



Doctoral Thesis

## **In Situ Application of Profiling Ion-Selective Sensor Systems in Lakes**

**Author(s):**

Athavale, Rohini

**Publication Date:**

2018

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000274935> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 25123

***IN SITU* APPLICATION OF PROFILING ION-SELECTIVE SENSOR  
SYSTEMS IN LAKES**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ROHINI ATHAVALE

*MSc Analytical Chemistry, University of Mumbai*

born on 23.05.1988

citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner  
Dr. Andreas Brand, co-examiner  
Prof. Dr. Eric Bakker, co-examiner  
Dr. Dirk de Beer, co-examiner

2018

## Summary

*In-situ* measurements are important for the study of lake ecosystems as several biogeochemical processes in the water column are confined to very narrow zones which can be highly dynamic in time and heterogeneous in space. New insights into these reactions can only be gained by *in situ* observations at high spatial and temporal resolution. Current practices involve sampling with devices like Niskin bottles. Such classical sampling tools typically integrate measurements over half a meter due to their dimensions. Moreover, biases in results can be introduced due to preservation and storage of samples as well as from changing environmental conditions, when deep water samples are brought to the surface. Modern sensor technologies promise to overcome the limitations of such classical analytical practices. Existing platforms are often equipped with sensors for various physical parameters like temperature, conductivity, photosynthetically active radiation (PAR) and chemical parameters like pH, O<sub>2</sub> and sulfide. Still, reliable sensors for *in situ* profiling of chemical species relevant to carbon, nitrogen and phosphorous cycles are lacking. Ion selective electrodes (ISEs) have not been used widely in lakes owing to limitations in their detection limit and problems of pressure compensation.

The presented work combines recent developments in the field of solid contact ion selective electrodes (SC-ISEs) and demonstrates the possibility of gaining new insights into aquatic ecological processes. To achieve the goal of high resolution profiling of nutrients and inorganic carbon species, new solid state sensors were fabricated with materials and designs suitable for measurements in lake waters and robust to changes in redox conditions, reactive solutes and physical changes. Furthermore, we developed an *in situ* calibration protocol, which accounted for drift and interferences that are inherent with these type of sensors.

In the first step, we investigated how the choice of design of SC-ISE affects its response in natural environments in spite of its ideal analytical performance in controlled laboratory conditions. For this purpose, we present two designs of ammonium selective SC-ISEs, one with transducer dispersed with the sensing matrix to form a single layer (SL) design and another with a transducer layer sandwiched between the sensing membrane and the glassy carbon surface that results in a double layer (DL) design. On deployment in a eutrophic lake the SL design showed sulfide sensitivity while the DL design proved to be free of drift due to sulfide interference. This was attributed to the shielding effect of the sensing membrane with a very low diffusion coefficient. On application of the developed calibration protocol to the obtained high-resolution EMF profiles recorded *in situ*, we derived the detailed concentration profiles. These concentration profiles resolved not only expected features such as steep gradients close to the anoxic hypolimnion but also indicated details about a potential mineralization zone

observed in the epilimnion that could have been entirely missed even by advanced sampling systems.

The design was further improved to remove light sensitivity by introducing functionalized multiwall carbon nanotubes (f-MWCNTs) as a transducer in the established DL design. The optimized sensors showed low drift values on *in situ* calibration and were found to be insensitive to high sulfide concentrations on application in the same eutrophic lake. With their ease of fabrication and the robust analytical performance, the f-MWCNT -based SC-ISEs for ammonium and pH demonstrated their potential as reliable candidates for high resolution profiling in fresh waters.

The DL layer design with f-MWCNTs was further utilized to build an ISE based system that directly measures dissolved CO<sub>2</sub> concentrations without any need of calculations or thermodynamic considerations. The CO<sub>2</sub>-ISE couple consisted of an H<sup>+</sup> selective SC-ISE measuring directly against a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> selective SC-ISE. The main advantages of using such a setup compared to the conventional Severinghaus gas probe were, (i) its response time of <10s, and (ii) high selectivity for CO<sub>2</sub> analysis with insignificant interference from other ions and (iii) its insensitivity towards H<sub>2</sub>S. During this study, we also customized and modified the calibration protocol for in-situ CO<sub>2</sub> measurements and reduced the effort of in situ sampling to only two points for drift and interference correction. Fine features in the high-resolution CO<sub>2</sub> profile obtained by the ISE couple could indicate mineralization of organic mass occurring in a narrow zone just below the oxycline.

In summary, different potentiometric sensor designs were studied, fabricated and tested for in situ application in a eutrophic lake system that posed many challenges to the sensor performance. These challenges were tackled by tuning the properties of the building blocks of the sensors to the desired application and by developing an optimized calibration protocol. With response times of only a few seconds, insensitivity towards changes in redox conditions, sulfidic environments, varying light intensities, the profiling system with integrated SC-ISEs opens the door for many more possible *in situ* applications to investigate the biogeochemistry of fresh waters.

