

ANLEITUNG

zur pO_2 -Messung mit der Stabmeßzelle



**METRA MESS- UND FREQUENZTECHNIK
RADEBEUL**

8122 Radebeul 1, Wilhelm-Pieck-Straße 58

Die pO_2 -Messung mit der Stabmeßzelle

Die pO_2 -Stabmeßzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung zur fortlaufenden Messung des Sauerstoffpartialdruckes (pO_2) in Flüssigkeiten und Gasen. Sie ist für Laboratoriums- und technische Messungen vorgesehen und läßt sich leicht in Apparaturen einbauen, ihre Wartung und Behandlung ist besonders einfach. Durch Verwendung geeigneter Durchströmungsansätze oder temperierter Meßküvetten kann sowohl im Durchfluß als auch in kleinen Proben gemessen werden. Eine nur für Gase durchlässige Kunststoffmembran schützt das Elektrodensystem vollständig vor störenden Bestandteilen des Meßgutes, wodurch pO_2 -Messungen in allen wäßrigen und nichtwäßrigen Flüssigkeiten und Gasen – sofern sie die Werkstoffe PVC und Polyäthylen nicht angreifen – möglich sind. Die Meßzelle ist verwendbar in Verbindung mit dem Spezial-Anzeigeverstärker M 65.

Aufbau der Meßzelle

Die pO_2 -Stabmeßzelle (Bild 1) besteht aus einer zweiteiligen Hülse, die unten von der Membran dicht verschlossen ist, und einem Elektrodeneinsatz mit Kabelanschluß. Die Teile werden durch Gewindestücke zusammengehalten.

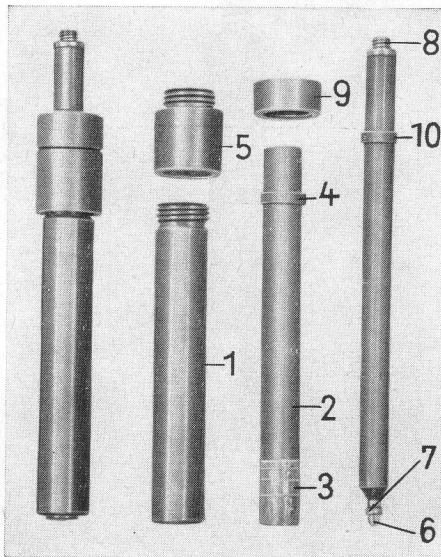


Bild 1

Die **Hülse** wird aus einem stabilen äußeren Rohr (1) und einem inneren Rohr (2) gebildet, das mit seinem von Kunststoffolie überzogenen Ende (3) straff in einer dem äußeren Rohr eingepaßten Gummidichtung sitzt und oben einen Anschlagring (4) trägt. Beide Teile werden durch eine Überwurfmutter (5) zusammengehalten.

Der **Elektrodeneinsatz** enthält die in Glas eingeschmolzene und an der Stirnseite beschliffene und polierte Platinkatode (6) und die Silberdrahtanode (7). Die **Ablei-**

tungen beider Elektroden sind im Inneren des Elektrodeneinsatzes vergossen und an eine Mikro-Steckbuchse (8) geführt, an die das Kabel angeschlossen wird. Eine Überwurfmutter (9) hält den Einsatz an seinem Anschlagring (10) am oberen Ende der Hülse fest.

Ein besonderer Vorzug der Stabmeßzelle besteht darin, daß durch das Einführen des Elektrodeneinsatzes bis zum Anschlag und Festziehen der Überwurfmutter die Katode um eine definierte Strecke gegen die gespannte Membran gedrückt wird, wodurch eine straffe Bespannung der Katode und damit einwandfreie Funktion der Meßzelle gewährleistet ist.

Vorbereitung zur Messung

Vor ihrer erstmaligen Verwendung muß die pO_2 -Stabmeßzelle mit Kunststoffolie bespannt, die Ag/AgCl-Anode formiert und der Elektrolyt eingefüllt werden. Bei kontinuierlichem Gebrauch ist nur in größeren Zeitabständen (monatlich) der Elektrolyt zu erneuern.

