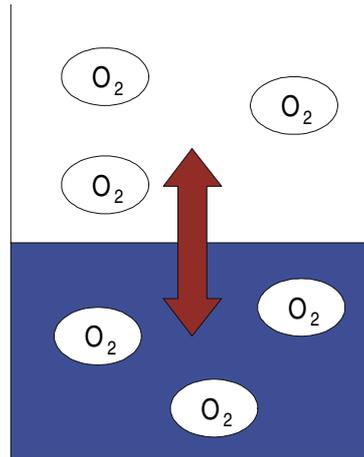


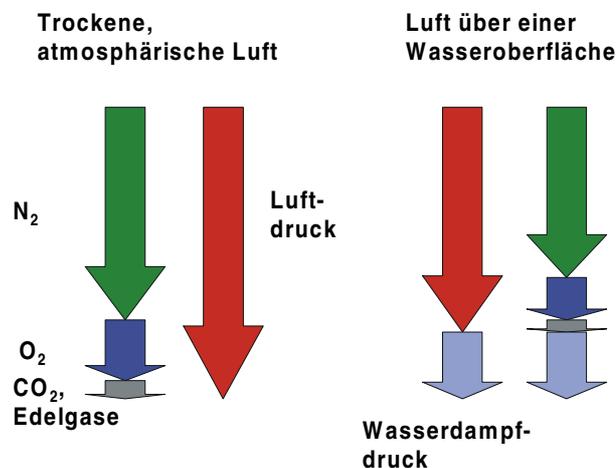
# Sauerstoff

## Grundlagen

Sauerstoff ist nicht nur Bestandteil der Luft, sondern liegt als gelöstes Gas auch in Flüssigkeiten vor. Ein Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn der Sauerstoffpartialdruck, also der Anteil am Gesamtdruck, der vom Sauerstoff verursacht



wird, in Luft und Flüssigkeit gleich ist. Die Flüssigkeit ist dann sauerstoffgesättigt. Bezüglich der physikalisch-chemischen Richtigkeit sei angefügt, daß es sich beim Partialdruck in der Flüssigkeit eigentlich um die Fugazität handelt. Im relevanten Druckbereich für die Messungen ist ein Gleichsetzen beider Größen jedoch zulässig, wodurch wir uns in den weitergehenden Betrachtungen auf den Partialdruck beschränken können. In trockener atmosphärischer Luft beträgt der Sauerstoffpartialdruck 20,95 % des Luftdrucks. Über einer Wasseroberfläche reduziert sich dieser Anteil, weil auch Wasserdampf einen Dampfdruck und damit einen Partialdruck besitzt.



Es ergibt sich unter Sättigungsbedingungen:

$$p_{O_2}(T) = 0,2095 \cdot (p_{Luft} - p_w(T)) \quad (1)$$

mit  $p_{O_2}(T)$  als Sauerstoffpartialdruck,  $p_{Luft}$  als Luftdruck und  $p_w(T)$  als Wasserdampfdruck.  $(T)$  kennzeichnet temperaturabhängige Größen.

In den meisten Fällen sind aber Aussagen zur Sauerstoffkonzentration  $\beta_{O_2}(T)$  gewünscht. Diese hängt proportional vom Sauerstoffpartialdruck und natürlich von der Art der Flüssigkeit ab, widergespiegelt durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten  $a_{O_2}(T)$ .

$$\beta_{O_2}(T) = \frac{a_{O_2}(T) \cdot p_{O_2}(T) \cdot M_{O_2}}{V_M} \quad (2)$$

mit  $M_{O_2}$  als molarer Masse des Sauerstoffs und  $V_M$  als Molvolumen. Für die Messung der Sauerstoffkonzentration ist die Kenntnis der Temperatur zwingend erforderlich. Wird das Ergebnis in %-Sättigung gewünscht, benötigt man zusätzlich den aktuellen Luftdruck. Aus diesen Gleichungen wird deutlich, daß Wasser bei hohem Luftdruck mehr Sauerstoff zu lösen vermag als bei niedrigem Luftdruck.

Mit steigender Temperatur steigt der Wasserdampfdruck, d.h. der Sauerstoffpartialdruck nimmt ab. Zur Verdeutlichung des Einflusses ein Vergleich zwischen 20°C und 40°C bei einem Luftdruck von 1013 hPa. Lösen sich bei 20°C noch 9,09 mg/L Sauerstoff in Wasser, sind es bei 40°C nur noch 6,41 mg/L.

Die mit der Temperaturänderung verbundene Volumenänderung hängt von der zu untersuchenden Flüssigkeit ab. Für Wasser spielt dieser Effekt eine untergeordnete, vernachlässigbare Rolle.

Anders der Effekt von gelösten Stoffen. Sie können die Löslichkeit von Sauerstoff sowohl erniedrigen als auch erhöhen. Ein Salzgehalt (Natriumchlorid) von einem Prozent führt für Wasser zu einer Sättigungskonzentration von 8,54 mg/L anstatt 9,09 mg/L bei 20°C. Organische Stoffe hingegen erhöhen meist die Aufnahmefähigkeit von Sauerstoff in Wasser. Die maximale Sättigungskonzentration steigt mit dem Anteil der organischen Substanz. Reines Ethanol z.B. löst 40 mg/L Sauerstoff.

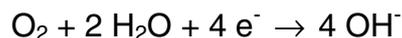
## Sauerstoffsensoren



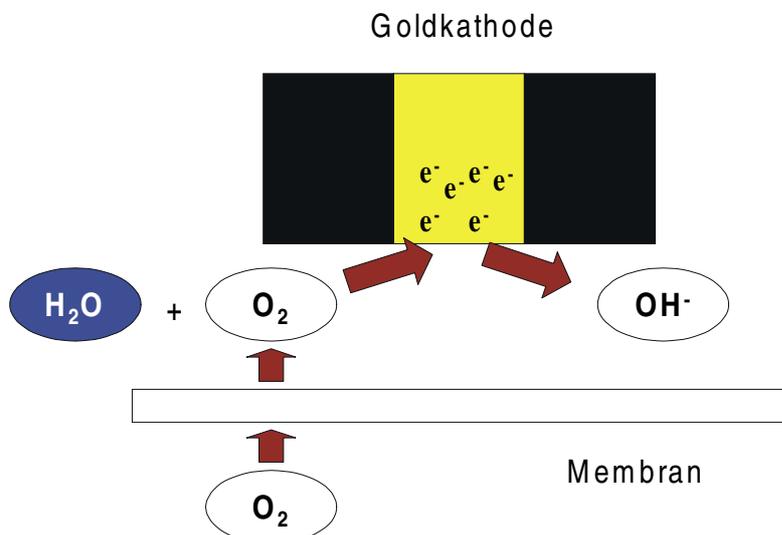
Grundprinzip der elektrochemischen Bestimmung der Sauerstoffkonzentration sind membranbedeckte elektrochemische Sensoren. Die Hauptbestandteile des Sensors sind die sauerstoffdurchlässige Membran, die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode, die Elektrolytlösung und eventuell eine Referenzelektrode. Zwischen Goldkathode und Anode, welche entweder aus Blei oder Silber besteht, liegt eine Spannung an, die Sauerstoff elektrochemisch reagieren läßt. Der entstandene Stromfluß ist um so höher, je höher die Konzentration an Sauerstoff ist. Meßgröße ist der im Sensor fließende Strom, welcher nach erfolgter Kalibrierung in die Konzentration des gelösten Sauerstoffs umgerechnet werden kann. Ist die Anode aus Silber, legt das Meßgerät die

