	PET	Ti, 60 s	IrO <sub>2</sub> , 180 s
Ir2.1 – Ir2.4	PET	Ti, 60 s	IrO <sub>2</sub> , 300 s
Ir3.1 – Ir 3.2	Glas	Ir, 120 s	IrO <sub>2</sub> , 240 s
Ir4.1 – Ir 4.2	Glas	Ir, 60 s	IrO <sub>2</sub> , 240 s
Ir5.1 – Ir5.8	Titan	Ti, 60 s	IrO <sub>2</sub> , 240 s
Ir6.1 – Ir6.9	Titan	Ti, 60 s	IrO <sub>2</sub> , 300 s

### 7.1.2 Iridiumoxidelektroden auf PET-Substraten

Zur Bestimmung der pH-Sensitivität der Iridiumoxidelektroden werden diese ringförmig um eine zentrale Ag/AgCl-Referenzelektrode mit Doppelstromschlüssel der Fa. ATI ORION (Boston, USA) angeordnet. Die Messung erfolgt im Batch-Verfahren in mehreren Pufferlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten. Die Potentiale werden mit einem Mikroprozessor-pH/mV-Meter mit Multiplexer pH 3000 pMX der Fa. WTW (Weilheim) gegen die Referenzelektrode bestimmt. Die zeitliche Auflösung liegt, bedingt durch die Arbeitsweise des Multiplexers, bei 12 s. Um zu überprüfen, ob sich die Elektroden reproduzierbar herstellen lassen, werden von jedem Elektrodentyp mehrere Chargen gefertigt und vermessen.



**Abb. 7-2:** Ansprechverhalten zweier verschiedener Chargen der Iridiumoxidelektroden vom Typ Ir1 und Ir2 auf PET-Substraten bei der Kalibration in Standardpufferlösungen.

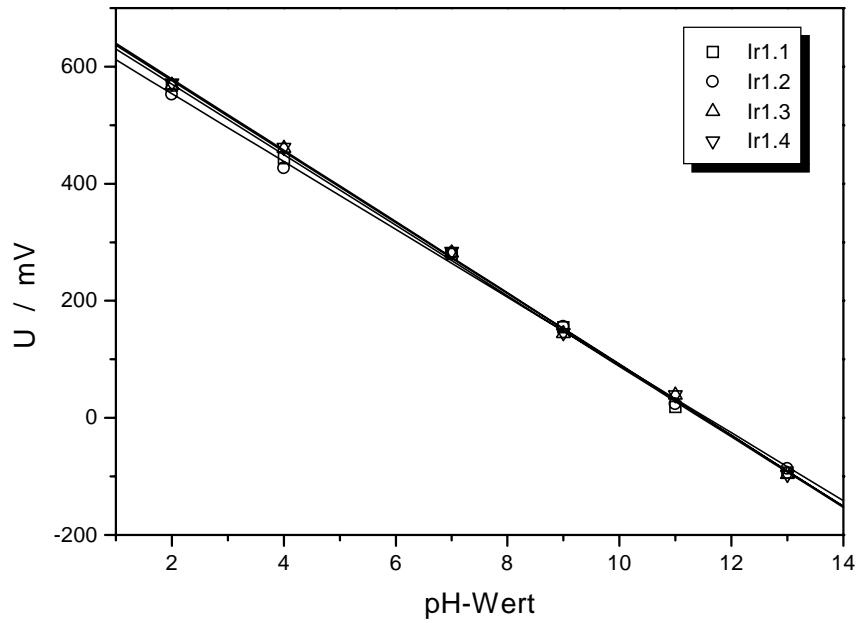


**Abb. 7-3:** Ansprechverhalten verschiedener Chargen der Iridiumoxidelektroden vom Typ Ir1 und Ir2 auf PET-Substraten bei der Kalibration in Standardpufferlösungen.

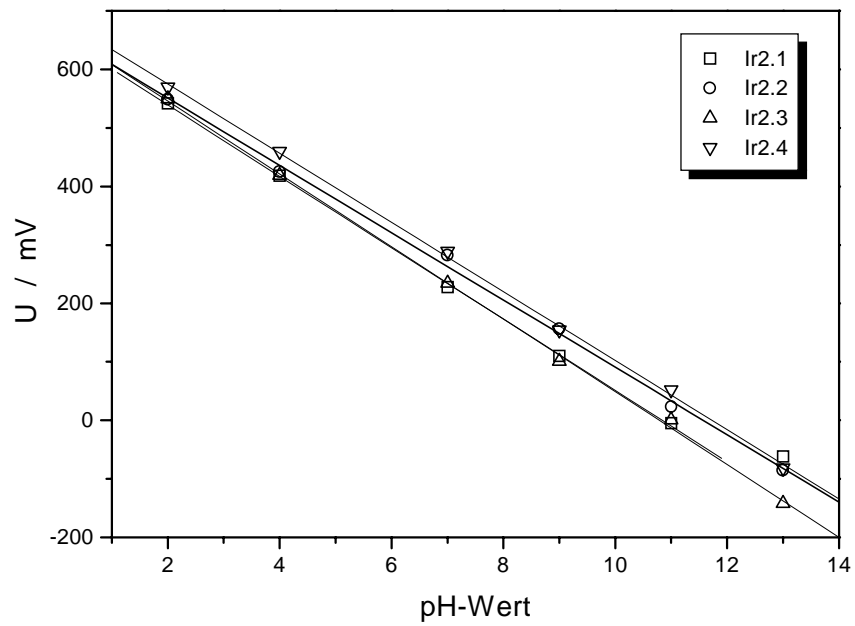
Anhand der Potentialverläufe werden für die verschiedenen Elektroden Kalibrationskurven erstellt (Abb. 7-4 und Abb. 7-5). Um einen Vergleich der beiden Elektrodentypen Ir1 und Ir2 zu ermöglichen, werden die zugehörigen Kalibrationsfunktionen in jeweils einer Abbildung zusammengefasst. Die statistischen Kenndaten der Elektroden sind in



Tab. 7-2 angegeben.



**Abb. 7-4:** Vergleich der Kalibrationsgeraden der Chargen 1-4 für die Iridiumoxidelektroden vom Typ Ir1.



**Abb. 7-5:** Vergleich der Kalibrationsgeraden der Chargen 1-4 für die Iridiumoxidelektroden vom Typ Ir2.

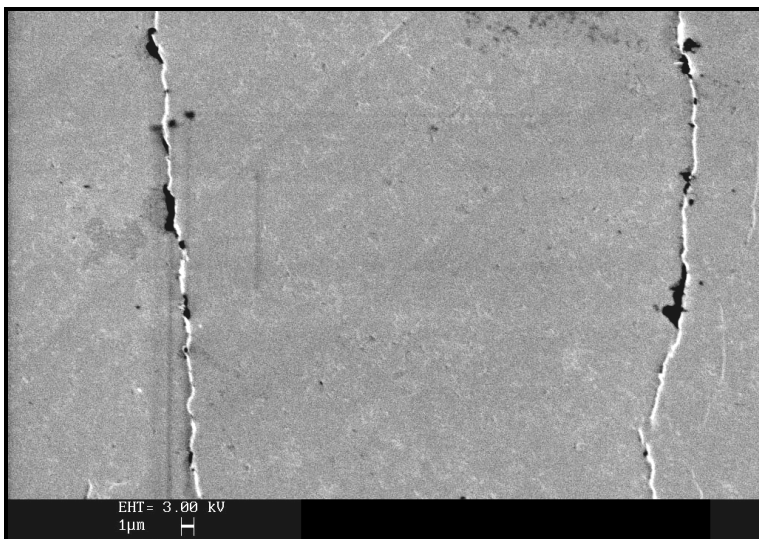
**Tab. 7-2:** Statistische Kenndaten der vermessenen Iridiumoxidelektroden (PET-Substrat).

Bezeichnung	Steilheit, mV/pH	Achsenabschnitt, mV	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung, mV
Ir1.1	-60,2	697,2	-0,9995	2,9
Ir1.2	-57,9	669,5	-0,9990	3,2
Ir1.3	-60,6	690,3	-0,9995	2,9
Ir1.4	-60,9	700,6	-0,9995	3,9
Ir2.1 <sup>(a)</sup>	-61,0	661,5	-0,9998	2,5
Ir2.2	-57,6	666,2	-0,9989	3,3
Ir2.3	-62,1	670,1	-0,9995	2,9
Ir2.4	-59,1	693,3	-0,9995	2,8

(a) Regression nur zwischen pH 2 und pH 11.

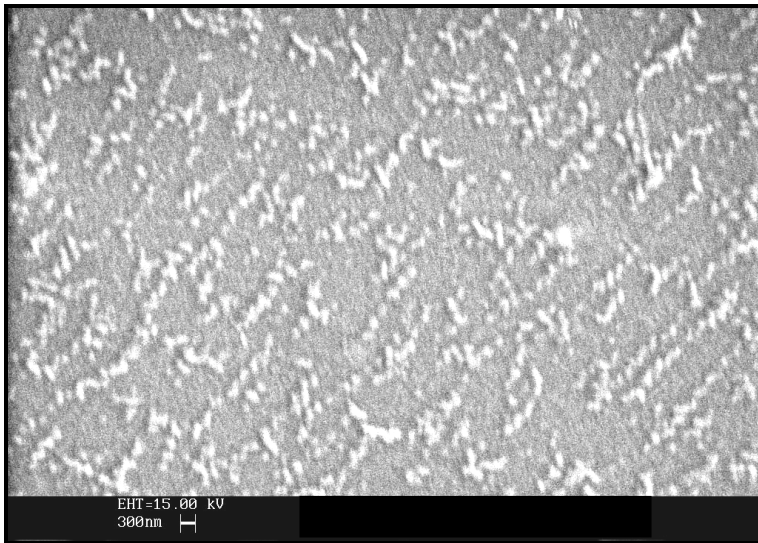
Es zeigt sich, dass die Elektroden vom Typ Ir1 verlässlichere Ergebnisse liefern, als die vom Typ Ir2, d.h. die Abweichungen verschiedener Chargen voneinander ist deutlich kleiner. Bei den Messungen fällt zudem das Super-NERNST-Verhalten der Elektroden auf, d.h. die Elektrodensteilheit liegt oft über dem theoretischen Wert von -59,16 mV/pH. Gründe dafür liegen möglicherweise im – noch nicht eindeutig aufgeklärten – Mechanismus der Potentialbildung an diesen Elektroden (vgl. Abschnitt 4.1.5).

Zur weiteren Charakterisierung der gesputterten Iridiumoxid-Elektroden werden die Oberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Stereoscan 420i der Fa. LEICA (Wetzlar) betrachtet. Spannungsrisse in der spröden, keramikartigen Iridiumoxidschicht, hervorgerufen durch Verbiegen des Trägermaterials, sind bereits ab ca. 100facher Vergrößerung erkennbar; sie zeigen jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die pH-Sensitivität der Elektroden. Ansonsten sind keine weiteren Unregelmäßigkeiten erkennbar.



**Abb. 7-6:** Spannungsrisse auf einer Iridiumoxid-pH-Elektrode (PET-Substrat).

Ab einem Vergrößerungsfaktor von etwa 5000 sind kleine Erhebungen mit einem Durchmesser von 100–300 nm auf der Oberfläche zu erkennen (Abb. 7-7).



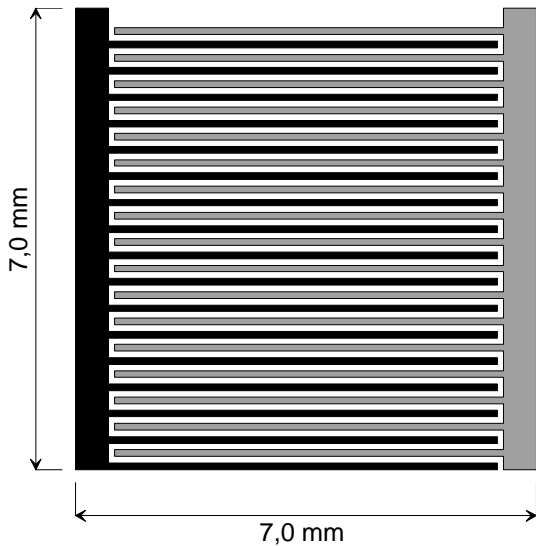
**Abb. 7-7:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Iridiumoxid-pH-Elektrode (PET-Substrat).

Die mechanischen Eigenschaften der Elektroden auf PET-Substraten sind zu schlecht (Spannungsrisse), um eine weitere Verwendung im coulometrischen Sensor zu ermöglichen. Insbesondere für eine Unterwasseranwendung, die ein hohes Maß an mechanischen Belastungen vermuten lässt, sind diese Elektroden aufgrund der Flexibilität des Substrates ungeeignet.

### 7.1.3 Iridiumoxidelektroden auf Glas-Substraten

Das elektrisch nicht leitende Material Glas ermöglicht als einziger der untersuchten Substratwerkstoffe die photolithographische Strukturierung einer Interdigitalelektrode (IDE). Zwei dieser Elektroden werden dabei zu einem Interdigitalelektrodenarray (IDA) kombiniert. Diese finden zahlreiche Anwendung, z.B. in impedimetrischen Gassensoren [258] sowie in konduktometrischen Enzym- oder Immunobiosensoren [259, 260].

Die jeweils 49 mm<sup>2</sup> großen IDA werden mit zwei verschiedenen Fingerbreiten gefertigt. Auf einem 3“-Wafer können 69 IDA in einem Arbeitsprozess hergestellt werden. Als Sputtersubstrat wird das Glas D263 der Fa. DESAG (Grünenplan) mit einer Stärke von 300 µm, wie es auch für LCD-Displays verwendet wird, eingesetzt. Bedingt durch die Verwindungssteifigkeit des Glases und die glattere Oberfläche im Vergleich zu den PET-Folien, kommt es auch nicht mehr zur Ausbildung von Spannungsrissen in der Oxidschicht. Zusätzlich kann eine deutliche Verbesserung der Haftung auf dem Substrat beobachtet werden.



**Abb. 7-8:** Schematische Skizze eines im coulometrischen CO<sub>2</sub>-Sensor eingesetzten Interdigitalelektrodenarrays.

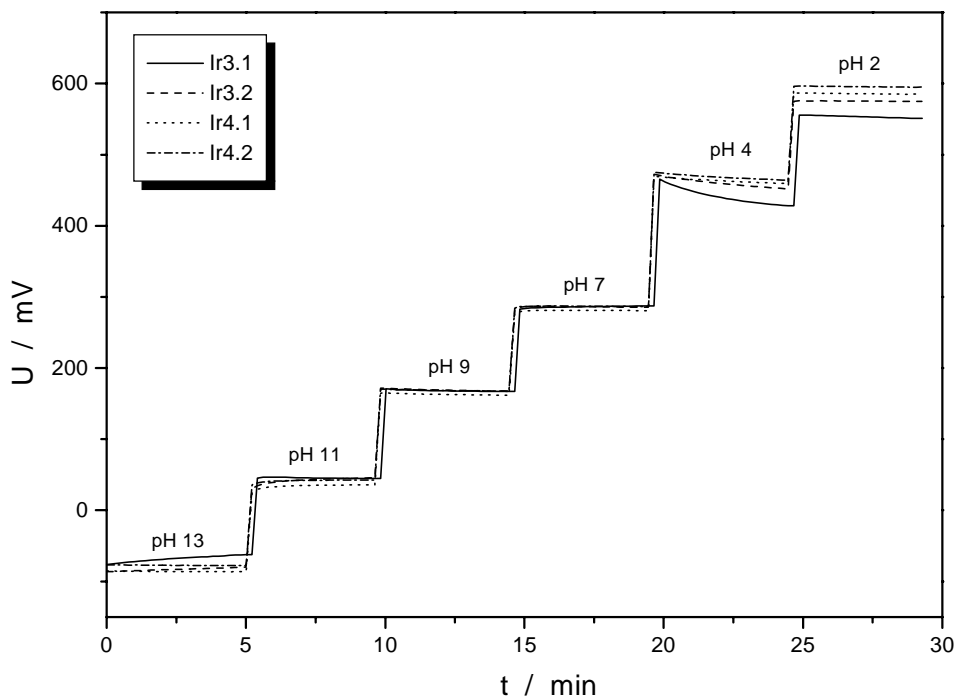
**Version 1:**

Finger pro Elektrode:	62
Fingerbreite:	20 µm
Fingerabstand:	30 µm
Breite der Sammelschiene:	500 µm
Elektrodenfläche:	10,9 mm <sup>2</sup>

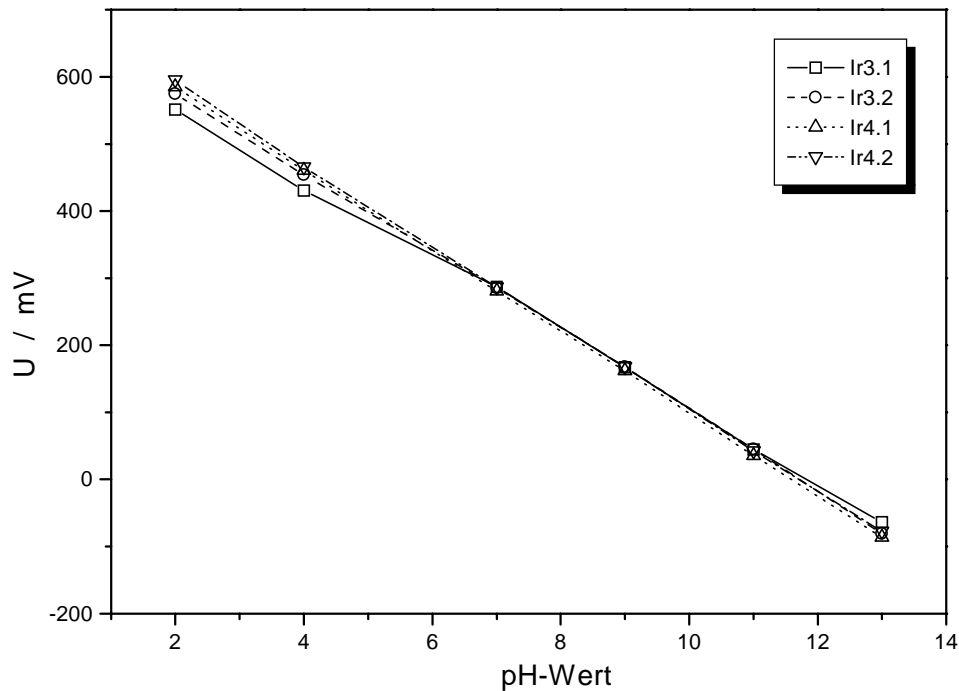
**Version 2:**

Finger pro Elektrode:	155
Fingerbreite:	10 µm
Fingerabstand:	10 µm
Breite der Sammelschiene:	500 µm
Elektrodenfläche:	12,8 mm <sup>2</sup>

Analog zu den bisher untersuchten Iridiumoxidelektroden der Typen Ir1 und Ir2 werden die auf Glas gesputterten Typen Ir3 und Ir4 hinsichtlich ihrer pH-Sensitivität untersucht. Exemplarisch dargestellt werden in Abb. 7-9 und Abb. 7-10 die Potentialverläufe während der Kalibration der Elektroden, sowie die zugehörigen Kalibrationsfunktionen.



**Abb. 7-9:** Ansprechverhalten verschiedener Iridiumoxidelektroden der Typen Ir3 und Ir4 auf Glas-Substraten bei der Kalibration in Standardpufferlösungen.



**Abb. 7-10:** Kalibrationsgeraden der Iridiumoxidelektroden aus Abb. 7-9 (Typ Ir3 und Ir4 auf Glas-Substrat).

Die statistischen Kenndaten für die dargestellten Messungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

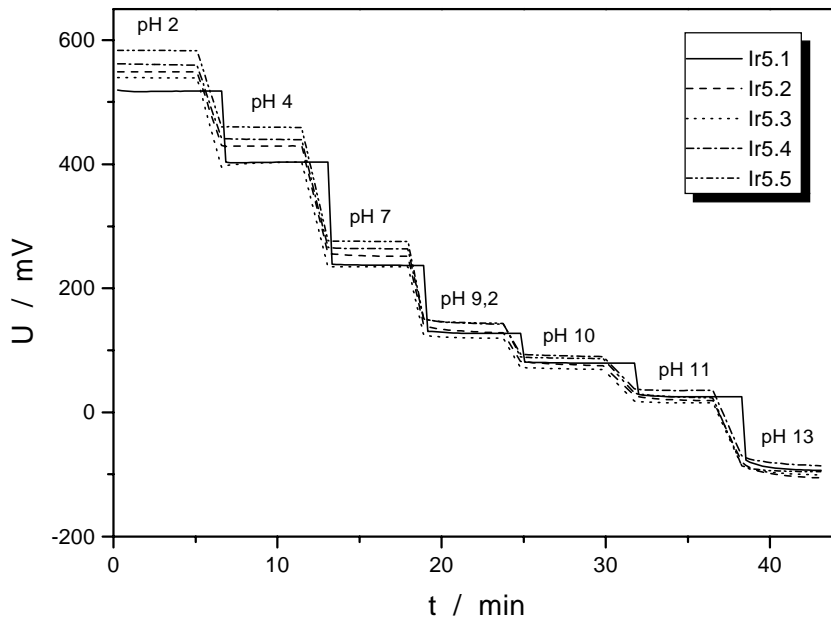
**Tab. 7-3:** Statistische Kenndaten der vermessenen Iridiumoxidelektroden (Glas-Substrat).

Bezeichnung	Steilheit, mV/pH	Achsenabschnitt, mV	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung, mV
Ir3.1	-55,7	663,2	-0,9994	2,4
Ir3.2	-59,2	694,9	-0,9998	2,0
Ir4.1	-60,9	706,3	-0,9999	1,8
Ir4.2	-60,9	713,4	-0,9999	1,8

#### 7.1.4 Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten

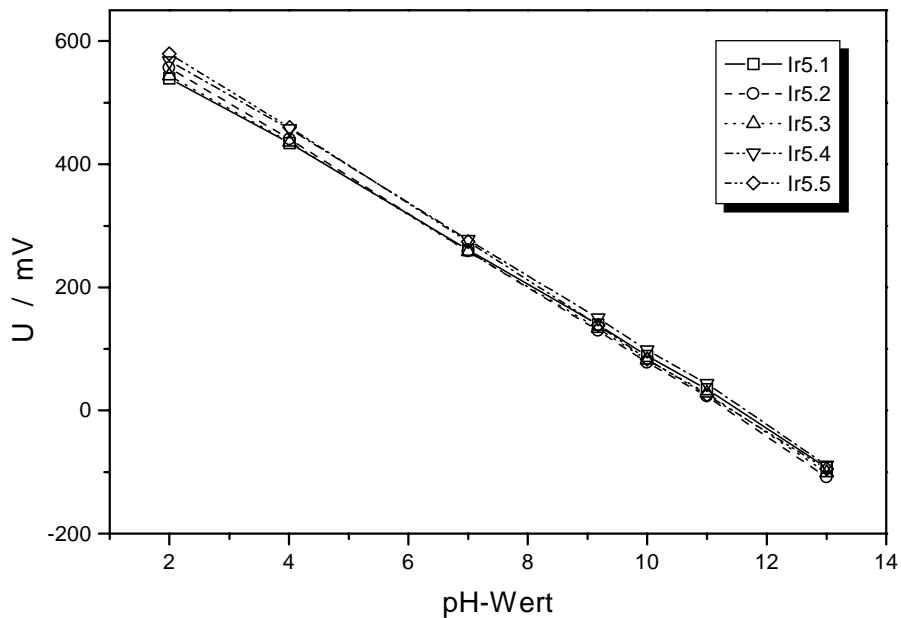
Zusätzlich zu PET und Glas werden auch Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten hergestellt. Dieses Material ermöglicht eine Kontaktierung von der Elektrodenrückseite (vgl. Abschnitt 7.6.1). Es wird eine 380 µm starke Titanfolie der Fa. ALDRICH CHEMICAL COMPANY (Milwaukee, USA) verwendet, aus der Scheiben vom Durchmesser 7 mm einseitig besputtert werden. Ähnlich wie bei den Glas-Substraten wird eine deutlich verbesserte Haftung – verglichen mit den Elektroden auf PET-Folien – beobachtet.

Das Ansprechverhalten der Elektroden wird wie oben beschrieben im Batch-Verfahren untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 7-11 dargestellt.



**Abb. 7-11:** Ansprechverhalten der Iridiumoxidelektroden des Typs Ir5 auf Titan-Substrat bei der Kalibration in Standardpufferlösungen.

Die Elektroden reagieren schnell auf Änderungen des pH-Wertes und liefern reproduzierbar konstante Potentiale.



**Abb. 7-12:** Kalibrationsgeraden der Iridiumoxidelektroden vom Typ Ir5 (Titan-Substrat).

**Tab. 7-4:** Statistische Kenndaten der vermessenen Iridiumoxid-Elektroden (Typ Ir5).

Bezeichnung	Steilheit, mV/pH	Achsenabschnitt, mV	Korrelationskoeffizient	Reststandardabweichung, mV
Ir5.1	-57,3	660,3	-0,9997	1,2
Ir5.2	-60,2	680,0	-0,9999	1,6
Ir5.3	-58,5	666,5	-0,9998	1,7
Ir5.4	-59,5	692,0	-0,9998	1,8
Ir5.5	-61,7	704,7	-0,9999	1,5

Die auf dem Substratmaterial Titan gesputterten Iridiumoxidelektroden zeigen eine gute Sensitivität und eine ausreichende Chargenreproduzierbarkeit. Zusätzlich sind sie mechanisch außerordentlich robust und ermöglichen eine elektrische Kontaktierung von der Elektrodenrückseite.

## 7.2 Bestimmung des Meerwasser-pH-Wertes mit IrO<sub>2</sub>-Elektroden

Aufgrund der guten Eigenschaften der Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten wird ihre Eignung zur direkten pH-Wert-Bestimmung von Meerwasser überprüft. Die Untersuchungen betreffen vor allem die Bestimmung der relevanten potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten sowie die Betriebsstabilität.

### 7.2.1 Selektivitätsverhalten

Es soll der Einfluss der wichtigsten im Meerwasser vorkommenden Kationen auf die Selektivität der Iridiumoxid-pH-Elektroden untersucht werden. Dazu werden die Selektivitätskoeffizienten der Elektroden mit Hilfe der FIM (vgl. Abschnitt 4.1.7) bestimmt. Eine Bestimmung nach der weniger aufwendigen SSM ist für pH-Elektroden nicht möglich, da eine protonenfreie wässrige Lösung aufgrund des Ionenprodukts des Wassers nicht existieren kann.

Die Untersuchung wird in Lösungen mit variablen pH-Werten sowie einem konstanten Störionen Hintergrund durchgeführt. Die Störionenkonzentration beträgt jeweils 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, als Gegenion wurde Chlorid gewählt. Zudem muss das bisher zur Kalibration genutzte Verfahren, d.h. die Verwendung verschiedener Pufferstandardlösungen mit unterschiedlichen Puffersubstanzen, durch ein Aufstockverfahren ersetzt werden. Hierzu wird eine alkalische Vorlage durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Phosphorsäure ins Saure titriert. Einzelheiten zum verwendeten Aufstockverfahren finden sich im Anhang (Tab. 11-1). Aus

der Aktivität am Schnittpunkt der beiden bestimmten Kalibrationsgeraden kann dann der Selektivitätskoeffizient nach Gleichung 4-22 berechnet werden.

Es zeigt sich, dass die Kalibrationsgeraden praktisch parallel verlaufen und der durch Extrapolation erhaltene Schnittpunkt deutlich außerhalb des chemisch sinnvollen bei „pH-Werten“ von -10 bis -40 liegt. Die Unsicherheit der daraus berechneten Selektivitätskoeffizienten beträgt durch die Extrapolation mehrere Größenordnungen, so dass ihre Angabe nicht sinnvoll ist. Sie werden daher zu den in der Tabelle angegebenen Werten abgeschätzt.

Störion S	$\log K_{H^+ - S}^{pot}$
Na <sup>+</sup>	< -5
K <sup>+</sup>	< -5
Ca <sup>2+</sup>	-4 bis -5
Mg <sup>2+</sup>	< -5

Tab. 7-5: Abgeschätzte Potentiometrische Selektivitätskoeffizienten (FIM) von Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substrat (Typ Ir6).

### 7.2.2 Betriebsstabilität

Zur Bestimmung der Betriebsstabilität der Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substrat werden diese über einen Zeitraum von 26 Tagen in einem Puffer vom pH-Wert 7,0 gelagert und nach dem Wechseln der Vorlage das Potential gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode bestimmt.

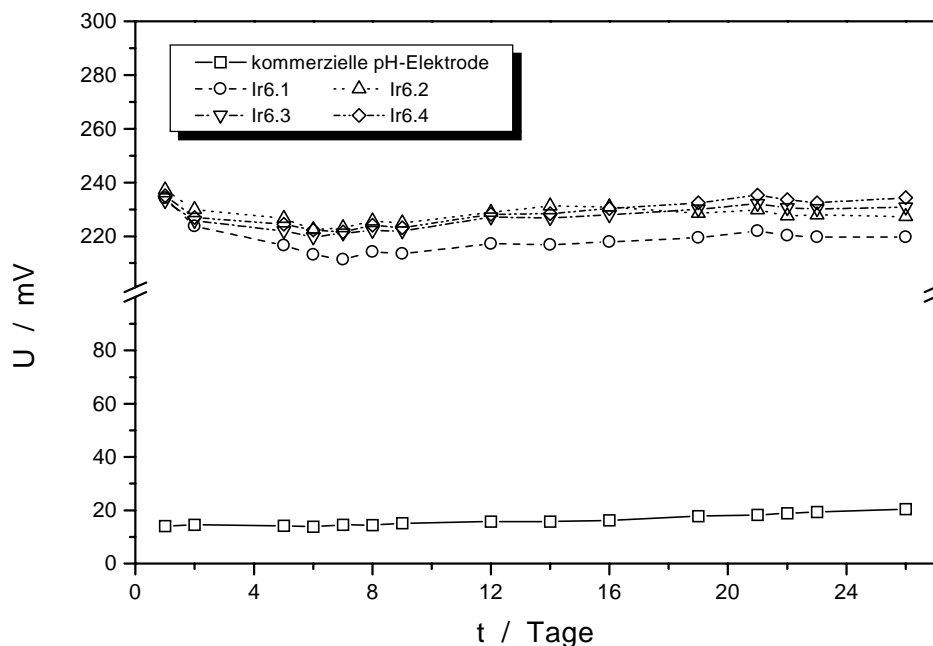


Abb. 7-13: Potentialverlauf an Iridiumoxidelektroden des Typs Ir6 (Ti-Substrat) in einer pH 7 Pufferlösung über einen Zeitraum von 26 Tagen im Vergleich zu einer kommerziellen pH-Glaselektrode.

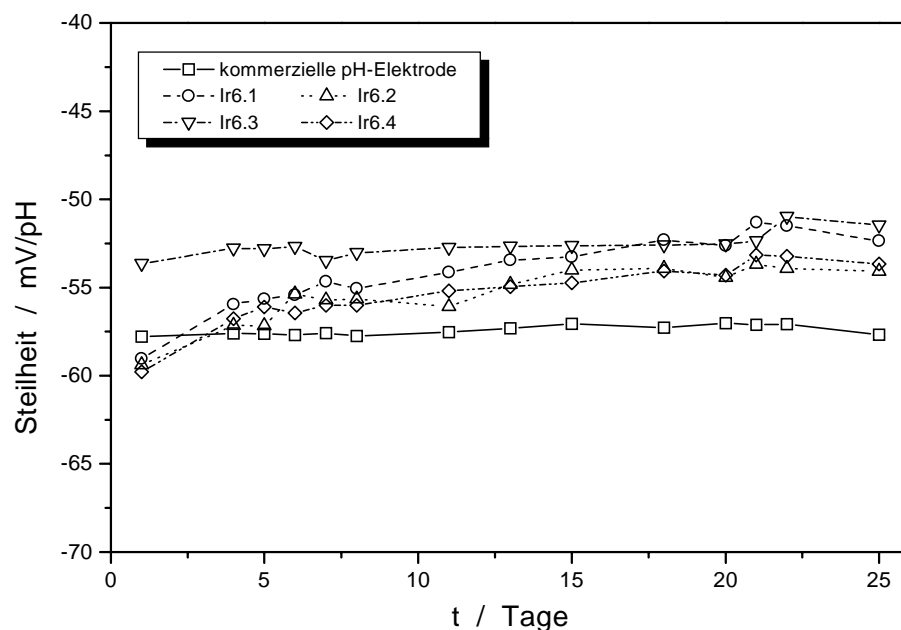


Das Potential der Iridiumoxidelektroden verändert sich in den ersten fünf Tagen geringfügig zu niedrigeren Werten und bleibt anschließend über den gesamten betrachteten Zeitraum näherungsweise konstant. Die Abweichungen vom Mittelwert liegen dabei im Bereich weniger mV. In der folgenden Tabelle sind die gemittelten Potentiale und die Abweichungen für den gesamten Untersuchungszeitraum zusammengefasst.

**Tab. 7-6:** Stabilität der Potentiallage für die Iridiumoxidelektroden im Vergleich zu einer kommerziellen pH-Glaselektrode.

Parameter	Ir6.1	Ir6.2	Ir6.3	Ir6.4	kommerzielle pH-Elektrode
Mittelwert, mV	218,7	228,2	226,8	228,9	16,2
Standardabweichung, mV	5,3	3,5	4,3	4,7	2,1

Weiterhin werden im oben genannten Zeitraum mehrere Dreipunktkalibrationen bei den pH-Werten 9,180, 6,865 und 4,008 durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der ermittelten Elektrodensteilheiten ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abb. 7-14:** Zeitlicher Verlauf der Elektrodensteilheiten von Iridiumoxidelektroden (Ti-Substrat) bei mehreren Dreipunktkalibrationen (pH 9,180; 6,865; 4,008) innerhalb eines Zeitraumes von 25 Tagen.

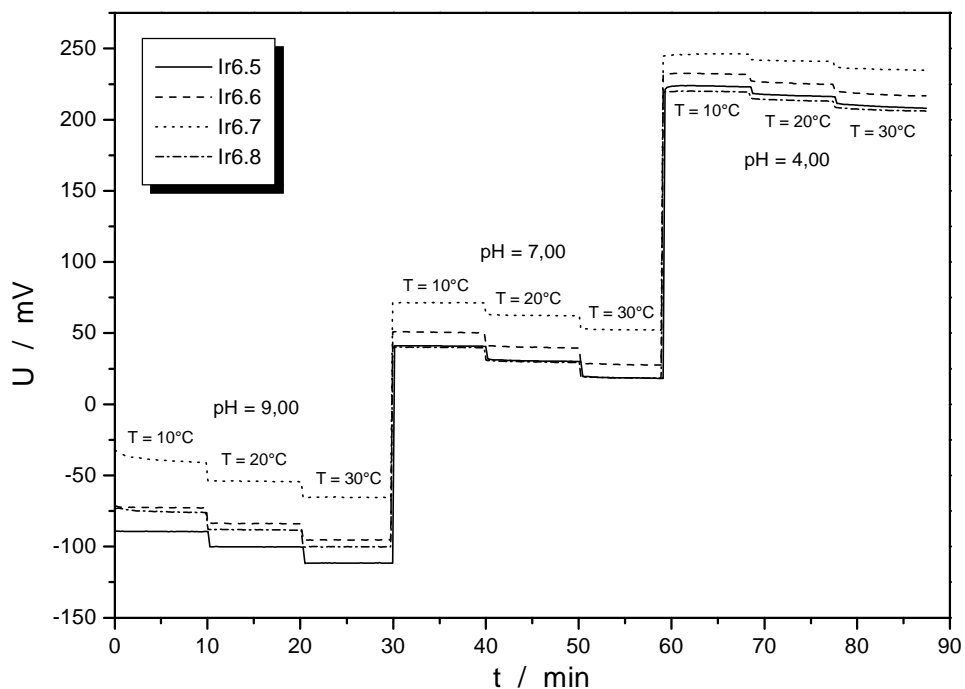
Das Steilheiten verändern sich besonders in den ersten fünf Tagen zu betragsmäßig kleineren Werten und driften anschließend geringfügig weiter. In der Tab. 7-7 sind die gemittelten Steilheiten und die Abweichungen für den gesamten Zeitraum zusammengefasst.