1. Überziehen der Membranfolie

Nach Abschrauben der Überwurfmutter wird die Hülse in das äußere und innere Rohr zerlegt und die Gummidichtung kontrolliert. Über das untere Ende des inneren Rohres wird ein Stück Polyäthylenfolie (ca. 30 μm stark) oder Teflonfolie in den Abmessungen 5 cm \cdot 5 cm oder größer, übergebunden. Hierbei wird das Rohr in eine Haltevorrichtung umgekehrt eingeklemmt, die Folie mit beiden Händen straff übergezogen und durch einen Gummiring zunächst fixiert. Sodann wird elastischer Faden (z. B. weißer Nähfaden, Stärke 40) über die Folie in Höhe der Nuten – von unten beginnend – gebunden und verknotet. Die überstehende Folie wird an der Stufe mit einer Schere abgeschnitten und das nunmehr

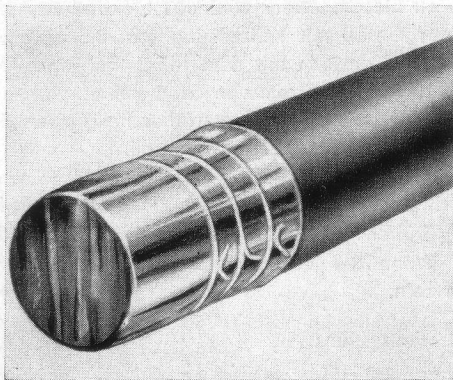


Bild 2

bespannte innere Rohr in das äußere bis zum Anschlag – ohne es dabei zu drehen – eingeführt und die große Überwurfmutter (5) aufgeschraubt.

Die Folie muß die Hülse unten als straff gespannte Membran verschließen, durch Einfüllen von etwas Wasser und leichtes Blasen läßt sich die Dichtigkeit nachprüfen.

2. Formieren der Anode

Der Silberdraht des Elektrodeneinsatzes muß vor dem erstmaligen Gebrauch oder nach Austrocknen und Nichtgebrauch mit einer dünnen Schicht Silberchlorid (AgCl)

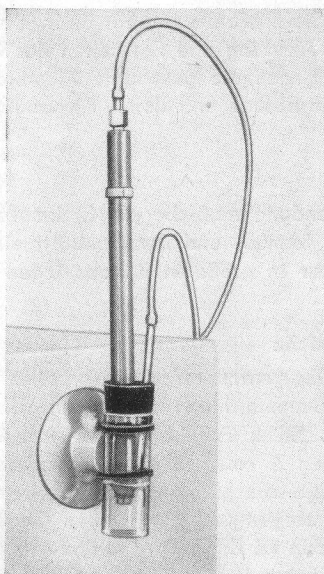


Bild 3

überzogen werden. Zu diesem Zweck wird das Elektrodensystem und eine Pt-Hilfskatode in ein kleines Gefäß mit KCl -Lösung (ca. 0,5 n) eingetaucht, die Anode mit dem Plus-Pol, die Hilfskatode mit dem Minus-Pol einer Gleichstromquelle verbunden und für ca. 10 min ein Strom von ca. 1 mA eingeschaltet. Die Silberdrahtanode überzieht sich hierbei mit einer zunächst hellgrauen Schicht von AgCl , die vor Gebrauch der Meßzelle nicht austrocknen soll.

Die Formierung läßt sich auch mit dem pO_2 -Meter M 65 vornehmen, indem das Meßkabel wie üblich an die Buchse „Meßzelle“ und die Pt-Hilfskatode an „Formierung Stab-MZ“ (früher :) angeschlossen und für 3 min die Stellung „Laden“ eingeschaltet wird. Wenn der Verstärker Batterien enthält, muß das Netzkabel nicht angeschlossen sein.

3. Einsetzen des Elektrodensystems

In die membranbespannte Hülse werden ca. 0,5 ml Elektrolyt (0,5 n KCl -Lösung) eingefüllt, der Elektrodeneinsatz bis zum Anschlag eingeführt und durch Verschrauben der Überwurfmutter befestigt. Der Einsatz darf dabei nicht gedreht werden, zwischen Katode und Membran sollen keine Luftbläschen eingeschlossen werden. Die Zelle ist nach Anschluß an den möglichst schon 15 min zuvor eingeschalteten Verstärker in wenigen Minuten meßbereit. Der Elektrolyt kann auch mit 0,5% Agar verfestigt werden.

Eichung

1. Vorbereitung

Da die membrangeschützte Meßzelle den pO_2 in Gasen und in Flüssigkeiten zu bestimmen erlaubt, kann die Eichung mit Vorteil im sauerstoffhaltigen Gasgemisch – am einfachsten in Luft – erfolgen. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Zellenstromes werden Eichung und Messung mit Vorteil bei gleicher Temperatur durchgeführt. Sofern keine temperierbaren Ansätze bzw. Meßküvetten zur Verfügung stehen, wird die Zelle am zweckmäßigsten in einem U-Rohr, Reagenzglas oder geschlossenen Becher in einen Wasserthermostaten gehängt oder in einem Metallblock untergebracht. Die Eichung der Meßzelle erfolgt mit reiner Luft (20,9% O_2) bei Meßtemperatur und ist entsprechend der Bedienungsanleitung für den Meßverstärker durchzuführen.