notwendige Spannung an (polarographischer Sensor). Ist die Anode aus Blei, handelt es sich um einen selbstpolarisierenden Sensor, d.h. die Spannung wird von den beiden Elektroden im Sensor selbst aufgebaut, analog einer Batterie (galvanischer Sensor). Das Meßgerät wertet nur den fließenden Strom aus. Bei der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung laufen folgende Elektrodenreaktionen ab.

An der Kathode wird Sauerstoff reduziert:



Dabei „stellt die Kathode Elektronen zur Verfügung“ und der durch die Membran eindiffundierte Sauerstoff reagiert mit Wasser zu Hydroxidionen.



An der Anode wird das Elektrodenmetall oxidiert, wobei die für die Kathodenreaktion benötigten Elektronen frei werden. Die ablaufenden Reaktionen sind entweder

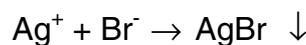


oder

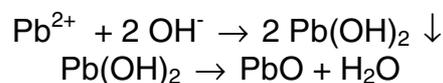


Die Gleichungen der Anodenreaktionen verdeutlichen die Wirkungsweise der Elektrolytlösung. Die Bestandteile der Elektrolytlösung binden die durch die Anodenreaktion entstandenen Metallionen.

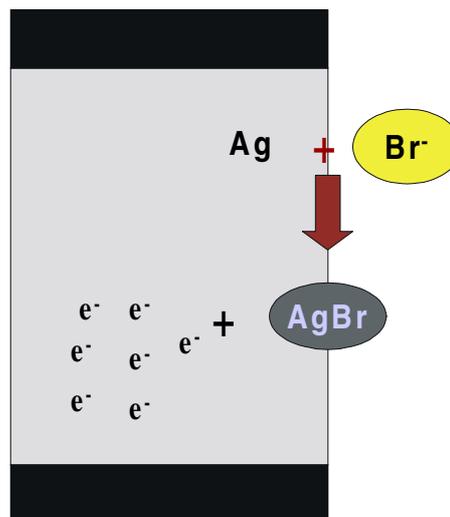
Die Elektrolytlösungen müssen zur Art der Elektrode passen. Die galvanischen Sensoren CellOx<sup>®</sup> 325 oder StirrOx<sup>®</sup> G benötigen eine ELY/G Lösung und polarographische, z.B. TriOxmatic<sup>®</sup> 300 oder EO 196, benötigen eine ELY/N Lösung.



beziehungsweise



Für die Silberelektrode stellt sich dies graphisch folgendermaßen dar:



Die entstehenden schwerlöslichen Substanzen verhindern zudem eine Verbleiung oder Versilberung der Goldkathode, die stattfinden würde, wenn die Ionen nicht abgefangen werden.

Polarographische Sensoren können mit einer zusätzlichen Silber/Silberbromidelektrode als Dreielektrodenzelle geschaltet werden. Sie haben keine Anode im klassischen Sinn mehr. Eine der Silber/Silberbromidelektroden übernimmt die Aufgabe der Gegenelektrode (Stromableitung), die andere die einer unabhängigen Bezugselektrode. Diese ist nicht mehr stromdurchflossen und weist damit eine wesentlich bessere Potentialkonstanz auf als eine konventionelle Elektrode.

Das Potential der Bezugselektrode wird durch die Konzentration der Bromidionen bestimmt und stellt dementsprechend eine ionenselektive Elektrode dar. Dadurch kann die Konzentration der Elektrolytlösung überwacht werden, ein weiterer Aspekt dieses

Sensortypus. Für WTW-Sensoren ist dies in der sogenannten AutoReg-Funktion bei den TriOxmatic<sup>®</sup>-Sensoren für Labor- und On-Line-Messungen realisiert.

Unterschiedlich sind auch **die Polarisationszeiten der Sensoren, die entsprechend der Bedienungsanleitung eingehalten werden müssen**. Die Polarisationszeit ist die Zeit, die vom Anschließen des Sensors bis zum Beginn der Messung abgewartet werden muß. Sie entspricht der Einlaufzeit, die benötigt wird, um stabile Meßwerte zu erhalten. Nach einer Neubefüllung und einem Wechsel des Sensorkopfes (siehe Regenerieren von Sensoren) enthalten die neuen Bestandteile noch einen undefinierten Anteil an Sauerstoff, der erst elektrochemisch abreagieren muß. Zudem fließt ein Strom, der durch das Polarisieren der Elektroden entsteht. Dieser Strom ist vergleichbar mit dem Laden eines Kondensators. Die Polarisationszeit spielt aber nicht nur nach einer Sensorregenerierung eine Rolle. Wie bereits erläutert ist der galvanische Sensor **selbstpolarisierend**, d.h. auch nach dem Trennen des Sensors vom Meßgerät wird weiterhin polarisiert. Als Folge dessen **ist beim erneuten Anschließen keine Wartezeit** notwendig. Bei **polarographischen Sensoren muß nach jeder Trennung des Sensors vom Gerät eine gewisse Zeit polarisiert werden (siehe Bedienungsanleitung)**. Feldmessungen sollten dementsprechend mit galvanischen Sensoren durchgeführt werden. Diese stete Einsatzbereitschaft ist allerdings mit einem kleinen Nachteil verbunden. Da die Polarisation dauernd stattfindet, verbraucht sich die Elektrolytlösung auch, wenn der Sensor während Liegezeiten nicht an das Meßgerät angeschlossen ist. Es kann dementsprechend sein, daß eine Regenerierung notwendig wird, obwohl gar nicht gemessen wurde. Die „Batterie ist somit erschöpft“.