**Tab. 7-7:** Stabilität der Elektrodensteilheiten für die Iridiumoxidelektroden im Vergleich zu einer kommerziellen pH-Glaselektrode.

Parameter	Ir6.1	Ir6.2	Ir6.3	Ir6.4	kommerzielle pH-Elektrode
Mittelwert, mV/pH	-54,0	-55,4	-59,1	-55,3	-57,4
Standardabweichung, mV/pH	2,0	1,6	1,6	1,7	0,3

### 7.2.3 Temperaturabhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden Dreipunktkalibrationen der Elektroden durchgeführt. Hierzu werden die Elektroden in eine auf 10 °C temperierte Pufferlösung (pH 7,00) eingetaucht. Die Temperatur wird nun sukzessive erhöht und der Potentialverlauf aufgezeichnet.



**Abb. 7-15:** Temperaturabhängiger Potentialverlauf von Iridiumoxidelektroden (Ti-Substrat) bei unterschiedlichen pH-Werten in Standardpufferlösungen.

Das Potential nimmt dabei im Mittel (bei pH = 7) bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C um ca. 10 mV ab. Diese Änderung entspricht tendenziell dem aus der NERNST-Gleichung berechneten Wert von 13,9 mV.

**Tab. 7-8:** Temperaturabhängigkeit der Elektrodensteilheiten in mV/pH.

Bezeichnung	T = 10 °C	T = 20 °C	T = 30 °C
Ir6.5	-56,4	-57,2	-57,9
Ir6.6	-55,9	-56,8	-57,5
Ir6.7	-57,4	-59,0	-60,1
Ir6.8	-56,2	-57,4	-58,4

Der Betrag der Steilheiten nimmt tendenziell mit der Temperatur zu. Jedoch sind die Änderungen kleiner als die nach NERNST berechneten Steilheiten von -56,2 mV/pH für T = 10 °C bzw. 60,2 mV/pH für T = 30 °C. Für einen praktischen Einsatz der Elektroden sollte jedoch - ähnlich wie bei kommerziell erhältlichen pH-Glasmembranelektroden - eine automatische Kompensation des Temperatureinflusses realisierbar sein.

#### 7.2.4 Kalibration nach der pH(NBS)- und der pH(T)-Skala

Bisher wurden alle Kalibrationen mit Standardpuffern nach der pH(NBS)-Skala durchgeführt. Um eine Aussage darüber treffen zu können, inwiefern sich die Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substrat auch für eine reale Anwendung eignen, ist es sinnvoll, sie mit den an die Matrix Meerwasser angelehnten Pufferlösungen der pH(T)-Skala zu kalibrieren.

Diese Puffer basieren auf den organischen Puffersubstanzen 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (TRIS) und 2-Aminopyridin (AMP) und verfügen, um eine Salinität von S = 35 zu gewährleisten, über die in der Tab. 7-9 angegebene Zusammensetzung [261].

**Tab. 7-9:** Zusammensetzung der Pufferlösungen zur pH-Kalibration nach der pH(T)-Skala.

Substanz	Puffer 1		Puffer 2	
	mmol·L <sup>-1</sup>	g·L <sup>-1</sup>	mmol·L <sup>-1</sup>	g·L <sup>-1</sup>
NaCl	387,62	22,645	387,62	22,645
KCl	10,58	0,788	10,58	0,788
MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	54,74	11,129	54,74	11,129
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	10,75	1,5805	10,75	1,5805
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	29,27	4,156	29,27	4,156
TRIS	80	9,684	---	---
AMP	---	---	80	7,523
HCl, c = 1 mol·L <sup>-1</sup>	40	40 ml	40	40 ml

Die Pufferlösungen sind in geschlossenen Glasflaschen bei 4 °C mehrere Wochen lang haltbar [63]. Ihre pH(T)-Werte sind stark temperaturabhängig und lassen sich unter

Berücksichtigung der thermodynamischen Temperatur T in Kelvin und der Salinität S nach den folgenden Gleichungen berechnen [63].

$$\text{pH}(T) = \frac{11997 + 3,7669 \cdot S + 0,00178 \cdot S^2}{T} - 381,3088 - 0,011634 \cdot S$$

Puffer 1: (7-1)

$$+ 67,63163 \cdot \ln(T) - 0,121538 \cdot T - \log(1 - 0,00106 \cdot S)$$

$$\text{pH}(T) = \frac{111,35 + 5,44875 \cdot S}{T} + 41,6775 - 0,015683 \cdot S$$

Puffer 2: (7-2)

$$- 6,20815 \cdot \ln(T) - \log(1 - 0,00106 \cdot S)$$

Für die gewählte Temperatur von 25 °C ergeben sich somit pH(T)-Werte von 8,089 (Puffer 1) und 6,787 (Puffer 2). Die folgende Tabelle zeigt die durch eine Zweipunktkalibration im Batch-Verfahren ermittelten Steilheiten und Achsenabschnitte für verschiedene Iridiumoxid-elektroden und eine kommerziell erhältliche Glasmembranelektrode.

**Tab. 7-10:** Regressionsparameter für die Kalibration von Iridiumoxidlektroden auf Titan-Substrat nach der pH(T)-Skala. Die Elektrode Ir6.7 konnte aufgrund eines Defektes nicht vermessen werden.

Parameter	Ir6.5	Ir6.6	Ir6.8	kommerzielle pH-Elektrode
Steilheit, mV/pH	-58,9	-58,0	-55,5	-57,6
Achsenabschnitt, mV	409,5	612,2	502,3	380,0

Da nur eine Zweipunktkalibration durchgeführt wurde, ist eine Angabe von Fehlern nicht möglich. Die durchgeführten Untersuchungen zu den Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten zeigen keine nennenswerte Querempfindlichkeit gegen im Meerwasser vorkommende Störionen. Die Messungen zur Langzeitstabilität zeigen zwar im Vergleich zu kommerziellen pH-Elektroden weniger befriedigende Ergebnisse, jedoch sollte ein Einsatz zur pH-Wert-Bestimmung von Meerwasser möglich sein.

Besonders der im Vergleich zu Glasmembranelektroden mechanisch robuste Aufbau ohne Innenelektrolyt, bietet Möglichkeiten zur Fertigung miniaturisierter und kostengünstiger Sensoren.

## 7.3 Entwicklung des Elektrolytsystems

Im coulometrischen Sensor werden zwei Elektrolytlösungen verwendet, die beide eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um einen möglichst geringen Elektrolytwiderstand zwischen Anode und Kathode zu erhalten.

Der Katholyt dient als Absorptionselektrolyt, mit dem das Kohlendioxid reagiert und die zu detektierende Protonenkonzentration verändert. Diese Lösung muss einen pH-Wert oberhalb von pH 10 aufweisen, denn in diesem pH-Bereich verläuft die Reaktion von Kohlendioxid direkt und schnell mit den Hydroxidionen.

Unter Verwendung des Säure/Base-Indikators Thymolphthalein, der einen Umschlagbereich von pH 9,3 bis pH 10,6 aufweist [262], kann dieser pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge bis zum Farbumschlag nach Blau eingestellt werden. Dieser Vorgang ist nicht zwingend notwendig, verkürzt jedoch die Zeit zum Erreichen konstanter Zyklenlängen (Einlaufzeit), da dieser pH-Wert ansonsten durch die coulometrische Erzeugung von Hydroxidionen eingestellt werden müsste.

Der Anolyt dient u.a. zur Vervollständigung des Generatorstromkreises. Er darf weder Nebenreaktionen mit dem Katholyten eingehen, noch unerwünschte Elektrolyseprodukte bilden. Eine chloridhaltige Lösung scheidet daher aus, da bei ihrer Verwendung an der Platin-Anode Chlor entwickelt würde. Für den coulometrischen Sensor wird eine 1 molare Natriumperchloratlösung als Anolyt genutzt, in der als Puffersubstanz zum Abfangen der an der Anode freigesetzten Protonen etwas Bariumcarbonat eingeschlämmt wird.

### 7.3.1 Wässrige Absorptionselektrolyte

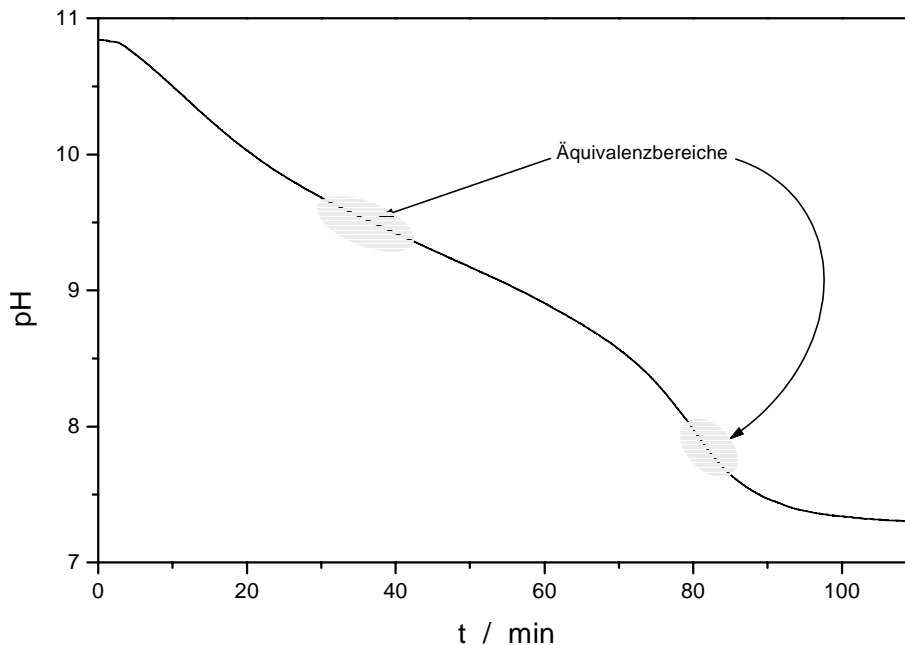
Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens werden verschiedene Elektrolytlösungen hergestellt (Tab. 7-11) und mit Kohlendioxid titriert.

Bezeichnung	Zusammensetzung
K0	1 M NaCl
K1	1 M NaCl / 0,1 M BaCl <sub>2</sub>
K2	1 M NaCl / 1 M BaCl <sub>2</sub>
K3	0,1 M NaCl / 0,1 M BaCl <sub>2</sub>
K4	2 M NaCl / 0,1 M BaCl <sub>2</sub>

Tab. 7-11: Zusammensetzung der verschiedenen Absorptionselektrolyte (Katholyt).

Dazu werden jeweils 100 mL der Elektrolytlösungen mit Natronlauge auf einen pH über 10 eingestellt und anschließend unter Rühren durch Einleiten eines CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches über

eine Glasfritte titriert. Die Änderung des pH-Wertes wird dabei mit einer kommerziellen Glaselektrode überwacht. Die Abb. 7-16 zeigt die Titration des Elektrolyten K0 (1 M NaCl) mit Kohlendioxid.



**Abb. 7-16:** Titrationskurve des Absorptionselektrolyten K0 beim Einleiten eines CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches über eine Glasfritte (Por. 2). Volumenstrom = 5 L·h<sup>-1</sup>. [CO<sub>2</sub>]<sub>g</sub> = 1000 ppm.

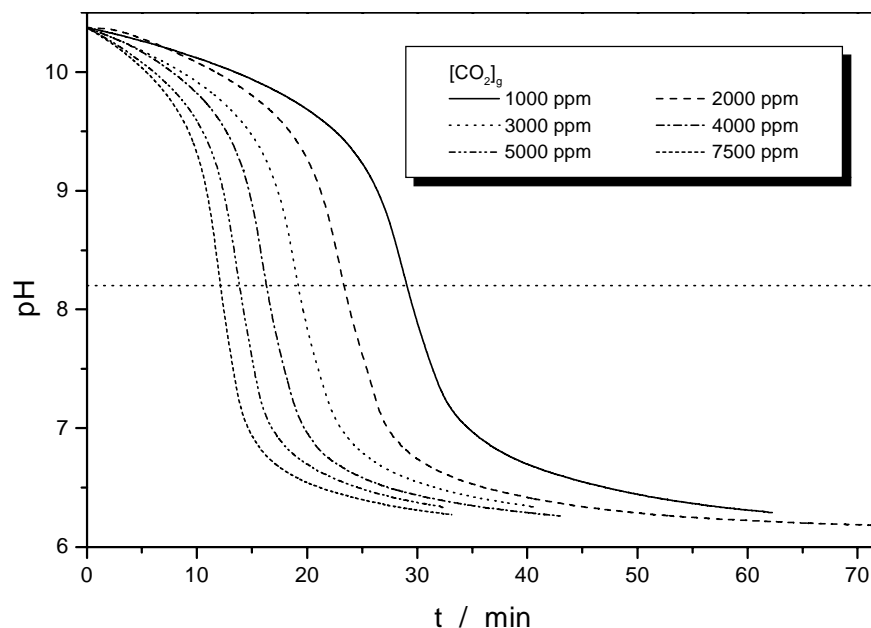
Die Titration der ungepufferten Natriumchloridlösung mit Kohlendioxid ist von zwei Reaktionen bestimmt. Zum einen von der direkten Reaktion des Gases mit Hydroxidionen, die bei pH-Werten über 10 die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist und zum anderen durch die Hydrolyse von Kohlendioxid zu Kohlensäure bzw. Hydrogencarbonat, die bei pH-Werten unter 10 zur dominierenden Reaktion wird. Unterhalb dieses pH-Wertes reagiert das am Anfang der Titration gebildete Carbonat mit Wasser zu Hydrogencarbonat.



Die Einstellung der zwei Gleichgewichtsreaktionen bei verschiedenen pH-Werten ist zusätzlich eine langsame Reaktion, so dass zwei schwach ausgeprägte Äquivalenzpunkte im Bereich von pH 9,5 und pH 7,7 erhalten werden. Für den Einsatz im coulometrischen Sensor ist dieser Elektrolyt (K0) nicht geeignet, da im Verlauf der Kohlendioxidabsorption die Konzentration der Carbonationen im Katholyten immer weiter zunimmt, so dass sich die Lage der Gleichgewichtsreaktionen in Eduktrichtung verschiebt. Eine hohe Carbonatkonzentration bedingt somit ein langsames Ansprechen des Sensors [60, 61, 263]. Zum

Erreichen konstanter Zyklenlängen ist folglich ein sich nicht verändernder Absorptionselektrolyt notwendig. Durch den Zusatz von Bariumchlorid kann das gebildete Carbonat als schwerlösliches Bariumcarbonat (Löslichkeitsprodukt  $K_L = 8,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ) [264] ausgefällt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeiten werden daher wässrige Elektrolytlösungen mit variierenden Natriumchloridkonzentrationen verwendet, denen Bariumchlorid in wechselnden Konzentrationen zugegeben wird (vgl. Tab. 7-11).

Zur Simulation der im Sensor ablaufenden Prozesse wird der Elektrolyt zunächst mit Natronlauge alkalisch gemacht und anschließend wie oben beschrieben mit CO<sub>2</sub> titriert. Im Verlauf der Messung fällt weißes Bariumcarbonat aus. Nach dem Erreichen eines pH-Wertes von ca. 6,3 wird durch Zugabe von weiterer Natronlauge wieder ein alkalischer pH-Wert eingestellt und die Titration mit einer anderen CO<sub>2</sub>-Konzentration wiederholt. Die folgende Abbildung zeigt die Überlagerung der erhaltenen Titrationskurven exemplarisch für den Katholyten K2.



**Abb. 7-17:** Titrationskurven des mit NaOH versetzten Absorptionselektrolyten K2 beim Einleiten verschieden konzentrierter CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemische. Volumenstrom = 3 L·min<sup>-1</sup>.

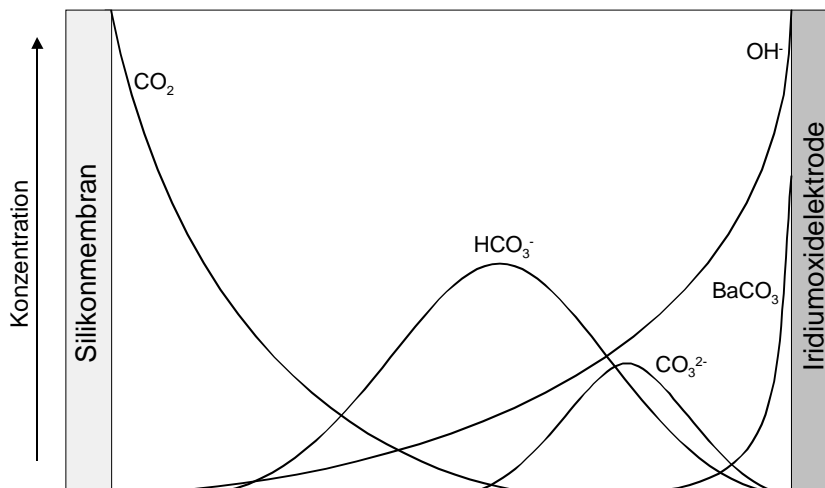
Die stetige Entfernung von Carbonat aus dem CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gleichgewicht führt dazu, dass ein deutlicher Äquivalenzpunkt erhalten wird (Abb. 7-17). Der Äquivalenzpunkt liegt hierbei immer bei einem pH-Wert von 8,2. Die Variation der BaCl<sub>2</sub>-Konzentration führt zu keiner signifikanten Änderung der Titrationskurven. Allerdings ermöglicht eine höhere Bariumkonzentration eine stärkere Pufferwirkung, so dass das Abfangen der Carbonationen über einen längeren Zeitraum möglich ist. Bei Erhöhung der NaCl-Konzentration auf bis zu

2 mol/L ändern sich die Titrationskurven dahingehend, dass der Äquivalenzpunkt später erhalten wird und geringfügig schwächer ausgeprägt ist.

Um eine möglichst hohe Pufferkapazität sicherzustellen wird für den im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Katholyten eine 1 molare Bariumchloridlösung verwendet. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wird zusätzlich Natriumchlorid in einer Konzentration von 1 mol·L<sup>-1</sup> hinzugegeben (Elektrolyt K2).

### 7.3.2 Beschreibung der Konzentrationsgradienten im Absorptionselektrolyten

Betrachtet man den prinzipiellen Aufbau des coulometrischen Sensors (Abb. 4-8), so ist zu vermuten, dass sich im Katholyten zwischen der gaspermeablen Membran und der Arbeitselektrode mehrere Konzentrationsgradienten der beteiligten Spezies aufbauen.



**Abb. 7-18:** Schematische Darstellung der möglicherweise auftretenden Konzentrationsgradienten zwischen der gaspermeablen Membran und der Iridiumoxidelektrode.

Zum einen werden an der Iridiumoxidelektrode Hydroxidionen freigesetzt, die zur Membran diffundieren, zum anderen diffundiert von dort aus Kohlendioxid in Richtung der Elektrode und reagiert mit den Hydroxidionen zunächst zu Hydrogencarbonat- und weiter zu Carbonationen, welche als Bariumcarbonat aus der Lösung ausgefällt werden. Erst wenn diese voneinander abhängigen Konzentrationsgradienten miteinander im Gleichgewicht stehen, ist ein konstantes Messsignal, d.h. konstante Zyklenlängen (vgl. Abschnitt 4.2.4) möglich.

Bei Konzentrationsänderungen in der Analytlösung kommt es im Absorptionselektrolyten zu lokalen Konzentrationsänderungen und damit zur Störung der beschriebenen Gleichgewichte. Der Abstand zwischen Membran und Iridiumoxidelektrode muss also möglichst klein sein, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung durch Diffusion und damit ein schnelles Ansprechen des Sensors zu erreichen.



## 7.4 Steuerung der coulometrischen Titration

Die in dieser Arbeit verwendete Variante der coulometrischen Titration (vgl. Abschnitt 4.2.4) bietet zahlreiche Möglichkeiten zur Anpassung an verschiedene CO<sub>2</sub>-Konzentrationsbereiche. Dies kann durch direkte Änderungen an verschiedenen Sensorkomponenten oder durch Anpassung der verwendeten Coulometrieparameter wie Stromstärke oder des Potentialfensters (Differenz zwischen pH<sub>max</sub> und pH<sub>min</sub>) geschehen. Typische – in dieser Arbeit verwendete – Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Parameter		Bereich
Pulslänge	t <sub>Puls</sub>	100 bis 500 µs
Pulspause	t <sub>Pause</sub>	3 ms
Pulsanzahl	PA	1 <sup>a</sup> bzw. 10 <sup>b</sup>
Paketabstand	AB	0 <sup>a</sup> bzw. 120 <sup>b</sup> ms
Stromstärke	I	-2 bis -3 µA
HI bzw. U <sub>max</sub>		40,0 <sup>a</sup> bzw. 45,0 <sup>b</sup> mV
LO bzw. U <sub>min</sub>		30,0 bis 39,9 mV

**Tab. 7-12:** Verwendete Parameter für die softwaregesteuerte Puls coulometrie.

(a) Steuereinheit der Fa. ADM-ELEKTRONIK

(b) Steuereinheit der Fa. TRAPP

Eine Vergrößerung der Parameter Pulslänge, Pulsanzahl und Stromstärke oder eine Verkleinerung von Pulspause und Paketabstand erlauben eine schnellere Rücktitration zum Grenzwert pH<sub>max</sub>. Durch Variation von HI (U<sub>max</sub>) und LO (U<sub>min</sub>) lässt sich der pH-Wert des Katholyten einstellen. Eine große Differenz zwischen den Grenzwerten bedingt längere Messperioden.

Die Steuerung der coulometrischen Titration und die Aufzeichnung der Messwerte wird von einem von der Fa. INGENIEURBÜRO TRAPP (Dorsten) entwickelten Computerprogramm durchgeführt, das über eine externe Steuereinheit mit dem Sensor kommuniziert. Diese Steuereinheit besteht aus einem Galvanostaten, der Ströme zwischen 0 und 2000 µA liefern kann, je einem Impedanzwandler für die Potentiale der Indikator- und Referenzelektrode sowie einem Microcontroller zur eigentlichen Messung und Steuerung.

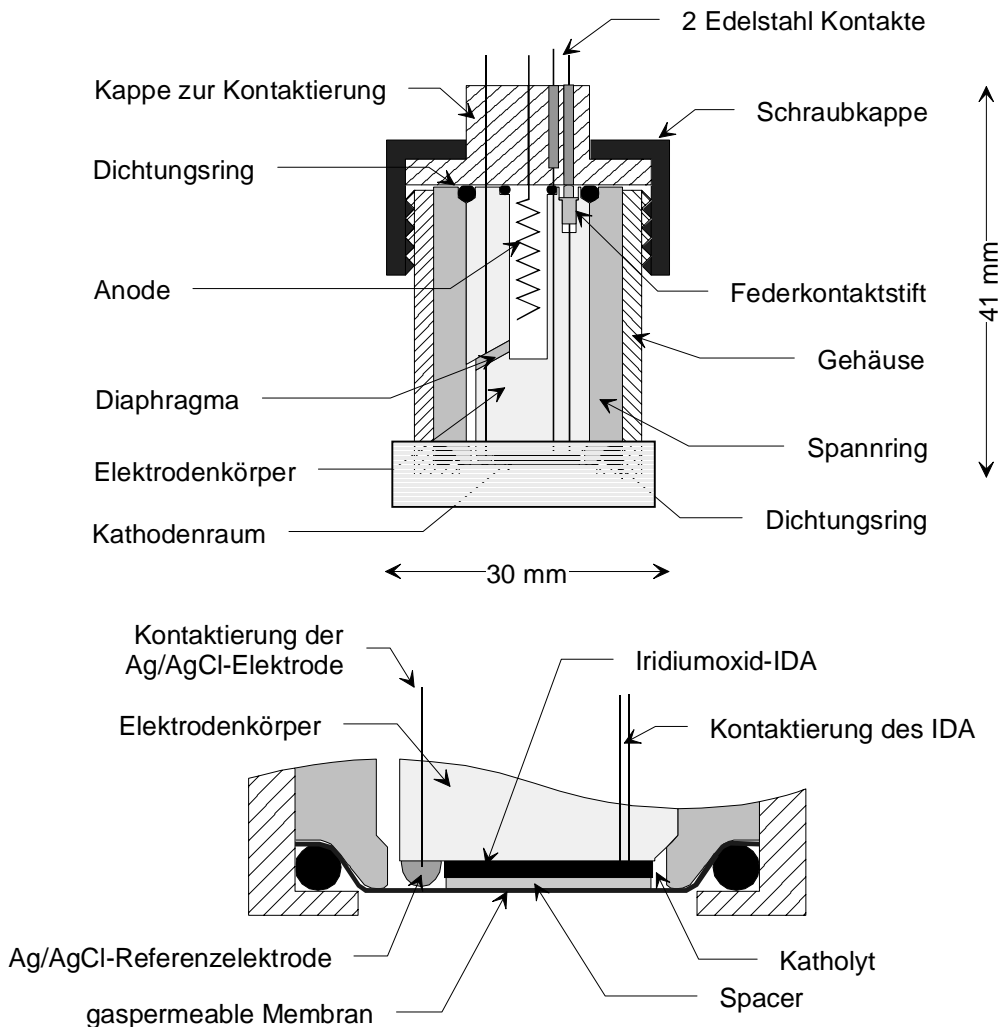
Im Verlauf der Arbeiten wird diese Steuereinheit durch eine von der Fa. ADM-ELEKTRONIK (Warnau) entwickelte Steuerung ersetzt. Diese ermöglicht kein direktes Auslesen des Potentials mehr, sondern lediglich die Übergabe der Zyklenlänge an den Personal Computer. Durch eine höher aufgelöste interne Potentialüberwachung mit Hilfe von Komparatoren und eine zeitliche Auflösung (16 Bit) von 100 µs sind mit dieser Steuerelektronik jedoch wesentlich kürzere Zyklenlängen im Bereich von 1 ms bis zu ca. 6550 ms realisierbar.

## 7.5 Sensor in Vier-Elektrodenanordnung

Die prinzipielle Eignung des beschriebenen coulometrischen Verfahrens zur Gelöstkohlendioxidbestimmung (Abschnitt 4.2.4) konnte bereits in früheren Untersuchungen nachgewiesen werden [57, 58, 265, 266].

### 7.5.1 Konstruktion des Sensors

Der in diesem Abschnitt beschriebene Prototyp stellt eine Weiterentwicklung eines bereits realisierten Sensors dar [57]. Bei diesem war die Einstellung definierter Potentiale nicht dauerhaft möglich, da immer wieder Elektrolytlösung an die elektrischen Kontakte gedrungen ist. Zudem wird die verwendete Iridiumoxidelektrode auf PET-Substrat durch ein auf Glas gesputtertes IDA ersetzt (vgl. Abschnitt 7.1.3). Dieses erlaubt sowohl die Trennung von Indikator- und Generatorelektrode, als auch einen geringen Abstand und damit kurze Diffusionsstrecken zwischen den Elektroden.



**Abb. 7-19:** Aufbau des coulometrischen Sensors in Vier-Elektrodenanordnung. Der markierte Bereich des Kathodenraums ist vergrößert dargestellt.

Als Gehäusematerial wird, aufgrund seiner chemischen Beständigkeit gegen Meerwasser und seiner einfachen mechanischen Bearbeitung, Plexiglas™ (Polymethylmethacrylat, PMMA) verwendet. Dieses Material bietet zudem den Vorteil, elektrisch nicht leitend zu sein und vor allem kann es durch seine Transparenz zur optischen Überprüfung der korrekten Montage des Sensors genutzt werden.

Die Kontaktierung des Iridiumoxid-IDA wird durch die Verwendung der elektrisch leitfähigen Paste R-474 (DPM-80) der Fa. ERCON (Waltham, USA) erreicht. Sie besteht aus Platinpartikeln, die in einem thermisch aushärtenden Polyester-Polymer System suspendiert sind [267]. Alternativ dazu wird die Kontaktierung auch durch das direkte Auflöten von Platindraht mit einem Durchmesser von 50 µm auf die Sammelschienen des IDA realisiert.

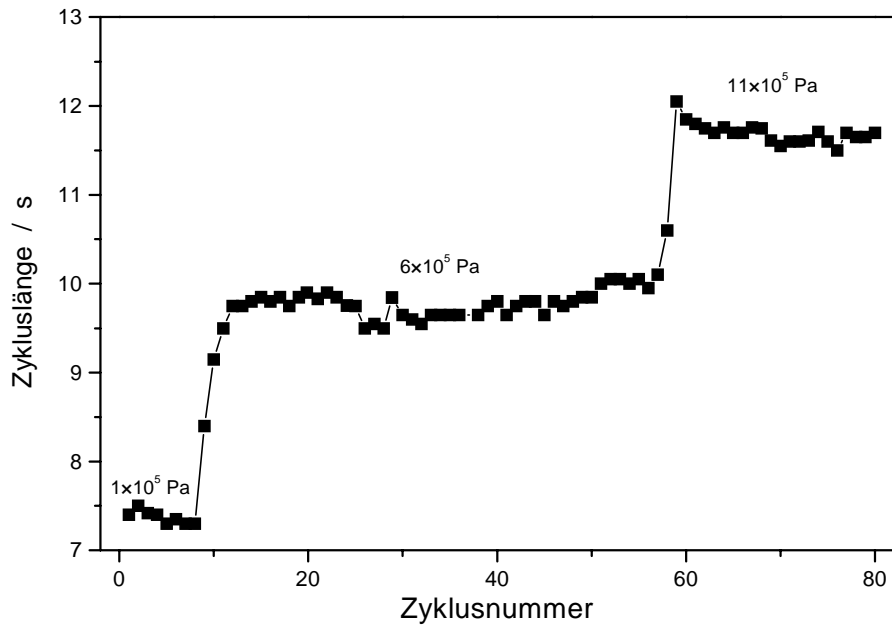
Die Ag/AgCl-Referenzelektrode besteht aus der bei Raumtemperatur aushärtenden, Silber und Silberchlorid enthaltenden, Epoxidharzpaste Electrodag 6037 SS der Fa. ACHESON (Scheemda, Niederlande). Zur Isolierung der Platinpaste wird diese mit der epoxidharzhaltigen Isoliermasse Masterbond EP 21 der Fa. MASTER BOND INC. (Hackensack, USA) verkapselt (vgl. Abb. 7-22).

Als gaspermeable Membran wird eine vom GKSS-Forschungszentrum entwickelte Polysiloxanmembran verwendet. Sie besteht aus einem beidseitig vom Polymer bedeckten Edelstahlvlies und hat eine Stärke von ca. 150 µm. Ihre Eignung bezüglich Gaspermeabilität und mechanischer Belastbarkeit wurde ausführlich untersucht [247].

Um einen definierten Abstand zwischen der Membran und der Iridiumoxidelektrode zu erhalten, wird ein Spacer, bestehend aus einem ca. 40 µm starken Cellulosevlies – Linsenreinigungspapier der Fa. KODAK (Stuttgart) – verwendet. Dieser hydrophile Spacer gewährleistet zudem eine vollständige Benetzung der hydrophoben Membran.

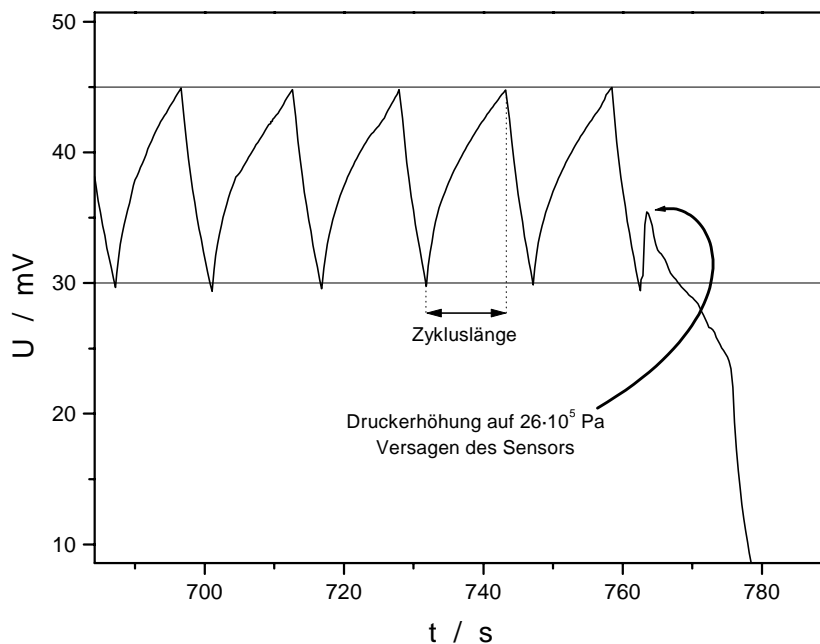
### 7.5.2 Messungen zur Druckstabilität

Der Sensor wird in eine wassergefüllte, vom GKSS-Forschungszentrum zur Verfügung gestellte Edelstahlkammer eingebaut und mittels der Handprüfpumpe HP 32-12 der Fa. URACA PUMPENFABRIK (Bad Urach) wird ein definierter Druck eingestellt [247]. Die Messung des Drucks erfolgt mit einem an der Unterseite der Kammer angebrachten Druckaufnehmer. Die in Abb. 7-20 dargestellte Messung stellt die Veränderung der Zykluslänge bei einer Erhöhung des Druckes von  $1 \cdot 10^5$  Pa über  $6 \cdot 10^5$  Pa auf  $11 \cdot 10^5$  Pa – entsprechend 0 m, 50 m bzw. 100 m Wassertiefe - dar.



**Abb. 7-20:** Abhängigkeit der Zykluslänge vom Druck.  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = 95 \text{ ppm}$  bei  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Die Lösung enthält zu Beginn der Messung (bei einem Druck von  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) Kohlendioxid in einer Konzentration von 95 ppm. Analog zum LECHATELIER'schen Gesetz verringert sich bei steigendem Druck die Konzentration an physikalisch gelöstem Kohlendioxid, da die Gleichgewichtslage der Hydratisierungsreaktion in Produktichtung verschoben wird. Aus der Absenkung der Konzentration ergibt sich nach dem im Abschnitt 4.2.4 dargelegten Funktionsprinzip des Sensors eine Vergrößerung der Zykluslänge.

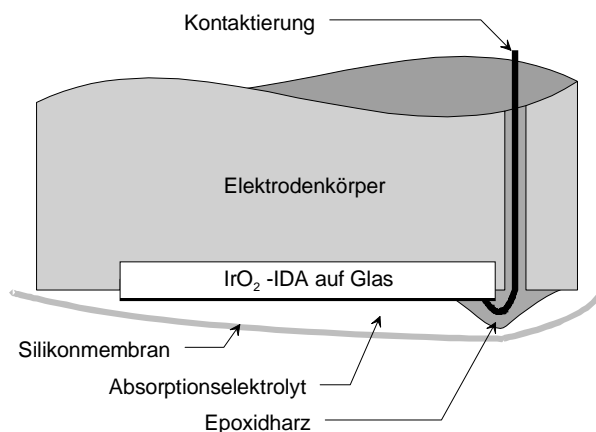


**Abb. 7-21:** Potentialverlauf an der Indikatorelektrode bei einer Druckerhöhung von  $11 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  auf  $26 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Bei Drücken über  $11 \cdot 10^5$  Pa dringt Elektrolytlösung an den oberen Dichtungsringen vorbei an die Federkontaktstifte und führt somit zum Versagen des Sensors (Abb. 7-21).