Falls diese nicht zur Verfügung steht, werden die wichtigsten Punkte kurz angeführt:

1. Mechanischen Nullpunkt kontrollieren.
2. Eichen-Anzeige aufdrehen, Nullpunkt nachregulieren.
3. Eichen-Anzeige zurückdrehen.
4. Bereichsschalter nach rechts, bis Zeigerausschlag knapp unter der roten Marke.
5. Eichen-Anzeige bis zum gewünschten Ausschlag regeln.

2. Eichung in pO_2

Zur Eichung in Sauerstoffpartialdruck (pO_2 in Torr) wird der Luft- pO_2 nach folgender Formel berechnet:

$$pO_2 = (b - p_w \cdot 0,01 f) \cdot 0,209$$

Hierbei ist

b der Barometerstand in Torr (mm Hg-Säule) im Meßraum

p_w der Dampfdruck des Wassers bei der Raumtemperatur (Tab. 1)

f die relative Feuchte in Prozent

Das Glied $p_w \cdot 0,01 f$ kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Beispiel:

In einem Labor wird ein Barometerstand von 748 Torr und eine Raumtemperatur von 21 °C gemessen. Die relative Feuchte wird auf 60% geschätzt. Der Luft- pO_2 beträgt

$$pO_2 = (748 - 18,8 \cdot 0,6) \cdot 0,209 = 154 \text{ (Torr)}$$

Der Zeiger des Meßinstrumentes kann z. B. auf 15,4 (obere Skala) eingestellt werden.

3. Eichung in % O_2

Bei der Messung von Gasgemischen oder der Luftsättigung einer Flüssigkeit ist eine Eichung in % O_2 vorteilhaft. Hierbei darf sich der Gasdruck und der Wasserdampfgehalt während der Messung nicht ändern.

4. Eichung in Skalenteilen

Die Eichung mit Luft oder einem beliebigen Vergleichs-Standard kann auch z. B. auf 100 Skalenteile erfolgen, wodurch in % des Ausgangswertes abgelesen werden kann.

5. Umrechnung in mg O_2/l

Die pO_2 -Werte lassen sich bei bekannter Löslichkeit des Sauerstoffs in Konzentrationen umrechnen nach der Formel

$$(O_2)_x = (O_2)_s \frac{pO_2}{159}$$

Hierbei bedeutet $\langle O_2 \rangle_x$ die gesuchte Sauerstoffkonzentration, $\langle O_2 \rangle_s$ die für die Meßtemperatur geltende Sättigungskonzentration und pO_2 der gemessene pO_2 -Wert.

Beispiel:

Es wurde in einer Wasserprobe bei 20 °C ein pO_2 von 131 Torr gemessen. Wieviel mg O_2/l sind in dem Wasser enthalten?

$$\langle O_2 \rangle_x = 9,1 \cdot \frac{131}{159} = 7,5 \text{ (mg } O_2/l)$$

Überprüfung

Zur Kontrolle der ordnungsgemäßen Funktion der Zelle werden folgende Messungen durchgeführt:

1. Konstante Anzeige

Der Luftreichwert soll unter konstanten Bedingungen in 5 min nicht mehr als um $\pm 1\%$ abweichen. Bei neu präparierten Meßzellen fällt der Strom in der ersten Stunde nach dem Anschließen bzw. Einschalten noch langsam ab, ebenso in den ersten 10 min nach jedem Wiedereinschalten.

2. Reststrom i_R

Durch Einleiten von reinem Stickstoff in das Meßgefäß oder durch Eintauchen der Stabmeßzelle in frisch bereitete verdünnte Natriumsulfitlösung (1 Spatelspitze Na_2SO_3 auf 20 ml Wasser) wird die Sauerstoffzufuhr nach der membranbedeckten Katode unterbrochen und der Strom fällt ab. Die Meßzelle entspricht der Norm, wenn der Reststrom nach 1 min (i_{R1}) weniger als 3% des Luftreichwertes beträgt.

Bei Verwendung von Sulfitlösung ist diese ebenfalls zu temperieren, nach der Messung ist abzuspülen und, wenn nötig, vorsichtig die Membran abzuwischen. Die Probe ist zu wiederholen.

3. Einstellzeit τ_{95}

Als Maß für die Geschwindigkeit der Einstellung auf einen veränderten pO_2 des Meßgutes hat sich die Zeit bis zur 95%igen EndEinstellung τ_{95} eingeführt. Sie soll bei Verwendung von Polyäthylen-Membranen von 20–30 μm Stärke unter 30 s liegen.