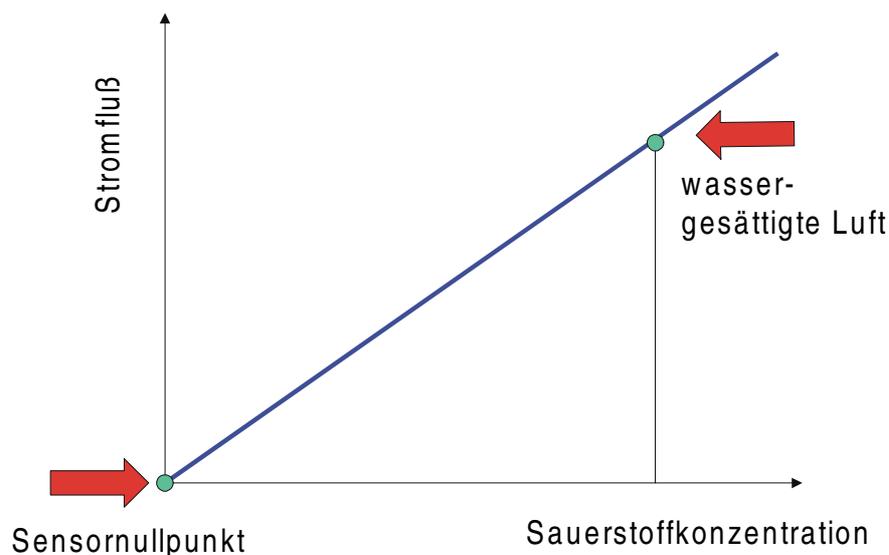
Die Rolle der Meßguttemperatur für die Sauerstoffmessung geht aus der Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Variablen (z.B. Bunsenscher Absorptionskoeffizient) in den eingangs erwähnten Gleichungen bereits hervor. Zudem ist auch die Sauerstoffpermeabilität (Sauerstoffdurchlässigkeit) der Membran temperaturabhängig. Aus diesem Grund wird neben dem äußeren Temperaturfühler (Meßguttemperatur!) ein weiterer benötigt, der sich im Sensorkopf befindet. Mit diesen beiden Temperaturwerten ist es dem Gerät möglich, den Temperatureinfluß auf die Sauerstoffdurchlässigkeit der Membran zu kompensieren (IMT Isotherme Membrantemperaturkompensation).

## Kalibrierung und Analytische Qualitätssicherung

### Kalibrierung

Analog der pH-Messung muß auch für die Gelöstsauerstoffmessung in gewissen Zeitabständen eine Kalibrierung durchgeführt werden. Grund ist der Verbrauch der Elektrolytlösung im Sensorkopf durch die Messung, wie aus den vorhergehenden Elektrodenreaktionen ersichtlich ist. Die Ionen der Elektrolytlösung binden die entstandenen Metallionen, wodurch sich die Zusammensetzung der Lösung ändert. **Das empfohlene Kalibrierintervall ist abhängig vom verwendeten Sauerstoffsensor. Es reicht von zwei Wochen für Taschengeräte bis zu 2-3 Monaten für stationäre WTW-Sauerstoffsensoren.**

Jede lineare Kalibrierfunktion wird durch mindestens zwei Punkte festgelegt. Im Falle der Gelöstsauerstoffmessung mit WTW-Geräten ist ein Punkt der Geraden der Sensornullpunkt. Am Sensornullpunkt liegt bei Abwesenheit von Sauerstoff das Sensorsignal unter der Auflösung des Sensors.



Man bezeichnet dies als Nullstromfreiheit des Sensors. Für den Experimentator erscheint die Kalibrierung mit WTW-Geräten dann quasi als Einpunktkalibrierung.

Der zweite Punkt der Kalibriergeraden kann unterschiedlich festgelegt werden. Hintergrund ist die Tatsache, daß im Gleichgewichtszustand der Sauerstoffpartialdruck in Flüssigkeit und in Luft gleich ist.

#### *1.: Kalibrierung in wasserdampfgesättigter Luft:*

**Diese Voraussetzung wird über einer großen Wasserfläche, wie etwa einem See oder auch dem Belebungsbecken einer Abwassereinigungsanlage, erfüllt.**



Für Labormessungen bietet WTW spezielle Luftkalibriergefäße an.

Der Sauerstoffpartialdruck der Luft berechnet sich aus dem Luftdruck nach der schon bekannten Formel

$$p_{O_2}(T) = 0,2095 \cdot (p_{Luft} - p_w(T))$$

Entsprechend dieser Beziehung muß der aktuelle Luftdruck  $p_{Luft}$  (nicht der auf Meeresniveau korrigierte, wie er aus Wettervorhersagen bekannt ist!) gemessen werden. Dies wurde früher vom Benutzer mit einem Barometer durchgeführt oder näherungsweise durch Eingabe der geographischen Höhe gelöst. Moderne WTW-Meßgeräte ermitteln den aktuellen Druck automatisch mit einem integrierten Drucksensor.

Der Wasserdampfpartialdruck  $p_w(T)$  ist lediglich eine Funktion der Temperatur, wenn die Luftfeuchtigkeit bei 100% liegt. Um diesen Wert bestimmen zu können, ist der Sensor zusätzlich mit einem Temperaturmeßfühler ausgestattet.

Wichtig für den Anwender ist sicherzustellen, daß keine Wassertröpfchen an der Membran vorhanden sind. Dann würde die Kalibrierung nämlich zum Teil in Wasser stattfinden!



Vorsicht ist insbesondere dann geboten, wenn der Sensor längere Zeit im Kalibriergefäß aufbewahrt wurde und sich eventuell Kondensationstropfen an der Membran niedergeschlagen haben. Die Membran vor dem Kalibrieren in jedem Fall prüfen und gegebenenfalls mit einem weichen Papiertuch trocknen.

Es genügt, wenn der Schwamm im OxiCal® feucht ist! Er sollte keinesfalls naß sein. Den Schwamm lediglich mit dest. Wasser benetzen und anschließend wie eine Zitrone auspressen. Die Feuchtigkeit ist dann vollkommen ausreichend.

## 2. Kalibrierung in luftgesättigtem Wasser:

Das Wasser wird solange belüftet bis der Sauerstoffpartialdruck in Wasser und Luft gleich ist. Dieser Weg birgt aber einige Risiken in sich:

- Der Luftdruck im Belüftungsschlauch ist stets etwas größer als der normale Luftdruck und damit das Wasser nach dem Belüften immer etwas übersättigt
- Die Temperatur im Wasser sinkt durch das Belüften (Verdunstungskälte!)
- Wenn ein Temperaturangleich abgewartet wird, ist das Wasser etwas übersättigt
- Der Punkt der vollständigen Sättigung ist schwer abzuschätzen. Es besteht die Gefahr der Untersättigung

- Sauerstoffzehrende Substanzen führen zur Untersättigung

Beide Varianten der Kalibrierung entsprechen der DIN EN 25814. Die Möglichkeit der Kalibrierung in wassergesättigter Luft wird von jedem WTW Gerät unterstützt und ist, wie die oben angeführten Punkte zeigen, eindeutig der Kalibrierung in luftgesättigtem Wasser vorzuziehen.