### 7.5.3 Versuche zur Realisierung eines Rückseitenkontakts

Während der Arbeiten mit diesem Prototypen fällt die unpraktische Handhabung auf, welche sich besonders beim Befüllen mit Elektrolytlösung und anschließendem Zusammenschrauben äußert. Zudem kommt es durch die beim Zusammenschrauben entstehenden Scherkräfte auf die Verkapselung der Kontaktierungsdrähte (Abb. 7-22) häufig zum Ablösen und damit zu irreparablen Beschädigungen des Elektrodenkörpers.

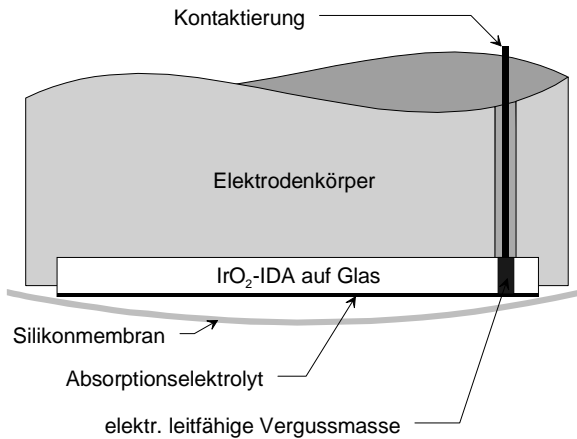


**Abb. 7-22:** Schematische Darstellung der Kontaktierung eines Iridiumoxid-IDA mit einem direkt auf die Elektrode gelötetem Platindraht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich ein Kontakt dargestellt. Ebenso wird auf die Darstellung des Spacers verzichtet.

Während der Untersuchungen erweist sich der Herstellungsprozess dieser Bauform als relativ aufwendig, da die Verkapselung – aufgrund ihrer niedrigen Viskosität – nicht in einem Schritt aufgetragen werden kann. Trotz umfangreicher Testreihen ist keine andere Verkapselungsmasse gefunden worden, die die geforderten Parameter

- feste Verbindung von Glas, Metall und Kunststoffen
- chemische Beständigkeit im pH-Bereich 10-11
- mechanische Stabilität trotz eventuell auftretender Scherkräfte durch die Membran beim Zusammenschrauben des Sensors

zufriedenstellend über einen längeren Zeitraum hinweg erfüllt. Aus diesen Gründen wird versucht die Kontaktierung des IDA von der Rückseite zu realisieren. Hierzu ist es beispielsweise erforderlich, das Substrat zu durchbohren und in die Bohrung eine elektrisch leitende Paste zu füllen. Anschließend kann der Sputterprozeß erfolgen.



**Abb. 7-23:** Schematische Darstellung der Kontaktierung eines Iridiumoxid-IDA durch eine Bohrung in einem nichtleitenden Substrat.

An die leitfähige Paste sind folgende Anforderungen zu stellen:

- Sehr gute elektrische Leitfähigkeit
- Sehr gute Haftung am Substrat
- Geringe Viskosität, um das Befüllen der Bohrlöcher zu ermöglichen
- Aushärtung unterhalb der Erweichungstemperatur des Substrates
- Aushärtung ohne Volumenverlust, um ein vollständiges Befüllen zu gewährleisten
- Glatte Oberfläche nach dem Aushärten, damit das Iridiumoxid gut haftet

Die Bohrung muss einen Durchmesser von ca. 200-400 µm aufweisen, um die Ausdehnung der Kontaktpads des IDA nicht zu überschreiten. Da solche Bohrungen in dem Substratmaterial Glas nicht mit konventionellen Bohrern durchgeführt werden können, wird versucht, diese durch einen Laser zu erzeugen<sup>[ii]</sup>. Als Substratmaterial werden verschiedene Gläser, monokristallines SiO<sub>2</sub> sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik verwendet. Kunststoffe sind nicht geeignet, da diese beim Strukturieren des IDA im Photolithographieprozeß durch die verwendeten Lösungsmittel angegriffen werden.

Die einzigen sauberen Laserbohrungen, d.h. ohne Risse im Material, können in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik erhalten werden. Dieses Material ist mit einer Oberflächenrauigkeit von ca. 600 nm jedoch zu uneben zum Aufbringen des Iridiumoxidfilms. Laserbohrungen in konventionellem Glas sind möglich, jedoch kommt es auf der Eintrittsseite des Lasers zu einer Gratbildung. Zudem können weder für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik, noch für die Gläser, leitfähige Pasten gefunden werden, die die oben genannten Spezifikationen erfüllen.

<sup>[ii]</sup> Die Laserbohrungen in den Substraten wurden von der Fa. ALL-Lasertechnik in München durchgeführt.

#### 7.5.4 Fazit

Der vorliegende Sensor in Vier-Elektrodenanordnung mit Iridiumoxid-IDA kann im Labor mit Drücken bis zu 10 bar belastet werden, ohne mechanisch beeinträchtigt zu werden. Das Messsignal verändert sich in Übereinstimmung mit der Theorie bei einer durch die Druckerhöhung verursachten Absenkung der Konzentration zu längeren Zyklen. Bei noch höheren Drücken dringt jedoch Elektrolyt an den Dichtungsringen vorbei und führt zu Kurzschlüssen. Die Überwachung des pH-Wertes des Absorptionselektrolyten ist nicht mehr möglich.

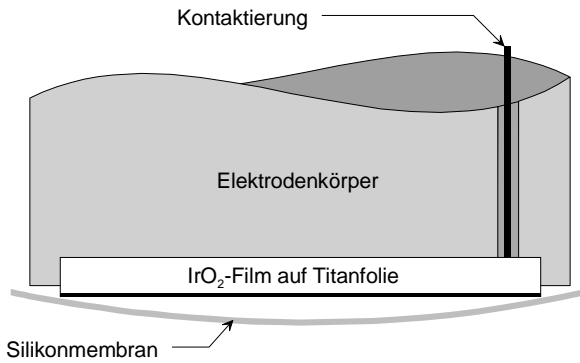
Zudem werden durch diese Kontaktierung von der Vorderseite die Vorteile der planaren Elektrode (gleichmässige und geringe Schichtdicke des Elektrolytfilms) zunichte gemacht, da die Membran keinen konstanten Abstand mehr zur Elektrode aufweist. Dadurch variiert die Schichtdicke des Elektrolytfilms und somit auch die Diffusionsstrecken und -zeiten der beteiligten Spezies (CO<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Das führt zu einer Veränderung der im Abschnitt 7.3.2 beschriebenen Konzentrationsgradienten und zu einem verlangsamten Ansprechen des Sensors.

### 7.6 Sensor in Drei-Elektrodenanordnung

Da es aus technischen Gründen nicht möglich ist, die auf Glas gesputterten Iridiumoxid-IDA von der Rückseite zu kontaktieren, wird im weiteren Verlauf der Arbeit stattdessen eine auf Titan gesputterte Iridiumoxidelektrode verwendet. Dieses Substrat erlaubt jedoch nicht mehr die Verwendung eines IDA. Daher wird für den im Folgenden beschriebenen Prototypen eine Drei-Elektrodenanordnung gewählt, bei der die Iridiumoxidelektrode sowohl als Arbeits- als auch als Indikatorelektrode genutzt wird. Dies ist aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Iridiumoxidschicht möglich. Als Gegenelektrode für die coulometrische Titration wird wiederum die Platin-Anode verwendet.

#### 7.6.1 Rückseitenkontaktierung der Indikatorelektrode

Die Verwendung des elektrisch leitfähigen Substrates Titan erlaubt eine direkte Kontaktierung von der Elektrodenrückseite (vgl. Abb. 7-24) und damit die Realisierung eines gleichmäßig dicke Elektrolytfilms. Zudem sind diese Elektroden durch das Material Titan mechanisch sehr belastbar und beim Zusammenbau des Elektrodenkörpers sehr gut handhabbar.

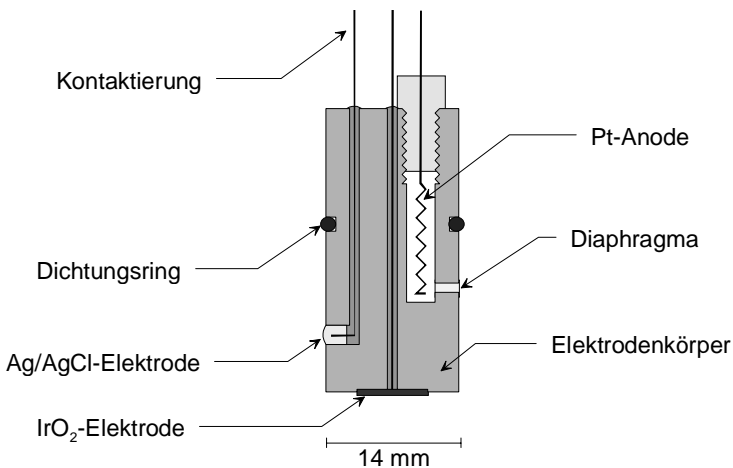


**Abb. 7-24:** Rückseitenkontaktierung einer Iridiumoxid-pH-Elektrode auf einem elektrisch leitfähigen Substrat. Der elektrische Kontakt zwischen Anschlussdraht und Substrat wird durch eine Silberleitpaste gewährleistet.

Für den Einsatz im coulometrischen CO<sub>2</sub>-Sensor werden mehrere Titanscheiben (Durchmesser 7 mm, Stärke 380 µm) einseitig mit Iridiumoxid besputtert.

### 7.6.2 Integration der IrO<sub>2</sub>-Elektrode in den coulometrischen Sensor

Zur Integration der pH-Elektrode in den coulometrischen Sensor wird diese auf einen PVC-Stempel, in den die Kontaktdrähte eingegossen sind, geklebt. Um einen festen Halt zu gewährleisten, wird die Elektrode in eine 250 µm tiefe Vertiefung an der Stempelunterseite mit etwas Epoxidharz eingegossen. Der elektrische Kontakt zu den Ableitungsdrähten wird dabei durch eine silberhaltige Epoxidharzpaste sichergestellt. Die Abb. 7-25 zeigt die komplette Elektrodenanordnung des Sensors.



**Abb. 7-25:** Elektrodenkörper des coulometrischen CO<sub>2</sub>-Sensors mit separatem Anodenraum und Referenzelektrode.

Die IrO<sub>2</sub>-Elektrode dient sowohl als Indikator- als auch als Arbeitselektrode. Die Pt-Anode fungiert als Gegen-  
elektrode.

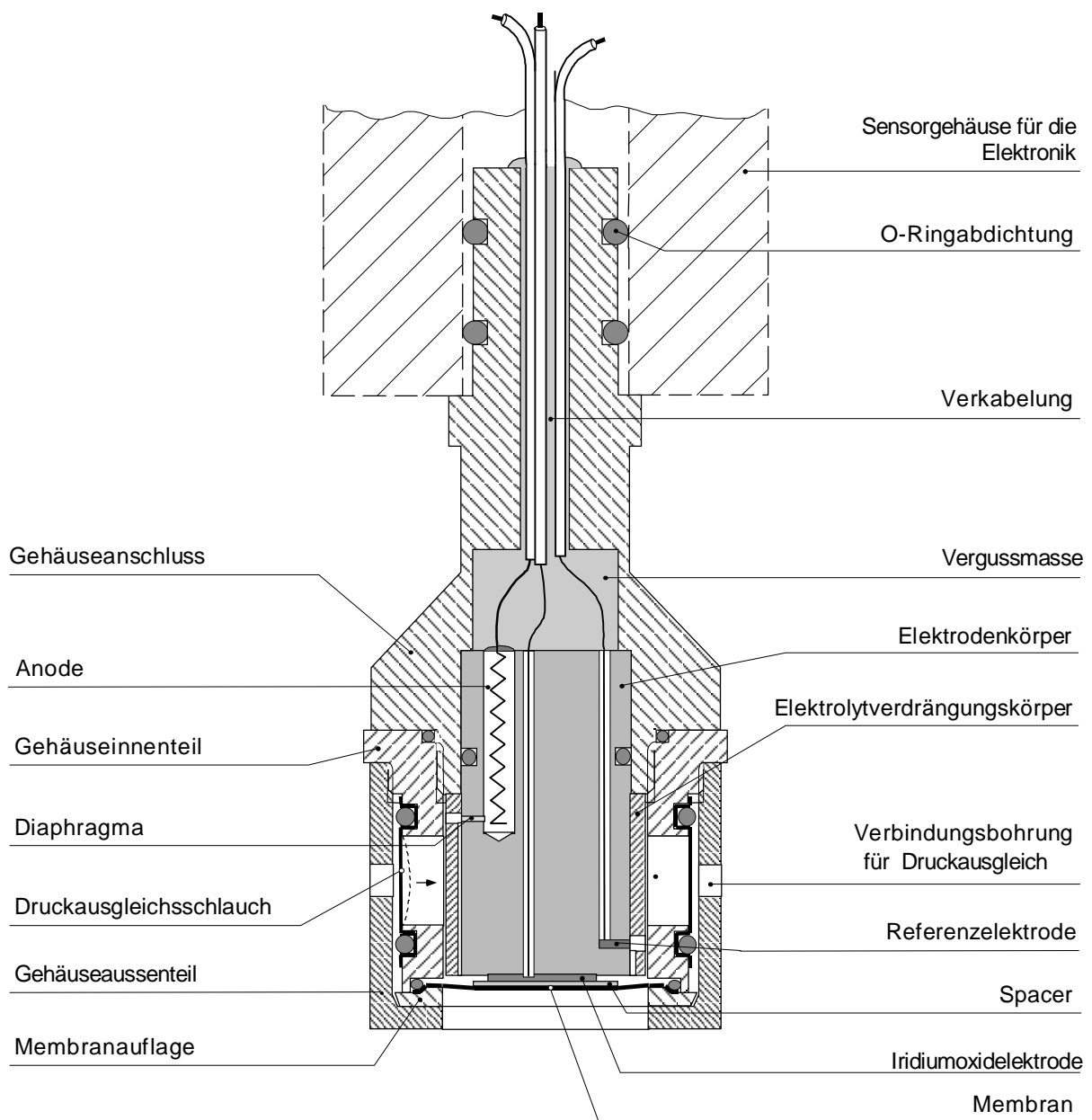
Der PVC-Stempel enthält - zusätzlich zur pH-Elektrode - eine seitlich angebrachte Ag/AgCl-Referenzelektrode und einen durch ein Keramikdiaphragma abgetrennten Anodenraum. Dieser kann durch eine separate Öffnung mit Elektrolytlösung befüllt und durch Einschrauben der Anode abgedichtet werden.



### 7.6.3 Konstruktion des Sensors

Als Gehäusematerial wird Polyoxymethylen (POM) verwendet. Es ist gegen Meerwasser chemisch beständig und wird beispielsweise auch in kommerziell erhältlichen CLARK-Sauerstoffsensoren als Gehäusematerial verwendet [268].

Für die geforderte Druckstabilität bei einem späteren Einsatz in verschiedenen Wassertiefen ist es notwendig, einen aus inkompressiblen Medien bestehenden Prototypen zu entwickeln. Um dies von vornherein zu berücksichtigen, findet die Entwicklung eines gasblasenfreien Elektrolytraumes und die Integration eines Druckausgleichsystems besondere Beachtung bei der Konstruktion.



**Abb. 7-26:** Aufbau des verbesserten coulometrischen Sensors mit Druckausgleichssystem in Drei-Elektrodenanordnung unter Verwendung einer rückseitenkontaktierten Iridiumoxidelektrode auf Titan-Substrat.

Zur Realisierung des Druckausgleichs wird eine zusätzliche schlauchförmige Membran eingefügt, über die der Außendruck direkt an den Elektrolyten weitergegeben wird. Die relativ unflexible, vom GKSS-Forschungszentrum entwickelte, Polysiloxanmembran wird dadurch nicht beeinflusst.

Der Sensorschaft mit einem Durchmesser von 12 mm erlaubt dabei durch die Verwendung von zwei Dichtungsringen den unkomplizierten Einbau des Sensors in ein Standardunterwassergehäuse, das die Steuerelektronik beinhaltet.

#### 7.6.4 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Prototypen wird erstmals die rückseitenkontaktierte Iridiumoxidelektrode auf Titan-Substrat verwendet. Die Handhabbarkeit des Sensors ist einwandfrei und die mechanische Stabilität erfüllt alle geforderten Voraussetzungen. Die Messungen werden unter Verwendung der Steuerelektronik der Fa. ADM-Elektronik durchgeführt. Durch die wesentlich feinere Auflösung bei der Ermittlung der Zyklenlänge im Vergleich zur Steuerelektronik der Fa. TRAPP ist es möglich, das Potentialfenster von ursprünglich  $\Delta U = 15 \text{ mV}$  bis auf  $\Delta U = 0,1 \text{ mV}$  zu verkleinern. Dabei muss jedoch für jeden Sensor ein Kompromiss zwischen der Größe des Potentialfensters und dem Ansprechverhalten geschlossen werden, d.h. die Steuerparameter der coulometrischen Titration (vgl. Tab. 4-1 und Tab. 7-12) müssen für jeden Sensor neu angepasst werden.

##### ➤ Verbesserung der Ansprechzeit

Die ersten Messungen zeigen, dass der Sensor bei einer Konzentrationsverringerung nicht schnell genug anspricht und teilweise sogar für einige Zeit „blind“ ist. Bei großen Änderungen der Konzentration können bis zu 20 min lang keine Messwerte erhalten werden. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem ungünstigen Verhältnis von offener Membranfläche der Polysiloxanmembran ( $113 \text{ mm}^2$ ) zur Fläche der Iridiumoxidelektrode ( $35 \text{ mm}^2$ ). Ein großer Teil des Kohlendioxids diffundiert in den Elektrolyten, ohne direkt Kontakt mit den an der Generatorelektrode erzeugten Hydroxidionen zu bekommen. Bedingt durch das große Elektrolytvolumen (ca. 2 mL) wird Kohlendioxid als Hydrogencarbonat im Sensor angereichert und reagiert beim Wechsel auf niedrigere Konzentrationen wieder zu freiem Kohlendioxid zurück. Die dabei verbrauchten Protonen führen zu einem Ansteigen des pH-Wertes im Sensor über den oberen Grenzwert  $\text{pH}_{\text{max}}$ . Erst nach dem vollständigen Ausdiffundieren des freien Gases aus dem Sensor ist dieser wieder messbereit.

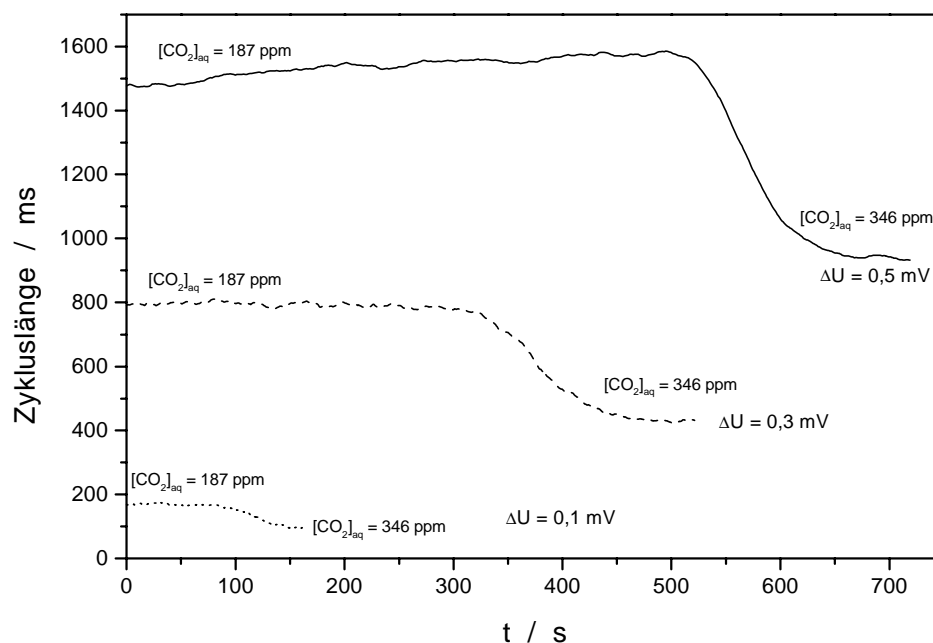
Eine Verringerung der offenen Membranfläche auf  $20 \text{ mm}^2$  wird durch die Neufertigung der in Abb. 7-26 dargestellten Membranaufgabe erreicht. Die Messungen mit dem so modifizierten

Sensoren zeigen eine deutliche Verbesserung der Ansprechzeit. Lediglich beim Wechsel von sehr hohen zu sehr niedrigen Konzentrationen muss lange gewartet werden, um ein annähernd konstantes Signal zu erhalten.

➤ Einfluss der Größe des Potentialfensters ( $\Delta U$ ) auf die Zykluslänge

Allgemein gilt, dass eine Verkleinerung des Potentialfensters zu einer kürzeren Zykluslänge führt, da die durch die Grenzpotentiale definierte pH-Differenz ebenfalls verkleinert wird und somit weniger Kohlendioxid zur Änderung des pH-Wertes von  $\text{pH}_{\text{max}}$  nach  $\text{pH}_{\text{min}}$  benötigt wird. Ein Verschieben des gesamten Potentialfensters zu höheren Potentialen, d.h. zu niedrigeren pH-Werten, sollte zu einer Verlängerung der Zykluslänge führen, da die Hydratisierung von Kohlendioxid bei kleineren pH-Werten langsamer verläuft.

Zur Bestimmung des Einflusses des gewählten Potentialfensters auf das Messergebnis, d.h. auf die resultierende Zykluslänge, wird das Verhalten des Sensors beim Wechsel zwischen zwei Konzentrationen aufgezeichnet. Die Messung erfolgt im Batch-Verfahren in synthetischem Meerwasser der Salinität  $S = 35$  (vgl. Tab. 6-3). Das Potentialfenster wird dabei von 0,5 mV über 0,3 mV bis auf 0,1 mV verkleinert und die Verringerung der Zykluslänge aufgezeichnet. Da das originale Messsignal teilweise verrauscht ist, wird es mit Hilfe des Programms Microcal Origin™ 6.0 über jeweils 20 Messwerte geglättet (Adjacent Averaging). Im Folgenden werden ausschließlich geglättete Signalverläufe präsentiert.



**Abb. 7-27:** Verlauf der Zykluslänge bei einer Konzentrationserhöhung. Vergleich verschiedener Potentialfenster.

Deutlich zu erkennen ist die Verkürzung der Zyklenlängen bei engeren Potentialfenstern. Weiterhin ist eine deutliche Verringerung der Sensitivität zu verzeichnen. Zudem kommt es zu einem immer schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis, welches beim kleinsten gewählten Potentialfenster  $\Delta U = 0,1 \text{ mV}$  kaum noch einen Unterschied zwischen den beiden Konzentrationen erkennen lässt.

Die aus der Abb. 7-27 bestimmten Ansprechzeiten ( $t_{90}$ ) nehmen mit der Verkleinerung des Potentialfensters ab und betragen im Einzelnen  $t_{90}^{(\Delta U=0,5 \text{ mV})} = 130 \text{ s}$ ,  $t_{90}^{(\Delta U=0,3 \text{ mV})} = 120 \text{ s}$  und  $t_{90}^{(\Delta U=0,1 \text{ mV})} = 80 \text{ s}$ . Für die weiteren Untersuchungen wird mehrheitlich ein Potentialfenster von  $\Delta U = 0,5 \text{ mV}$  verwendet, da das Signal/Rausch-Verhältnis für dieses Potentialfenster günstiger liegt als für kleinere Potentialdifferenzen. Von der Verwendung eines größeren Fensters wird abgesehen, da dann das Ansprechverhalten des Sensors zu langsam wird.

#### ➤ Kalibration des Sensors

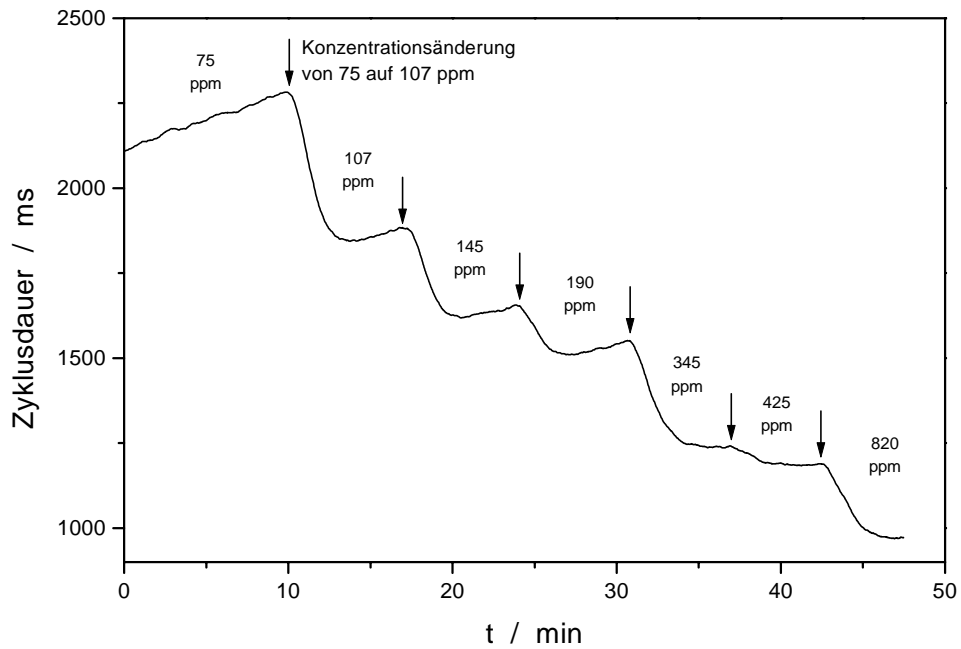
Die Kalibration des Sensors erfolgt im Batch-Verfahren bei einer Temperatur von 25°C. Als Modellmatrix wird künstliches Meerwasser der Salinität  $S = 35$  verwendet (vgl. Tab. 6-3). Zur Einstellung einer definierten Gelöstkohlendioxidkonzentration werden ca. 400 mL künstliches Meerwasser in einer Kristallisierschale mit einem von der Gasmischapparatur gelieferten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches equilibriert und die resultierende Gelöstkonzentration unter Zuhilfenahme der im Abschnitt 6.3.2 angegebenen Zusammenhänge berechnet. Der Sensor wird so eingetaucht, dass sich an der Membran keine Gasblasen befinden. Während der Messung wird das Gasgemisch stetig durch die Lösung geleitet, um konstante Versuchsbedingungen sicherzustellen.

Für die in der Abb. 7-28 dargestellte Messung werden die Coulometrie-Steuerparameter (vgl. Tab. 4-1) zunächst so angepasst, dass bei einer mittleren Gelöstkohlendioxidkonzentration von 345 ppm ein nahezu konstanter Signalverlauf erhalten wird. Die genauen Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

**Tab. 7-13:** Steuerparameter für die pulscoulometrische Titration.

<b>U<sub>max</sub> (HI)</b>	<b>U<sub>min</sub> (LO)</b>	<b>ΔU</b>	<b>I</b>	<b>t<sub>pulse</sub></b>	<b>t<sub>pause</sub></b>
40 mV	38 mV	2 mV	-3 μA	500 μs	3 ms

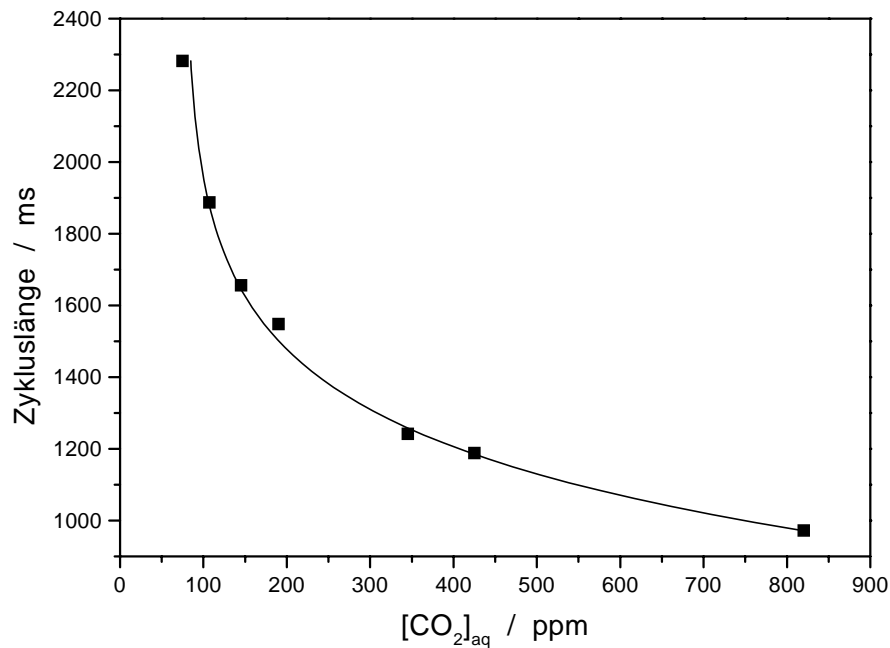
Die Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt – gesteuert durch das selbst entwickelte Programm MFC-Direct – in Intervallen von 5 min. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt durch das Programm CO<sub>2</sub>-ADM der FA. ADM-ELEKTRONIK (Warnau).



**Abb. 7-28:** Verlauf der Zykluslänge während der Kalibration in synth. Meerwasser ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 35$ ). Die Zeitpunkte einer Konzentrationsänderung sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Im betrachteten Messbereich zwischen  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = 75\text{ ppm}$  und  $820\text{ ppm}$  reagiert der Sensor deutlich auf Änderungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration. Auffällig ist das starke Driften des Signals, d.h. die Zykluslänge nimmt nach einer Konzentrationserhöhung zunächst stark ab und driftet dann langsam zu höheren Werten. Diese Drift ist generell bei niedrigen Konzentrationen stärker als bei hohen.

Zur Erstellung einer Kalibrationsfunktion wird die Zykluslänge gegen die zugehörige Gelöstkonzentration aufgetragen. Da die Zykluslängen keine konstanten Werte erreichen, wird jeweils der letzte Messwert vor einer Konzentrationsänderung zur Kalibration herangezogen. Aus diesem Grund wird auch auf eine Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.



**Abb. 7-29:** Kalibrationsfunktion des coulometrischen Sensors.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Zykluslänge lässt sich durch die folgende logarithmische Funktion annähern.

$$y = k_1 - A \cdot \ln \left[ \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} - x_0}{k_2} \right] \quad (7-4)$$

$x_0$      x-Offset

$k_1, k_2$      Konstanten zur Beschreibung des Funktionsverlaufs

$A$      Amplitude

Die Berechnung der Ausgleichskurven wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt (vgl. Abschnitt 11.1.2). Die berechneten Kenndaten der durchgeführten Regressionsrechnung sind in der Tab. 7-14 dargestellt.

**Tab. 7-14:** Regressionsparameter der in dargestellten logarithmischen Kalibrationsfunktion.

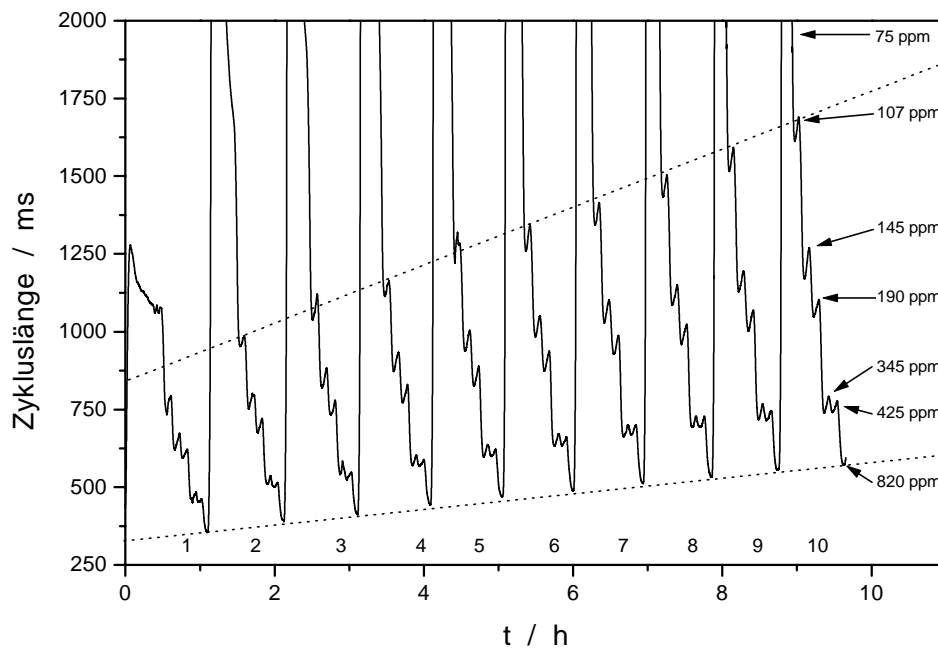
$x_0$	$A$	$k_1$	$k_2$
78 ppm	281	973 ms	740 ppm

Anhand weiterer durchgeführter Kalibrationen kann das generelle Sensorverhalten bestätigt werden, das nach jedem Konzentrationswechsel ein Driften des Signals zeigt. Es wird

jedoch deutlich, dass der Sensor in der vorliegenden Bauform deutlich auf Änderungen der Gelöstkohlendioxidkonzentration anspricht.

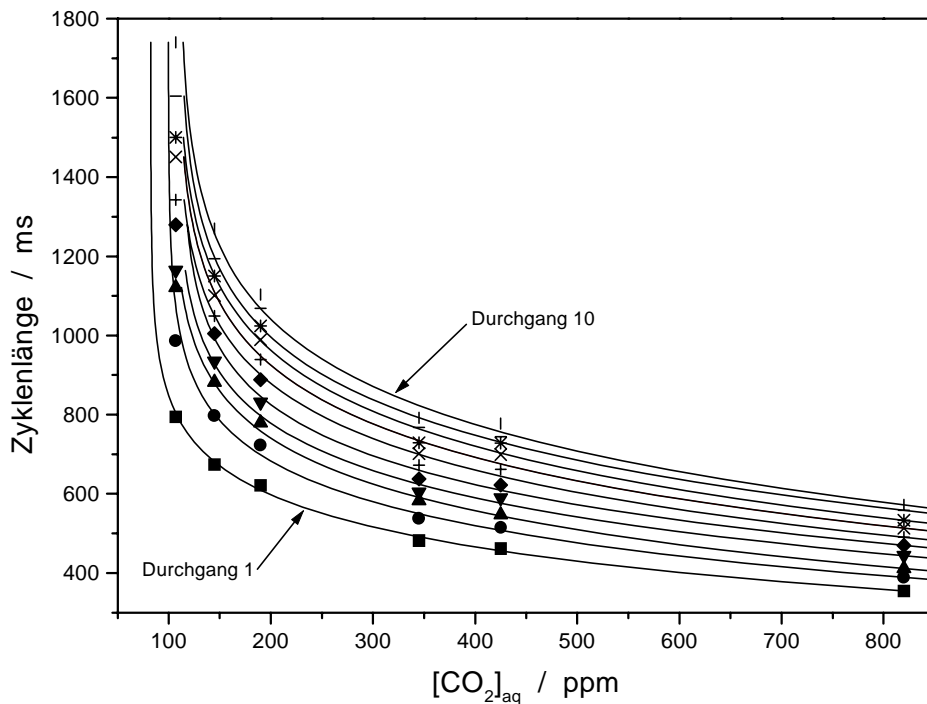
### 7.6.5 Untersuchungen zur Betriebsstabilität

Die Langzeitstabilität ist ein für den praktischen Einsatz eines Sensors bedeutender Parameter. Sie beinhaltet die Aussage über die Kalibrationsstabilität, d.h. über den Zeitraum, in dem eine vor dem Messeinsatz gemachte Kalibration im Rahmen vorher definierter Fehlergrenzen gültig ist. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität wird der Sensor mehrfach hintereinander derselben Kalibrationsprozedur unterworfen. Für die in Abb. 7-30 dargestellte Messung wird das Potentialfenster von ursprünglich  $\Delta U = 0,5$  mV auf  $\Delta U = 0,3$  mV verkleinert. Um ein Übertitrieren bei der coulometrischen Titration zu vermeiden wird die Pulslänge  $t_{\text{Pulse}}$  von 500  $\mu\text{s}$  auf 300  $\mu\text{s}$  verringert.



