

Galvanischer O₂-Mikrosensor

Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in wäßrigen Medien

Der galvanische O₂-Mikrosensor ist zur *insitu*-Bestimmung von Sauerstoff in wäßrigen Medien entwickelt worden und kann in limnischen und marinen Gewässern, Abwässern, Klärschlämmen und sedimentähnlichen Proben eingesetzt werden. Dieser Sauerstoffsensor unterscheidet sich von anderen auf dem Markt befindlichen Sauerstoffsensoren vor allem darin, daß er *praktisch zehrungsfrei* arbeitet und die Sensormembran somit nicht angeströmt werden muß. Bei Messungen in stationären Systemen entfällt somit der Einsatz eines Rührers. Der zweite wesentliche Unterschied gegenüber anderen Sauerstoffsensoren besteht darin, daß der galvanische Sauerstoffmikrosensor von AMT *erheblich schnellere Ansprechzeiten* aufweist. Sie liegen für t_{90%} im Bereich bis zu 200 Millisekunden gegenüber ca. 6 bis 30 Sekunden bei herkömmlichen Sensoren. Der dritte Vorteil dieses neuen Mikrosensors liegt in der Mikrosensortechnologie begründet. Galvanische Sauerstoffmikrosensoren sind *hochortsauflösend* und können Konzentrationsprofile in µm-Schritten ermöglichen, so daß auch Messungen in weichen Sedimenten oder Schlämmen realisierbar sind.

Das allgemeine Funktionsprinzip

Das Prinzip des galvanischen Mikrosensors besteht darin, daß der im Analyten gelöste gasförmige Sauerstoff aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußeren über eine *nur für Gase durchlässige Membran* in das Innere des Sensors gelangt. Im Sensorinneren befinden sich geeignete Sensorelektroden in einem Elektrolyten, die so ausgewählt wurden, daß sich ein für die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs an der Arbeitselektrode notwendiges Potential von allein einstellt. Der Sensor ist also selbstpolarisierend und hat deshalb erheblich kürzere Einstellzeiten nach Zuschaltung der Spannungsversorgung als das bei den überwiegend auf dem Markt befindlichen amperometrischen Sensoren der Fall ist. Gelangt nun der Sauerstoff durch Permeation oder Diffusion (je nach Art der Membran) über die Membran in den Sensor, diffundiert der Sauerstoff an die Arbeitselektrode. Dort wird der Sauerstoff elektrochemisch reduziert, was einen dem Sauerstoffpartialdruck bzw. der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten direkt proportionalen Stromfluß auslöst. Dieser Strom liegt bei diesem Mikrosensor im Pikoamperebereich und wird noch innerhalb des Sensors in ein Ausgangssignal von 0...5 Volt umgewandelt. Der Stromfluß im Sensor sorgt aufgrund des damit verbundenen Stoffumsatzes außerdem dafür, daß bei großen Konzentrationssprüngen "von groß zu klein" *sehr schnelle Abreicherungszeiten* und damit schnelle Einstellzeiten realisiert werden können.

Jeder Sauerstoffsensor muß ergänzend - wie jeder andere elektrochemische Sensor auch - mit einer Temperaturmessung kombiniert werden. Bei Unterwassersonden, die bei AMT GmbH geordert werden, ist der Temperatursensor und die temperaturabhängige Korrektur des Meßsignals bereits inklusive. Für Messungen im Durchflußsystem werden spezielle Temperaturfühler zur Integration in das Fließsystem angeboten. Bei den Laboranwendungen muß der Kunde für die Temperaturmessung sorgen. Wird ein Sensor mit Temperaturkompensationsdaten geordert, kann die Temperaturkorrektur sehr einfach mit einem Faktor oder - je nach Genauigkeitsansprüchen - mit einer Formel erfolgen.

Die Vorteile der Mikrosensortechnologie

Für den galvanischen O₂-Sensor wurden hinsichtlich der geometrischen Strukturen Abmaße gewählt,

die diesen zu einem echten **Mikrosensor** machen. Elektrodendurchmesser unter 25 μm , eine hauchdünne spezielle Membran mit sehr kleinem Durchmesser, extrem kurze Diffusionswege für den Sauerstoff zur Arbeitselektrode, sowie vernachlässigbare Stoffumsätze an den Elektroden führen letztendlich zu *Ansprechzeiten ($t_{90\%}$) bis hinunter zu wenigen hundert Millisekunden*. Zehrungseffekte des Sensors werden dabei stark zurückgedrängt. Die *Rührabhängigkeit des Sensors kann deshalb praktisch vernachlässigt werden*. Ein Anströmen der Sensormembran kann daher entfallen. Die äusseren geometrischen Abmaße des Mikrosensors im sensitiven Bereich von wenigen Mikrometern erlauben es darüber hinaus, *insitu* Messungen durchzuführen, ohne dabei im Mesbereich bestehende Strukturen, Gleichgewichte oder Konzentrationsgradienten nennenswert zu zerstören. Letzteres ist besonders wichtig, wenn Messungen in Schlämmen oder sedimentähnlichen Strukturen durchgeführt werden sollen.