Als Ergebnis der Kalibrierung wird die relative, nicht die absolute Steilheit (wie bei pH-Meßgeräten) in nA/hPa angezeigt.

Was läuft beim Kalibrieren ab?

Das Sauerstoffmeßgerät nimmt das Elektrodensignal (fließender Strom!) auf und vergleicht es mit dem Sauerstoffpartialdruck, der nach Gleichung (1) für die herrschenden Bedingungen von Luftdruck  $p_{Luft}$  und Temperatur  $T$  erhalten wird. Damit erhält das Meßgerät ein Steilheitsmaß, das Meßströme in den Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}(T)$  umzurechnen erlaubt. Gleichzeitig wird ein Vergleich zwischen tatsächlichem Meßwert und durchschnittlichem Sättigungsstrom des jeweiligen Elektrodentyps nach Neufüllung (Nennstrom) durchgeführt, dessen Ergebnis die relative Steilheit  $S$  darstellt. Durch den Bezug auf den durchschnittlichen Sättigungsstrom sind auch Steilheiten größer als 1,00 möglich. Ein Steilheitswert nach dem Kalibrieren von 0,81 bedeutet, die Steilheit beträgt 81% des Nennwerts. Sie sagt nichts über die Genauigkeit der Messung aus, sondern ist ein Hinweis zum Abschätzen der restlichen Betriebszeit, also der Zeit bis zum nächsten Wechsel der Elektrolytlösung.

Das gilt auch für die Bedeutung der Sensorsymbole in der Anzeige der modernen Sauerstoffmeßgeräte, die in gleicher Weise die Standzeit des Sensors bewerten

Sensor Symbol	Bewertung Evaluation	Steilheit O <sub>2</sub> -Sensor/ Slope of D.O. probe
	sehr gut / <i>excellent</i> +++	S = 0.8 ... 1.25
	gut / <i>good</i> ++	S = 0.7 ... 0.8
	ausreichend / <i>sufficient</i> +	S = 0.6 ... 0.7
	schlecht / <i>poor</i> —	
E3		S < 0.6 oder / or S > 1.25

Die Berechnung der Sauerstoffkonzentration wird natürlich mit der intern abgespeicherten absoluten Steilheit in nA/hPa durchgeführt!

An dieser Stelle muß auf ein Meßproblem hingewiesen werden, das eigentlich keines ist. Grundlage ist die durch iodometrische Titration bestimmte Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser. Diese Tabellenwerte können für Europa und die USA unterschiedlich sein. Die Differenz kann in der Größenordnung von bis zu 5% liegen. (Ein wunderbares Beispiel, daß jede Messung mit einem zufälligen Fehler behaftet ist). In den WTW-Sauerstoffmeßgeräten ist die europäische Tabelle der DIN EN 25814 hinterlegt. Dies kann in den USA und Asien zu Mißverständnissen führen.

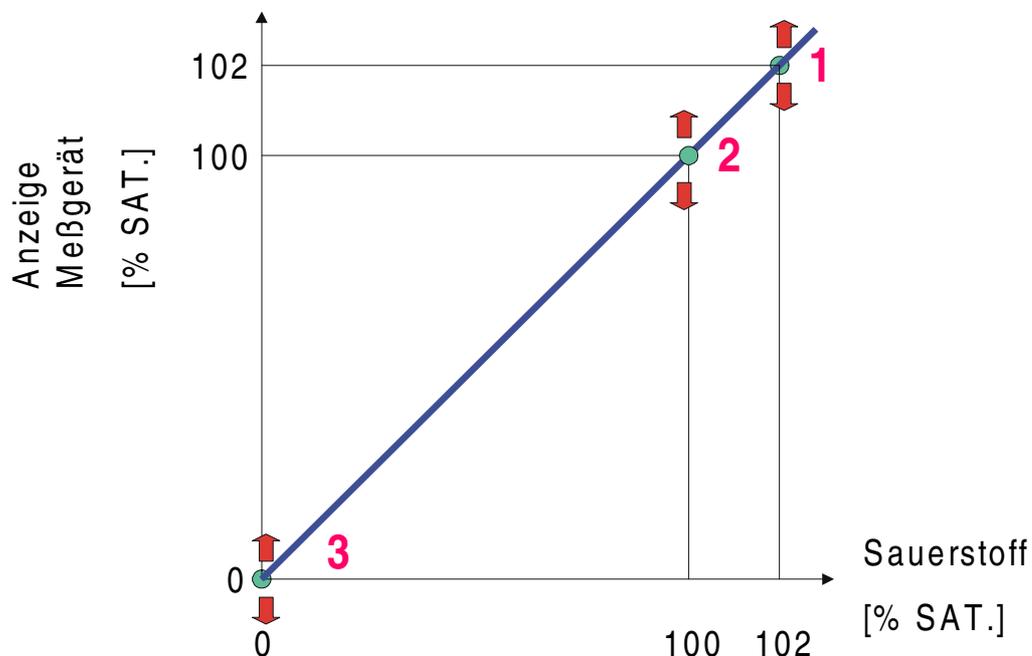
## Überprüfung der Sensorfunktion

Bei der pH-Messung sind Kalibrierdaten eine direkte Möglichkeit die Qualität der Meßanordnung von Gerät, Meßkette und Standardpufferlösung zu beurteilen. Für die Sauerstoffmessung ist dies wegen der relativen Steilheit nicht möglich. Um trotzdem Aussagen zur Sensorfunktion machen zu können, gibt es neben der optischen Prüfung drei charakteristische Meßpunkte.

Bei der optischen Prüfung betrachtet man die Goldkathode. Ist sie nicht mehr goldfarbig, sondern verbleit oder versilbert, liefert der Sensor zu hohe Werte und ist in der Regel nicht mehr nullstromfrei. Man schafft Abhilfe indem der Sauerstoffsensor entsprechend der Bedienungsanleitung regeneriert wird. Die Goldkathode darf nur mit einer speziellen, befeuchteten Schleifolie unter kreisenden Bewegungen mit wenig Druck poliert werden. Unter allen Umständen nur diese Folie verwenden, da eine zerkratzte und nicht polierte Elektrodenoberfläche den Sensor schädigt und die Meßsicherheit beeinträchtigt. Achtung: Die Anoden, seien sie nun aus Blei oder Silber werden auf keinen Fall poliert.

Umfassender als die subjektive, optische Prüfung ist eine Beurteilung an drei speziellen Meßpunkten:

An wasserdampfgesättigter Luft (1),  
in luftgesättigtem Wasser (2) und  
in sauerstofffreiem Wasser (3).