**Abb. 7-30:** Durchführung von zehn Kalibrationen in Folge in synth. Meerwasser,  $S = 35$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . Beim Wechsel von 820 ppm auf 75 ppm ist das beschriebene langsame Ansprechen zu erkennen.

Der Sensor zeigt starke Drift zu längeren Zyklen. Im Vergleich der zehn Durchgänge ergibt sich daraus ein Aufspalten des Messsignals, verbunden mit einer Verlängerung der Zyklen (gepunktete Linien in Abb. 7-30). Die aus dieser Messung erhaltenen Kalibrationsfunktionen sind im Folgenden dargestellt.



**Abb. 7-31:** Kalibrationsfunktionen der Wiederholungsmessung aus Abb. 7-30 ( $T = 25^\circ\text{C}$ , synth. Meerwasser,  $S = 35$ ).

Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der gesamten Kalibrationsfunktion zu immer längeren Zyklen. Eine mögliche Ursache dafür können Veränderungen an der in Doppelfunktion als Generator- und Indikatorelektrode genutzten Iridiumoxidelektrode sein. Daher werden im Folgenden gezielte Untersuchungen an diesen Elektroden durchgeführt.

### 7.6.6 Veränderungen der Iridiumoxidelektroden

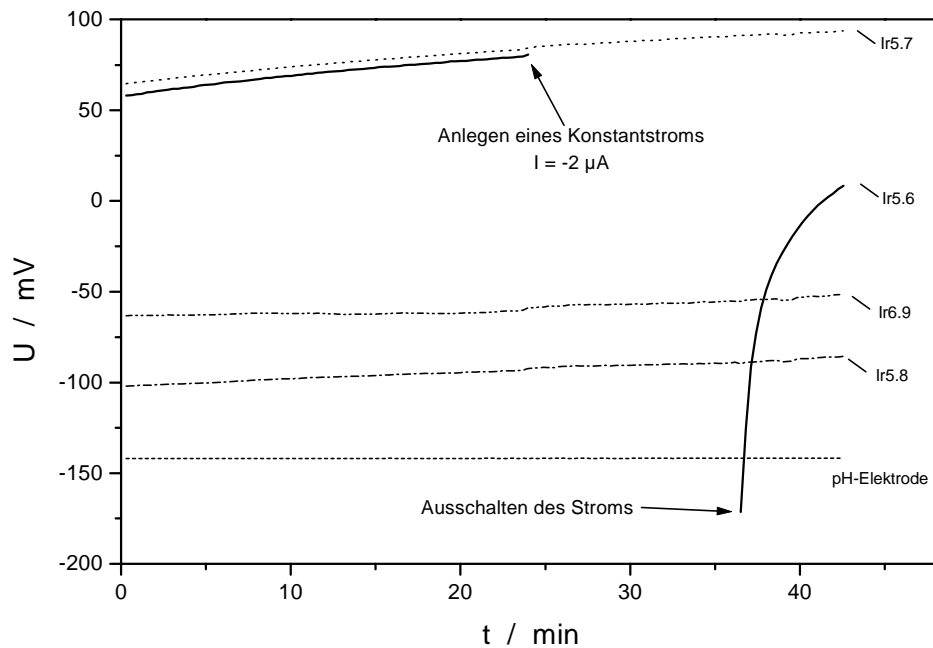
Die sehr gute Langzeitstabilität der Iridiumoxidelektroden bei ausschließlicher Verwendung zur potentiometrischen pH-Messung ist bereits in Abschnitt 0 beschrieben worden. Da die Elektroden im coulometrischen Sensor jedoch zugleich als Generatorelektrode fungieren, soll untersucht werden, ob sich die Eigenschaften des Materials Iridiumoxid hinsichtlich seiner pH-Sensitivität bei Strombelastung verändern.

Hierzu werden zwei frisch hergestellte (Ir5.6 / Ir5.7) und zwei bereits im Sensor genutzte Elektroden (Ir5.8 / Ir6.9) gegen eine externe Referenzelektrode der Fa. ATI ORION potentiometrisch vermessen. Als Lösung wird der auf pH 10 eingestellte Katholyt K2 verwendet. Der pH-Wert der Lösung wird mit einer pH-Einstabmesskette der Fa. SCHOTT überwacht.

Zur Simulation der Strombelastung wird eine der Elektroden während der Messung vom Potentiometer abgekoppelt und ein Stromfluss von  $-2 \mu\text{A}$  mit einem Galvanostaten über eine



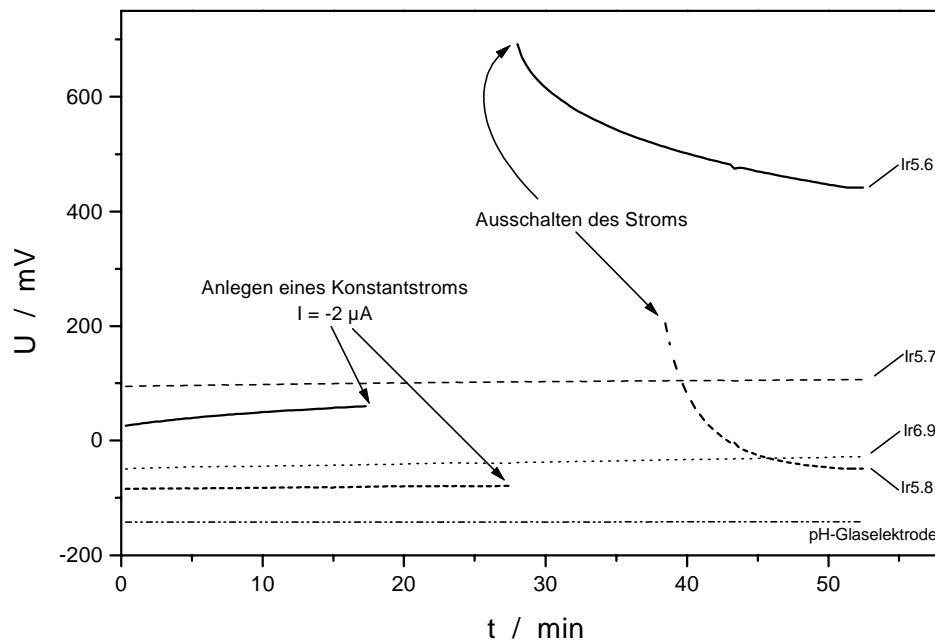
– ebenfalls in der Lösung befindliche – Platin-Gegenelektrode eingeregelt. Der Wert von  $-2 \mu\text{A}$  wird als Durchschnitt der im coulometrischen Sensor verwendeten Werte gewählt



**Abb. 7-32:** Auswirkung von Stromfluss auf die Potentiallage der Iridiumoxidelektroden im Katholyten K2. Die Elektroden Ir5.6 und Ir5.7 sind neuwertig, die Elektroden Ir5.8 und Ir6.9 sind bereits im coulometrischen Sensor eingesetzt worden.

Zu Beginn der Messung zeigt sich, dass die Potentiale der beiden neuen Iridiumoxid-elektroden (5.6 und 5.7) deutlich höher und näher zusammen liegen als die der beiden alten Elektroden (Abb. 7-32). Nach einer Messzeit von 24 min wird die Elektrode Ir5.6 an den Galvanostaten angeschlossen und für 11 min mit Strom belastet. Danach wird das Potential der Elektrode neu bestimmt. Es zeigen sich deutliche Abweichungen zum ursprünglichen Wert.

In einem weiteren Versuch wird zunächst nochmals die Elektrode Ir5.6 und anschließend die Elektrode Ir5.8 für jeweils 10 min mit  $-2 \mu\text{A}$  belastet (Abb. 7-33).



**Abb. 7-33:** Auswirkung von Stromfluss auf die Potentiallage der Iridiumoxidelektroden.

Im Anschluss daran liegen die Potentiale beider belasteter Elektroden bei deutlich anderen Werten. Der Unterschied ist jedoch bei der neuwertigen Elektrode Ir5.6 deutlich größer.

Zudem wurde eine deutliche Verschlechterung der Haftung des Iridiumoxidschicht festgestellt. Eine mögliche Ursache für die beobachteten Phänomene ist eine Reduktion des Iridium(IV)-oxids zu Iridium(III)-oxid durch die angelegte negative Spannung.



Das Standardpotential des Ir<sup>IV</sup>/Ir<sup>III</sup>-Redoxpaares liegt bei  $E^0 = 0,682 \text{ V}$  [269]. Untersuchungen mit einem Oszilloskop zeigen, dass während der coulometrischen Titration im Sensor Potentiale von bis zu 1000 mV auftreten. Die Reduktion des Iridium(IV)-oxids kann folglich ablaufen und führt auf Dauer zu Veränderungen der pH-Sensitivität.

### 7.6.7 Fazit

Der coulometrische Sensor in Drei-Elektrodenanordnung kann unter Verwendung einer rückseitenkontaktierten Iridiumoxidelektrode auf Titan-Substrat realisiert werden. Diese Elektrode fungiert dabei sowohl als Arbeitselektrode zur Erzeugung der Hydroxidionen als auch als Indikatorelektrode zur Erkennung des Titrationsendpunktes.

Der Sensor verfügt über ein System zum Druckausgleich, das aus einer hochflexiblen, schlauchförmigen PVC-Membran besteht. Diese kann den Wasserdruck direkt an den

Innenelektrolyten weitergeben und durch ihre hohe Elastizität eventuelle Volumenverringerungen kompensieren. Der Sensor kann in Laborversuchen Drücken bis zu 50 bar ausgesetzt werden<sup>[iii]</sup>.

Der Sensor reagiert deutlich auf Konzentrationsänderungen und kann im Bereich zwischen 75 und 820 ppm Gelöstkohlendioxid kalibriert werden. Die mathematische Beschreibung der Kalibrationsfunktion kann durch eine empirisch gefundene Logarithmusfunktion erfolgen. Das Messsignal driftet permanent zu längeren Zyklenlängen, wobei die Drift bei niedrigen Kohlendioxidkonzentrationen deutlich größer ist, als bei hohen.

Die Untersuchungen zur Betriebsstabilität zeigen ein starkes Aufspalten des Messsignals durch die konzentrationsabhängigen Driftprozesse. Ursache dafür ist wahrscheinlich eine Veränderung an der Iridiumoxidelektrode während der coulometrischen Titration. Diese Veränderung führt vermutlich zur Bildung von Iridium(III)-oxid, welches keine ausreichende pH-Sensitivität besitzt.

Aus diesen Gründen ist der coulometrische Kohlendioxidssensor in der vorliegenden Bauform (Drei-Elektrodenanordnung) nicht für einen Unterwassereinsatz geeignet.

---

<sup>[iii]</sup> Die Messungen zur Druckstabilität wurden im GKSS-Forschungszentrum von Herrn Dipl. Ing. Dirk Löhmann durchgeführt. Messungen bei Drücken über 50 bar (entsprechend 500 m Wassertiefe) konnten – bedingt durch die Stabilität der verwendeten Messzelle – nicht durchgeführt werden.



## 8 Charakterisierung potentiometrischer carbonatselektiver Elektroden

### 8.1 Einleitung

Eine andere Möglichkeit, vertiefende Informationen über das marine Carbonatsystem – auch über die Kohlendioxidkonzentration – zu erlangen, liegt in der Bestimmung der Carbonataktivität. Wie aus der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung 5-17 hervorgeht, ist zur Berechnung des Kohlendioxid-Partialdrucks die Kenntnis der Hydrogencarbonatkonzentration notwendig. Da allerdings bisher kein hydrogencarbonatselektiver Ionophor synthetisiert werden konnte, erfolgt die Berechnung dieser Konzentration aus der potentiometrischen Messung der Carbonataktivität (vgl. Abschnitt 5.2.3).

Teilaufgabe dieser Arbeit ist es, die generelle Nutzbarkeit einer bereits existierenden carbonatsensitiven Elektrode für die Matrix Meerwasser zu demonstrieren und eine Charakterisierung dieser Elektrode vorzunehmen.

In der Literatur beschrieben sind u.a. Carbonatelektroden, die auf Trifluoracetyl-p-butylbenzol (TFABB) als Ionophor und einem quaternären Ammoniumsalz (QAS) als lipophilem Additiv basieren [270-272]. Die Trifluoracetophenone, zu denen auch TFABB gehört, sind LEWIS-Säuren mit einem Elektronendefizit am Carbonylkohlenstoff und finden mittlerweile breite Verwendung in carbonatselektiven Membranen [273-275]. Der Mechanismus der Komplexbildung beruht dabei auf der Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen Carbonylkohlenstoff und dem nukleophilen Carbonation [276, 277].

### 8.2 Aufbau der Elektroden

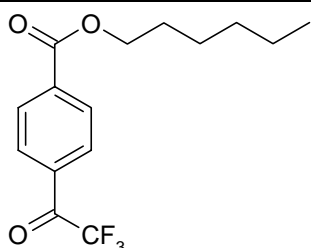
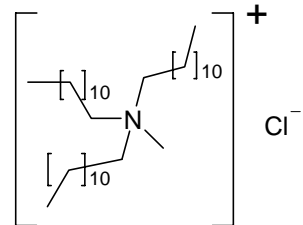
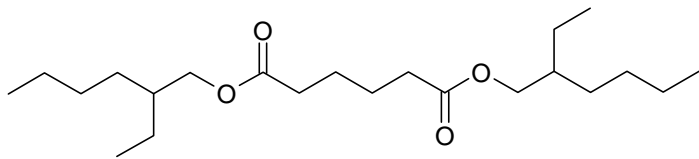
Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden sollen über einen möglichst robusten Aufbau verfügen, daher wird auf eine Ableitung des Membranpotentials über einen Innenelektrolyten verzichtet. Statt dessen werden die Sensoren als Festkörperelektroden realisiert, bei der das Potential der ionenselektiven Membran über einen Festkörper abgeleitet wird. Solche Elektroden werden als coated-film- bzw. coated-wire-Elektroden bezeichnet [278-280].

### 8.2.1 Ionenselektive Membran

In den letzten Jahren konnten durch Verwendung von Membranen auf Polysiloxanbasis – als Alternative zu PVC – carbonatselektive Elektroden mit deutlich verbesserter Selektivität hergestellt werden [281]. Aus diesem Grund wird in den weiteren Untersuchungen eine ionenselektive Membran aus Polysiloxan verwendet.

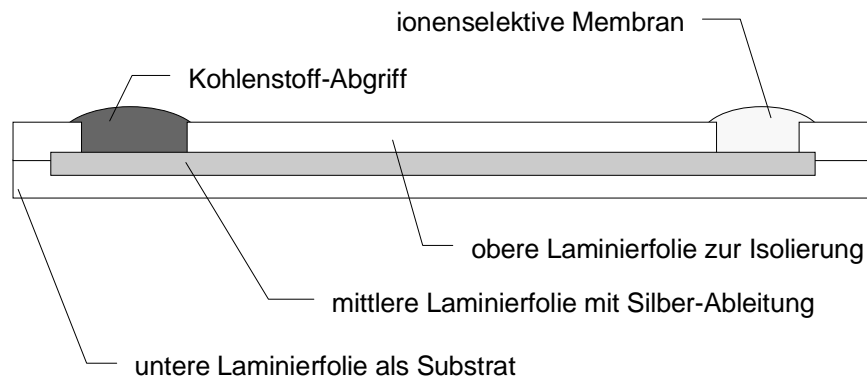
Für die vorliegende Arbeit wird eine literaturbekannte Membranzusammensetzung [281] durch Verwendung des bereits erfolgreich eingesetzten carbonatselektiven Ionophors Hexyl-p-trifluoroacetylbenzoat (HE) [282] modifiziert. Die genaue Zusammensetzung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Membrancocktails ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tab. 8-1:** Zusammensetzung des verwendeten Membrancocktails [245]. Das Polysiloxan der Fa. DOW CORNING polymerisiert bei Raumtemperatur (RTV, room temperature vulcanizing).

Funktion	Substanz	Einwaage	Gew.-%
Ionophor	 Hexyl-p-trifluoroacetylbenzoat, HE	6,10 mg	3,53
Additiv	 Tridodecylmethylammoniumchlorid, TDMACl	1,37 mg	0,79
Weichmacher	 Bis(2-ethylhexyl)-adipat (Diocyladipat, DOA)	21,18 mg	12,25
Polymer	Polysiloxan, Dow Corning RTV 3140	144,29 mg	83,43
Lösungsmittel	THF/Cyclohexanon 3:1	577 µL	

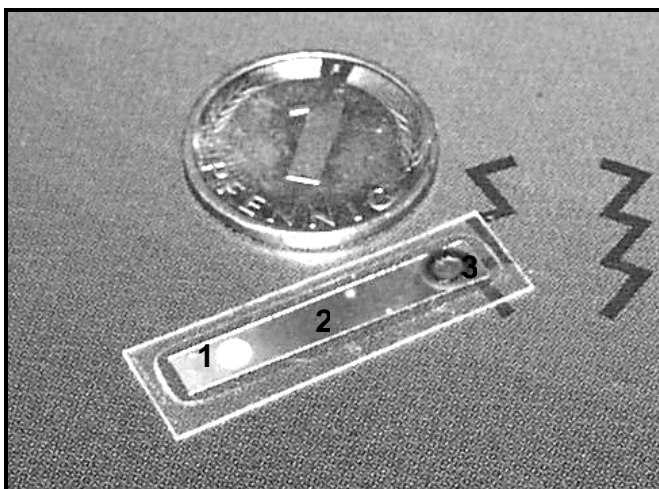
### 8.2.2 Transducer

Die Elektrodenkörper (Transducer) bestehen im Wesentlichen aus drei Lagen Laminierfolie. Diese einseitig mit Polyethylen (PE) beschichteten PET-Folien lassen sich bei Temperaturen von ca. 120 °C durch einen Heißklebeprozess dauerhaft verkleben. Die Sensoren haben eine Größe von 30 x 7 mm und eine Dicke von 0,5 mm.



**Abb. 8-1:** Schematischer Aufbau der verwendeten carbonatselektiven Elektroden.

Zunächst wird eine Laminierfolie mit Silber bedampft. Unter Verwendung eines Schneidplotters wird diese Folie in 2,5 x 25 mm große Streifen zerschnitten. Die Silberschicht dient zur elektrischen Ableitung des Potentials von der Membran zum Kohlenstoff-Abgriff. Die obere Folie dient zur elektrischen Isolierung und verfügt über zwei gestanzte Öffnungen von 2 mm Durchmesser, während die unterste Schicht das Trägermaterial darstellt.



**Abb. 8-2:** Abbildung der carbonatselektiven Elektrode.

1. Carbonatselektive Membran
2. Silber-Ableitung
3. Kohlenstoff-Abgriff

Nach dem Laminierprozess wird mit einem pneumatischen Mikrodispensiersystem eine graphithaltige, leitfähige Paste auf Polyurethanbasis in eine der Öffnungen dispensiert und mindestens 90 min bei 80 °C ausgehärtet. Der entstehende Kontaktpunkt kann zum Abgreifen des Elektrodenpotentials mit einer Krokodilklemme verwendet werden, ohne dass die empfindliche Silberbeschichtung der mittleren Folie zerkratzt wird.

Nach dem Abkühlen des Substrates wird die ionenselektive Membran direkt auf die Silberableitung aufgebracht, indem 4 µL des Membrancocktails in die noch freie Öffnung der Isolationsschicht dispensiert werden. Nach dem langsamen Verdunsten des Lösungsmittels über einen Zeitraum von ca. 24 h und der vollständigen Polymerisation bleibt die fest anhaftende Membran zurück. Die so hergestellten Sensoren werden mindestens 24 h in 1 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung konditioniert, um ein vollständiges Quellen der Membran zu gewährleisten.

Das Herstellungsverfahren ist prinzipiell massenproduktionstauglich, d.h. der Laminierprozess und das Aufbringen von Kohlenstoffpaste und Membrancocktail kann leicht automatisiert werden [283]. Die Materialkosten eines Sensors belaufen sich – bei entsprechender Stückzahl – auf wenige Pfennige.

## 8.3 Elektrochemische Charakterisierung

### 8.3.1 Experimenteller Aufbau

Zur Kalibration der Elektroden wird ein Aufstockverfahren mit Natriumhydrogencarbonatlösung genutzt (vgl. Abschnitt 11.7). Der im Meerwasser vorkommende Aktivitätsbereich von Carbonat liegt ca. zwischen  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , so dass die Kalibrationen diesen Bereich umfassen.

Mehrere Carbonat-ISE werden um die pH-Elektrode mit integriertem Temperaturfühler BlueLine™ 14pH der Fa. SCHOTT GLAS (Mainz) angeordnet. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden sind fortlaufend von Carb1 bis Carb12 nummeriert.

Als Referenzelektrode für die carbonatselektiven Festkörperelektroden wird die interne Ag/AgCl-Bezugselektrode der verwendeten pH-Elektrode genutzt. Die Erfassung der Messwerte erfolgt computergesteuert mit dem am ICB entwickelten Programm MISE und dem Mikroprozessor-pH-Meter pH3000 mit Multiplexer der Fa. WTW (Weilheim). Die Analytlösung wird mit einem Stabrührer durchmischt.



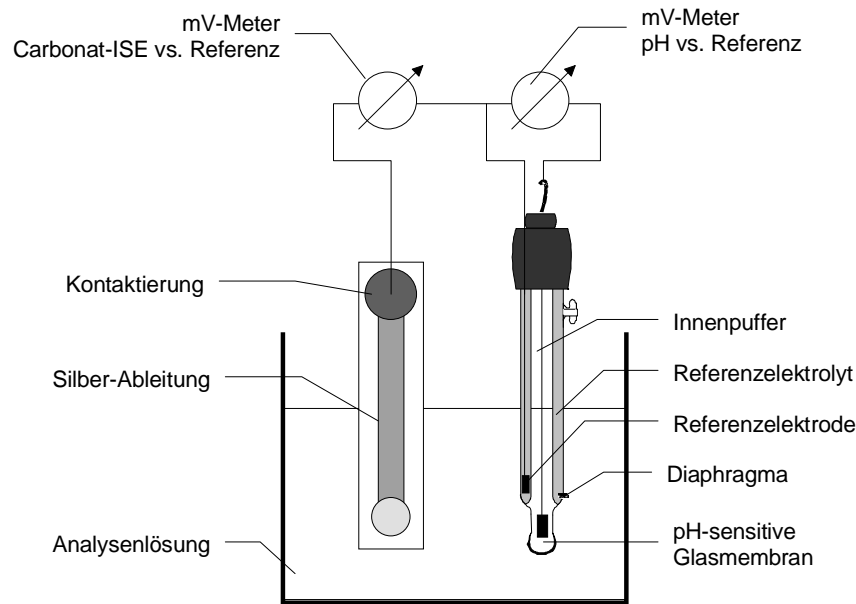


Abb. 8-3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur potentiometrischen Carbonatbestimmung.

### 8.3.2 Kalibration in einer salzarmen Matrix

Zur generellen Funktionsüberprüfung werden die Elektroden zunächst in einem salzarmen Medium kalibriert. Als Vorlage für die Aufstockung (vgl. 11.7) dient eine 0,1 molare Natriumchloridlösung, die 0,05 molar an der Puffersubstanz N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-2-aminoethansulfonsäure (TES) ist. Der pH-Wert der Lösung wird mit NaOH auf etwa 7,3 eingestellt. Der Potentialverlauf der Elektroden und die Veränderung des pH-Wertes sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

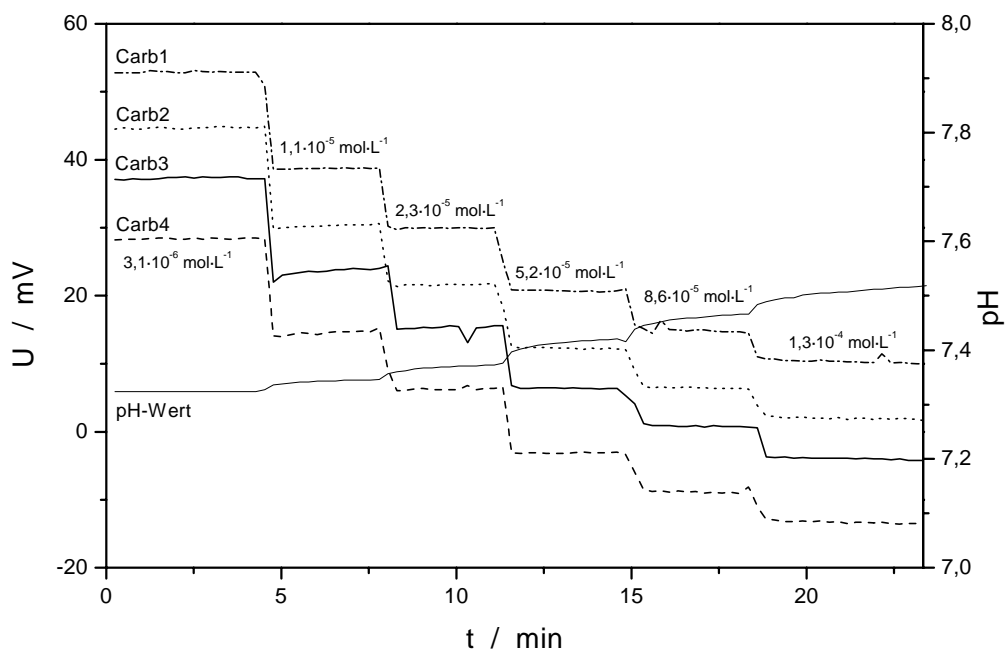
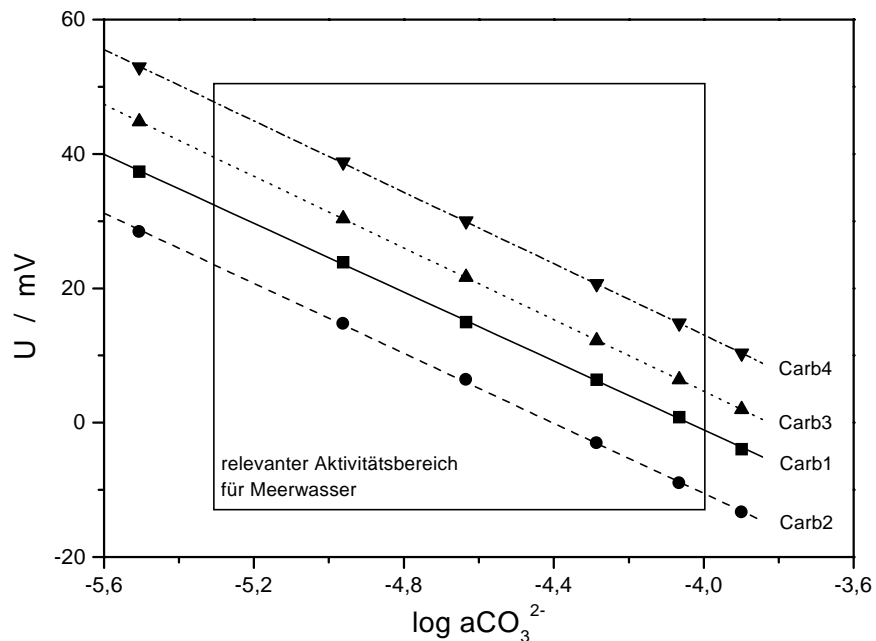


Abb. 8-4: Potentialverlauf der carbonatselektiven Elektroden Carb1 bis Carb4 während der Kalibration in einer TES-gepufferten Lösung.  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TES}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die vorliegenden Carbonataktivitäten sind jeweils angegeben.

Durch Auftragung des dekadischen Logarithmus der – mit dem in Abschnitt 5.2.3 berechneten – Carbonataktivitäten gegen die zugehörigen Elektrodenpotentiale erhält man die Kalibrationsfunktionen der ISE.



**Abb. 8-5:** Kalibrationsgeraden der carbonatselektiven Elektroden Carb1 bis Carb4 bei Kalibration in TES-gepufferten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen.

**Tab. 8-2:** Regressionsparameter der Carbonat-ISE bei Kalibration in einer TES-gepufferten Lösung.

Parameter	Carb1	Carb2	Carb3	Carb4
Steilheit, mV/AD	-25,6	-26,1	-26,7	-26,6
Achsenabschnitt, mV	-103,6	-114,8	-102,0	-93,1
Reststandardabweichung, mV	0,3	0,3	0,1	0,1
Korrelationskoeffizient	0,99989	0,99986	0,99999	0,99998

Mit einer mittleren Steilheit von etwa -26 mV pro Aktivitätsdekade (AD) ist eine ausreichende Sensitivität der Elektroden gewährleistet. Die theoretisch erreichbare Steilheit für ein zweifach geladenes Mession wie Carbonat liegt nach NERNST bei -29,5 mV/AD.

### 8.3.3 Kalibration in synthetischem Meerwasser

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung elektrochemischer Sensoren zur Bestimmung von Carbonatspezies in Meerwasser. Daher werden die carbonatselektiven Elektroden im Folgenden in synthetischem Meerwasser als Modellmatrix kalibriert. Da der Carbonatgehalt

des im Abschnitt 6.3.1 beschriebenen synth. Meerwassers nicht exakt bekannt ist, wird ein Meerwasser einfacherer Zusammensetzung hergestellt [1], mit Puffer versetzt und der pH-Wert mit 1 molarer Natronlauge auf 7,6 eingestellt.

Tab. 8-3: Zusammensetzung des synthetischen Meerwassers.

Substanz	Einwaage, g·L <sup>-1</sup>	Ion	Konzentration, mmol·L <sup>-1</sup>
NaCl	28,0	Na <sup>+</sup>	478,6
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	7,0	Mg <sup>2+</sup>	53,0
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	5,0	Ca <sup>2+</sup>	11,0
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,4	Cl <sup>-</sup>	549,8
TES	22,925	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28,4

Als Puffersubstanz dient wiederum TES, welches einen pK<sub>S</sub>-Wert von 7,5 besitzt. Zur Verbesserung der Pufferwirkung wird die TES-Konzentration auf 0,1 mol·L<sup>-1</sup> verdoppelt.

Die Kalibration wird unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die zuvor dargestellte Messung durchgeführt. Der konzentrationsabhängige Potentialverlauf ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

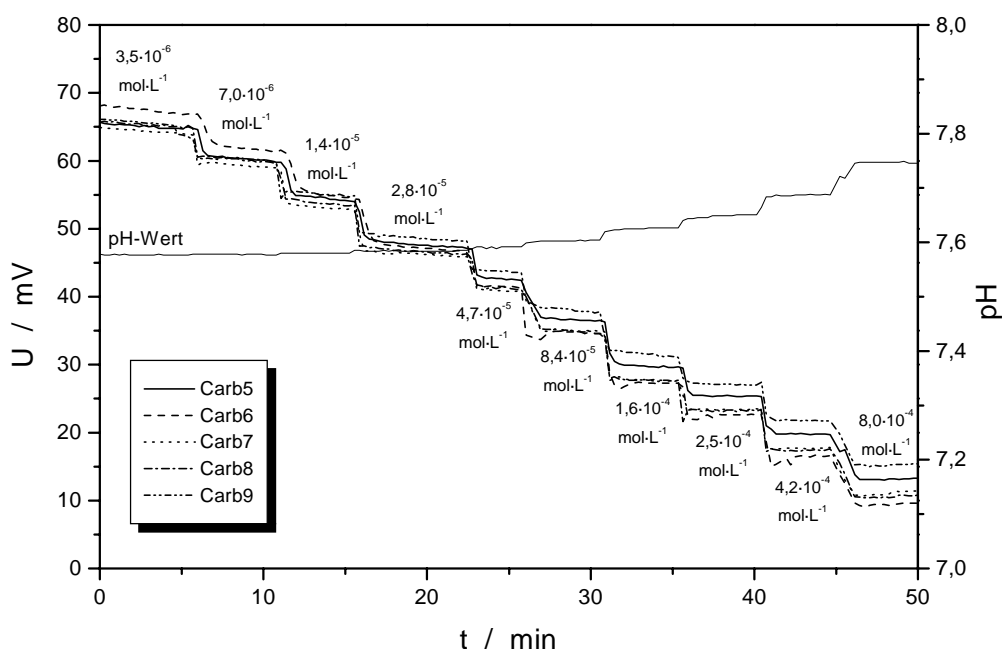
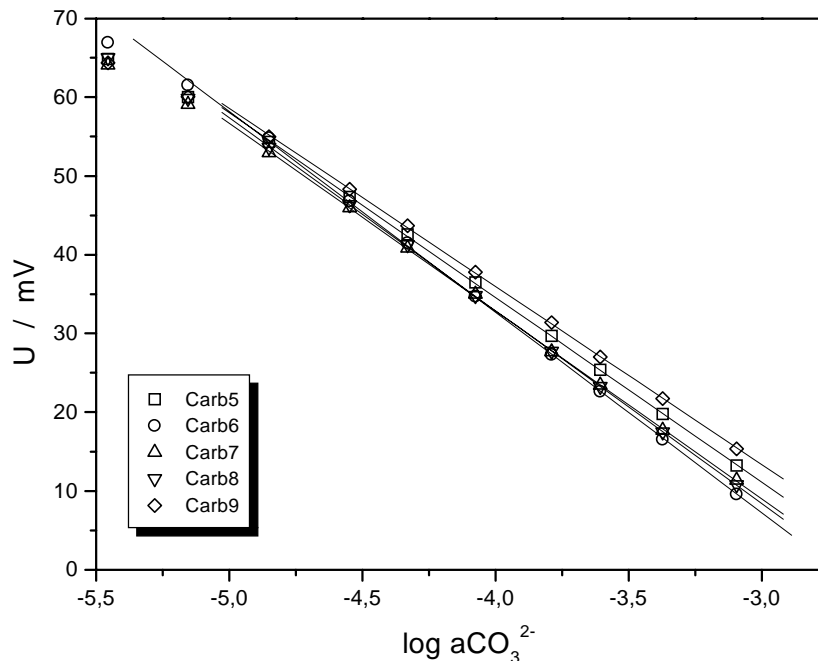


Abb. 8-6: Potentialverlauf der Carbonat-ISE Carb5 bis Carb9 während der Kalibration in synth. Meerwasser ([TES] = 0,1 mol·L<sup>-1</sup>). Die vorliegenden Carbonataktivitäten sind jeweils angegeben.

Trägt man den dekadischen Logarithmus der berechneten Carbonataktivität gegen das zugehörige Potential auf, so erhält man die Kalibrationsgeraden der Elektroden. Die zugehörigen statistischen Kenndaten sind in der Tab. 8-4 angegeben.