Technische Daten für alle O₂-Mikrosensorköpfe unabhängig vom Sensordesign *)

- ☞ Meßprinzip: galvanischer, selbstpolarisierender Sensor mit Membran
- ☞ 3 Sensorelektroden
- ☞ Betriebsbereitschaft in wenigen Sekunden
- ☞ Anströmung oder Rühren ist nicht erforderlich, praktisch keine Zehrung
- ☞ für die Aufnahme hochortsauflösender Konzentrationsprofile geeignet
- ☞ Konzentrationsbereiche: 0...150% O₂-Sättigung (Standard),
höhere Konzentrationen auf Anfrage
- ☞ Genauigkeit des Sensors: besser als 2% vom Meßwert
- ☞ Konzentrationsauflösung: variabel, nach Kundenwunsch z.B. 0,1% Sättigung
- ☞ Messungen im Temperaturbereich von 0°C bis 30°C
- ☞ Ansprechzeiten: $t_{90\%}$: bis hinunter zu 200 Millisekunden
(Anmerkung: Die Ansprechzeiten, die auf der Anzeige eines Gerätes oder mit Hilfe einer nachgeschalteten Elektronik wahrgenommen werden, können durch notwendige Puffermaßnahmen länger erscheinen. Dadurch wird aber das Ansprechverhalten des eigentlichen Sensorkopfes nicht beeinträchtigt.)
- ☞ Lebensdauer: ca. 1 Jahr bei 100%
- ☞ Druckstabilität wahlweise bis 10 bar
- ☞ Querempfindlichkeiten:
 - geringe Querempfindlichkeit gegenüber CO₂ (nur bei sehr hohen Konzentration, z.B. direktes Anströmen der Sensormembran mit CO₂-Gas aus einer Vorratsflasche): lokale Veränderungen des pH-Wertes können zu einem veränderten Ansprechverhalten des Sensors führen;
 - H₂S führt bei längerem Einwirken in höheren Konzentrationen zu einer Beeinträchtigung der Standzeit und u.U. zu falschen Meßergebnissen wie bei allen anderen kommerziell erhältlichen amperometrischen oder galvanischen Sauerstoffsensoren auch

*) Änderungen, die dem technischen Fortschritt dienen, behalten wir uns vor.

Ausführungsformen von galvanischen O₂-Mikrosensoren

1.) Laborsensor mit integrierter Elektronik



Dieser Sensor ist für die Anwendung im Labor und im einfachen Feldbetrieb entwickelt worden und wurde auf die angebotenen Meßgeräte abgestimmt. Der Sensor verfügt über ein Titanhousing, einen wasserdichten Steckeranschluß (IP 68), einen austauschbaren Sensorkopf und eine abschraubbare Schutzkappe (auf eigenes Risiko - kein Ersatz bei mechanischer Zerstörung). An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: der Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) sowie außerdem die H₂S-Standardsensorköpfe Typ I (0,05...10 mg/l H₂S), Typ II (0,5...50 mg/l H₂S) und Typ III (0,01...3 mg/l H₂S) sowie weitere auf Anfrage. Der Sensorkopfwechsel erfolgt sehr einfach durch Abziehen und Aufstecken des Sensorkopfes durch den Kunden vor Ort, wobei kein Wasser in die Steckerverbindung eindringen darf.

2.) Flachwassersensor für Unterwassersonden



Der Flachwassersensor ist für den Einsatz in Kombination mit sogenannten CTD-Sonden bis 100 Meter Wassertiefe entwickelt worden. Deshalb verfügt er auch bereits über einen Unterwasserstecker vom Typ wet con BH-4-MP. Weitere Merkmale sind die integrierte Elektronik, das Titanhousing sowie der austauschbare Sensorkopf. An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: der Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) sowie außerdem die H₂S-Standardsensorköpfe Typ I (0,05...10 mg/l H₂S), Typ II (0,5...50 mg/l H₂S) und Typ III (0,01...3 mg/l H₂S) sowie weitere auf Anfrage. Der Sensorkopfwechsel erfolgt sehr einfach durch Abziehen und Aufstecken des Sensorkopfes durch den Kunden vor Ort, wobei kein Wasser in die Steckerverbindung eindringen darf.

Einsatzmöglichkeiten von galvanischen O₂-Mikrosensoren

1. Einsatz im Labor:
 - Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel
 - + Temperaturfühler
 - + Leitfähigkeitsmeßgerät (bei stark schwankenden Salzkonzentrationen)

2. Feldmessungen bis 1 m Wassertiefe:
 - a) Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel
 - + Temperaturfühler
 - + Leitfähigkeitsmeßgerät (bei stark schwankenden Salzkonzentrationen) oder
 - b) O₂-Sonde mit Sensoren für O₂ (Flachwasser), Leitfähigkeit, Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software

3. Online insitu Messungen bis maximal 100 Meter Wassertiefe:
 - a) O₂-Sonde mit Sensoren für O₂ (Flachwasser), Leitfähigkeit, Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software oder
 - b) Ausstattung einer vorhandenen Sonde, die über einen freien Kanal für den O₂-Sensor und außerdem mindestens schon über Sensoren für Leitfähigkeit, Temperatur und Druck verfügt, mit einem Flachwassersensor,
 - + Integration der Formeln für die Berechnung der Sauerstoffkonzentration bzw. Sauerstoffsättigung in die Software