1. Prüfung an wasserdampfgesättigter Luft:  
Der Sensor sollte in wassergesättigter Luft einen Wert zwischen 100 und 104% Sauerstoffsättigung liefern. Liegen die Werte über diesem Bereich ist wahrscheinlich die Membran während der Kalibrierung naß gewesen, eventuell befindet sich zuviel Wasser im Kalibriergefäß. Der Wert über 100% Sättigung resultiert aus den unterschiedlichen Viskositäten von Wasser und Luft sowie der Oberflächenspannung von Wasser. Stark vereinfacht ausgedrückt, ist es den Sauerstoffmolekülen in Luft leichter als denen in Wasser die Membran zu durchdringen. Im Meßmodus, und in diesem findet der Test statt, wird aber von einer flüssigen Probe ausgegangen, wodurch der Wert über 100%-Sättigung resultiert.
2. Prüfung in luftgesättigtem Wasser:  
Nach der Kalibrierung sollte der Wert in luftgesättigtem Wasser zwischen 97 und 102% Sättigung betragen. Der theoretische Wert liegt bei 100% und ist schlecht reproduzierbar. Die Ursache der relativ großen Toleranz liegt nicht beim Sensor, sondern am Sättigungsverfahren. Das ist auch der ursächliche Grund warum WTW erfolgreich nach einer Alternative zur früher üblichen Kalibrierung in luftgesättigtem Wasser gesucht hat. Findet man keinen Wert in diesem Toleranzintervall, sollte der Sensor zur Überprüfung ins Werk gesandt werden.
3. Prüfung mittels Nulllösung:  
Hierdurch wird die Nullstromfreiheit des Sensors getestet. Ein Sensor darf bei einem Sauerstoffgehalt von 0 mg nur eine Anzeige von maximal der Auflösung des Meßgeräts (1 Digit) zeigen. Die Überprüfung wird mit Natriumsulfitlösung durchgeführt. Sulfit reagiert mit gelöstem Sauerstoff zu Sulfat, wodurch dem Wasser gelöster Sauerstoff entzogen wird. Die Herstellung ist denkbar einfach. Man nimmt einen Teelöffel Natriumsulfit und löst ihn in 100 ml Leitungswasser. Nach 15 Minuten ruhigem Stehen ist die Lösung sauerstofffrei. Ruhig deshalb, weil sonst wiederum Sauerstoff aus der Umgebung eingerührt würde.  
Eine Minute nach dem Eintauchen polarographischer Sensoren (EO 300, EO 196 usw.) sollte das Meßgerät einen Wert von maximal 2% und nach 15 Minuten von maximal 0,4% anzeigen. Wenn nicht, ist der Sensor nicht mehr nullstromfrei und muß entweder gereinigt oder zur Überprüfung ins Werk gesandt werden. Nach der Prüfung sollte der Sensor gründlich mit destilliertem Wasser gespült werden, um Reste der Natriumsulfitlösung zu entfernen.  
Galvanische Sensoren mit Bleigegenelektroden (Cellox<sup>®</sup> 325 und StirrOx<sup>®</sup> G) dürfen maximal 3 Minuten eingetaucht werden. Anschließend ebenfalls mit destilliertem Wasser gründlich spülen. Die Reinigung der Sensoren ist sehr wichtig, um einer Vergiftung und damit einer dauerhaften Schädigung vorzubeugen.

## Messung und Analytische Qualitätssicherung

Die Messung der Sauerstoffkonzentration ist nun denkbar einfach. Man taucht den Sensor in die zu untersuchende Flüssigkeit, liest den Wert ab und hat den Meßwert. Das ist zwar prinzipiell richtig, dennoch sollten ein paar wesentliche Punkte beachtet werden, zu denen u.a. gut gewartete Sensoren gehören.

### Reinigung des Sensors

Der Teil des Sensors, der gegenüber Verschmutzung empfindlich ist, ist die Membran. Verschmutzung äußert sich in Minderbefunden bei Messungen oder geringeren Steilheiten beim Kalibrieren, weil nicht mehr die komplette Oberfläche der Membran für die Diffusion des Sauerstoffs zur Verfügung steht. Diese Verschmutzungen durch Justieren zu kompensieren, ist kein Weg, der mit dem AQS-Gedanken in Einklang steht. Besser ist es die Membran zu reinigen. Für Kalk- und Eisenoxidablagerungen verwendet man 5-10%ige (Gewichtsprozent!) Essig- oder Zitronensäure, für Fette und Öle warme (<50°C) Haushaltsspülmittellösungen.

Bei allen Reinigungsaktivitäten ist eine starke mechanische Beanspruchung der Membran zu vermeiden, da deren Dicke im  $\mu\text{m}$  Bereich ist, und sie leicht zerstört werden kann.

Idealerweise verwendet man ein weiches Papiertuch. Auf eine Reinigung im Ultraschallbad sollte verzichtet werden, da die Beschichtung der Anoden abblättern kann.

### Regenerieren des Sensors

Ein Regenerieren des Sensors wird notwendig, wenn die AutoReg-Funktion anspricht oder die Steilheit beim Kalibrieren ( $S < 0,6$ ) stark abgenommen hat.

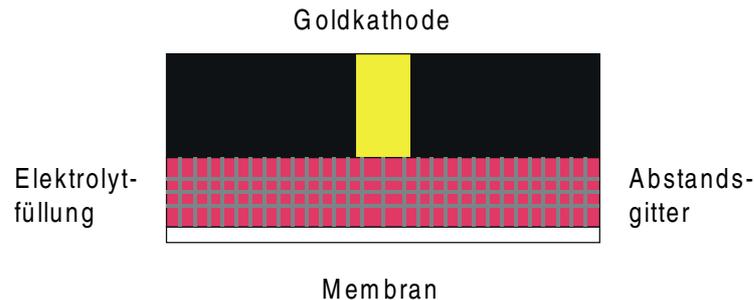
Die AutoReg-Funktion ist bei den Dreielektrodensensoren von WTW implementiert und auch nur hier möglich. Sie zeigt dem Benutzer an, daß ein Regenerieren notwendig ist. Grundsätzlich ist ein Regenerieren dann erforderlich, wenn die Elektrolytlösung verbraucht ist, wenn die Goldkathode verbleit oder versilbert ist, wenn die Referenzelektrode vergiftet ist, oder wenn die Membran beschädigt oder verschmutzt ist.

Es beinhaltet den Wechsel der Elektrolytlösung, das Reinigen der Elektroden und einen Wechsel des Membrankopfes.

Wichtig ist, daß man sich exakt an die Bedienungsanleitung hält! Fehler sind dann schwer möglich. Folgende Punkte sind herauszuheben:

- **Der Sensor muß vom Meßgerät getrennt werden.** Bei einem angeschlossenen Sensor findet beim Eintauchen in die Reinigungslösung keine chemische Reaktion der Lösung mit der oxidierten Referenzelektrodenoberfläche statt, sondern eventuell eine elektrolytische Zersetzung der Reinigungslösung!
- **Entsprechend der Bedienungsanleitung die zum Sensor passende Reinigungslösung bzw. Elektrolytlösung verwenden!** Eine Lösung für Silberelektroden kann keine Bleielektrode regenerieren!