**Abb. 8-7:** Kalibrationsfunktionen der Carbonat-ISE Carb5 bis Carb9 in synth. Meerwasser. ([TES] = 0,1 mol·L<sup>-1</sup>)

**Tab. 8-4:** Regressionsparameter der Carbonat-ISE aus Abb. 8-7.

Parameter	Carb5	Carb6	Carb7	Carb8	Carb9
Steilheit, mV/AD	-25,5	-27,5	-25,9	-25,5	-25,6
Achsenabschnitt, mV	-59,3	-69,2	-62,6	-65,0	-54,5
Reststandardabweichung, mV	0,17	0,33	0,21	0,14	0,19
Korrelationskoeffizient	0,9999	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999

Der lineare Messbereich der Elektroden Carb5 sowie Carb7 bis Carb9 liegt zwischen den Carbonataktivitäten  $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup> und  $8,1 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, umfasst also annähernd zwei Aktivitätsdekaden. Die mittlere Steilheit von -26,0 mV/AD gleicht im Rahmen der Fehlergrenzen dem Vergleichswert für salzarme Matrices. Aufgrund der sehr niedrigen Standardabweichungen ist zu erwarten, dass eine genaue Messung in dieser ionenstarken Matrix möglich ist.

Zur Beschreibung der Einflüsse verschiedener möglicher Störionen des Mediums Meerwasser werden in Bezug auf die Selektivität differenziertere Untersuchungen durchgeführt.

### 8.3.4 Selektivitätsverhalten

Es soll der Einfluss der wichtigsten im Meerwasser vorkommenden Anionen auf die Selektivität der carbonatsensitiven Elektroden untersucht werden. Dazu werden die potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten der Elektroden mit Hilfe der SSM (vgl. Abschnitt 4.1.7) bestimmt.

Als erste Lösung wird dabei eine 1 molare Natriumhydrogencarbonatlösung gewählt, die eine mit dem beschriebenen Rechenverfahren berechnete Carbonataktivität von  $0,61 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  aufweist. Identisch konzentrierte Lösungen der Störionen werden verwendet, um nach Gleichung 4-23 die in der Tabelle aufgeführten negativen logarithmischen Werte der Selektivitätskoeffizienten zu ermitteln. Als Gegenion wird in allen Fällen Natrium gewählt.

Störion S	$\log K_{\text{CO}_3^{2-}-\text{S}}^{\text{pot}}$
$\text{Cl}^-$	-2,2
$\text{SO}_4^{2-}$	-4,4
$\text{NO}_3^-$	-1,6
$\text{PO}_4^{3-}$	-1,5

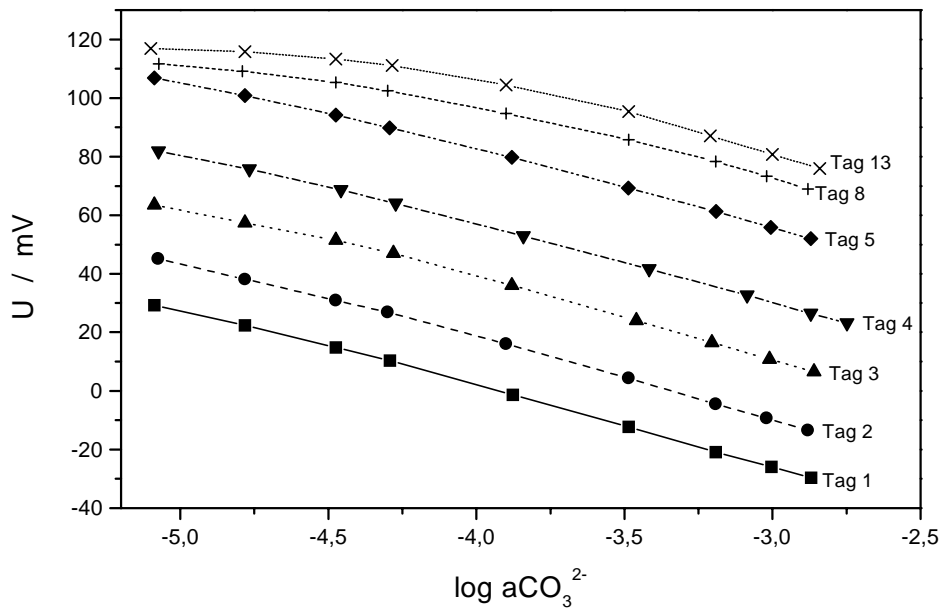
Tab. 8-5: Potentiometrische Selektivitätskoeffizienten (SSM) der carbonatselektiven Festkörperelektroden.

Die ermittelten Selektivitätskoeffizienten zeigen mögliche Störungen durch die – im Vergleich zu Carbonat – sehr große Chloridkonzentration des Meerwassers (vgl. Tab. 6-3 und Tab. 8-3). Da die Chloridkonzentration realen Meerwassers jedoch annähernd konstant bleibt, ist diese Querempfindlichkeit nicht von großer Bedeutung. Die Koeffizienten für die Nährstoffe Nitrat und Phosphat sind zwar verhältnismäßig ungünstig, jedoch ist zu beachten, dass diese Ionen nur in sehr geringen Konzentrationen (wenige  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Meerwasser vorkommen [284].

### 8.3.5 Betriebsstabilität

Zur Bestimmung der Betriebsstabilität der Elektroden werden diese über einen Zeitraum von zwei Wochen in 80 mL 1 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung gelagert und mehrfach in synth. Meerwasser kalibriert. Die Aufbewahrungslösung wird täglich gewechselt.

Die in diesem Zeitraum erhaltenen Kalibrationsfunktionen eines Sensors sind in der folgenden Abbildung aufgeführt.



**Abb. 8-8:** Kalibrationsfunktionen einer carbonatelektiven Elektrode (Carb10) im Verlauf mehrerer Tage bei Kalibration in synth. Meerwasser ( $[TES] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

In den ersten fünf Tagen verändern sich die Steilheiten nur unwesentlich, allerdings ist ein starker Versatz der Kalibrationsgeraden zu höheren Potentialen zu bemerken. Der Mittelwert der Steilheiten liegt in diesem Zeitraum bei  $(-27,4 \pm 0,7) \text{ mV/AD}$ . Die im weiteren Verlauf durchgeführten Kalibrationen zeigen einen immer stärker werdenden Verlust der Linearität (Abb. 8-8). Eine Ursache dafür kann das so genannte „Ausbluten“ aus der Membran, also das langsame Herauslösen der elektroaktiven Komponenten während der Lagerung sein.

Trotz des beobachteten Sensitivitätsverlustes können die Sensoren in der vorliegenden Form mehrere Tage zur Bestimmung der Carbonataktivität von Meerwasser verwendet werden.

## 8.4 Berechnung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks

### 8.4.1 Überprüfung des iterativen Rechenverfahrens

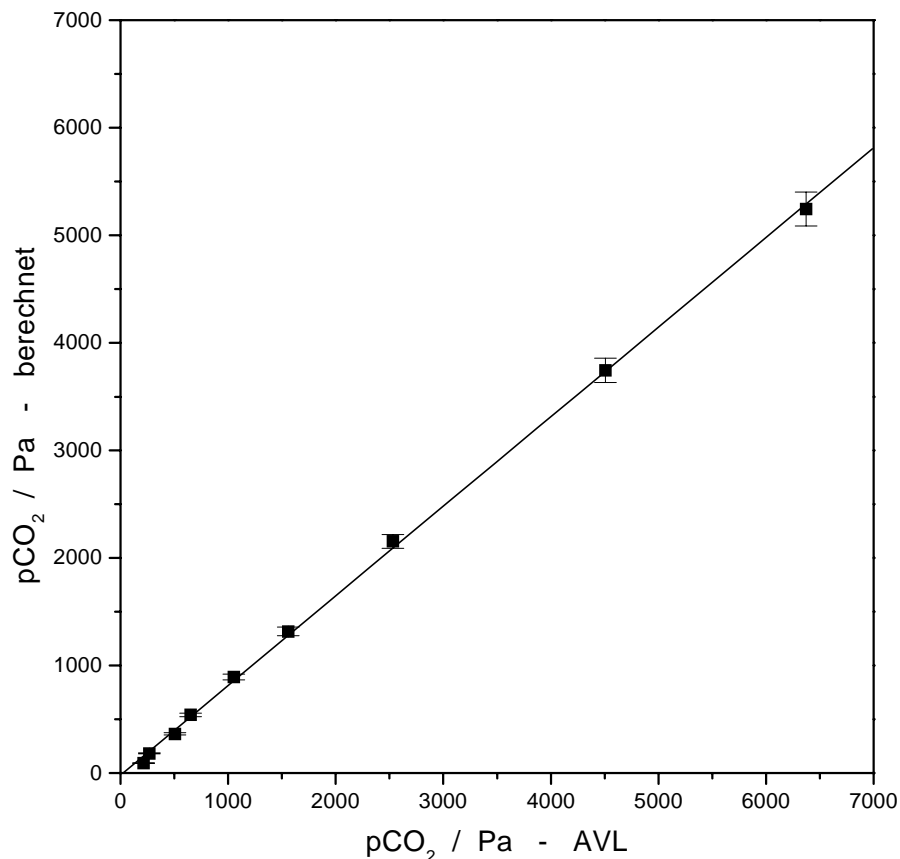
Zunächst soll die Eignung des im Abschnitt 5.2.3 beschriebenen iterativen Verfahrens zur Berechnung des Partialdrucks von Kohlendioxid gezeigt werden. Als Referenzgerät wird der kommerzielle Blutanalysator AVL OMNI™ 9.0 der Fa. AVL (Graz, Österreich) verwendet. Dieses Gerät - im Folgenden AVL genannt - erlaubt die direkte Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks mit einer SEVERINGHAUS-Elektrode innerhalb von ca. 120 s aus einem Probenvolumen von 250 µL.

Dadurch ist es möglich, weiterhin das beschriebene Aufstockverfahren zu nutzen; allerdings mit der Modifikation, dass nach jeder  $\text{NaHCO}_3$ -Zugabe  $250 \mu\text{L}$  zur Analyse mit dem AVL entnommen werden. Die Microsoft Excel 97™ Arbeitsmappe, die zur Durchführung des iterativen Verfahrens verwendet wird, muss dazu entsprechend angepasst werden, um die Volumenverminderung zu berücksichtigen.

Der AVL temperiert die Probe auf eine Temperatur von  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , so dass noch eine Umrechnung des gemessenen Partialdrucks ( $\text{pCO}_2$ ) auf die Proben temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pCO}_2^{(T)}$ ) zu erfolgen hat [285].

$$\text{pCO}_2^{(T)} = \text{pCO}_2 \cdot 10^{0,019 \cdot (T-37)} \quad (8-1)$$

Eine Auftragung der gemessenen, temperaturkorrigierten Werte gegen die berechneten Werte sollte im Idealfall eine Gerade ergeben, deren Steigung bei Eins liegt.



**Abb. 8-9:** Zusammenhang zwischen berechneten und gemessenen  $\text{pCO}_2$ -Werten. Der Fehler des AVL beträgt nach Herstellerangabe 1 %, der abgeschätzte Fehler des Rechenverfahrens 3 %.

Die Abbildung zeigt einen linearen Zusammenhang mit einer Steigung von 0,83 und einer Standardabweichung von 45 Pa. Die rechnerisch bestimmten Werte stimmen folglich nicht

mit den gemessenen überein, jedoch kann das Verfahren durch die lineare Korrelation dennoch zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks aus der Carbonataktivität verwendet werden. Die zunächst berechneten pCO<sub>2</sub>-Werte (in Pa) müssen lediglich unter Verwendung der aus der in Abb. 8-9 dargestellten Regressionsgeraden erhaltenen Gleichung 8-2 umgerechnet werden.

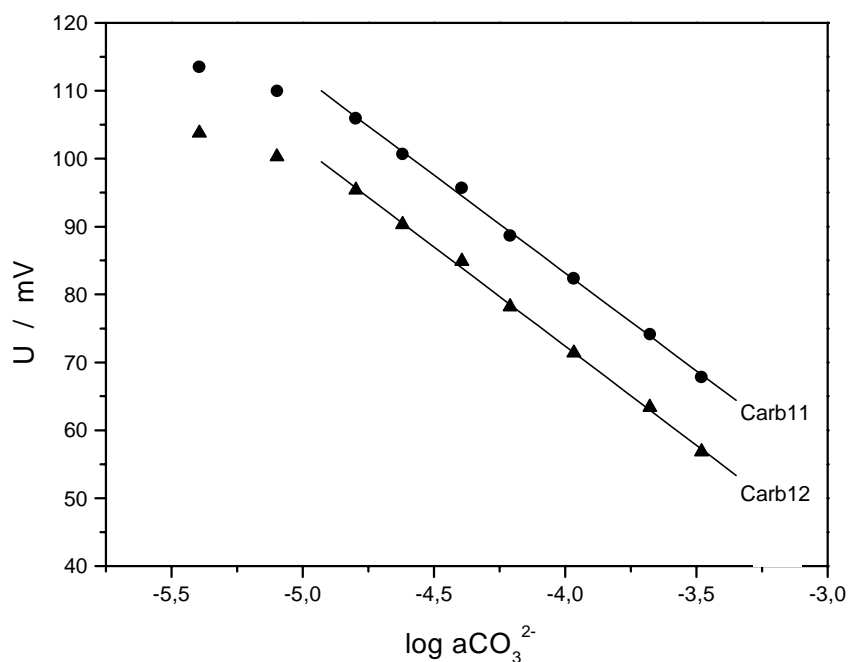
$$(\text{pCO}_2)_{\text{korrigiert}} = \frac{\text{pCO}_2 + 20,9}{0,834} \quad (8-2)$$

Um die in diesem Kapitel bestimmten Partialdrücke mit den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der vorherigen Abschnitte vergleichen zu können, kann eine Umrechnung unter Zuhilfenahme der in Abschnitt 6.3.2 angegebenen Formeln erfolgen. Für eine Temperatur von 25°C lautet die zu verwendende Gleichung:

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{\text{pCO}_2}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cdot 1618 \text{ ppm} \quad (8-3)$$

Die bisher durchgeführten Messungen wurden in pH-gepufferten Lösungen durchgeführt. Im Folgenden werden in gepufferter Lösung kalibrierte Elektroden (Abb. 8-10) zur Bestimmung der Carbonataktivität eines ungepuffertem synth. Meerwasser verwendet. Die Zusammensetzung des Meerwassers gleicht dabei der in Tab. 8-3 angegebenen, mit Ausnahme der Puffersubstanz TES.





**Abb. 8-10:** Kalibrationsfunktionen der Carbonat-ISE Carb11 und Carb12 in synth. Meerwasser. ([TES] = 0,1 mol·L<sup>-1</sup>).

Die aus der Regressionsanalyse erhaltenen Kenndaten der Elektroden sind in Tab. 8-6 angegeben.

**Tab. 8-6:** Statistische Kenndaten typischer in gepufferter Lösung kalibrierter Carbonat-ISE.

Parameter	Carb11	Carb12
Steilheit, mV/AD	-28,8	-29,2
Achsenabschnitt, mV	-32,1	-44,4
Korrelationskoeffizient	-0,9991	-0,9994
Reststandardabweichung, mV	0,6	0,5

Die mit diesen Elektroden bestimmten Carbonataktivitäten werden gemittelt und nach den im Abschnitt 5.2 angeführten Formeln der CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Lösung berechnet. Dieser Wert wird nach Gleichung 8-2 korrigiert und die Partialdruck-Werte in der folgenden Tabelle mit den gemessenen (AVL) verglichen.

**Tab. 8-7:** Vergleich von berechneten und gemessenen  $p\text{CO}_2$ -Werten in ungepuffertem synth. Meerwasser.

$a \text{CO}_3^{2-}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$p\text{CO}_2$ Pa	$p\text{CO}_2$ -korrigiert Pa	$p\text{CO}_2$ (AVL) Pa	$c\text{CO}_2$ (AVL) ppm	rel. Abweichung %
$3,20\cdot 10^{-5}$	720	888	906	14,5	2,0
$9,09\cdot 10^{-5}$	2026	2454	2346	37,5	4,4
$1,69\cdot 10^{-4}$	3639	4388	4172	66,6	5,0
$2,46\cdot 10^{-4}$	5132	6179	5931	94,7	4,0
$3,20\cdot 10^{-4}$	6544	7872	7584	121,1	3,7

Das angewendete Verfahren erlaubt die Berechnung des Partialdrucks von Kohlendioxid aus den parallel bestimmten Werten pH und  $a\text{CO}_3^{2-}$  mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 5\%$ .

## 8.5 Fazit

Ausgehend von einer in der Literatur beschriebenen Membranzusammensetzung auf Polysiloxanbasis [281] können einfach aufgebaute carbonatselektive Festkörperelektroden (Coated-film) hergestellt werden. Die Sensitivität der Elektroden für Carbonat kann zunächst in einer salzarmen Matrix nachgewiesen werden. In synthetischen Meerwasser hoher Ionenstärke werden anschließend Kalibrationen durchgeführt, um die Funktion der Elektroden in diesem Medium zu demonstrieren. Die Elektrodensteilheit – also die Empfindlichkeit – wird dabei durch den starken Salzgehalt (Salinität  $S = 35$ ) nicht erkennbar beeinflusst und reicht zur genügend genauen Bestimmung der Carbonataktivität aus. Die nach der Methode der getrennten Lösungen (SSM) bestimmten potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten für Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat lassen dabei keine relevanten Störungen für reales Meerwasser erwarten.

Die Untersuchungen zur Betriebsstabilität geben eine Lebensdauer der Sensoren von mindestens 5 Tagen an. Die Steilheit der Elektroden bleibt in diesem Zeitraum nahezu konstant, lediglich die Lage des Potentials verschiebt sich – vermutlich durch Herauslösen der elektroaktiven Komponenten aus der Membran – zu höheren Werten. Bei entsprechend regelmäßiger Kalibration sind mit diesen Elektroden dennoch Messungen des Carbonatgehaltes von Meerwasser möglich.

Die zur Berechnung der Carbonataktivität benötigten Angaben über Temperatur und Ionenstärke sind Standardparameter der Meerwasseranalytik und werden mittels kommerzieller CTD-Sonden (conductivity, temperature, depth) gemessen. Diese Messgeräte

bestimmen in Abhängigkeit von der Wassertiefe die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur des Meerwassers.

Die zusätzlich notwendigen druckstabilen pH-Elektroden für den Unterwassereinsatz sind ebenfalls im Handel verfügbar. Hinsichtlich der Druckstabilität der verwendeten carbonatselektiven Elektroden sind keine Untersuchungen durchgeführt worden, jedoch sind durch den einfachen Aufbau ohne Innenelektrolyt vermutlich nur geringe Störungen zu erwarten.



## 9 Konduktometrische TIC-Bestimmung durch Fließinjektionsanalyse

Die in diesem Teilbereich durchgeführten Untersuchungen finden im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten Projektes MASTOC (Micro analytical system for total organic carbon in seawater, Fördernummer MAS3-CT97-0138) statt. Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung eines Systems zur Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff in Meerwasser.

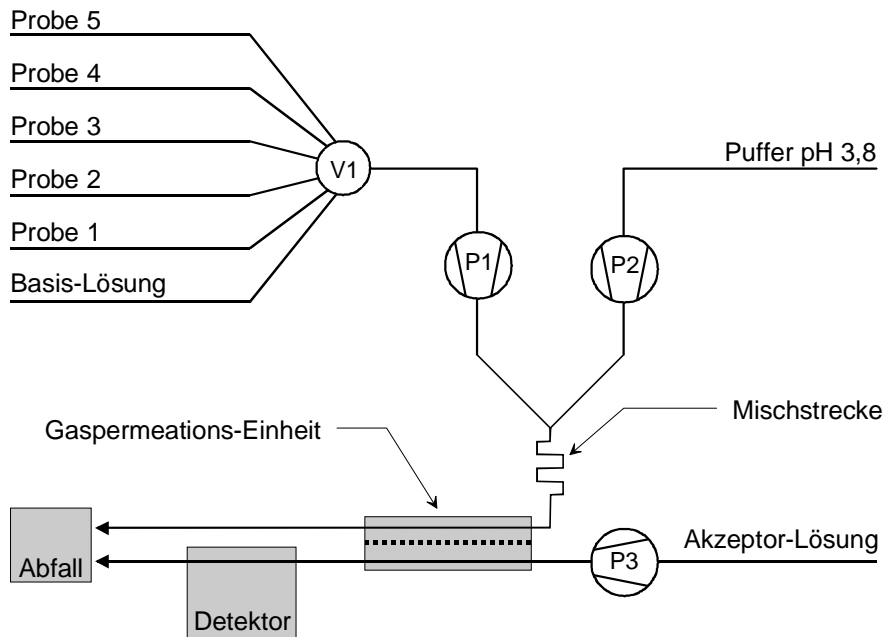
Die im Theorieteil der vorliegenden Arbeit beschriebene pH-Abhängigkeit des Carbonat-systems lässt sich vorteilhaft zur Bestimmung des Gesamtcarbonatgehaltes  $C_{\text{ges}}$  bzw. des TIC-Wertes nutzen. Durch Ansäuern einer Meerwasserprobe bis zu einem pH-Wert von 4 werden alle vorhandenen Carbonatspezies größtenteils als Kohlendioxid freigesetzt. Trennt man nun das Gas ab und absorbiert es in einer Akzeptorlösung, so entstehen durch die stattfindende Hydrolysereaktion (Gleichung 5-1) Hydrogencarbonationen und Protonen. Besonders letztere können – bei Verwendung einer geeigneten Akzeptorlösung – eine messbare Leitfähigkeitsänderung verursachen.

Die definierte Säurezugabe und die Abtrennung des Kohlendioxids werden zur reproduzierbaren Vermischung und zur Realisierung kleiner Probenmengen in einem fluidischen System durchgeführt. Dabei soll in bestimmten Zeitintervallen ein definiertes Probensegment in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom injiziert werden. Dieses Verfahren wird generell als Fließinjektionsanalyse (FIA) bezeichnet [286, 287]. Das typische FIA-Analysensignal ist ein Peak, dessen Höhe proportional zur Analytkonzentration ist [288].

### 9.1 Aufbau des fluidischen Systems

Das verwendete System besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: der Proben-selektion, der Gaspermeationseinheit (GPE) und dem Detektor. Die Abb. 9-1 zeigt den kompletten Aufbau des entwickelten Systems.

Die Probe wird in einem Y-Stück mit einem sauren Puffer vermischt und gelangt über die Mischstrecke zur GPE. Die ca. 20 cm lange Mischstrecke besteht - wie alle übrigen Schlauchverbindungen - aus einem PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm und einem Außendurchmesser von 1/16“.



**Abb. 9-1:** Prinzipieller Aufbau des FIA-Systems zur TIC-Bestimmung. V1: 6-Wege-Ventil, P1, P2: Taumelkolbenpumpen, P3: Peristaltikpumpe.

### 9.1.1 Pumpen, Ventile und Lösungen

Im vorliegenden FIA-System werden zwei grundsätzlich verschiedene Pumpensysteme eingesetzt. Für die Probenlösung und die sauren Puffer werden Taumelkolbenpumpen TEC-S-3100 der Fa. TECURIA (Chur, Schweiz) genutzt, die mit Pumpraten von  $80 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (Probe) bzw.  $20 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (Puffer) arbeiten. Der Akzeptorstrom wird mit einer Peristaltikpumpe HP-60 der Fa. MEREDOS (Boveden) mit einer Pumprate von  $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  gefördert.

Die Auswahl der jeweiligen Probenlösung bzw. der Basislösung wird mit einem 6-Wege-Selektorventil K6 der Fa. KNAUR (Berlin) durchgeführt. Die Ansteuerung dieses Ventils erfolgt computergesteuert mit dem Programm Fiabolo, so dass eine reproduzierbare Injektionszeit gewährleistet ist.

Als Akzeptorlösung wird deionisiertes Wasser verwendet. Es unterstützt zum einen durch den pH-Gradienten zwischen saurer Probelösung und neutralem Akzeptor den Gastransfer, zum anderen werden durch die sehr geringe Grundleitfähigkeit bereits kleine Leitwertänderungen detektierbar. Das deionisierte Wasser dient auch als Basislösung.

Der verwendete Puffer besteht aus einer 1 molaren wässrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, deren pH-Wert mit konz. Phosphorsäure auf 3,8 eingestellt wird. Eine auf Citrat basierende saure Standardpufferlösung wird nicht verwendet, da im Rahmen des Projektes MASTOC eine photokatalytische Oxidation der organischen Probenbestandteile erfolgen soll und es somit zu einer Verfälschung des Messwert kommen kann. Da diese

photokatalytische Oxidation bei einem pH-Wert von 4 am schnellsten verläuft scheidet auch die Verwendung einer stark konzentrierten Mineralsäure an Stelle der Pufferlösung aus.

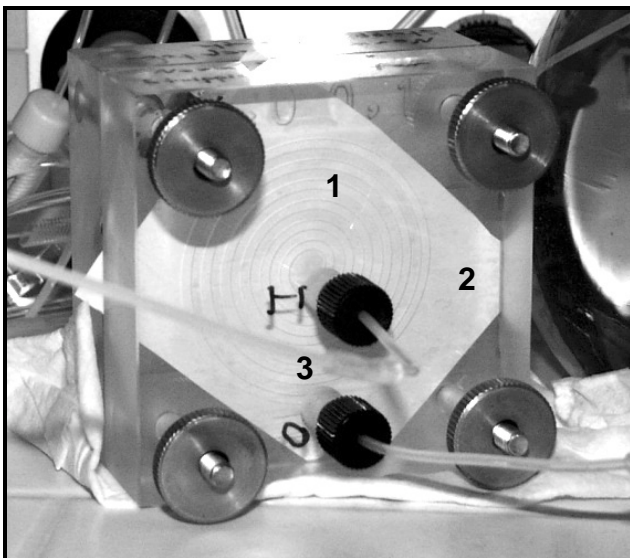
Die Lösungen werden in Infusionsbeuteln der Fa. FRESENIUS MEDICAL CARE GmbH (Bad Homburg) aufbewahrt. Diese bestehen aus der sehr stabilen Careflex™-Folie und sind außerordentlich gasdicht. Die Verwendung von flexiblen Beuteln mit variablem Volumen erlaubt die Bevorratung von Lösungen ohne störenden Gasraum. Die Zusammensetzung der jeweiligen Probelösungen ist in den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

### 9.1.2 Gaspermeationseinheit

Die Abtrennung des freigesetzten Kohlendioxids erfolgt über eine mikroporöse Membran aus Polypropylen (PP). Diese bei der Fa. HOECHST CELANESE AG (Frankfurt) unter dem Handelsnamen Celgard™ 2400 erhältliche Membran hat sich in Voruntersuchungen als am geeignetsten erwiesen, sowohl hinsichtlich ihrer Permeabilität als auch bezüglich ihrer chemischen Beständigkeit [237].

Die Membran wird als Trennwand zwischen zwei parallel angeordneten Fließkanälen befestigt und ermöglicht den Gastransfer vom Probenstrom in den Akzeptorstrom.

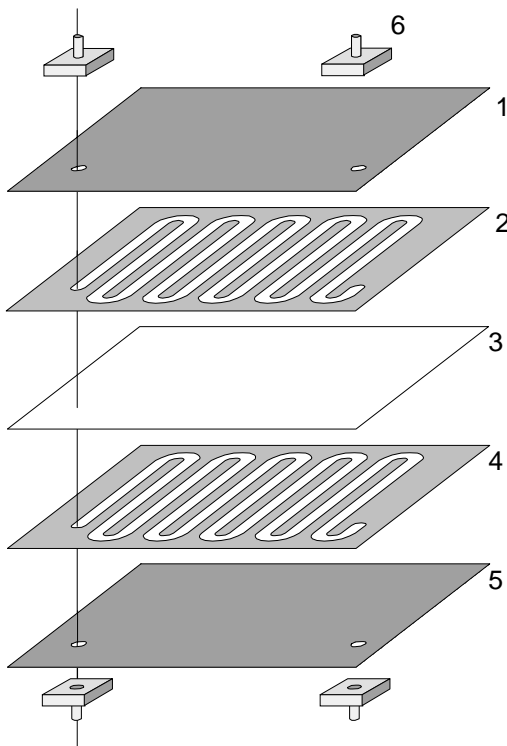
Die anfangs genutzten GPE wurden aus Plexiglas™ hergestellt. Um - bei moderaten Abmessungen - einen möglichst langen Kontakt zwischen den beiden Lösungen zu erreichen, sind die gefrästen Fließkanäle schneckenförmig angeordnet (Abb. 9-2). Diese Einheiten sind mechanisch sehr robust, jedoch können beim Zusammenschrauben so starke Kräfte auftreten, dass die Membran gequetscht und damit undicht wird.



**Abb. 9-2:** Abbildung der aus Plexiglas™ hergestellten Gaspermeationseinheit.

1. schneckenförmiger Fließkanal
2. Celgard™ Membran
3. fluidische Anschlüsse

Eine deutlich einfachere und kostengünstigere Methode zur Realisierung einer GPE stellt die Verwendung von ein- oder beidseitig mit einem Klebefilm versehenen PE-Folien dar. Die Fa. 3M Deutschland GmbH (Neuss) bietet diese Distanzfolien unter dem Namen Scotch™ 7961 MP an. Die Folien sind in verschiedenen Schichtdicken im Bereich von 80-250 µm erhältlich und können mit einem Schneidplotter bearbeitet werden. Eine komplette GPE lässt sich aus insgesamt fünf Schichten herstellen. Der genaue Aufbau ist in der folgenden Abbildung illustriert.



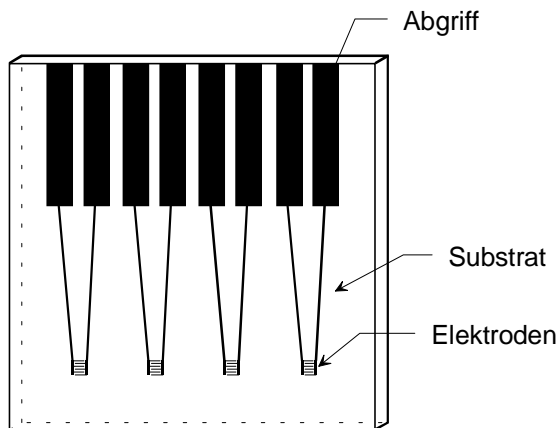
**Abb. 9-3:** Explosionszeichnung der aus Klebefolien hergestellten Gaspermeationseinheit (GPE).

1. obere Deckfolie
2. geschnittener Fließkanal für Probenstrom.  
Kanalbreite 1 mm  
Kanaltiefe 200 µm  
Kanallänge 125 mm.
3. Celgard™ Membran
4. geschnittener Fließkanal für Akzeptorstrom.  
Kanalbreite 1 mm  
Kanaltiefe 200 µm  
Kanallänge 125 mm.
5. untere Deckfolie
6. fluidische Anschlüsse

### 9.1.3 Detektor

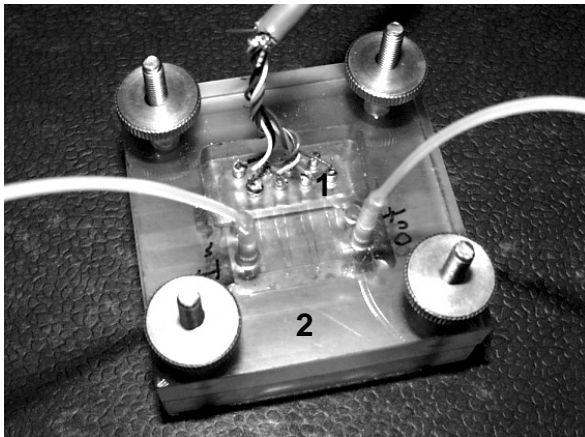
Zur Bestimmung des Leitwertes der Lösung muss diese mit mindestens zwei Elektroden in Kontakt stehen. Hinsichtlich der Miniaturisierbarkeit und der kleinen Produktionstoleranzen werden hierzu Interdigitalelektrodenarrays (IDA) eingesetzt. Durch ihre kleinen Ausmaße eignen sie sich gut zur Integration in ein Fließsystem. Der verwendete Transducer besteht aus Pyrex™-Glas, als Elektrodenmaterial wird Platin (105 nm) auf einer dünnen Titanschicht (20 nm) eingesetzt.



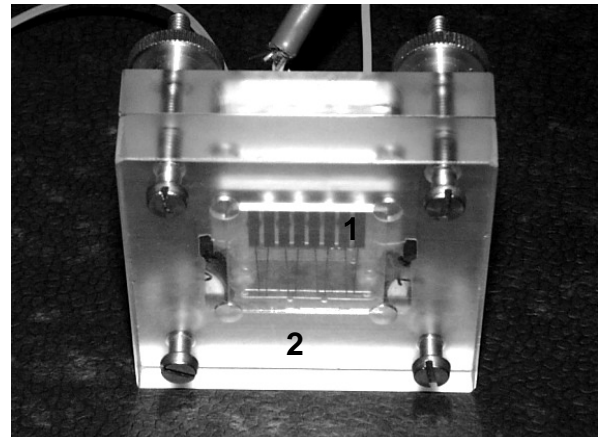
**Abb. 9-4:** Transducer mit vier IDA [289].

Chipgröße:	26,5 x 26,5 mm <sup>2</sup>
Fingerbreite:	10 µm
Fingerlänge:	1000 µm
Fingerabstand:	10 µm
Fingeranzahl:	50
Elektrodenhöhe:	125 nm
Breite der Zuleitungen:	200 µm
Fläche des IDA:	1 x 1 mm <sup>2</sup>

Zur Integration in das FIA-System werden wiederum zwei Varianten gewählt: Zum einen eine aus Plexiglas™ hergestellte Durchflussmesszelle mit acht integrierten Federkontaktstiften zum Signalabgriff. Der Fließkanal wird hier durch eine aus Polysiloxan gegossene Dichtung realisiert.

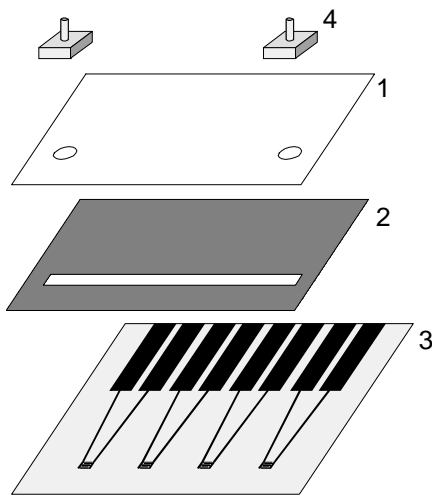
**Abb. 9-5:** Vorderansicht der Leitfähigkeitsmesszelle aus Plexiglas™

1. Federkontaktstifte und Verbindung zum Messgerät
2. Fließkanal mit Ein- und Auslass

**Abb. 9-6:** Rückseitenansicht der Leitfähigkeitsmesszelle aus Plexiglas™

1. Kontaktflächen des IDA
2. Fließkanal in Polysiloxandichtung

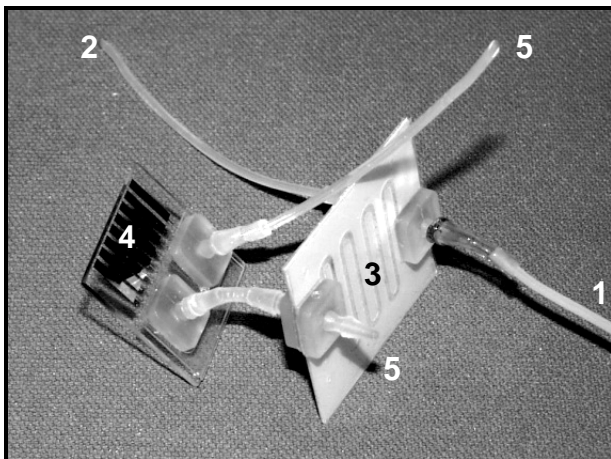
Die Alternative dazu stellt wiederum ein aus den beschriebenen Folien hergestellter Fließkanal dar, dessen Aufbau in der Abb. 9-7 dargestellt wird. Die Kontaktierung dieses Aufbaus wird durch Einschieben der freiliegenden Kontaktflächen des IDA in einen Platinenstecker bewerkstelligt.



