

Amperometrischer H_2O_2 -Mikrosensor

Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Medien

Der amperometrische H_2O_2 -Mikrosensor ist zur *in-situ*-Analyse von wasserstoffperoxidhaltigen, wässrigen Medien entwickelt worden und kann für biologische Untersuchungen, chemische und industrielle Prozesse sowie für die Überwachung von verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden.

Das allgemeine Funktionsprinzip

Das Prinzip des amperometrischen Mikrosensors besteht darin, daß das im Analyten gelöste gasförmige H_2O_2 aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußeren über eine *nur für Gase durchlässige Membran* in das Innere des Sensors gelangt. Im Sensorinneren befindet sich eine Pufferlösung, die einen *Redoxmediator* enthält, sowie drei Sensorelektroden. An den Elektroden wird mit Hilfe einer vorgegebenen Polarisationsspannung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der oxidierten zur reduzierten Form des Redoxmediators eingestellt. Gelangt nun das H_2O_2 über die Membran in den Sensor, wird dieses Verhältnis verändert. Das System ist nun bestrebt, den alten Zustand wieder herzustellen. Daraus resultiert ein Stromfluß, der der registrierten H_2O_2 -Konzentration im Analyten direkt proportional ist. Im Gegensatz zu ionensensitiven Elektroden (ISE), die nur die *Aktivität* registrieren, wird bei diesem Sensor ausschließlich die *H_2O_2 -Konzentration* gemessen. Der Stromfluß beim amperometrischen Sensor sorgt aufgrund des damit verbundenen Stoffumsatzes außerdem dafür, dass bei großen Konzentrationsprüngen "von groß zu klein" *sehr schnelle Abreicherungszeiten* realisiert werden können. Das kann im Gegensatz dazu bei ISE's nicht erreicht werden, da sich hier nur durch langes Spülen neue Potentiale (= messbare Spannungen) an der Festkörperelektrode einstellen können.

Die Vorteile der Mikrosensortechnologie

Für den amperometrischen H_2O_2 -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 zur Arbeitselektrode, sowie vernachlässigbare Stoffumsätze an den Elektroden führen letztendlich zu *Ansprechzeiten ($t_{90\%}$) bis zu einer Sekunde*. Zehrungseffekte des Sensors werden dabei stark zurückgedrängt. Die *Rührabhängigkeit des Sensors kann deshalb praktisch vernachlässigt werden*. Ein Anströmen der Sensormembran ist somit nicht notwendig. Die äußeren geometrischen Abmaße des Mikrosensors im sensitiven Bereich von wenigen Mikrometern erlauben es darüber hinaus, *in-situ* Messungen durchzuführen, ohne dabei bestehende Gleichgewichte oder Konzentrationsgradienten nennenswert zu zerstören. Letzteres ist besonders wichtig, wenn Messungen in Schlämmen oder sedimentähnlichen Strukturen durchgeführt werden sollen.

Technische Daten für alle H₂O₂-Mikrosensorköpfe unabhängig vom Sensordesign *)

- ☞ Messprinzip: amperometrischer, membranbedeckter Sensor
- ☞ 3 Sensorelektroden
- ☞ vorgegebene Polarisationsspannung erforderlich (intern über Sensorelektronik realisiert)
- ☞ Betriebsbereitschaft nach Polarisationszeit von ca. 5...15 Minuten
- ☞ Anströmung oder Rühren ist nicht erforderlich, praktisch keine Zehrung
- ☞ Konzentrationsbereiche: - Typ I: 0,02 bis 10% H₂O₂
und weitere auf Anfrage
- ☞ Genauigkeit des Sensors: ± 1%
- ☞ Messungen im Temperaturbereich von 0°C bis 30°C und bei pH-Werten von 0 bis 11
- ☞ Ansprechzeiten: t_{90%}: 1-2 Sekunden
(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 je nach H₂O₂-Belastung und Matrix ca. 5...9 Monate
- ☞ Druckstabilität: bis 10 bar
- ☞ keine Querempfindlichkeiten gegenüber:
Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Schwefel-
Kohlenstoff, organische Lösungsmittel, Essigsäure, Dimethylsulfid, HCN, feste Stoffe
- ☞ geringe Querempfindlichkeit gegenüber SO₂ (nur bei pH<4) und gegenüber Chlor
- ☞ keine Beeinflussung des Meßsignals bei Salzkonzentrationen bis 40 g/l

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

Ausführungsformen von amperometrischen H₂O₂-Mikrosensoren**1.) Laborsensor mit integrierter Elektronik**

Dieser Sensor ist für die Anwendung im Labor und im 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 auf Wunsch über eine abschraubbare Schutzkappe (auf eigenes Risiko - kein Ersatz bei mechanischer Zerstörung). An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: H₂O₂-Standardsensorkopf Typ I (0,02 bis 10% H₂O₂), ein Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) oder die H₂S-Sensorköpfe 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). 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 und Anwendungen unter Druck



Der Flachwassersensor ist für den Einsatz in Kombination mit sogenannten CTD-Sonden bis 100 Meter Wassertiefe sowie für Industrieanwendungen entwickelt worden. Deshalb verfügt er auch bereits über einen Unterwasserstecker vom Typ Subconn BH-4-MP. Weitere Merkmale sind die integrierte Elektronik, das Titanhousing sowie der austauschbare Sensorkopf. An diesen Sensor können folgende Sensorköpfe angeschlossen werden: der H_2O_2 -Standardsensorkopf Typ I (0,02 bis 10% H_2O_2), ein Sauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) oder die H_2S -Sensorköpfe Typ I (0,05...10 mg/l H_2S), Typ II (0,5...50 mg/l H_2S) und Typ III (0,01...3 mg/l H_2S). 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 amperometrischen H_2O_2 -Mikrosensoren

1. Einsatz im Labor:
 - Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel
 - + Temperaturfühler

2. Feldmessungen bis 1 m Wassertiefe:
 - a) Laborsensor mit integrierter Elektronik
 - + Meßgerät mit Kabel
 - + Temperaturfühler oder
 - b) Unterwasser-Sonde mit Sensoren für H_2O_2 (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software

3. Online insitu Messungen bis maximal 100 Meter Wassertiefe:
 - a) Unterwasser-Sonde mit Sensoren für H_2O_2 (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur
 - + Mehrleiterkabel
 - + Laptop/Notebook
 - + Software oder
 - b) Ausstattung einer vorhandenen Sonde, die über einen freien Kanal für den H_2O_2 -Sensor und außerdem mindestens schon über Sensoren für Temperatur und Druck verfügt, mit einem Flachwassersensor,
 - + Integration der Formeln für die H_2O_2 -Konzentrationsberechnung in die Software