- Poliert wird lediglich die Goldkathode, die Gegenelektroden werden nur mit einem weichen Tuch abgewischt, um leicht lösliche Salzkrusten zu entfernen! Ein scheckiger Belag nach dem Regenerieren der Blei- oder Silberelektroden stört die Messung nicht!
- Für das Polieren der Goldelektrode nur die angefeuchtete WTW Schleiffolie verwenden, da diese Körnung poliert und keine Kratzer verursacht!
- Sinnvoll ist auch die Verwendung eines neuen Membrankopfes, da der benutzte ein korrektes Anlegen der Membran an die Goldkathode, das durch ein Abstandsgitter an der Innenseite der Membran gesichert wird, nicht unbedingt gewährleistet. Ausgebeulte Kleidung paßt ja auch nicht!

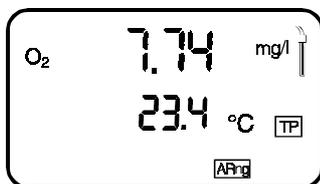


Dieses Abstandsgitter wird deutlich sichtbar, wenn der Membrankopf gegen das Licht gehalten wird.

- Bei der Regenerierung von Dreielektrodensensoren (z.B. TriOxmatic<sup>®</sup> 300) darf der Sensor nur soweit eingetaucht werden, daß die bereits erwähnte dritte Elektrode nicht von der Reinigungslösung benetzt wird (Bedienungsanleitung).
- Die Polarisationszeit nach dem Regenerieren muß eingehalten werden.

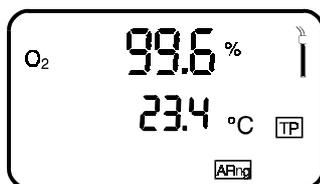
## Einheit und Anzeige des Meßergebnisses

Das Ergebnis einer Sauerstoffmessung kann in unterschiedlicher Art und Weise dokumentiert werden:



Anzeige als Konzentrationsmaß:

Das Gerät benötigt die entsprechenden Daten der Kalibrierkurve und berechnet hieraus unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter die Konzentration in mg/L (ppm ist in diesem Fall identisch)



Anzeige als Prozentuale Sauerstoffsättigung:

Das Gerät mißt den Sensorstrom und berechnet entsprechend der Kalibrierung den Sauerstoffpartialdruck. Zur Berechnung des Sättigungspartialdrucks wird der aktuelle Luftdruck gemessen. Die Anzeige entspricht dem Quotienten, umgerechnet in Prozent

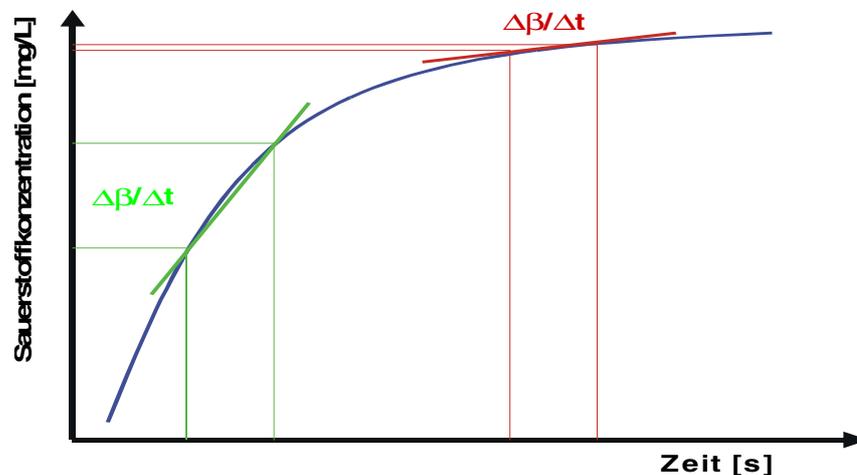
Bei den neuen inoLab-Geräten ist zusätzlich auch die Anzeige des Sauerstoffpartialdruckes in mbar möglich.

### Polarisationszeiten (Einlaufzeiten) vor der Messung

Falls der Sensor vom Meßgerät getrennt war, muß beim erneuten Anschließen polarographischer Sensoren (Gold-Silber-Elektrodensysteme) eine entsprechende Polarisationszeit bis zum Start der Messung abgewartet werden. Galvanische Sensoren (Gold-Blei-Elektrodensysteme) sind hiervon nicht betroffen, da diese selbstpolarisierend sind und sofort verwendet werden können.

### Driftkontrolle (AUTOREAD)

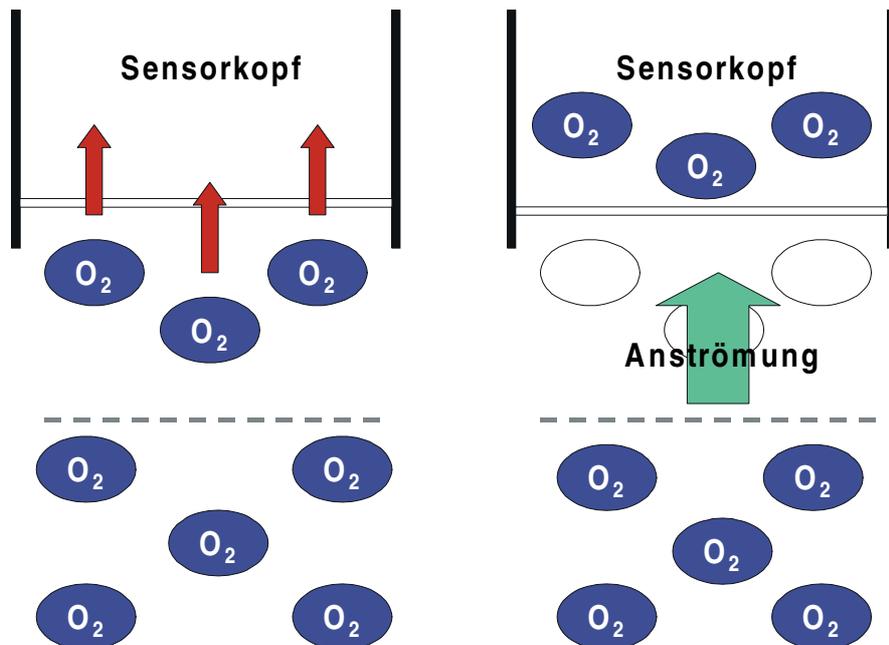
Die Driftkontrolle prüft analog der pH-Meßgeräte die Stabilität des Sensorsignals. Dabei wird die zeitliche Änderung der Meßwerte untersucht und das Zeitverhalten der Sensoren objektiv bewertet. Liegt die Drift bzw. Änderung unter einem definierten Wert, ist das Signal ausreichend stabil und der aktuelle Meßwert wird als eigentlicher Meßwert angesehen.