**Abb. 9-7:** Explosionszeichnung der aus Klebefolien hergestellten Durchflussmesszellen.

1. obere Deckfolie
2. geschnittener Fließkanal - Breite 2 mm, Tiefe 200 µm
3. Transducer mit vier IDA
4. fluidische Anschlüsse

Der Abstand zwischen der GPE und dem Detektor sollte möglichst kurz gehalten werden, um die dispersionsbedingte Peakverbreiterung möglichst gering zu halten. In der vorliegenden Arbeit beträgt diese Fließstrecke lediglich ca. 2 cm.

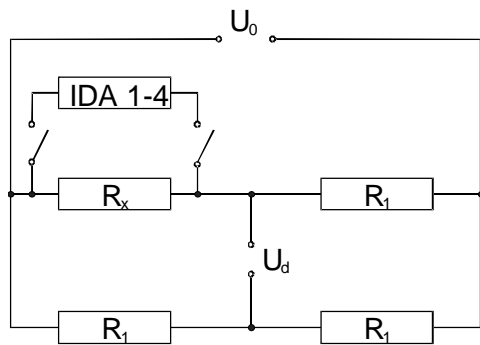


**Abb. 9-8:** Ansicht der Gaspermeationseinheit und der Durchflussmesszelle.

1. Zulauf Probenstrom
2. Zulauf Akzeptorstrom
3. Gaspermeationseinheit
4. Transducer mit Durchflussmesszelle
5. Ablauf zum Abfallbehälter

#### 9.1.4 Leitwertmessgerät

Die Leitwertmessung erfolgt mit einem am ICB entwickelten Leitfähigkeitsmessgerät auf Basis der WHEATSTONE'schen Brückenschaltung. Im Gegensatz zu dieser wird jedoch kein Nullabgleich vorgenommen, sondern die Diagonalspannung  $U_d$  wird direkt verstärkt (Abb. 9-9). Da alle vier Brückenwiderstände gleich sind ( $R_x = R_1 = 40 \text{ k}\Omega$ ), beträgt die Diagonalspannung ohne angeschlossenen Detektor 0 V. Durch einen steuerbaren Multiplexer werden nacheinander die vier IDA parallel zum Widerstand  $R_x$  geschaltet, so dass durch die Änderung  $\Delta R$  ein niedrigerer Gesamt Widerstand  $R_x^{\text{IDA}}$  resultiert.

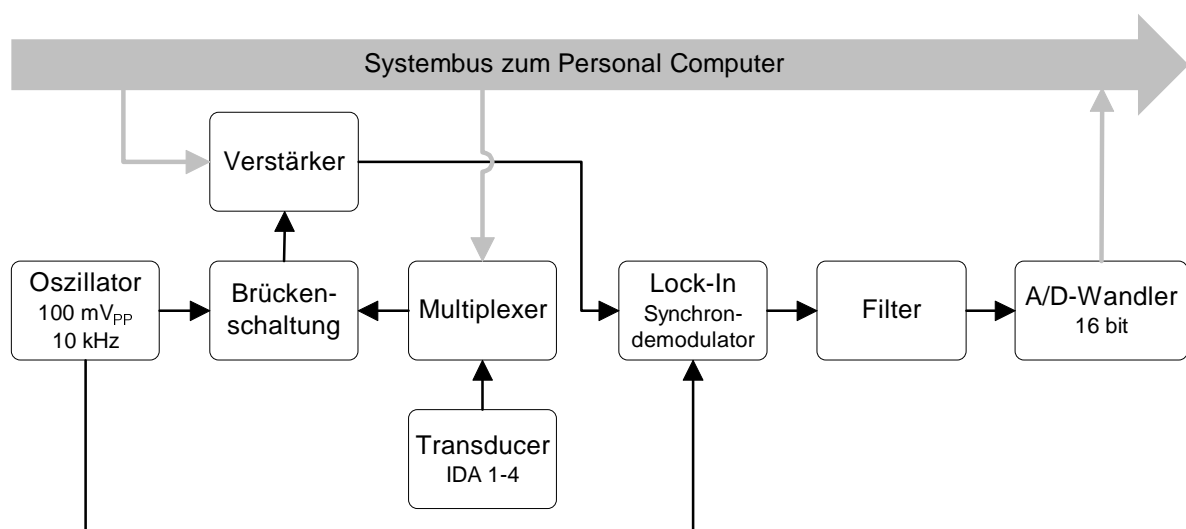


**Abb. 9-9:** Schaltbild der verwendeten Ausschlag-Widerstandsmessbrücke.

Der proportionale Zusammenhang zwischen Diagonalspannung und Widerstandsänderung lässt sich beschreiben durch [290]:

$$U_d \approx -\frac{U_0}{4} \cdot \frac{\Delta R}{R_1} \quad (9-1)$$

Die Eingangsspannung  $U_0$  ist im vorliegenden Fall eine Sinus-Wechselspannung mit einer Frequenz von 10 kHz und einer Amplitude von 100 mV<sub>PP</sub>. Die Bestimmung der Diagonalspannung erfolgt dabei nach dem Synchrondemodulatorprinzip (Lock-In-Technik). Dieses Verfahren ermöglicht es, aus einem stark verrauschten Signal die Amplitude derjenigen Frequenz zu bestimmen, die gleich der Eingangsfrequenz ist und deren Phasenlage zum Steuersignal konstant ist [291]. Diese Technik ermöglicht eine selektive Verstärkung des Signals  $U_d$ , ohne dass eventuell eingestrahelte Störfrequenzen mitverstärkt werden.



**Abb. 9-10:** Funktionsprinzip des eingesetzten Leitwertmessgerätes.

Das genutzte Leitwertmessgerät erlaubt die Regelung des Multiplexers und des Verstärkungsfaktors mit einem Personal Computer. Gleichzeitig werden die verstärkten Signale mit einem 16 bit A/D-Wandler digitalisiert und an den PC gesendet.

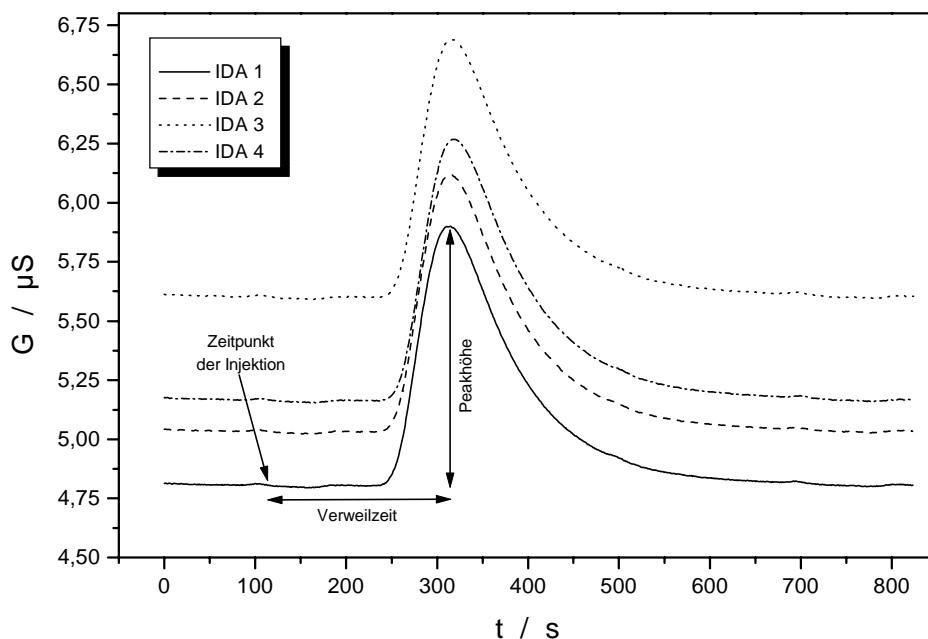
## 9.2 Charakterisierung des Systems

Zur Durchführung der Messungen werden zunächst Probeninjektionszeiten von 15 s, d.h. ein Probenvolumen von 20  $\mu\text{L}$  gewählt. Um ein sicheres Auslaufen des Peaks und eine definierte Basislinie zu erlangen, werden Spülzeiten von je 10 min eingehalten.

### 9.2.1 Prinzip der Signalauswertung

Nach der Injektion vergehen ca. 100 s, bis die Probe die GPE erreicht, weitere 20 s später erreicht das mit Kohlendioxid angereicherte Segment des Akzeptorstroms den Detektor. Ungefähr 200 s nach dem Zeitpunkt der Injektion wird das Peakmaximum erreicht; diese Zeitspanne wird als mittlere Verweilzeit bezeichnet.

Die Abb. 9-11 zeigt den Signalverlauf an vier auf einem Transducer angeordneten Sensoren nach der Injektion einer  $5,0 \cdot 10^{-4}$  molaren Natriumhydrogencarbonatlösung. Der TIC-Wert, also die auf den Kohlenstoffgehalt umgerechnete Konzentration, liegt bei  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  bzw. 6 ppm.



**Abb. 9-11:** Signalverlauf nach Injektion von 20  $\mu\text{L}$  eines Probensegmentes mit einem TIC-Wert von 6 ppm.

Die vier IDA des Transducers zeigen zwar unterschiedliche Basislinien, jedoch weichen die Peakhöhen  $\Delta G = G - G_0$  nur geringfügig voneinander ab. Die ermittelten Werte für die vier IDA sind in der Tabelle aufgeführt.

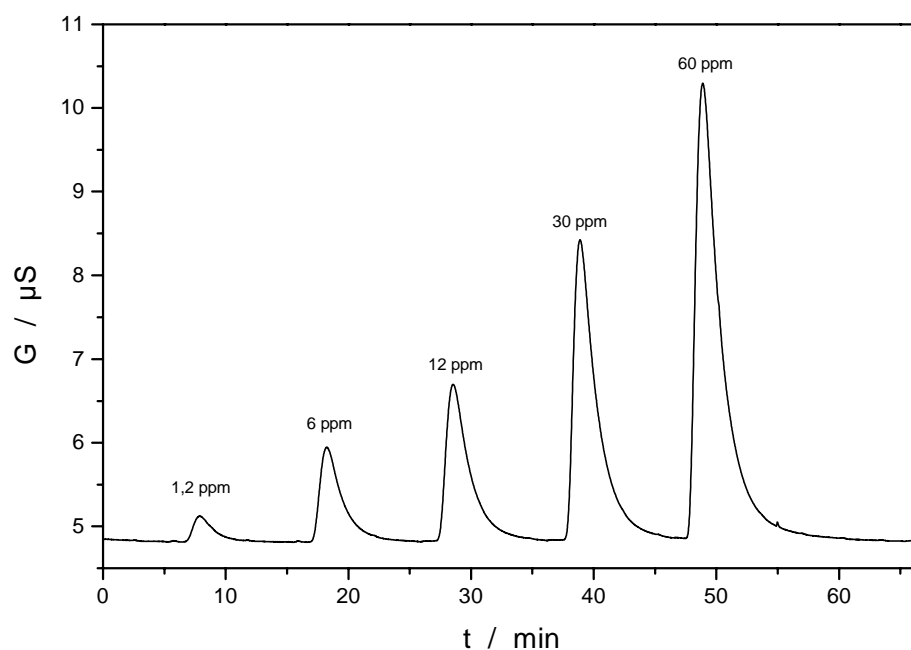
**Tab. 9-1:** Vergleich der Peakhöhen  $\Delta G$  der vier IDA bei einer Konzentration von 6 ppm C.

$\Delta G_{IDA 1}, \mu S$	$\Delta G_{IDA 2}, \mu S$	$\Delta G_{IDA 3}, \mu S$	$\Delta G_{IDA 4}, \mu S$	Mittelwert, $\mu S$	SD-abs., $\mu S$	SD-rel., %
1,096	1,087	1,088	1,103	1,094	0,0075	0,67

Die relative Standardabweichung des Mittelwertes (SD) liegt deutlich unter 1 %, so dass die Ergebnisse der IDA miteinander vergleichbar sind.

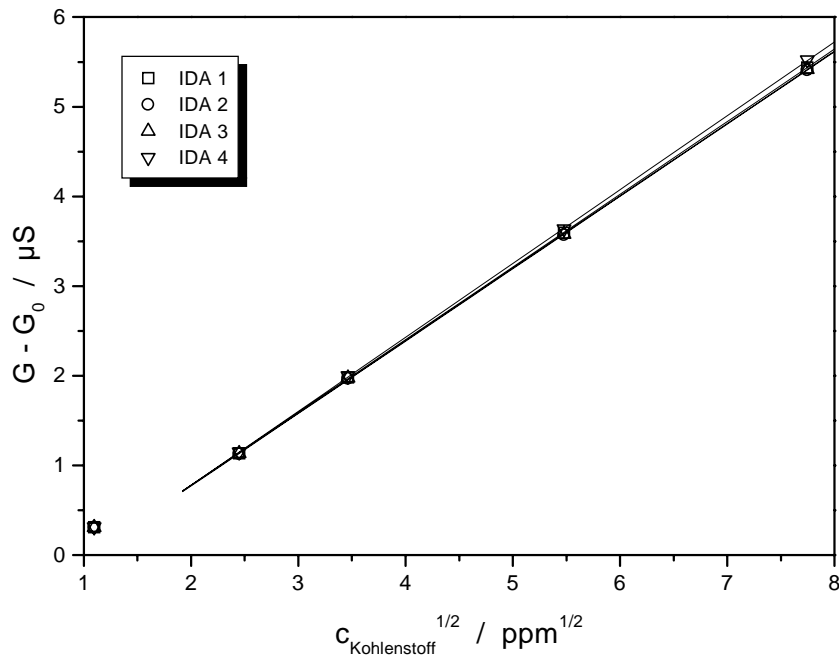
### 9.2.2 Kalibration in chloridfreien Lösungen

Zur Funktionsüberprüfung des aufgebauten Systems werden zunächst Untersuchungen in einer wenig komplexen Matrix durchgeführt. Hierzu werden wässrige  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen mit Konzentrationen zwischen  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  entsprechend 1,2 bis 60 ppm Kohlenstoff als Proben verwendet. Dieser Konzentrationsbereich umfasst den in realem Meerwasser vorkommenden Bereich von 15-30 ppm C deutlich [105]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der folgenden Abbildung nur der Signalverlauf des IDA 1 dargestellt.



**Abb. 9-12:** Messung der Leitwertänderung mit dem IDA 1 während einer Kalibration mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen. Die jeweiligen TIC-Werte sind in der Abbildung angegeben. Injektionszeit = 15 s, Probenvolumen = 20  $\mu\text{L}$ .

Da die Leitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten wie Kohlensäure nach KOHLRAUSCH linear mit der Quadratwurzel seiner Konzentration verknüpft ist (Gleichung 4-40), wird die Leitwertdifferenz zwischen Peakmaximum und Basislinie, also die Peakhöhe  $G - G_0$  gegen die Quadratwurzel der Kohlenstoffkonzentration  $c_{\text{Kohlenstoff}}$  aufgetragen.



**Abb. 9-13:** Kalibrationsfunktionen von vier TIC-Sensoren in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen.

Die zugehörigen statistischen Kenndaten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

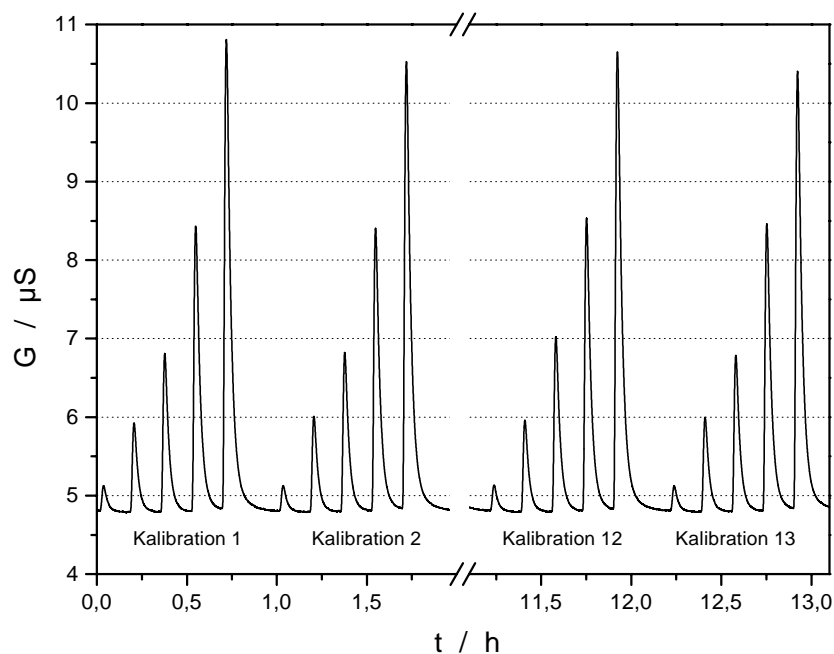
**Tab. 9-2:** Statistische Kenndaten der Kalibrationsgeraden aus Abb. 9-13. Die Regression wird im linearen Bereich zwischen 6 und 60 ppm Kohlenstoff durchgeführt.

IDA	Steigung $\mu\text{S}\cdot\text{ppm}^{-1/2}$	Achsenabschnitt $\mu\text{S}$	Korrelations- koeffizient	Reststandardabweichung $\mu\text{S}$
1	0,81	-0,84	0,99998	0,014
2	0,81	-0,84	0,99998	0,013
3	0,81	-0,84	0,99998	0,013
4	0,82	-0,87	0,99999	0,011

Mit Ausnahme der niedrigsten Konzentration von 1,2 ppm liegen die restlichen Werte auf einer Geraden, die Korrelationskoeffizienten von annähernd 1 und vor allem die geringen Rest-Standardabweichungen von im Mittel 13 nS verdeutlichen dies.

### 9.2.3 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden zunächst mehrere Kalibrationen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen in Folge durchgeführt, so dass innerhalb eines Zeitraums von 13 Stunden insgesamt 13 Kalibrationen mit jeweils fünf Punkten aufgenommen werden. Der Signalverlauf eines IDA ist exemplarisch dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum bleibt die Basislinie nahezu unverändert bei einem Wert von  $G_0 = 4,8 \mu\text{S}$ . Die Peakhöhen schwanken dabei geringfügig.



**Abb. 9-14:** Ansprechverhalten des IDA 1 während mehrerer Kalibrationen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen. TIC = 1,2; 6; 12; 30 und 60 ppm.

Eine Regressionsanalyse über die gemittelten Peakhöhen aller 13 Kalibrationen ergibt die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte.

**Tab. 9-3:** Statistische Kenndaten der Regressionsanalyse über alle 13 Kalibrationen.

IDA	Steigung $\mu\text{S}\cdot\text{ppm}^{-1/2}$	Achsenabschnitt $\mu\text{S}$	Korrelations- koeffizient	Reststandardabweichung $\mu\text{S}$
1	0,85	-0,98	0,9995	0,079
2	0,85	-0,98	0,9995	0,080
3	0,84	-0,98	0,9995	0,078
4	0,86	-1,00	0,9995	0,081

Auch über den betrachteten Zeitraum von ca. 13 Stunden ist kein signifikanter Unterschied zwischen den vier IDA des Transducers zu erkennen. Die Präzision (Wiederholbarkeit in

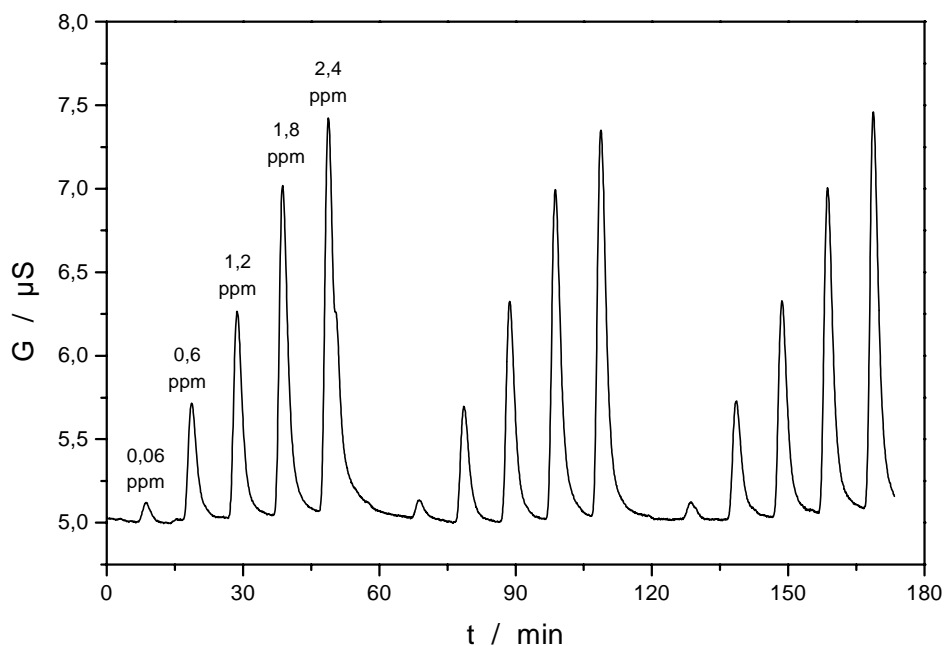
Serie) über den gesamten Zeitraum ist ausreichend hoch, und der aus der Reststandardabweichung berechnete Bestimmungsfehler liegt bei einem TIC-Wert von 6 ppm bei ca. 7,8 % und nimmt zu steigenden Konzentrationen hin ab. Im relevanten Messbereich (15-30 ppm) beträgt der Messfehler ca. 4 %.

#### 9.2.4 Verbesserung des Systems

Da der im Rahmen des MASTOC-Projektes zu bestimmende TOC-Gehalt von Meerwasser mit Konzentrationen von 0,5-3 ppm [292, 293] ca. um den Faktor 10-50 unter dem TIC-Gehalt liegt, ist zunächst eine deutliche Senkung der Nachweisgrenze des Systems erforderlich.

Neben geometrischen Variationen an der GPE (größere Austauschfläche) bietet vor allem eine größere Probenmenge einen schnellen Weg zur Senkung der Nachweisgrenze. Durch Erhöhung der Pumpgeschwindigkeit von Probenstrom und saurem Puffer auf  $240 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  bzw.  $60 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  bei auf 20 s erhöhter Injektionszeit ergibt sich ein vierfaches Probenvolumen von  $80 \mu\text{L}$ . Die verwendete GPE verfügt über einen 2 mm breiten und lediglich  $150 \mu\text{m}$  tiefen Fließkanal, so dass das Verhältnis von Membranfläche zum Probenvolumen um etwa den Faktor 2,5 verbessert wird. Die Kanallänge wird auf 240 mm verdoppelt.

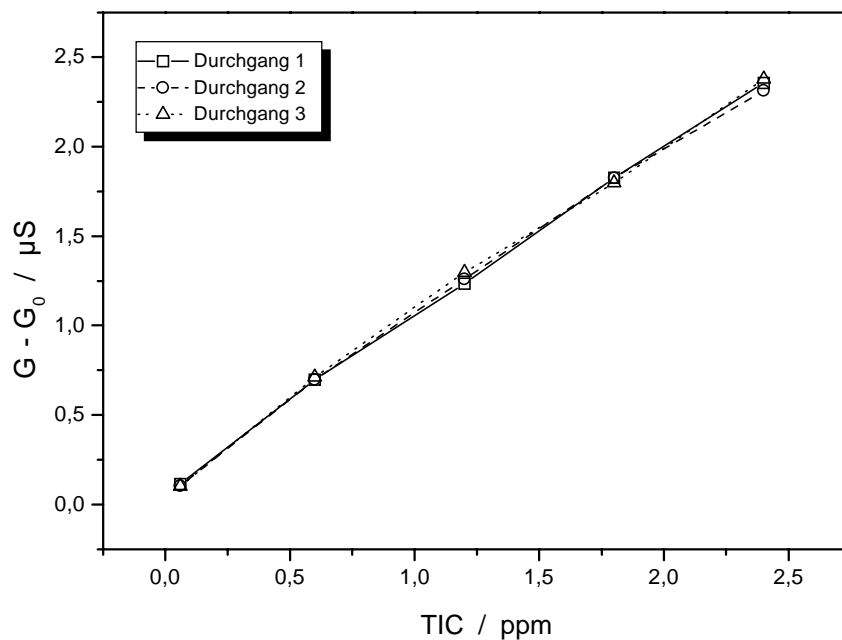
Der Signalverlauf für drei hintereinander durchgeführte Kalibrationen ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abb. 9-15:** Signalverlauf während der Kalibration im Bereich zwischen 0,06 ppm und 2,4 ppm. Injektionszeit = 20 s, Probenvolumen =  $80 \mu\text{L}$ .



Die Messungen zeigen ein deutliches Ansprechen im untersuchten Bereich ab Konzentrationen von 0,06 ppm. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Peakhöhe wird für schwache Säuren wie die Kohlensäure und sehr kleine Konzentrationen als linear angenommen [218]. Eine entsprechende Kalibrationsdarstellung (Abb. 9-16) bestätigt dies.



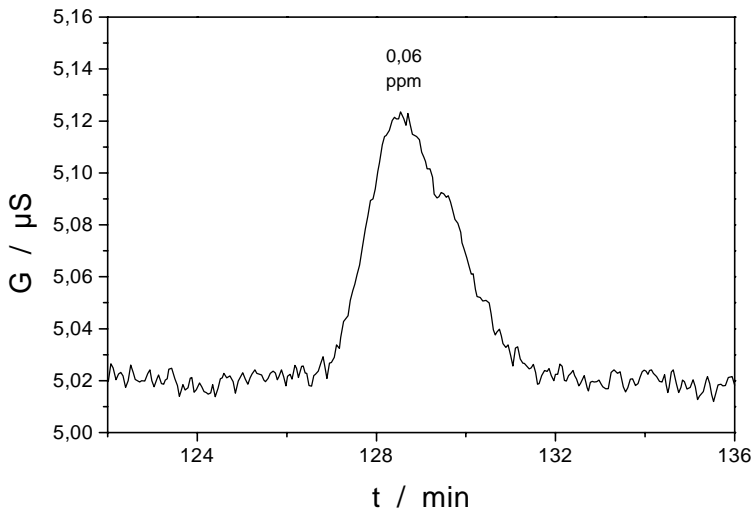
**Abb. 9-16:** Kalibrationsdarstellung des IDA 1 im Konzentrationsbereich von 0,06 bis 2,4 ppm. Injektionszeit = 20 s, Probenvolumen = 80 µL.

Die Regressionsdaten der dargestellten Kalibrationsfunktionen im linearen Bereich sind in der Tabelle angegeben.

**Tab. 9-4:** Kenndaten der Regressionsanalyse im linearen Bereich zwischen 0,6 und 2,4 ppm.

Durchgang	Steigung µS·ppm <sup>-1</sup>	Achsenabschnitt µS	Korrelations- koeffizient	Reststandardabweichung µS
1	0,93	0,14	0,9998	0,018
2	0,90	0,17	0,9994	0,029
3	0,92	0,17	0,9994	0,027

Der dynamische (lineare) Messbereich beginnt bei 0,6 ppm, Messungen sind jedoch generell bereits ab einem Bereich von ca. 0,06 ppm durchführbar. Der entsprechende Peak ist dabei deutlich vom Hintergrundrauschen getrennt.



**Abb. 9-17:** Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Konzentration von 0,06 ppm Kohlenstoff.

Aus der Größe des Rauschens von ca. 0,01 µS lässt sich eine theoretische Nachweisgrenze berechnen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass zur sicheren Erkennung eines Peaks dieser mindestens die dreifache Höhe des mittleren Rauschens aufweisen muss. Aus dieser Peakhöhe von ca. 0,03 µS ergibt sich somit eine Nachweisgrenze von ca. 0,02 ppm Kohlenstoff.

### 9.2.5 Kalibration in synthetischem Meerwasser

Im Anschluss an den Nachweis der Funktionsfähigkeit des FIA-Systems zur TIC-Bestimmung werden Kalibrationen mit synthetischem Meerwasser durchgeführt. Hierzu wird wieder die im Abschnitt 9.1.2 beschriebene – aus Folien aufgebaute – GPE verwendet. Die Probenmatrix gleicht der in Tab. 8-3 angegebenen, mit Ausnahme der Puffersubstanz TES. Durch Zugabe entsprechender Mengen  $\text{NaHCO}_3$  wird der TIC-Gehalt eingestellt.

Die Auswertung der Messung führt zu den in der Tabelle aufgeführten statistischen Kenndaten.

**Tab. 9-5:** Statistische Kenndaten der Kalibrationsgeraden in synth. Meerwasser.

IDA	Steigung $\mu\text{S}\cdot\text{ppm}^{-1/2}$	Achsenabschnitt $\mu\text{S}$	Korrelations- koeffizient	Reststandardabweichung $\mu\text{S}$
1	0,79	-1,16	0,99997	0,019
2	0,79	-1,16	0,99999	0,011
3	0,78	-1,15	0,99999	0,012
4	0,80	-1,18	0,99997	0,018

Der Bestimmungsfehler liegt durch die ermittelte mittlere Reststandardabweichung von 15,0 nS geringfügig höher als in den chloridfreien Lösungen. Die in der Tab. 9-5 angeführten Werte sollen im Folgenden als Kalibrationsdaten zur Bestimmung des TIC-Wertes von realem Meerwasser genutzt werden.

### 9.2.6 TIC-Bestimmung von Meerwasser-Realproben

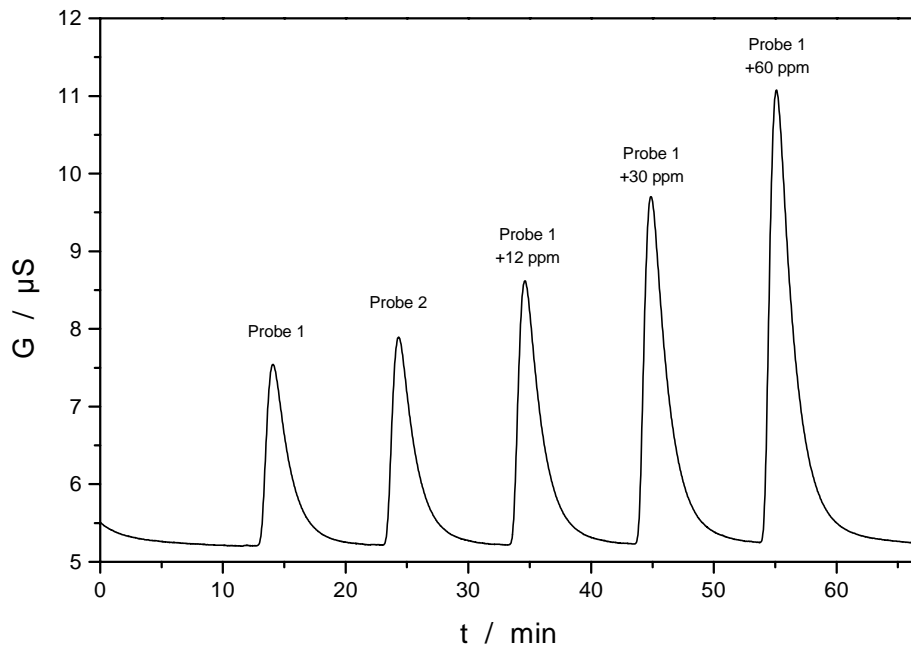
Die zu vermessenden Realproben wurden am 29.04.2000 an den in der Tabelle angeführten Orten an der deutschen Nordseeküste genommen. Zur Vermeidung von biologischen Prozessen, die den anorganischen Kohlenstoff in organische Moleküle einbauen (Photosynthese), wurden die Proben durch Zugabe von 10 ppm  $\text{HgCl}_2$  sterilisiert [63].

**Tab. 9-6:** Angaben zur Probenahme. Die angegebene Temperatur wurde direkt bei der Probenahme bestimmt, der pH-Wert am darauffolgenden Tag im Labor.

Parameter	Probe Nr. 1	Probe Nr. 2
Ort	Bensersiel	Wilhelmshaven
Temperatur	15,3 °C	14,8 °C
pH-Wert	7,68	7,63

Da nur zwei verschiedene Proben vorhanden sind, werden diese mit bekannten Mengen  $\text{NaHCO}_3$  aufgestockt. Dies dient lediglich dazu, die Anzahl der Realmatrixproben zu erhöhen und nicht zur TIC-Bestimmung über ein Standardadditionsverfahren.

Wie in den bisher durchgeführten Experimenten werden diese Proben für jeweils 15 s in das System injiziert. Der Signalverlauf eines exemplarisch ausgewählten IDA ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abb. 9-18:** Bestimmung des TIC-Wertes von unveränderten und aufgestockten Realproben. Injektionszeit = 15 s, Probenvolumen = 20 µL.

Die Auswertung anhand der in Tab. 9-5 angegebenen Regressionsparameter ergibt die folgenden TIC-Werte.

**Tab. 9-7:** Bestimmte und gemittelte TIC-Werte der Realproben.

Bezeichnung	TIC <sub>IDA 1</sub> ppm	TIC <sub>IDA 2</sub> ppm	TIC <sub>IDA 3</sub> ppm	TIC <sub>IDA 4</sub> ppm	Mittelwert ppm	SD ppm	Sollwert ppm
Probe 1	19,6	19,1	19,5	19,2	19,4	0,2	
Probe 2	23,6	23,0	23,4	23,1	23,3	0,3	
Probe 2 + 10 ppm	33,3	32,5	33,0	32,7	32,9	0,4	33,3
Probe 1 + 30 ppm	50,8	49,6	50,6	49,9	50,2	0,6	49,4
Probe 1 + 60 ppm	78,4	76,2	77,7	76,8	77,3	1,0	79,4

Die Abweichungen der verschiedenen IDA voneinander sind deutlich kleiner, als die Reststandardabweichungen der zugehörigen Kalibrationsgeraden (Tab. 9-5). Die Angabe des arithmetischen Mittelwertes ist somit zulässig. Auch die TIC-Werte der aufgestockten Proben liegen nah an den in der Tabelle angegebenen Soll-Werten, die aus den TIC-Gehalten der Proben 1 und 2 unter Berücksichtigung der bekannten NaHCO<sub>3</sub>-Zusätze berechnet werden. Lediglich bei der letzten Probe mit einem erwarteten TIC-Gehalt von 79,4 ppm ist die Abweichung größer. Sie beträgt im Mittel 2,7 %.