## Zusammenfassung

In-situ-Messungen sind wichtig für die Untersuchung von Seeökosystemen, da biogeochemische Prozesse in der Wassersäule oft auf räumlich eng begrenzte Zonen beschränkt sind, die zeitlich dynamisch und räumlich heterogen sein können. Neue Erkenntnisse zu diesen Reaktionen können nur durch *in situ* Beobachtungen mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung gewonnen werden. Aktuelle Praktiken basieren auf der Probenahme mit Geräten wie der Niskin-Flasche. Solche Methoden integrieren Messungen typischerweise über einen halben Meter Wassersäule. Darüber hinaus können analytische Ergebnisse wegen der Konservierung und Lagerung von Proben oder aufgrund sich ändernder Umweltbedingungen beim Transfer an die Oberfläche verfälscht werden. Moderne Sensortechnologien versprechen, diese Grenzen klassischer analytischer Praktiken zu überwinden. Vorhandene Messgeräte sind mit Sensoren für verschiedene physikalische Parameter wie Temperatur, Leitfähigkeit, photosynthetisch aktive Strahlung (PAR) und chemische Parameter wie pH, O<sub>2</sub> und Sulfid ausgestattet. Dennoch fehlen zuverlässige Sensoren für die *in situ*-Profilierung von chemischen Spezies, die für Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphor-Kreisläufe relevant sind. Ionenselektive Elektroden (ISEs) wurden in Seen aufgrund ihrer geringen Nachweisgrenze und der Druck Empfindlichkeit, selten verwendet.

Die hier vorgestellten Arbeiten verbinden neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Festkontakt-ionenselektiven Elektroden (SC-ISEs) und zeigt Möglichkeiten auf, neue Einblicke in aquatische ökologische Prozesse zu gewinnen. Um das Ziel einer hochauflösenden Profilierung von Nährstoffen und anorganischem Kohlenstoff Spezies zu erreichen, wurden neue Festkörpersensoren mit Materialien und Aufbau so optimiert, dass sie für Messungen im Seewasser geeignet sind und robust gegenüber Änderungen von Redoxbedingungen, reaktiven gelösten Stoffen und physikalischer Umgebung reagieren. Darüber hinaus haben wir ein *in situ* Kalibrierungsprotokoll entwickelt, das Drift und Interferenzen berücksichtigt, die diesen Sensortypen eigen sind.

Trotz idealer analytischer Leistung unter kontrollierten Laborbedingungen, können natürliche Umweltbedingungen die Reaktion von SC-ISEs stark beeinträchtigen. Um solche Sensoren für die Anwendung zu optimieren, stellen wir in einem ersten Schritt zwei Designs von ammoniumselektiven SC-ISEs her, eines mit einem in der Sensormatrix dispergierten Transducers zur Bildung einer einzelnen Schicht (SL) und ein weiteres mit einer zwischen der Sensormembran und der resultierenden Glaskohlenstoffoberfläche angeordneten Transducers in einer Doppelschicht (DL). Beim Einsatz in einem eutrophen See zeigte das SL-Design

Sulfid-Empfindlichkeit, während der DL-Sensor keine Drift aufgrund von Sulfid-Interferenz zeigte. Dies wurde auf die Abschirmwirkung der Sensormembran mit einem sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten zurückgeführt. Mit einem optimierten Kalibrierungsprotokoll konnten wir aus den aufgezeichneten hochauflösenden EMF-Profilen detaillierte Konzentrationsprofile herleiten. Diese Daten lösten nicht nur erwartete Merkmale wie steile Gradienten am Übergang zum anoxischen Hypolimnion auf, sondern deuteten auch Details über potentielle Mineralisierungszonen im Epilimnion an, die auch durch aufwändige Probenahme übersehen werden.

Das Sensor Design wurde weiter verbessert, um die Lichtempfindlichkeit der Signale zu vermeiden, indem modifizierte mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (f-MWCNTs) als Transducer ins DL-Design eingeführt wurden. Diese Lösung zeigte niedrige Driftwerte bei der *in situ*-Kalibrierung und erwies sich als unempfindlich gegenüber hohen Sulfidkonzentrationen. Mit der einfachen Herstellung und der robusten analytischen Leistung für Ammonium und pH haben die f-MWCNT-basierten SC-ISEs ihr Potential als zuverlässige Kandidaten für hochauflösendes Profilierung im Seewasser bewiesen.

Das DL-Schichtdesign mit f-MWCNTs wurde weiter genutzt, um ein ISE-basiertes System zu erstellen, das gelöste CO<sub>2</sub>-Konzentrationen direkt misst, ohne dass Berechnungen oder thermodynamische Überlegungen erforderlich sind. Das CO<sub>2</sub>-ISE-Paar bestand aus einer H<sup>+</sup>-selektiven SC-ISE, die direkt gegen eine CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-selektive SC-ISE gemessen wurde. Die Vorteile eines solchen Aufbaus im Vergleich zur herkömmlichen Severinghaus Sonde waren eine schnelle Reaktionszeit von <10 s, eine hohe Selektivität für die CO<sub>2</sub>-Analyse mit unbedeutender Interferenz durch andere Ionen und die Unempfindlichkeit gegenüber H<sub>2</sub>S. In dieser Studie haben wir auch das Kalibrierungsprotokoll für *in situ* CO<sub>2</sub>-Messungen angepasst und modifiziert und den Aufwand für die Probenahme auf nur zwei Punkte zur Drift- und Interferenzkorrektur reduziert. Feine Merkmale im hochauflösenden CO<sub>2</sub>-Profil des ISE-Paares könnten auf eine Mineralisierung organischer Substanzen in einer schmalen Zone unmittelbar unterhalb der Oxykline hinweisen.

Verschiedene Sensortypen wurden für die *in situ*-Anwendung in einem geschichteten See entwickelt, und getestet. Die analytischen Herausforderungen wurden angegangen, indem die Eigenschaften der Bausteine der Sensoren auf die gewünschte Anwendung abgestimmt wurden und ein optimiertes Protokoll für die Kalibrierung entwickelt wurde. Mit Reaktionszeiten von nur wenigen Sekunden, mit ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen der Redoxbedingungen, sulfidischen Umgebungen und variierenden Lichtintensitäten eröffnen die

Profilierungssysteme mit integrierten SC-ISEs die Möglichkeit für viele weitere *in situ* Anwendungen zur Untersuchung der Biogeochemie von Süßwassersystemen.