Dadurch entfällt ein subjektives Beurteilen der Meßwertstabilität und die Reproduzierbarkeit der Messung wird verbessert. Besonders für die Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs empfiehlt sich die Verwendung der AUTOREAD Funktion, weil Präzisionsmessungen mit wesentlich höherer Sicherheit durchgeführt werden können.

## Anströmung des Sensors

Für eine korrekte Sauerstoffmessung muß die Membran des Sensors stets angeströmt werden. Durch die Diffusion der Sauerstoffmoleküle in den Sensorkopf entsteht eine sauerstoffarme Zone, die eine zu niedrige Sauerstoffkonzentration vortäuscht. An der Membran muß stets die gleiche Konzentration herrschen wie im Rest der Meßprobe.



Diese Bedingung kann entweder durch Rühren der Meßprobe oder Bewegung des Sensors in der Probe erfüllt werden.



WTW bietet spezielle Rührer an, die wie kleine Schaufelrädchen rotieren und der Membran stets neue Probe zuführen. Der Antrieb erfolgt durch ein elektromagnetisches Wechselfeld, das vom Rührer erzeugt wird.

Der große Vorteil dieser Vorrichtung ist die Dimension des Rührers. Er hat den gleichen Durchmesser wie die Sonde und wird auf den Sensorkopf gesteckt. Dadurch wird ein einfaches Messen in Probenflaschen, wie z.B. den Karlsruher Flaschen der BSB-Messung, ermöglicht.

Der WTW-Sensor StirrOx<sup>®</sup> G ist speziell für die BSB-Messung ausgelegt. Im Sensorschaft ist ein Propeller installiert, der ähnlich einer Schiffsschraube, für Anströmung an der Membran sorgt. Der Rührer ist hierbei so stark, daß neben der Anströmung der Membran auch für die Homogenisierung der Probe gesorgt wird.

Falls Rührer und Magnetrührer verwendet werden, muß eine eventuelle Strudelbildung, die auch Thrombenbildung genannt wird, beachtet werden. Der

Sauerstoffsensoren dürfen nicht im Strudel positioniert sein, da Luft an der Membran das Meßergebnis verfälschen würde. Vermeiden kann man dies durch Erniedrigung der Rührfrequenz oder Positionierung des Sensors außerhalb der Strudelbildung.

Bei einem Einbau in Rohrleitungen strömt die Probe am Sensorkopf vorbei und sorgt für eine ausreichende Anströmung. WTW bietet stationäre Meßsysteme mit speziellen Einbauvorrichtungen für Rohre an.

Alternativ kann der Sensor im Meßmedium bewegt werden. Zum Beispiel durch Rühren des Sensors in einem Becherglas oder durch Schwenken in einem See. Für die Messung in großen Tiefen stehen auch Tiefenarmaturen für Messungen bis zu 100m Wassertiefe zur Verfügung.

Zu beachten ist, daß durch das Rühren keine Verfälschung der Meßwerte verursacht wird. Das kann insbesondere dann sein, wenn die untersuchte Meßprobe sauerstoffüber- oder untersättigt ist und Sauerstoff ausgetrieben oder eingerührt werden kann.

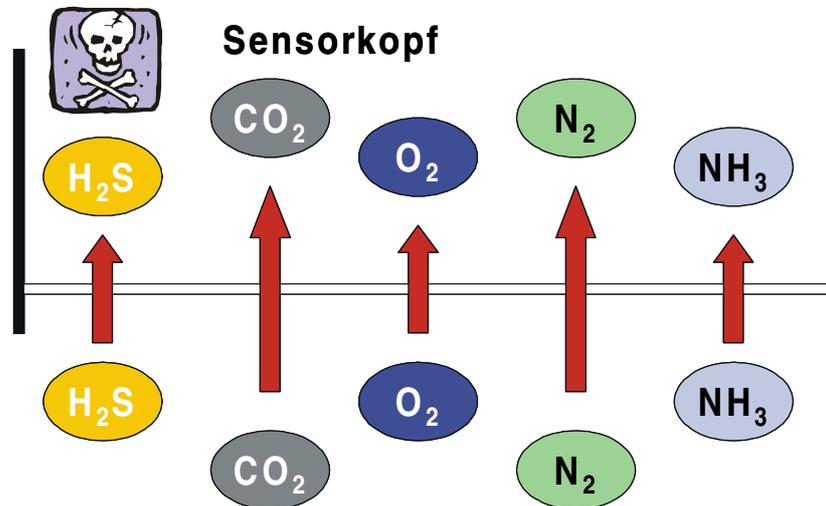
Sauerstoffübersättigung ist z.B. im Sommer bei stehenden Gewässern zu beobachten, wenn durch die Photosynthese der wuchernden Algen Sauerstoff produziert wird. Ein Beispiel für Sauerstoffuntersättigung ist die BSB-Bestimmung, wo Bakterien die Sauerstoffkonzentration durch ihre Atmung in den Karlsruher Flaschen erniedrigen. Dementsprechend ist auch das Probenvolumen bedeutsam. Eine Messung in einem See oder einem Belebungsbecken ist aufgrund der riesigen Probenmenge unkritisch. In einem offenen Becherglas dagegen kann die Sauerstoffkonzentration durch Rühren leicht verändert werden.

### **Salzgehaltskorrektur**

Der temperaturabhängige Bunsensche Absorptionskoeffizient (siehe Gleichung 2) ändert sich, wenn Substanzen in Wasser gelöst werden. Dieser Effekt wird durch die Eingabe der Salinität berücksichtigt. Die Salinität kann mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät bestimmt werden und entspricht dem Salzgehalt von Meerwasser in g/kg. Die DIN EN 25814 empfiehlt diese Funktion auch für andere Wässer zu verwenden, da die Abweichungen gering sind (< 2%).

## Einfluß störender Gase

Die Membran des Sauerstoffsensors ist neben Sauerstoff auch für andere Gase durchlässig.



Stickstoff ist reaktionsträge und spielt keine Rolle.

Der hohe pH-Wert der Elektrolytlösung schützt die Messung vor störenden Einflüssen durch Ammoniak.

Problematisch ist hingegen Kohlendioxid. Das Puffervermögen der Elektrolytlösung reicht zwar für kurzzeitige Belastungen aus, bei längerer Belastung jedoch verschiebt Kohlendioxid den pH-Wert in den sauren Bereich und führt zu Überbefunden.

Polarographische Sensoren können dabei das Puffervermögen besser regenerieren als galvanische, da sie durch die Elektrodenreaktionen überschüssige Hydroxidionen bilden. Bei hohen Kohlendioxidgehalten (z.B. Bier, Sekt, Limonade) ist die Pufferkapazität der Elektrolytlösung im Sensor nicht ausreichend. Der pH verschiebt sich ins Saure, das Meßgerät zeigt Überbefunde an.