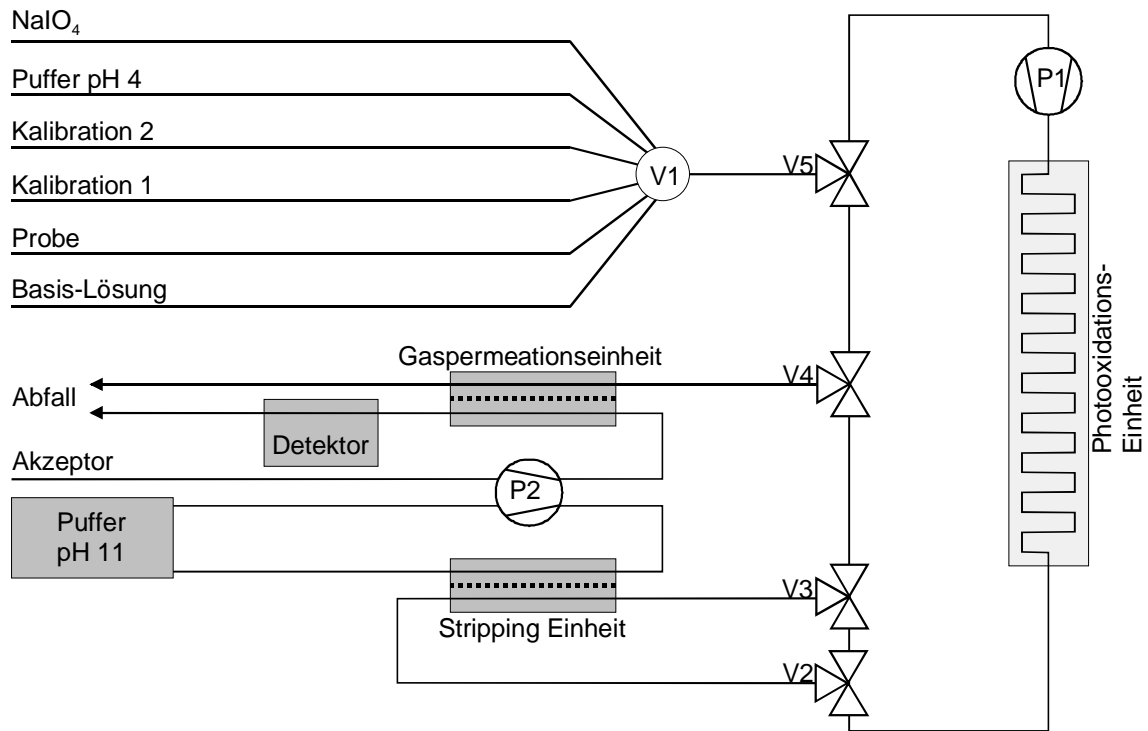
Eine mit dem in Abschnitt 5.2 dargelegten Gleichungen durchgeführte Berechnung des Partialdruckes von Kohlendioxid anhand der TIC-Werte und der in Tab. 9-6 angegebenen

pH-Werte führt zu Partialdrücken von 160 Pa bzw. einer Kohlendioxidkonzentration von 2,5 ppm. Bestimmungen mit der kommerziellen pCO<sub>2</sub>-Elektrode nach SEVERINGHAUS (3 ± 2 ppm) bestätigen dieses Ergebnis ebenso wie der Blutanalysator der Fa. AVL (147 ± 26 Pa). Zu beachten ist bei diesen Angaben, dass die Werte in der Nähe der Nachweisgrenzen dieser Referenzsysteme liegen und daher der angegebene Messfehler relativ groß ist.

### 9.2.7 Erweiterbarkeit des Systems zur TOC-Bestimmung

Zur TOC-Bestimmung sind prinzipiell zwei Modifikationen des vorliegenden Systems denkbar. Zum einen besteht durch das Einfügen einer Photooxidationseinheit, in der organische Substanzen an einem Katalysator (TiO<sub>2</sub>) unter UV-Bestrahlung zu CO<sub>2</sub> „oxidiert“ werden, die zusätzliche Möglichkeit, eine Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC) durchzuführen. Der TOC-Wert bestimmt sich dann als Differenzwert nach  $TOC = TC - TIC$ . Da der TOC-Gehalt von Meerwasser jedoch deutlich unter dem TIC-Gehalt liegt, ist die Differenzbestimmung stark fehleranfällig. Zum anderen kann durch die Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffes mit einer Stripping-Einheit vor der photokatalytischen Oxidation der TOC-Gehalt direkt ermittelt werden.

Die Abb. 9-19 zeigt einen möglichen prinzipiellen Aufbau eines fluidischen Systems zur TOC-Bestimmung. Aufgrund des langsamen photokatalytischen Prozesses [294, 295] wird ein geschlossener Kreislauf integriert, der beliebig lange Zirkulationszeiten und eine vollständige Homogenisierung des Gemisches aus Probe, saurem Puffer und Oxidationsreagenz (z.B. NaIO<sub>4</sub>) erlaubt.



**Abb. 9-19:** Prinzipieller Aufbau des im MASTOC-Projekt zu entwickelnden fluidischen TOC-Analysators. V1: 6-Wege-Selektorventil. V2, V3: Drei-Wege-Ventile zur Integration der Stripping-Einheit in den Kreislauf. V4, V5: Drei-Wege-Ventile zum Öffnen bzw. Schließen des Kreislaufs. P1: Pumpe für den Probenstrom. P2: Pumpe für Akzeptorstrom und alkalische Pufferlösung.

Die Stripping-Einheit zur Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffes kann dabei durch die Ventile V2 und V3 in den Kreislauf integriert werden, oder - während der Oxidationsphase - von ihm abgekoppelt werden. Das Probenvolumen ist für diesen Aufbau nicht mehr über die Injektionszeit regelbar, sondern wird durch das Volumen des Kreislaufs bestimmt.

### 9.3 Fazit

Das fließinjektionsanalytische System zur TIC-Bestimmung kann in der zunächst aufgebauten Form im Bereich zwischen 6 und 60 ppm TIC kalibriert werden. Die mit diesem System durchgeführten Untersuchungen zur Langzeitstabilität zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse innerhalb des betrachteten Zeitraums von 13 Stunden. Die Funktionsfähigkeit des Systems kann zudem anhand mehrerer vermessener Meerwasser-Realproben nachgewiesen werden

Durch die Variation der Gaspermeationseinheit und eine Anpassung der Pumpraten lässt sich der im MASTOC-Projekt angestrebte Messbereich zwischen 0,06 und 2,4 ppm Kohlenstoff erreichen. Dadurch ist von Seiten des Detektors eine Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) möglich.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden drei elektrochemische Verfahren zur Bestimmung verschiedener Parameter des marinen Carbonatsystems vorgestellt und angewendet: Ein coulometrischer Sensor zur Gelöstkohlendioxidbestimmung, eine potentiometrische ionenselektive Elektrode zur Carbonatbestimmung und ein konduktometrisches Verfahren zur Messung des TIC-Wertes. Die Ergebnisse der einzelnen Teilabschnitte werden im Folgenden zusammengefasst.

### ➤ Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid

Gegenstand des ersten Teils der Arbeit war die Bestimmung des Zusammenhanges zwischen der Konzentration von Kohlendioxid in einem Gasgemisch ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) und der beim Equilibrieren mit einer wässrigen Phase resultierenden Gelöstkonzentration. Die Untersuchungen wurden zum Zweck der Kalibration des im zweiten Teil beschriebenen coulometrischen Kohlendioxidensors durchgeführt. Zur Durchführung wurde eine computergesteuerte Gasmischapparatur und eine temperierbare Kalibrationsapparatur genutzt.

Zur Referenzbestimmung wurden das titrimetrische Verfahren nach DIN 38405 D8 und die potentiometrische Messung mit einer kommerziellen  $\text{pCO}_2$ -Elektrode nach SEVERINGHAUS angewandt. Als Matrix diente ein kommerziell erhältliches Meersalzgemisch, welches bis zu einer Salinität von  $S = 35$  in Wasser gelöst wurde. Die Löslichkeit von Kohlendioxid konnte für verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen  $0\text{ °C}$  und  $40\text{ °C}$  bestimmt und die in der Literatur beschriebene Absenkung der Löslichkeit bei erhöhten Temperaturen konnte nachgewiesen und quantifiziert werden. Aus allen erhaltenen Ergebnissen konnte eine Gleichung zur Berechnung der Gelöstkohlendioxidkonzentration aus der Gaskonzentration und der Temperatur abgeleitet werden.

Weiterhin konnte ein iteratives Rechenverfahren zur Beschreibung des Carbonatsystems aus den Parametern Temperatur, pH-Wert und Zusammensetzung der Lösung (Ionenstärke) entwickelt und zur Berechnung der Carbonataktivität und des Kohlendioxid-Partialdruckes genutzt werden. Das Verfahren wurde durch den Vergleich des berechneten Partialdrucks mit dem von einem Blutanalysator gemessenen Wert erfolgreich überprüft. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es vorwiegend zur Kalibration der carbonatsensitiven Elektroden genutzt.

Ausblick: Zur vollständigen Beschreibung der Löslichkeit von Kohlendioxid in Meerwasser sind weiterhin Untersuchungen denkbar, die außer der Temperaturabhängigkeit auch noch die Salinität und vor allem den Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatgehalt berücksichtigen.

➤ Entwicklung eines coulometrischen Kohlendioxidsensors

Im zweiten Teilabschnitt dieser Arbeit ist das Prinzip der coulometrischen Titration zur Bestimmung von physikalisch gelöstem Kohlendioxid [59] untersucht und anhand neuentwickelter Sensorprototypen durchgeführt worden.

Die zur Identifizierung des Titrationsendpunktes eingesetzten Iridiumoxid-pH-Elektroden wurden durch reaktives Sputtern von Iridium in einem sauerstoffhaltigen Plasma hergestellt und umfassend charakterisiert. Hierbei wurden verschiedene Substratmaterialien (PET, Glas, Titan) untersucht. Sämtliche im Sensor verwendeten Elektroden zeigten gute pH-Sensitivität mit Steilheiten im Bereich von -55 bis -60 mV/pH und einen linearen Messbereich zwischen pH 2 und pH 13. Das Ansprechverhalten glich dem herkömmlicher pH-Glaselektroden.

Die mechanisch sehr robusten Iridiumoxidelektroden auf Titan-Substraten wurden aufgrund ihrer guten Eigenschaften weiterführend hinsichtlich ihrer Eignung zur pH-Bestimmung von Meerwasser untersucht. Es wurde kein signifikanter Einfluss der Störionen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Elektroden wurde im Bereich zwischen 10 °C und 30 °C erfasst und kann nach NERNST beschrieben werden. Untersuchungen zur Langzeitstabilität über einen Zeitraum von 26 Tagen zeigten Driftstabilitäten, die mit einer kommerziellen pH-Glasmembranelektrode vergleichbar sind. Eine Verminderung der Sensitivität über diesen Zeitraum war nicht festzustellen. Die Elektroden konnten außer nach der pH(NBS)-Skala auch nach der für die Meerwasseranalytik bedeutsamen pH(T)-Skala kalibriert werden und sind für direkte Messungen in Meerwasser geeignet. Von besonderem Vorteil ist dabei der elektrolytfreie Aufbau und die Rückseitenkontaktierbarkeit.

Untersuchungen zur Zusammensetzung des Absorptionselektrolyten sind durch die Titration verschiedener rein wässriger Elektrolytlösungen mit Kohlendioxid/Stickstoff-Gemischen durchgeführt worden. Die Verwendung von Bariumchlorid als Fällungsreagenz für Carbonat führte dabei zu einer deutlichen Verbesserung der Wiederholbarkeit der Messungen. Im Hinblick auf eine Verwendung im coulometrischen Sensor ist die Vermeidung der Anreicherung von Carbonat und damit die Konstanz der Puffereigenschaften des Katholyten von ausschlaggebender Bedeutung, so dass als Absorptionselektrolyt eine je 1 molare Lösung von Natriumchlorid und Bariumchlorid genutzt wurde.



Basierend auf einem Interdigitalelektrodenarray mit zwei Iridiumoxidelektroden, einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und einer Platin-Anode wurde ein Sensor in Vier-Elektrodenanordnung realisiert, der für erste Untersuchungen zur Druckstabilität verwendet wurde. Die beobachtete Zunahme der Zyklenlängen entsprach der vom LECHATELIER'schen Gesetz vorhergesagten Konzentrationsverringern bei einer Druckerhöhung. Die Tests zeigten, dass – durch Deformierung der verwendeten Isolationsmaterialien – dieser Sensor jedoch bei Drücken über 10 bar nicht mehr funktionsfähig war, was eine Nachbesserung des Sensordesigns erforderte.

Da sich die Kontaktierung der Interdigitalstruktur von der Elektrodenvorderseite als zu anfällig erwies, wurde statt des auf Glas gesputterten IDA eine robuste, rückseitenkontaktierte Iridiumoxidelektrode auf einem Titan-Substrat integriert. Der damit verbundene Wechsel auf eine Drei-Elektrodenanordnung wurde aus konstruktiven Gründen in Kauf genommen. Dabei diente die Iridiumoxidelektrode sowohl als Arbeits- (Generator) als auch als Indikatorelektrode. Der Sensor verfügt über ein System zum Druckausgleich in Form einer zweiten - hochflexiblen - Membran, die den Wasserdruck an den Elektrolyten weitergibt. Durch Variation der Coulometrieparameter (Potentialfenster, Stromstärke, etc.) konnte stets eine Parameterkombination gefunden werden, die an den gewünschten Konzentrationsbereich angepasst war.

Erste Messungen im Batch-Verfahren zeigten, dass der angestrebte Messbereich mit diesem Sensor erreicht werden konnte. In weiterführenden Untersuchungen wurde der coulometrische Sensor kalibriert und die Sensitivität gegen Gelöstkohlendioxid konnte nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Ansprechzeit des Sensors ermittelt ( $t_{90} \cong 2 \text{ min}$ ). Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität zeigten ein sehr starkes Driften des Messsignals, welches einen realen Einsatz des Sensors verhinderte. Die weiteren Messungen haben gezeigt, dass der Grund für das starke Driften und die mangelnde Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wahrscheinlich auf die chemischen Veränderungen an den Iridiumoxid-Elektroden während der coulometrischen Titration zurückzuführen sind. D.h.: Die Anwendung der Iridiumoxidelektrode als Generatorelektrode störte seine Funktion als Indikatorelektrode.

Ausblick: Die hervorragenden Eigenschaften der Iridiumoxidelektroden zur pH-Messung versprechen ein großes Weiterentwicklungspotential. Ihre Rückseitenkontaktierung ohne Flüssigableitung erlaubt eine robuste Konstruktion, die auch in größeren Tiefen eine erfolgreiche pH-Wert-Bestimmung verspricht. Die Untersuchungen sollten sich dabei schwerpunktmäßig auf die Redoxempfindlichkeit von Iridiumoxid und eine druckstabile Referenzelektrode richten.

Der coulometrische Sensor bietet in der vorliegenden Drei-Elektrodenanordnung keine offensichtlichen Ansatzpunkte zur Weiterentwicklung. Lediglich eine Vier-Elektrodenanordnung mit getrennter Generator- und Indikatorelektrode bei gleichzeitiger deutlicher Verkleinerung des Elektrolytvolumens scheint zur Beseitigung der starken Driftprozesse sinnvoll. Die dazu notwendige Neukonstruktion sämtlicher Komponenten war im Rahmen des zeitlich begrenzten Entwicklungsvorhabens nicht durchführbar.

➤ Charakterisierung potentiometrischer carbonatselektiver Elektroden

Im dritten experimentellen Abschnitt der Arbeit wurden als alternative Bestimmungsmethoden für physikalisch gelöstes Kohlendioxid carbonatsensitive Elektroden mit einer Polymermatrixmembran auf Polysiloxanbasis verwendet. Die Elektroden konnten in einem dreischichtigen Aufbau aus Laminierfolien hergestellt werden, wobei die mittlere Folie zur Signableitung mit Silber bedampft wurde. Als Ionophor wurde Hexyl-p-trifluoroacetylbenzoat verwendet, welches zusammen mit dem lipophilen Additiv Tridodecylmethylammoniumchlorid (TDMACl) und dem Weichmacher Dioctyladipat (DOA) in einem Polysiloxan/Lösungsmittelgemisch gelöst wurde und dann als Membrancocktail auf die Silberschicht dispensiert wurde.

Die Kalibration der Sensoren wurde sowohl in salzarmen Medien als auch in synthetischem Meerwasser durchgeführt. Die zur Aufstellung der Kalibrationsfunktion notwendige Carbonataktivität konnte durch eine Parallelbestimmung des pH-Wertes und die Anwendung des im ersten Abschnitt beschriebenen Rechenverfahrens ermittelt werden.

Die Elektroden zeigten – unabhängig vom Salzgehalt der Lösung – ein geringes SUBERNST-Verhalten mit Steilheiten zwischen -25,5 und -28,1 mV/AD und einen dynamischen Messbereich von  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Bei einer auf 0,1 mV genauen Potentialmessung ließ sich mit diesen Elektroden der Carbonatgehalt von synthetischem Meerwasser mit ausreichender Empfindlichkeit bestimmen.

Die ermittelten potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten (SSM) für die Ionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat lassen keine relevanten Störungen durch die typischen Anionen des Meerwassers vermuten. Untersuchungen zur Langzeitstabilität zeigen in den ersten fünf Tagen eine deutliche Veränderung der Potentiallage, nicht jedoch der Sensitivität. Für einen längeren Messeinsatz sind die Sensoren in der vorliegenden Form nicht geeignet, da die Sensitivität im weiteren Verlauf durch Herauslösen der elektroaktiven Komponenten aus der Membran deutlich abnimmt.

Die Berechnung des Kohlendioxid-Partialdrucks aus der mit den Sensoren bestimmten Carbonataktivität konnte mit einer relativen Abweichung von ca. 5 % durchgeführt werden.

Ausblick: Die carbonatsensitiven Elektroden bieten aufgrund ihres einfachen und robusten Aufbaus ein enormes Potential zur Nutzung in der Meerwasseranalytik. Wichtigstes Ziel muss es daher sein, die Langzeitstabilität der Sensoren zu verbessern und die Druckabhängigkeit des Potentials zu untersuchen. Eine reproduzierbare Fertigung der Sensoren könnte zudem eine Chargenkalibration erlauben, die für den realen Einsatz sinnvoll ist, da das Aufstock- und Berechnungsverfahren für den Anwender relativ aufwendig ist.

➤ **Konduktometrische TIC-Bestimmung durch Fließinjektionsanalyse**

Der letzte Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Bestimmung des Gesamtgehaltes an anorganisch gebundenem Kohlenstoff (TIC) in Meerwasser. Durch Ansäuern einer Probe ließen sich alle enthaltenen Carbonatspezies als Kohlendioxid freisetzen. Die Abtrennung wurde durch eine Gaspermeationseinheit (GPE) realisiert, in der das Kohlendioxid aus dem sauren Probenstrom über eine Membran in den pH-neutralen Akzeptorstrom diffundiert. Als gaspermeable Membran in der GPE wurde eine mikroporöse, hydrophobe Polypropylenmembran verwendet. Die eigentliche Messung fand durch die Bestimmung der Leitfähigkeitsänderung im Akzeptorstrom mit einer Durchflussmesszelle statt, wobei ein Transducer mit Interdigitalelektrodenarrays (IDA) als Elektrodensystem genutzt wurde.

Bei Pumpraten von ca.  $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  und einem Probenvolumen von  $20 \mu\text{L}$  konnten TIC-Messungen im Bereich zwischen 1,2 ppm und 60 ppm Kohlenstoff durchgeführt werden. Als Probenmatrix dienten sowohl reine Natriumhydrogencarbonatlösungen als auch synthetisches Meerwasser. Der von KOHLRAUSCH beschriebene proportionale Zusammenhang zwischen dem Leitwert und der Quadratwurzel der Konzentration konnte anhand der erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden.

Eine Vermessung von Realproben wurde anhand zweier Meerwasserproben aus der Nordsee durchgeführt. Die ermittelten Werte lagen im von der Literatur beschriebenen Bereich (15-30 ppm). Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit zeigten sehr gute Messergebnisse innerhalb des betrachteten Zeitraums von 13 Stunden.

Durch Variation der Pumpraten von Probenlösung und saurem Puffer sowie durch eine Verbesserung des Verhältnisses zwischen Volumen und Membranfläche der GPE konnte das System genutzt werden, um TIC-Konzentrationen im Bereich von 0,06-2,4 ppm sicher und wiederholbar zu detektieren.

Ausblick: Die fließinjektionsanalytische TIC-Bestimmung bietet von allen betrachteten Verfahren die größten Variationsmöglichkeiten und die höchste Betriebsstabilität. Eine

Anpassung an den jeweilig relevanten Konzentrationsbereich ist durch Variation der Flussraten und Injektionszeiten in weiten Grenzen möglich. Besonders durch die sehr niedrige Nachweisgrenze von bis zu 20 ppb Kohlenstoff scheint auch die Bestimmung des TOC-Wertes durch Integration einer Photooxidationseinheit realisierbar. In dieser werden organische Verbindungen unter UV-Bestrahlung an einem Katalysator ( $\text{TiO}_2$ ) zu Kohlendioxid „oxidiert“. Das freiwerdende Gas kann dann wie beschrieben detektiert werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind bereits begonnen worden und werden im Rahmen des EU-Projektes MASTOC weitergeführt.

## 11 Anhang

### 11.1 Statistische Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene statistische Kenndaten, die eine Aussage über die Qualität einer Messung bzw. einer statistischen Analyse erlauben, berechnet und angegeben. Die Definition [296, 297] dieser Kenndaten erfolgt nun an dieser Stelle.

#### 11.1.1 Korrelationsanalyse

Die stochastische Abhängigkeit einer Größe  $y$  von einer Größe  $x$  wird als Korrelation bezeichnet. Zur quantitativen Angabe eines Grades der Korrelation zweier Größen wird der Korrelationskoeffizient  $r$  definiert.

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (11-1)$$

$\bar{y}, \bar{x}$  arithmetische Mittelwerte von  $x, y$

Der dimensionslose Korrelationskoeffizient  $r$  kann Werte zwischen  $-1$  und  $+1$  annehmen. Ist  $r = 0$ , so sind  $x$  und  $y$  stochastisch unabhängig (unkorreliert), ist  $|r| = 1$ , so besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen  $x$  und  $y$  (vollständige Korrelation).

#### 11.1.2 Regressionsanalyse

Die Regressionsanalyse ist ein Verfahren zur funktionalen Beschreibung eines experimentell (stochastisch) ermittelten Zusammenhangs.

##### ➤ lineare Regression

In der vorliegenden Arbeit wurde mehrheitlich das Verfahren der linearen Regression mit  $x$  als unabhängiger und  $y$  als abhängiger Größe (Messwert) verwendet. Es gilt:

$$y = a + b \cdot x \quad (11-2)$$

Der anzupassende Koeffizient  $b$ , der die Geradensteigung beschreibt, berechnet sich nach:

$$b = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} = \frac{\sum (x_i \cdot y_i) - \left( \frac{1}{N} \cdot \sum x_i \cdot \sum y_i \right)}{\sum x^2 - \frac{1}{N} \cdot (\sum x_i)^2} \quad (11-3)$$

$Q_{xy}, Q_{xx}$             Summen der Abweichungsquadrate

$N$                         Zahl der Messpunkte

Zur Berechnung des Y-Achsenabschnitts  $a$  verwendet man die folgende Gleichung.

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (11-4)$$

#### ➤ Logarithmische Regression

Die logarithmische Regression wurde für die Gleichung 11-5 durch Anpassen der Parameter  $y_0$ ,  $A$ ,  $x_0$  und  $k$ , durchgeführt.

$$y = y_0 - A \cdot \ln \left[ \frac{x - x_0}{k} \right] \quad (11-5)$$

Die Anpassung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Für das verwendete Regressionsmodell gilt somit:

$$\sum (\Delta y_i)^2 = \sum \left( y_i - y_0 + A \cdot \ln \left[ \frac{x_i - x_0}{k} \right] \right)^2 = \text{minimal} \quad (11-6)$$

### 11.1.3 Standardabweichungen

Bei den in dieser Arbeit berechneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichungen  $s$  bzw.  $s_y$ . Sie sind definiert als Wurzel der Varianzen  $s^2$  bzw.  $s_y^2$ .

➤ empirische Standardabweichung

Die empirische Standardabweichung  $s$  ist ein Maß für die Streuung einer Größe um den Erwartungswert.

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (11-7)$$

➤ Reststandardabweichung

Die Reststandardabweichung  $s_y$  gibt die Standardabweichung der Differenz von Messwerten und Werten der zugehörigen Regressionsgeraden an und ist für die lineare Regression definiert als:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - (a + b \cdot x_i))^2}{N-2}} \quad (11-8)$$

## 11.2 Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	Dissoziationsgrad	$A_\lambda$	Absorption bei der Wellenlänge $\lambda$
$\alpha$	Durchtrittsfaktor	BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
$\alpha$	Löslichkeitskoeffizient nach OSTWALD	bzw.	beziehungsweise
$\varepsilon_\lambda^{XY}$	Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge $\lambda$	c	Stoffmengenkonzentration
$\gamma^\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient	ca.	circa
$\eta$	Überspannung	$c_{H^+}$	Protonenkonzentration
$\eta$	Viskosität	$C_{ges}$	Gesamtcarbonatkonzentration
$\lambda$	Wellenlänge	CTD	conductivity, temperature, depth
$\Lambda_0$	Grenzleitfähigkeit	d	Membrandicke
$\Lambda_m$	molare Leitfähigkeit	d	Schichtdicke
$\kappa$	Leitfähigkeit	d.h.	das heißt
$\nu_{as}$	asymmetrische Valenzschwingung	DC	Gleichstrom (direct current)
a	Aktivität	div.	diverse
$a^\pm$	mittlere Aktivität	$d_{H,a}$	Abstand äußere HELMHOLTZ-ebene-Phasengrenze
$a_{H^+}^0$	Standard-Protonenaktivität	$d_{H,i}$	Abstand innere HELMHOLTZ-ebene-Phasengrenze
A	Amplitude	DIN	Deutsches Institut für Normung
AB	Abstand der Pulspakete	DMSO	Dimethylsulfoxid
Abb.	Abbildung	DOA	Diocyladipat
AC	Wechselstrom (alternating current)	DOE	Department of Energy (USA)
AD	Aktivitätsdekade	$e_0$	Elementarladung
$A_M$	freie Membranfläche der GPE	$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
$a_M$	Aktivität des Messions	etc.	et cetera
$a_{M,m}$	Aktivität des Messions in der Membranphase	F	FARADAY-Konstante
$a_{M,w}$	Aktivität des Messions in der wässrigen Phase	Fa.	Firma
AMP	2-Aminopyridin	FIA	Fließinjektionsanalyse
aq.	wässrige	FIM	fixed interference method
$a_s$	Aktivität des Störions	G	Leitwert
$A_T$	Gesamtalkalinität	GC	Gaschromatographie
AVL	Blutanalysator AVL OMNI™	GPE	Gaspermeationseinheit
		Gt	Gigatonne, $10^{15}$ g
		HE	Hexyl-p-trifluoroacetylbenzoat



HI	Oberes Grenzpotential	NIST	National Institute of Science and Technology (USA)
Hz	Hertz		
I	Ionenstärke	P	Druck
I	Stromstärke	P	Sputterleistung
$I_0$	Anfangsstromstärke	p.a.	pro analysi
ICB	Institut für Chemo- und Biosensorik	PA	Pulsanzahl
IDA	Interdigitalelektrodenarray	PC	Personal Computer
IDE	Interdigitalelektrode	pCO <sub>2</sub>	Partialdruck von Kohlendioxid
IOW	Institut für Ostseeforschung Warnemünde	PE	Polyethylen
IPCC	Intergovernmental Panel on Climatic Change (UN)	PET	Polyethylenterephthalat, Polyester
IR	Infrarotspektroskopie	pH(NBS)	pH-Skala nach NBS
ISE	Ionenselektive Elektrode	pH(SWS)	seawater hydrogen ion concentration scale
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	pH(T)	total hydrogen ion concentration scale
$j_0$	Austauschstromdichte	pK <sub>x</sub>	negativer dekadischer Logarithmus von K <sub>x</sub>
$k_1, k_2$	Konstanten der logarithmischen Regression	PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas™
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	POM	Polyoxymethylen
k	Zellkonstante	PP	Polypropylen
K <sub>L</sub>	Löslichkeitsprodukt	ppb	parts per billion
K <sub>S</sub>	Säurekapazität	ppm	parts per million
K <sub>x</sub>	Gleichgewichtskonstante	PTFE	Polytetrafluorethylen
K <sub>M-S</sub> <sup>Pot</sup>	potentiometrischer Selektivitätskoeffizient	PUR	Polyurethan
LO	Unteres Grenzpotential	PVC	Polyvinylchlorid
M	Mession	PVD	physical vapour deposition
MASTOC	micro analytical system for total organic carbon in seawater	q, Q	Ladungsmenge
MFC	mass flow controller	QAS	quaternäre Ammoniumsalze
MISE	Messprogramm für ionenselektive Elektroden	R	allgemeine Gaskonstante
MPM	matched potential method	R	elektrischer Widerstand
n	Stoffmenge	R <sup>-</sup>	organische Anionen mit großer Lipophilie
N <sub>A</sub>	AVOGADRO-Konstante	REM	Rasterelektronenmikroskop
NBS	National Bureau of Standards (USA)	RF	Radiofrequenzen
		r <sub>i</sub>	Radius eines solvatisierten Ions
		RTV	room temperature vulcanizing
		S	Salinität
		S	Störion

sccm	Standardkubikzentimeter	U	Potential
SD	Standardabweichung des Mittelwerts	$U^0$	Standard-Gleichgewichtspotential
SSM	separate solution method	$U_0$	Eingangsspannung
synth.	synthetisch	u.a.	unter anderem
T	Temperatur	$U_d$	Diagonalspannung
t	Zeit	$U^f$	Galvanipotentiale der festen Phase
Tab.	Tabelle		
TC	total carbon	$U^{fl}$	Galvanipotentiale der flüssigen Phase
TDMACl	Tridodecylmethylammoniumchlorid	$U_{max}$	Oberes Grenzpotential
TES	N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]-2-aminoethansulfonsäure	$U_{min}$	Unteres Grenzpotential
TFABB	Trifluoracetyl-p-butylbenzol	UN	United Nations
THF	Tetrahydrofuran	UV	Ultraviolett
TIC	total inorganic carbon	$\bar{v}$	Ionengeschwindigkeit
TOC	total organic carbon	vgl.	vergleiche
$t_{Pause}$	Intervall zwischen Pulsen	$V_K$	Volumen des Fließkanals
$t_{Pulse}$	Pulslänge	Vol.-%	Volumenprozent
TRIS	2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol	z	Anzahl der übertragenen Elektronen
$t_x$	Ansprechzeit eines Sensors	z.B.	zum Beispiel
		$z_M$	Wertigkeit des Messions
		$z_S$	Wertigkeit des Störions

### 11.3 Chemikalien

Alle aufgeführten Chemikalien wurden, sofern nicht anderweitig beschrieben, von der Fa. Fluka GmbH (Neu-Ulm) bezogen und hatten mindestens den Reinheitsgrad pro analysi (p.a.). Bei den Markenprodukten Fixanal™ handelt es sich um Chemikalien der Fa. Riedel-de Haën AG (Seelze).

<b>Substanz</b>		<b>Hersteller / Distributor</b>
2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol	TRIS	
2-Aminopyridin	AMP	
Bariumcarbonat		Riedel-de Haën AG, Seelze
Bariumchlorid		
Calciumchlorid		
Cyclohexanon		
Diocyladipat	DOA	
Edelstahl (Draht)		Chempur, Hanau
Hexyl-p-trifluoroacetylbenzoat	HE	
Iridium (Target), 99,8 %, Ø = 10 cm		Norwegian Talc, Bad Soden-Salmünster
Kaliumchlorid		
Kaliumdihydrogenphosphat		
Kohlendioxid 10 %, Rest N <sub>2</sub>		Westfalen AG, Münster
Kohlendioxid		AGA Gas GmbH, Dortmund
Magnesiumchlorid		
Magnesiumsulfat		
Natriumchlorid		
Natriumcitrat		
Natriumhydrogencarbonat		
Natriumnitrat		
Natriumphosphat		
Natriumsulfat		
Natriumperchlorat		
Natronlauge 0,01 M	Fixanal™	
Natronlauge 0,1 M	Fixanal™	
Petrolether, Kp. 50-70 °C		
Phosphorsäure, konz.		
Platin (Draht)		Chempur, Hanau

<b>Substanz</b>	<b>Hersteller / Distributor</b>	
Quecksilber(II)-chlorid		
Salzsäure 0,01 M	Fixanal™	
Salzsäure 0,1 M	Fixanal™	
Salzsäure 1 M	Fixanal™	
Salzsäure, 32%		
Silber (Draht)		Chempur, Hanau
Standard Pufferlösung pH 2,0 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> / HCl / NaCl	Fixanal™	
Standard Pufferlösung pH 4,0 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> / NaOH / NaCl	Fixanal™	
Standard Pufferlösung pH 7,0 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Fixanal™	
Standard Pufferlösung pH 9,0 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> / HCl	Fixanal™	
Standard Pufferlösung pH 11,0 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / NaOH / KCl	Fixanal™	
Standard Pufferlösung pH 13,0 NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH / NaOH / NaCl	Fixanal™	
Stickstoff		AGA Gas GmbH, Dortmund
Tetrahydrofuran	THF	
Thymolphtalein: 5',5''-Diisopropyl- 2'2''-dimethylphenolphtalein		
Titan (Folie)		Aldrich Chemical Company, Milwaukee, USA
Tridodecylmethylammoniumchlorid	TDMACl	
N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-2- aminoethansulfonsäure	TES	

## 11.4 Geräte und Materialien

Gerät	Hersteller / Distributor
16-Way Edge Connector	RS-Elektronik
3-Wege-Magnetventil, Serie 305	Bürkert, Ingelfingen
3-Wege-Selektorventil, K6	Knauer, Berlin
Ag/AgCl-Paste Electrodag 6037 SS	Acheson, Scheemda, Niederlande
Ag/AgCl-Referenzelektrode 90-02	ATI Orion, Boston, USA
Analysenwaage, AT261 Delta Range™	Mettler-Toledo GmbH, Gießen
Blutanalysator AVL OMNI™ 9.0	AVL, Graz, Österreich
Distanzfolie Scotch™ 7961 MP	3M Deutschland GmbH, Neuss
Fotokopierfolie (PET)	Staedler, Nürnberg
Gaspermeable Polypropylenmembran Celgard™ 2400	Hoechst Celanese AG, Frankfurt
Glassubstrat D 263	DESAG, Grünenplan
Halterungen für Sensoren	div. Eigenbauten
Handprüfpumpe HP 32-12	Uraca Pumpenfabrik, Bad Urach
I/O-Schnittstellenkarte	Conrad Electronic, Hirschau
Instant Ocean Salt™	Aquarium Systems, Sarrebourg, Frankreich
Isoliermasse Masterbond EP 21	Master Bond Inc., Hackensack, USA
Kolbenbürette	Radiometer, Kopenhagen, Dänemark
Kryostat	Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Königshofen
Kunststoffbeutel / Careflex™	Fresenius Medical Care AG, Bad Homburg
Laminierfolien, d = 130 µm	Teamcodor Dubo Schweizer GmbH, Haltern
Leitwertmessgerät	Eigenbau
Linsenreinigungspapier d = 42 mm	Kodak AG, Stuttgart
Massendurchflußregler, DFC-2900 Series	Tylan General, St. Broadwick, USA
Mikroprozessor-pH/mV-Meter pH 3000 pMX	WTW, Weilheim
Mikroprozessor-pH/mV-Meter pH 3000	WTW, Weilheim
Multiplexer 3000	WTW, Weilheim
pCO <sub>2</sub> -Elektrode	Ingold, Steinbach
Peristaltikpumpe HP-60	Meredos GmbH, Boven
Personal Computer, IBM-kompatibel	div. Modelle
pH-Einstabmesskette 8102 SC	ATI Orion, Boston, USA
pH-Einstabmesskette BlueLine™ 14pH	Schott Glas, Mainz
Pipetten u. Mikropipetten, 10 µL, 100 µL, 1000 µL u. 10 mL	Eppendorf, Hamburg

Gerät	Hersteller / Distributor
Platinpaste R-474 (DPM-80)	Ercon, Waltham, USA
Pumpe für Kalibrationsapparatur	Conrad Electronic, Hirschau
PVC-Gehäuse für Steuerelektronik	ADM-Elektronik, Warnau
Rasterelektronenmikroskop Stereoscan 420i	Leica, Wetzlar
RS 485-Schnittstellenadapter	B&B Electronics, Ottawa, Kanada
Polysiloxan RTV 3140	Dow Corning GmbH, Wiesbaden
Polysiloxanmembran	GKSS, Geesthacht
Sputteranlage Alcatel 450	Alcatel, Paris, Frankreich
Steuergerät für den CO <sub>2</sub> -Sensor	ADM-Elektronik, Warnau
Steuergerät für den CO <sub>2</sub> -Sensor	Ingenieurbüro Trapp, Dorsten
Taumelkolbenpumpe TEC-S-3100	Tecuria, Chur, Schweiz
Teflonschläuche, d <sub>i</sub> =0,3 mm, d <sub>a</sub> =1/16"	Fisher Scientific GmbH, Schwerte
Transducer	ICB, Steinfurt

## 11.5 Software

Funktion	Software	Hersteller
Berechnungen	Excel 95™ / Excel 97™	Microsoft Corp., Redmond, USA
Bildbearbeitung	Photo Paint 7.0™	Corel Corp., Kanada
Messwertdarstellung	Origin 5.0™ / Origin 6.0™	Microcal Software Inc., Northampton, USA
Organigramme	Flow Charter 7.0™	Micrografx Inc., Richardson, USA
Technische Zeichnungen	Designer 7.0™	Micrografx Inc., Richardson, USA
Textverarbeitung	Word 97™	Microsoft Corp., Redmond, USA
<b>Messwernerfassung</b>		
Coulometrie	CO <sub>2</sub> -Mess	Ing.-Büro Trapp, Dorsten
	CO <sub>2</sub> -ADM	ADM-Elektronik, Warnau
Potentiometrie	MISE	S. Adam, ICB, Münster
Konduktometrie	PLOT	V. Haas, ICB, Münster
	TestPoint™	Capital Equipment Corp., USA
<b>Steuerung</b>		
Fluidik	Fiabolo	R. Feldbrügge, ICB, Münster
Gasmischer	MFC-Direct	K. Wiegran, ICB, Münster

## 11.6 Aufstockverfahren für pH-Elektroden

70 mL der Vorlage werden mit 10 mL einer 1 molaren LiOH versetzt. Anschließend werden die in der Tabelle angegebenen Volumina verschieden konzentrierter Phosphorsäuren zupipettiert. Der tatsächliche pH-Wert nach jeder Zugabe muss durch Parallelbestimmung mit einer kalibrierten Elektrode ermittelt werden.