Die angegebene Überprüfung soll vor jeder Verwendung der Stabmeßzelle durchgeführt werden.

Fehlermöglichkeiten

Werden die geforderten Werte bei der Überprüfung der Zelle nicht erhalten, so ergeben sich folgende Fehlermöglichkeiten:

Unruhige Anzeige:

Schlechter Kontakt an den Steckverbindungen

Kabelbruch

Defekt am Verstärker

Zu wenig Elektrolyt

Zu hoher Reststrom:

Membran schlaff

Defekt an Katode oder deren Umrandung

Kurzschluß oder Nässe in der Ableitung

Kurzschlußprobe:

Nach Zurückschalten des Bereichsschalters auf Null wird der Elektrodeneinsatz mit angeschlossenem Kabel aus der Hülse herausgezogen, abgespült und die Katode samt ihrer Umgebung sorgfältig trocken gewischt. Beim Einschalten höherer Empfindlichkeit darf kein Zeigerausschlag erfolgen.

Zu langsame Einstellung:

Membran schlaff

Defekt an Katode oder deren Umrandung

Meßgut zu langsam ausgetauscht

Defekte an der geschliffenen und polierten Katode können nur vom Hersteller repariert werden.

Aufbewahrung

Die elektrolytgefüllte Stabmeßzelle kann wochenlang senkrecht aufbewahrt werden, ein völliges Austrocknen des Elektrolyten ist zu vermeiden. Bei Nichtgebrauch ist die Zelle im gereinigten und trockenen Zustand aufzubewahren.

Anwendung und Zubehör

Wegen ihrer durchgehend zylindrischen Form kann die pO_2 -Stabmeßzelle sehr günstig in Apparaturen und Anlagen eingebaut und ebenso leicht ausgewechselt werden.

Der **Mehrfach-Anschluß MA 65**, der dem Verstärker vorgeschaltet werden kann, ermöglicht den gleichzeitigen Betrieb von maximal fünf Meßzellen, die ständig unter Spannung gehalten und ohne Verzögerung wahlweise auf „Messung“ geschaltet werden können.

Als temperaturabhängiger Meßwandler ergibt die Stabmeßzelle erst in Verbindung mit einem geeigneten temperierbaren Ansatz eine vollständige Meßvorrichtung. Sie kann zur Erweiterung ihres Anwendungsbereiches mit folgenden Zusatzeinrichtungen kombiniert werden, deren Herstellung bei Bedarf vorgesehen ist:

Durchflußansatz für Flüssigkeiten und Gase aus durchsichtigem Kunststoff mit Schraubdichtung.

Temperierter Durchflußansatz für Gase, aus Metall, elektrisch geheizt mit Temperaturregelung und Schraubdichtung, zur fortlaufenden pO_2 -Messung in durchströmenden Gasen, Meßbereich 3–100% O_2 , Kammervolumen 0,2 ml.

Temperierter Durchflußansatz für Flüssigkeiten, wie oben, zur fortlaufenden pO_2 -Messung in Flüssigkeiten.

Eintauchgerät mit elektrisch betriebenem Flügelrührer zur Messung in ruhendem oder strömendem Wasser, auch in natürlichen Gewässern.

Bedingt durch das angewandte Meßverfahren ist die Stabmeßzelle vorliegender Ausführung wegen des vorhandenen Reststromes nicht geeignet zur Messung im Bereich kleinster O_2 -Gehalte, wie sie z. B. im Kesselspeisewasser auftreten.

Fehlerbreite bei Luftreichung: $\pm 0,2\%$ O₂

Anwendungsbereich: 3–100% O₂

20–800 Torr pO₂

1–50 ppm Gelöstsauerstoff

Tabelle 1:

Dampfdruck des Wassers zwischen 0–40 °C

Temperatur °C	p _w (Torr)
0	4,6
5	6,5
10	9,2
15	12,8
20	17,5
25	23,8
30	31,8
35	42,2
37	47,1
40	55,3

Tabelle 2:

Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei Sättigung mit Luft von 760 Torr.

Von 1 l Wasser aufgenommene ml *) bzw. mg O₂

Temperatur °C	ml O ₂ /l	mg O ₂ /l
0	10,2	14,5
5	8,9	12,7
10	7,9	11,2
15	7,0	10,1
20	6,4	9,1
25	5,7	8,2
30	5,2	7,5
35	4,8	6,9
37	4,7	6,7
40	4,5	6,4

*) bei 0 °C und 760 Torr