Die größte Gefahr für Sauerstoffsensoren geht von Schwefelwasserstoff aus, weil das durch die Neutralisationsreaktion entstehende Sulfidion die Gegenelektroden vergiftet. Kleine Mengen können von den Sensoren verkraftet werden, jedoch verkürzt eine Dauerbelastung die Sensorenstandzeit deutlich. Schwefelwasserstoff ist an seinem Geruch nach faulen Eiern, der schon in kleinsten Konzentrationen wahrgenommen werden kann, ohne meßtechnischen Aufwand leicht feststellbar.

## Löslichkeitsfunktionen

Möchte man die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in nichtwässrigen Flüssigkeiten bestimmen, muß die entsprechende Löslichkeitsfunktion bekannt sein. WTW Hochleistungsmeßgeräte haben gespeicherte Programme, die eine derartige Bestimmung zulassen. Ist die Löslichkeitsfunktion bekannt, sind Sauerstoffmessungen analog der Messung in Wasser durchzuführen.

## Überprüfen des Sauerstoffmeßgeräts

Für die Überprüfung des Oximeters werden Simulatoren verwendet. Diese Simulatoren schließt man anstatt der Sonde am Gerät an. Sie liefern definierte Stromsignale, die vom Gerät korrekt angezeigt werden müssen. Falls Werte außerhalb der Toleranz des Zertifikats angezeigt werden, muß das Gerät zum Service eingesandt werden.

## Praktische Übungen

### Vorbereitung

Alle praktischen Versuche sollten in einem geeigneten Labor durchgeführt werden, da nur hier die Arbeitssicherheit gewährleistet werden kann. Dieser Hinweis gilt generell, bezieht sich für die Sauerstoffmeßtechnik aber insbesondere auf die Reinigungs- und Elektrolytlösungen, die zum Teil ätzende Substanzen enthalten. Eine mögliche Gefahr besteht dementsprechend beim Regenerieren der Sensoren.

### Sicherheitshinweise

#### Allgemeine Verhaltensregeln für den Umgang mit chemischen Substanzen

An einem Arbeitsplatz, an dem mit Chemikalien gearbeitet wird, ist man angehalten:

- die Hinweise auf den Chemikalienflaschen zu beachten
- Schutzausrüstung zu tragen (Brille, Handschuhe...)
- offene Behältnisse nie auf andere Personen zu richten
- nicht zu essen, zu trinken, zu rauchen
- eine einwandfreie Entsorgung zu ermöglichen
- verkleckerte Chemikalien ordnungsgemäß zu beseitigen
- bei auftretenden Schwierigkeiten Fachpersonal hinzuzuziehen



Mit diesen kurzen Hinweisen hoffen wir, ein erfolgreiches und unbelastetes Praktikum zu ermöglichen.

### Sicherheitsdatenblätter

Für Reinigungs- und Elektrolytlösungen gibt es Sicherheitsdatenblätter. Der Anwender muß im Besitz eines solchen sein. Da die Sicherheitsdatenblätter ziemlich umfangreich sind, können sie nicht jeder Lieferung beigelegt werden. Sie sind allerdings beim Hersteller anzufordern.

### Folgende Geräte und Einrichtungen müssen vorhanden sein:

	Abwaschbare Tische
	Unempfindlicher Fußboden
	Fließendes Wasser
	Augendusche

### Checkliste Meßplatz

	1 Sauerstoffmeßgerät	z. B. Oxi 330/340, inoLab Oxi
	1 Sauerstoffsensor	Zum Meßgerät passend
	1 OxiCal <sup>®</sup>	
	1 Reinigungslösung	Entsprechend dem Sensor
	1 Elektrolytlösung	Entsprechend dem Sensor
	1 SF 300	Schleiffolie
	1 RZ 300	
	1 Oxi-Stirrer 300	
	1 Karlsruherflasche	mit Stopfen
	1 Oxi-PL	Natriumsulfit
	1 Stativ	Zum Befestigen der Meßkette
	2 Bechergläser (150 ml)	
	Spatel, Spritzflasche mit dest. Wasser	
	Schutzbrille, Handschuhe und Kittel	
	Kugelschreiber und Block, Taschenrechner, fusselfreie Tücher	

## Praktische Übungen

### 1. Kalibrieren des Sensors

Durchführung einer Kalibrierung im OxiCal<sup>®</sup> entsprechend der Bedienungsanleitung. Eventuell Vorziehen der Punkte **4** und **5**.

### 2. Überprüfen des Sensors

- Meßwert an wassergesättigter Luft überprüfen  
Hierzu den Sensor im OxiCal<sup>®</sup> belassen
- Überprüfung der Nullstromfreiheit des Sensors  
Kurzzeitige Messung in einer ungerührten Natriumsulfidlösung. Anschließend Sensor gut mit dest. Wasser spülen
- Meßwert in luftgesättigtem Wasser überprüfen  
Eine mit 100 ml dest. Wasser gefüllte Karlsruher Flasche wird mit einem Stopfen verschlossen und ca. 5-10 min geschüttelt. Dadurch stellt sich im Wasser Sauerstoffsättigung ein. Der Sauerstoffsensor wird mit einem aufgesteckten RZ 300 erneut kalibriert. Anschließend wird die Sauerstoffkonzentration gemessen.

### 3. Einfluß des Rührens auf die Meßwerte

Bei eingeschalteter AUTOREAD-Funktion sollte eine Messung der Sauerstoffkonzentration von Wasser in einer Karlsruher Flasche mit und ohne Rühren durchgeführt werden. Nach der Messung des Werts bei eingeschaltetem Rührer sollte die AUTOREAD-Funktion abgeschaltet und der Rührer ausgeschaltet werden. Während der folgenden 2 Minuten die angezeigten Werte der Sauerstoffkonzentration verfolgen. Anschließend erneute Messung (ohne Rührer) unter AUTOREAD-Kriterien.

### 4. Durchführung einer Sensorregenerierung

Regenerieren eines Sauerstoffsensors unter Beachtung der wesentlichen Punkte, wie Abstecken des Sensors, Art der jeweiligen Reinigungs- und Elektrolytlösung, Eintauchtiefe in der Reinigungslösung, luftblasenfreie Befüllung.

### 5. Einfluß der Polarisationszeit

Versuch einer Kalibrierung des soeben frisch regenerierten Sensors und weitere Regenerationsversuche im Abstand von 5 Minuten.

## Literaturverzeichnis

- [1] DIN 38408, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs mittels membrangedeckter Sauerstoffsonde, 1986
- [2] EN 25814, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs – Elektrochemisches Verfahren, 1992