Zugabe, $\mu\text{L}$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
160	10
1200	1
200	1
400	1
2000	1
400	10
100	10
100	10
4000	10

Tab. 11-1: Aufstockverfahren zur pH-Kalibration.

## 11.7 Aufstockverfahren für carbonatselektive Elektroden

40 mL TES-gepufferter Vorlage werden mit den in der Tabelle angegebenen Volumina 1 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Abweichungen von den angegebenen Volumina sind möglich und wurden bei Bedarf durchgeführt.

Tab. 11-2: Aufstockverfahren zur ISE-Kalibration

Zugabe, $\mu\text{L}$	$[\text{NaHCO}_3]$ , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{C}_{\text{ges}}]$ , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	TIC, ppm C
50	1	$1,2484\cdot 10^{-3}$	15,00
50	1	$2,949\cdot 10^{-3}$	29,95
100	1	$4,975\cdot 10^{-3}$	59,76
200	1	$9,901\cdot 10^{-3}$	118,92
250	1	$1,599\cdot 10^{-3}$	192,06
500	1	$2,795\cdot 10^{-3}$	335,67
1000	1	$5,101\cdot 10^{-3}$	612,66
1000	1	$7,300\cdot 10^{-2}$	876,82
2000	1	$1,141\cdot 10^{-1}$	1370,03
4000	1	$1,862\cdot 10^{-1}$	2236,03





## 12 Literaturverzeichnis

- [1] Römpf Lexikon Chemie, Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999)
- [2] H. Friedli et al., *Nature*, **324** (1986) 237
- [3] A. Neftel et al.: *Nature*, **315** (1985) 47
- [4] National Institute of Science and Technology, NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry> (2000)
- [5] V. Koß, *Umweltchemie: Eine Einführung für Studium und Praxis*, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [6] C.D. Schönwiese, *Frankfurter Geowiss. Arb.*, Bd. B 3, (1991)
- [7] J.T. Houghton et. al., *Climate Change. The IPCC Scientific Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge (1990)
- [8] J.T. Houghton et. al., *Climate Change. The IPCC Scientific Assessment - Supplementary Report*, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [9] T.E. Graedel, P.J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- [10] G. Brasseur, S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1986)
- [11] Y.M. Svirezhev, W. von Bloh, *Ecol. Model.*, **101** (1997) 79
- [12] Y.M. Svirezhev, W. von Bloh, *Ecol. Model.*, **106** (1998) 119
- [13] L.T. Gidel, P.J. Crutzen, J. Fishman, *J. Geophys. Res.*, **88** (1983) 6622
- [14] L.T. Gidel, P.J. Crutzen, J. Fishman, *J. Geophys. Res.*, **88** (1983) 6641
- [15] J.S. Chang et al., *J. Geophys. Res.*, **92** (1987) 14681
- [16] B. Huisheng, *J. Appl. Meteor.*, **6** (1995) 192
- [17] L. Dangxian, Z. Yanqiu, *J. Appl. Meteor.*, **6** (1995) 213
- [18] G.S. Jenkins, *Glob. Plan. Change*, **20** (1999) 257
- [19] D. Rind, M. Chandler, *J. Geophys. Res.* **96** (1991) 7437
- [20] U. Mikolajewicz, B.D. Santer, E. Maier-Reimer, *Nature*, **345** (1990) 589
- [21] A.J. Semptner, R.M. Chervin, *J. Geophys. Res.*, **93** (1988) 15502
- [22] D. Halpern et al., *J. Geophys. Res.*, **100** (1995) 2515
- [23] A.J. Semtner, *Science*, **269** (1995) 1379
- [24] P.B. Duffy, K. Caldeira, *Geophys. Res. Lett.*, **24** (1997) 1323
- [25] T. Paluszkiwicz, R.D. Romea, *Dynam. Atmos. Oceans*, **26** (1997) 95
- [26] A.J. Gabric, G.P. Ayers, G.C. Sander, *Geophys. Res. Lett.*, **22** (1995) 3521
- [27] M.H. England, *Geophys. Res. Lett.*, **22** (1995) 3051
- [28] T. Nagai et al., *J. of Climate*, **8** (1995) 3
- [29] P.J. Roebber, *Tellus Series A*, **47A** (1995) 473
- [30] J.O. Wolff, *Australian Meteor. Magazine.*, **43** (1994) 263
- [31] R. Murtugudde, R. Seager, *J. of Climate*, **9** (1996) 1795

- [32] V.M. Vorotyntsev, V.M. Malyshev, *Izvestiya - Atmos. Ocean. Phys.*, **32** (1996) 541
- [33] G.S. Jenkins, E.J. Barron, *Glob. Plan. Change*, **15** (1997) 3
- [34] T.R. Knutson, R.E. Tuleya, Y. Kurihava, *Science*, **279** (1998) 1018
- [35] K. Takagi, M. Yamada, Y. Uematsu, *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, **81** (1999) 249
- [36] L. Mintrop, A.Körtzinger, J.C. Duinker, *Mar. Chem.*, **64** (1999) 315
- [37] M.H.C. Stoll et al., *Mar. Chem.*, **55** (1996) 217
- [38] K.I. Currie, K.A. Hunter, *Deep-Sea Res. I*, **45** (1998) 1765
- [39] K.M. Johnson et al., *Mar. Chem.*, **63** (1998) 21
- [40] F.J. Millero et al., *Deep-Sea Res. II*, **45** (1998) 1115
- [41] S. McElligott et al., *Mar. Chem.*, **60** (1998) 63
- [42] C. Goyet et al., *Deep-Sea Res. I*, **44** (1997) 1945
- [43] P. Quay, *Deep-Sea Res. II*, **44** (1997) 1765
- [44] A.M. Murata et al., *Mar. Chem.*, **59** (1998) 189
- [45] M. Frankignoulle et al., *Cont. Shelf Res.*, **16** (1996) 381
- [46] M. Frankignoulle et al., *J. Mar. Systems*, **7** (1996) 427
- [47] A. Körtzinger et al., *Mar. Chem.*, **52** (1996) 133
- [48] C. Goyet, E.T. Peltzer, *Deep-Sea Res. I*, **44** (1997) 1611
- [49] D.C.E. Bakker, H.J.W. de Baar, U.V. Bathmann, *Deep-Sea Res. II*, **44** (1997) 91
- [50] R.A. Feely et al., *Deep-Sea Res. II*, **44** (1997) 1851
- [51] D.J. Cooper, A.J. Watson, R.D. Ling, *Mar. Chem.*, **60** (1998) 147
- [52] K. Lee, F.J. Millero, *J. Geophys. Res.*, **102** (1997) 15693
- [53] J.A.E. Gibson, T.W. Trull, *Mar. Chem.*, **66** (1999) 187
- [54] T. Packard et al., *Deep-Sea Res. II*, **47** (2000) 435
- [55] J.F. Terner et al., *Mar. Chem.*, **68** (2000) 183
- [56] A. Mucci et al., *Deep-Sea Res. II*, **47** (2000) 733
- [57] K. Wiegran, *Diplomarbeit, Universität Münster* (1998)
- [58] K. Wiegran, T. Trapp, K. Cammann, *Sensors Series: Eurosensors XII - Volume 1* (Ed.: N.M. White), Institute of Physics Publishing, Bristol (1998) 217
- [59] *Deutsche Offenlegungsschrift* 195 11 138 A1
- [60] T. Trapp, *Diplomarbeit, Universität Münster* (1995)
- [61] T. Trapp, *Dissertation, Universität Münster* (1998)
- [62] K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt, *Methods of Seawater Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1999)
- [63] A.G. Dickson, C. Goyet, *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, Version 2.12*, U.S. Department of Energy (DOE), ORNL/CDIAC-74 (1997)
- [64] R.F. Weiss, *Mar. Chem.*, **2** (1974) 203
- [65] R.N. Roy et al., *Mar. Chem.*, **44** (1993) 249
- [66] R.N. Roy et al., *Mar. Chem.*, **44** (1994) 337

- [67] A.G. Dickson, J.P. Riley, *Mar. Chem.*, **7** (1979) 89
- [68] I. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, **27** (1973) 931
- [69] I. Hansson, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta*, **65** (1973) 363
- [70] H. Galster, *pH-Messung: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1993)
- [71] IEC Publication 746-2: Expression of Performance of Electrochemical Analyzers Part 2: „pH-value“ (1982)
- [72] A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985), , 531
- [73] I. Hansson, *Deep-Sea Res.*, **20** (1973) 479
- [74] A.G. Dickson, F.J. Millero, *Deep-Sea Res.*, **34** (1987) 1733
- [75] M. Whitfield, R.A. Butler, A.K. Covington, *Oceanologica Acta*, **8** (1985) 423
- [76] T.A. DelValls, A.G. Dickson, *Deep-Sea Res. I*, **45** (1998) 1541
- [77] A.G. Dickson, *Deep-Sea Res. I*, **40** (1993) 107
- [78] R.H. Byrne, J.A. Breland, *Deep-Sea Res.*, **36** (1989) 803
- [79] T.D. Clayton, R.H. Byrne, *Deep-Sea Res.*, **40** (1993) 2115
- [80] H. Zhang, R.H. Byrne, *Mar. Chem.*, **52** (1996) 17
- [81] R.H. Byrne et al., *Deep-Sea Res. I*, **46** (1999) 1985
- [82] DIN 38405 D8: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Anionen (Gruppe D), Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (D8), Beuth Verlag, Berlin (1971)
- [83] DIN 38409 H7: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H7), Beuth Verlag, Berlin (1979)
- [84] W. Severinghaus, A.F. Bradley, *J. App. Physiol.*, **13** (1958) 515
- [85] N. Lefèvre et al., *Mar. Chem.*, **42** (1993) 189
- [86] C. Goyet, D.R. Walt, P.G. Brewer, *Deep-Sea Res.*, **39** (1992) 1015
- [87] D.R. Walt, G. Gabor, *Anal. Chim. Acta*, **274** (1993) 57
- [88] J. Gehrich et. al., *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-33**, (1986) 117
- [89] T. Gamo, Y. Horibe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** (1980) 2839
- [90] A. Barrenstein, W. Eckert, P. Obermann, *Vom Wasser*, **60** (1983) 85
- [91] H. Perner, Dissertation, Universität Hamburg (1996)
- [92] T. Kikuchi, S. Furusaki, *Bunseki Kagaku*, **31** (1982) 469
- [93] J. Gelbrecht et al., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361** (1998) 47
- [94] D.B. Min, S. Lee, *J. Sci. Food Agric.*, **53** (1990) 93
- [95] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1990)
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991)
- [97] K. Alsbach, W. Reuter, *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, **24** (1980) 171
- [98] H. Saito et al., *Deep-Sea Res. I*, **42** (1995) 2025

- [99] W. Elbast, J.L. Brazier, *Analisis*, **27** (1999) 228
- [100] M.B. Esler et al., *Anal. Chem.*, **72** (2000) 206
- [101] E.W.D. Huffman, *Microchem. Journ.*, **22** (1977) 567
- [102] K.M. Johnson, A.E. King, J.McN. Sieburth, *Mar. Chem.*, **16** (1985) 61
- [103] K.M. Johnson et al., *Mar. Chem.*, **21** (1987) 117
- [104] K.M. Johnson et al., *Mar. Chem.*, **44** (1993) 167
- [105] K.M. Johnson et al., *Mar. Chem.*, **67** (1999) 123
- [106] S. Gripenberg, Comm. 108 V. Hydrolog. Conf. Baltic States, Helsingfors (1936)
- [107] S.R. Carlberg, *New Baltic Manual* (1972)
- [108] A.L. Bradshaw et al., *Earth Planet Sci. Lett.*, **55** (1981) 99
- [109] A.L. Bradshaw, P.G. Brewer, *Mar. Chem.*, **23** (1988) 69
- [110] A.L. Bradshaw, P.G. Brewer, *Mar. Chem.*, **24** (1988) 155
- [111] W.J. Moore, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1976)
- [112] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1985)
- [113] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.*, **4** (1889) 129
- [114] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press, 73. Auflage (1992)
- [115] B.P. Nikolsky, T.A. Tolmacheva, *Zh. Fiz. Khim.*, **10** (1937) 495
- [116] B.P. Nikolsky et al., *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*, Eds. G. Eisenmann, M. Decker, New York (1967)
- [117] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.*, **24** (1923) 185
- [118] R.S. Becker, W.E. Wentworth, *Allgemeine Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1976)
- [119] K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 268
- [120] F.H. Himmel, *Wasser und Gewässer - Ein Handbuch*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1999)
- [121] H.L.F. v. Helmholtz, *Monatsber. Preuß. Akad. Wiss.*, Berlin (1881) 954
- [122] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- [123] K. Cammann, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem. Symp.*, **22** (1985) 35
- [124] K. Cammann, *Ion-Selective Bulk Membranes as Models for Biomembranes*, in: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 28, Springer Verlag, Berlin (1985)
- [125] E. Pungor, *Talanta*, **44** (1997) 1505
- [126] E. Pungor, *Pure & Appl. Chem.*, **64** (1992) 503
- [127] E. Pungor, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 184
- [128] G.A. Rechnitz, *Analytical studies*. In: *Ion-selective electrodes* (Ed.: R.A. Durst), Spec. Publ. 314, Washington (1969)
- [129] K. Cammann, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, in: F.L. Boschke et al. (Hrsg.), *Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*, Bd. XII, Springer Verlag, Berlin (1977)

- [130] J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924) 729
- [131] M. Volmer, T. Erdey-Gruz, *Z. Phys. Chem.*, **150** (1930) 203
- [132] H.-D. Wiemhöfer, K. Cammann, *Specific Features of Electrochemical Sensors, in Sensors, 2, Chemical and Biochemical Sensors*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1991)
- [133] M. Cremer, *Z. Biol.*, **47** (1906) 562
- [134] K. Schwabe, *pH-Meßtechnik*, Theodor Steinkopff Verlag, Dresden (1963)
- [135] K. Schwabe, H.D. Suschke, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 39
- [136] K. Schwabe, H. Dahms, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **65** (1961) 518
- [137] T. Dietz, K.G. Kreider, *Review of Materials for pH Sensing for Nuclear Waste Containment*, U.S. Department of Commerce (1985)
- [138] E. Kinoshita et al., *Talanta*, **33** (1986) 125
- [139] K. Kinoshita, M.J. Madou, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1089
- [140] W.T. Grubb, L.H. King, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 270
- [141] H.N. McMurray, P. Douglas, D. Abbot, *Sens. Actuators B.*, **28** (1995) 9
- [142] K. Cammann, *Bewertende Literatur- und Patentrecherche über coulometrische CO<sub>2</sub>-Messung*, Institut für Chemo- und Biosensorik e. V., Münster (1994)
- [143] A. Kato et al., *Anal. Sci.*, **7** (1991) 1577
- [144] P.C. Liao et al., *J. Mat. Res.*, **13** (1998) 1318
- [145] I. Lauks, M.F. Yuen, T. Dietz, *Sens. Actuators B*, **4** (1983) 375
- [146] M.L. Hitchman, S. Ramanathan, *Anal. Chim. Acta*, **263** (1992) 53
- [147] P.J. Kinlen, J.E. Heider, D.E. Hubbard, *Sens. Actuators B*, **22** (1994) 13
- [148] *Deutsche Offenlegungsschrift*, 4430662 A1 (1996)
- [149] A. Kato et al. (Toa Electronics Ltd., Japan), *Electrode for measuring pH and method for manufacturing it*, *Eur Pat. Appl.* 472398 A1 (1992)
- [150] A. Kato et al. (Toa Electronics Ltd., Japan), *Apparatus and method for stabilization of the electric potential of pH-electrodes*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 05203615 A2 (1993)
- [151] M. Bando (Horiba Ltd., Japan), *pH-Electrode with metal oxide-coated membrane*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 60195445 A2 (1985)
- [152] A. Fog, R.P. Buck, *Sens. Actuators*, **5** (1984) 137
- [153] L.D. Burke, D.P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, **162** (1984) 121
- [154] T. Katsube, I. Lauks, J.N. Zemel, *Sens. Actuators*, **2** (1982) 399
- [155] S. Aridizzone, A. Carugati, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 287
- [156] W. Olthuis, M.A.M. Robben, P. Bergveld, *Sens. Actuators B*, **2** (1990) 247
- [157] K.G. Kreider, M.J. Tarlov, J.P. Cline, *Sens. Actuators B*, **28** (1995) 167
- [158] W.J. Albery, M. Uttamlal, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 8
- [159] W.J. Albery et al., *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 14
- [160] J. Janata et al., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 179R

- [161] K. Cammann, H. Galster, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden – Eine Einführung für Praktiker, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1996)
- [162] F. Hofmeister, Arch. Exp. Patol. Pharmacol., **24** (1888) 247
- [163] D. Wegmann et al., Mikrochim. Acta, **3** (1984) 1
- [164] A.K. Covington, P.D. Whalley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82** (1986) 1209
- [165] S.J. Updike, G.P. Hicks, Nature, **214** (1967) 986
- [166] E. Bakker et al., Anal. Chem., **66** (1994) 516
- [167] E. Bakker, E. Pretsch, Anal. Chem., **70** (1998) 295
- [168] V. Horváth, G. Horvai, Anal. Chim. Acta, **282** (1993) 259
- [169] D.J. Cram, Angew. Chem., **98** (1986) 1041
- [170] D.J. Cram, Chem. Tech., (1987) 120
- [171] J. Petranek, O. Ryba, Anal. Chim. Acta, **72** (1974) 375
- [172] D.N. Reihoudt, P.J. Dijkstra, Pure Appl. Chem., **60** (1988) 477
- [173] W. Simon et al., Angew. Chem., **82** (1970) 433
- [174] K. Kimura, T. Miura, T. Shono, Anal. Chem., **62** (1990) 1510
- [175] P.L.H.M. Cobben et al., J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 10573
- [176] K. Cunningham et al., Analyst, **118** (1993) 341
- [177] D. Liu et al., Anal. Chim. Acta, **321** (1996) 173
- [178] W.E. Morf, G. Kahr, W. Simon, Anal. Lett., **7** (1974) 9
- [179] W.E. Morf, D. Ammann, W. Simon, Chimia, **28** (1974) 65
- [180] E. Bakker, Electroanalysis, **9** (1997) 1
- [181] R.P. Buck, E. Lindner, Pure & Appl. Chem., **66** (1994) 2527
- [182] R.P. Buck et al., J. Electroanal. Chem., **223** (1987) 51
- [183] F.G. Donnan, Z. Elektrochem., **17** (1911) 572
- [184] W.E. Morf, W. Simon, Conference on Ion-selective Electrodes-Budapest, Akadémiai Kiadó, Budapest (1978)
- [185] U. Schaller et al., Anal. Chem., **66** (1994) 391
- [186] E. Lindner et al., Anal. Chem., **60** (1988) 295
- [187] D. Ammann et al., Ion-Sel. Electrode Rev., **5** (1983) 3
- [188] T.A. Niemann, G. Horvai, Anal. Chim. Acta, **170** (1985) 359
- [189] M. Perry, E. Löbel, R. Bloch, J. Membran Sci., **1** (1976) 223
- [190] P. Gehrig et al., Helv. Chim. Acta, **73** (1990) 203
- [191] S. Yajima et al., Anal. Chem., **69** (1997) 1919
- [192] K. Tóth, E. Lindner, E. Pungor, Anal. Chim. Acta, **234** (1990) 57
- [193] U. Oesch, W. Simon, Anal. Chem., **52** (1980) 602
- [194] W.P.R.V. Stauthamer, Dissertation, Universität Twente (1994)
- [195] J. Ruzicka, U. Fiedler, Anal. Chim. Acta, **67** (1973) 1798
- [196] O. Leuchs, Kunststoffe Bd., Heft 12, **46** (1956) 548

- [197] K.N. Mikhelson, *Sens. Actuators B*, **18-19** (1994) 31
- [198] J. Wang, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 450R
- [199] M.E. Collison, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 425A
- [200] A.D.C. Chan, D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 32
- [201] A.D.C. Chan, X. Li, D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2512
- [202] S.A. O'Reily, S. Daunert, L.G. Bachas, *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1278
- [203] S.S.S. Tan et al., *Anal. Chim. Acta*, **255** (1991) 35
- [204] A.F. Shoukry, H. Ibrahim, *J. Electroanal. Chem.*, **272** (1989) 79
- [205] T. Fujinama et al., *Chem. Lett.*, (1990) 127
- [206] H. He, H. Li, G. Mohr, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 123
- [207] R. Aubeck, C. Bräuchle, N. Hampp, *Analyst*, **116** (1991) 811
- [208] R.P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994) 2527
- [209] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (1995) 507
- [210] K. Cammann, Fehlerquellen bei Messungen mit ionenselektiven Elektroden, (Eds.: H. Kientz, R. Bock, W. Fresenius), *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [211] E. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 83
- [212] R.Y. Xie et al., *Anal. Chim. Acta*, **184** (1984) 259
- [213] A. Attiyat, C.D. Christian, *Anal. Sci.*, **4** (1988) 13
- [214] G. Horvai, *Sens. Actuators B*, **43** (1997) 94
- [215] G.D. Christian, *Analyst*, **119** (1994) 2309
- [216] V.P.Y. Gadzepko, G.D. Christian, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 279
- [217] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [218] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1988)
- [219] D.A. Skoog, J.L. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin (1996)
- [220] G. Henze; R. Neeb, *Elektrochemische Analytik*, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [221] G.M. Barrow, *Physikalische Chemie*, 3 Aufl., Bohmann, Wien (1980)
- [222] J. Schuppan, *Theorie und Meßmethoden der Konduktometrie*, Akademie, Berlin (1980)
- [223] UNESCO, *Tech. Pap. Mar. Sci.*, **37**, Paris (1982)
- [224] F. Culkin, N.D. Smith, *IEEE J. Ocean. Eng.*, OE-5, **No. 1** (1980) 22
- [225] N.P. Fofonoff, *J. Geophys. Res.*, **98** 1985) 3332
- [226] UNESCO, *Tech. Pap. Mar. Sci.*, **54**, Paris (1982)
- [227] World Ocean Circulation Experiment, WOCE Report No. 68/91, Rev. 1 (1994)
- [228] J. Schuppan, *Anwendungen der Konduktometrie*, Akademie, Berlin (1980)
- [229] D.M. Kern, *J. Chem. Educ.*, **37** (1960) 14
- [230] T.H. Maren, *Physiol. Rev.*, **47** (1967) 595
- [231] C. Cammaroto et al., *Sens. Actuators B*, **48** (1998) 439

- [232] E. Johanson, C. Faurholt, *Acta Chem. Scand.*, **14** (1960) 2240
- [233] A.E. Dennard, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **A** (1966) 812
- [234] D.M. Himmelblau, A.L. Babb, *Ind. Eng. Chem.*, **51** (1959) 1403
- [235] A.J. Ellis, W.S. Fyfe, *Rev. Pure. Appl. Chem.*, **7** (1957) 261
- [236] E. Schumacher, B. Hackmann, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **304** (1980) 358
- [237] N. Köhling, Diplomarbeit, Fachhochschule Münster (1999)
- [238] W.H. Austin et al., *J. Appl. Physiol.*, **19** (1964) 893
- [239] H. Bartels, R. Wrbitzky, *Pluegers Arch.*, **271** (1960) 162
- [240] O. Siggaard-Andersen, *The acid-base status of the blood*, 4<sup>th</sup> ed., Munksgaard, Kopenhagen (1974)
- [241] A.H.J. Maas et al., *Ann. Clin. Biochem.*, **21** (1984) 26
- [242] H.S. Harned, R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 2030
- [243] O. Siggaard-Andersen, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **14** (1962) 587
- [244] A.H.J. Maas, A.N.P. van Heijst, B.F. Visser, *Clin. Chim. Acta*, **33** (1971) 325
- [245] A. Corbach, Dissertation in Vorbereitung, Universität Münster (2000)
- [246] P.C. Meier et al. in J. Koryta (ed.) *Medical and biomedical applications of electrochemical devices*, J. Wiley & Sons, Chichester (1980)
- [247] D. Löhmann, Diplomarbeit, Fachhochschule Lübeck (1998)
- [248] INGOLD, Anleitung zur Kohlendioxid-Elektrode Typ 15 232 3000
- [249] F. Honold, B. Honold, *Ionenselektive Elektroden – Grundlagen und Anwendungen in Biologie und Medizin*, Birkhäuserverlag, Basel (1991)
- [250] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **48** (1976) 127
- [251] Entwicklung eines Kohlendioxid-Sensors für den Unterwassereinsatz, Forschungsantrag an BMBF/BEO, Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster (1997)
- [252] J.D. Klein, A. Yen, S.L. Clauson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **324** (1994) 347
- [253] Kohlrausch, *Praktische Physik 2*, Teubner Verlag, Stuttgart (1985)
- [254] J.D. Klein, S.L. Clauson, S.F. Cogan, *J. Mat. Res.*, **4** (1989) 1505
- [255] J.D. Klein, S.L. Clauson, S.F. Cogan, *J. Mat. Res.*, **10** (1995) 328
- [256] T. Trapp, C. Kötter, K. Cammann, *Sensors Series: Eurosensors XII - Volume 1* (Ed.: N.M. White), Institute of Physics Publishing, Bristol (1998) 55
- [257] M.J. Tarlov, S. Semancik, K.G. Kreider, *Sens. Actuators B*, **1** (1990) 293
- [258] K. Buhlmann, Dissertation, Universität Münster (1997)
- [259] D.C. Cullen, R.S. Sethi, C.R. Loewe, *Anal. Chim. Acta.*, **231** (1990) 33
- [260] R.F. Taylor, I.G. Merenchic, R.H. Spencer, *Anal. Chim. Acta.*, **249** (1991) 67
- [261] A.G. Dickson, *Mar. Chem.*, **44** (1994) 131
- [262] F.W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, 104. Aufl, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1993)
- [263] T. Trapp, B. Ross, K. Cammann, *Proc. Eurosensors XI, Vol. 2*, Warschau (1997) 559



- [264] M. Jakubith, Memofix: Chemie und Chemietechnik, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1992)
- [265] K. Wiegran, T. Trapp, K. Cammann, *Chimia*, **7-8** (1998) 400
- [266] K. Wiegran, T. Trapp, K. Cammann, *Sens. Actuators B*, **57** (1999) 120
- [267] ERCON INC, Datenblatt zu: Electrode sensor coating material ERCON R-474 (DPM-80), Waltham, USA (1994)
- [268] ADM-Elektronik, Benutzerhandbch MoS Oxygen Sensor, Warnau (1995)
- [269] A.J. Bard, J. Jordan, R. Parsons, Standard potentials in aqueous solution, Dekker, New York (1985)
- [270] W.M. Wiese, U.S. Patent 3723281 (1973)
- [271] H.B. Herman, G.A. Rechnitz, *Science*, **184** (1974) 1074
- [272] H.B. Herman, G.A. Rechnitz, *Anal. Lett.*, **8** (1975) 147
- [273] J.A. Greenberg, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **141** (1982) 57
- [274] C. Behringer et al., *Anal. Chim. Acta*, **233** (1990) 41
- [275] J.H. Shin et al., *Anal. Chem.* **68** (1996) 221
- [276] M.E. Meyerhoff et al., *Anal. Chem.*, **59** (1987) 144
- [277] E.A. Materova et al., *Élektrokhimiya*, **15** (1979) 1185
- [278] Deutsche Offenlegungsschrift 2215378
- [279] F. Oehme, Ionenselektive Elektrode, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg (1991)
- [280] U. Lemke, Diplomarbeit, Universität Münster (1989)
- [281] I.J. Yoon et al., *J. Electroanal. Chem.*, **464** (1999) 135
- [282] A. Schwake, Dissertation, Universität Münster (1998)
- [283] U. Trebbe, Diplomarbeit, Universität Münster (1996)
- [284] G. Kattner, *Mar. Chem.*, **67** (1999) 61
- [285] AVL, Benutzerhandbuch AVL OMNI™, Rev. 9.0, Graz (1999)
- [286] Orion Research, Handbook of electrode technology
- [287] R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1998)
- [288] I. Dransfeld, R. Behrens, T. Weiß, Fortbildungskurs Chemo- und Biosensorik, Teil I, ASTEC GmbH, Münster
- [289] M. Niggemann, Dissertation, Universität Münster (1999)
- [290] E. Schrüfer, Elektrische Meßtechnik, Carl Hanser Verlag, München (1992)
- [291] U. Tietze, Ch. Schenk, Halbleiter-Schaltungstechnik, 10. Aufl., Springer Verlag, Berlin (1993)
- [292] D.A. Hansell, *Mar. Chem.*, **41** (1993) 195
- [293] Y. Sugimura, Y. Suzuki, *Mar. Chem.*, **24** (1988) 105
- [294] C. Minero, V. Maurino, E. Pelizetti, *Mar. Chem.*, **58**, (1997) 361
- [295] E. Pelizetti, N. Serpone, Homogenous and heterogenous photocatalysis, Reidel, Dordrecht (1986)

- [296] K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig (1990)
- [297] M. Stockhausen, Mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme, 2. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt (1987)



# Danksagung

---

Ich danke Herrn Prof. Dr. Karl Cammann für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung, die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten sowie die Förderung des selbständigen wissenschaftlichen Arbeitens.

Weiterhin gilt mein Dank für die fruchtbare wissenschaftliche und gleichermaßen zielorientierte Betreuung meinem Abteilungsleiter Herrn Dr. Oleksandr Shulga und meinen Gruppenleitern Herrn Dr. Bernd Roß, Herrn Dr. Frank Zuther und Herrn Dr. Matthias Niggemann.

Für das freundliche Arbeitsklima, die stetige Diskussionsbereitschaft und die große Hilfsbereitschaft bei großen und kleinen Problemen möchte ich mich herzlichst bei den Kollegen der Gruppe Chemosensorik bedanken. Hier sind zu nennen: Arnim Corbach, Frank Hüppmeier, Nico Köhling, Simone Brosius, Ursula Möhlenkamp und Uwe Trebbe.

Nicht zu vergessen in dieser Aufstellung sind meine ehemaligen Kollegen Andree Schwake, Christoph Hilker, Rainer Schüler und Thilo Trapp.

Weiterhin gebührt allen Kollegen der ersten Etage für unzählige Tipps, Tricks und Anregungen ein Wort des Dankes. In der Hoffnung niemanden vergessen zu haben: Bettina Romberg, Frank Wendzinski, Guido Schwartenbeck, Heinz Hinkers, Holger Ernst, Jochen Eshold, Joachim „Schröder“ Schneider, Karl Köckemann, Michael Borchardt, Otto Waßmus, Ralf Steinkuhl und Stefan Adam.

Des weiteren möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Chemo- und Biosensorik, sowie den Arbeitskreismitarbeitern von Herrn Prof. Dr. K. Cammann, Herrn Prof. Dr. M. Knoll und Herrn Prof. Dr. J.T. Andersson für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten seien an dieser Stelle meine PraktikantInnen Benedikte Roberz, Sebastian Schroth, Thorsten Schepers und Tina Nagel erwähnt.

Die Erstellung dieser Arbeit wäre ohne die tatkräftige und kompetente Hilfe der Korrektoren Julia Wille, Helga Bietmann, Michaela Bietmann, Matthias Niggemann und Uwe Trebbe nicht möglich gewesen. Auch Ihnen gilt mein herzlichster Dank.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und speziell meinen Eltern für die mehr als nur finanzielle Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit. Ebenso danke ich allen meinen Freunden und Freundinnen, die mit dazu beigetragen haben, dass die Zeit des Studiums nicht nur von Arbeit, sondern vor allem von Freude geprägt war.

Abschließend und von ganzem Herzen danke ich meiner lieben Verlobten Michaela für ihr Verständnis und ihre Unterstützung in den vergangenen Jahren. Ohne ihre Liebe und ihre Motivation wäre die Fertigstellung dieser Arbeit nicht so angenehm verlaufen. - Danke!

# Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Name	Kai Wiegran
Geburtsdatum	11. März 1972
Geburtsort	Wilhelmshaven, Niedersachsen
Familienstand	ledig
Eltern	Roland Wiegran Maria Wiegran, geb. Buitrago

## Schulbildung

1978 – 1982	Grundschule Katharinenfeld in Wilhelmshaven
1982 – 1984	Orientierungsstufe der Franziskussschule in Wilhelmshaven
1984 – 1991	Gymnasium Cäcilien-schule in Wilhelmshaven
22. Mai 1991	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

## Grundwehrdienst

Juli 1991 – Juli 1992	Ableistung des Grundwehrdienstes in List auf Sylt und Bonn
-----------------------	--

## Hochschulausbildung

Oktober 1992	Aufnahme des Studiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (WWU) im Studiengang Diplom-Chemie
25. April 1995	Diplom-Chemiker-Vorexamen
25. Juni 1997	Mündliche Diplom-Chemiker-Prüfung
August 1997 – April 1998	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Cammann Titel: „Entwicklung eines coulometrischen Sensors für die Bestimmung von Gelöstkohlendioxid“
28. April 1998	Zuerkennung des Diploms
Mai 1998	Beginn der vorliegenden Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Cammann

## **Beruflicher Werdegang**

August 1997 – Oktober 1997	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster
November 1997 – April 1998	Studentische Hilfskraft am Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB), Münster
Mai 1998 – Februar 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemo- und Biosensorik (ICB), Münster
März 1999 – Oktober 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster

Keine Seele,  
Die nicht ein Fieber, gleich den Tollen, fühlte  
Und Streiche der Verzweiflung übte. Alle,  
Bis auf das Seevolk, sprangen in die schäumge Flut  
Und flohn das Schiff, jetzt eine Glut durch mich.  
Der Sohn des Königs, Ferdinand, sein Haar  
Empongesträubt wie Binsen, nicht wie Haar,  
Sprang vor den andern, schrie: Die Höll ist ledig  
Und alle Teufel hier!

WILLIAM SHAKESPEARE (1564-1616)

Der Sturm (1611), 1. Aufzug, 2. Szene

Luftgeist Ariel zu Prospero