

# Amperometrischer O<sub>3</sub>-Mikrosensor

## Bestimmung von gelöstem Ozon in wäßrigen Medien

Der amperometrische O<sub>3</sub>-Mikrosensor ist zur *insitu*-Bestimmung von Ozon in wäßrigen Medien entwickelt worden und kann in nahezu allen wäßrigen, gefärbten, trüben und schwebstoffhaltigen wäßrigen Lösungen eingesetzt werden. Dieser Ozonsensor unterscheidet sich von anderen auf dem Markt befindlichen Ozonsensoren vor allem darin, daß er mit einem sogenannten Redoxmediator arbeitet und *praktisch keine Zehrung aufweist* 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 Ozonsensoren besteht darin, daß der amperometrische Ozonmikrosensor von AMT *erheblich schnellere Ansprechzeiten* aufweist. Sie liegen für  $t_{90\%}$  unter 4,5 Sekunden gegenüber 80-120 Sekunden bei herkömmlichen Sensoren. Der dritte Vorteil dieses neuen Mikrosensors liegt in der Mikrosensortechnologie begründet. Amperometrische Ozonmikrosensoren sind *hochortsauflösend* und können Konzentrationsprofile in  $\mu\text{m}$ -Schritten ermöglichen, so daß auch Messungen in schlammähnlichen Proben realisierbar sind.

### Das allgemeine Funktionsprinzip

Das Prinzip des amperometrischen Mikrosensors besteht darin, daß das im Analyten gelöste gasförmige Ozon aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußeren über eine *nur für Gase durchlässige Membran* in das Innere des Sensors gelangt. Gelangt nun das Ozon durch Permeation oder Diffusion (je nach Art der Membran) über die Membran in den Sensor, reagiert es zunächst chemisch mit einem Bestandteil des Elektrolyten und bildet ein Zwischenprodukt, welches an die Arbeitselektrode des Sensors diffundiert. Aufgrund des von außen an den Sensor angelegten Potentials wird dieses Zwischenprodukt an der Arbeitselektrode unter Rückbildung der Ausgangskomponente des Elektrolyten elektrochemisch umgewandelt, was einen dem Ozonpartialdruck bzw. der Ozonkonzentration 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 Ozonsensor muß ergänzend - wie jeder andere elektrochemische Sensor auch - mit einer Temperaturmessung kombiniert werden. Bei Unterwassersonden und beim mikroprozessorgesteuerten Multisensor-Meßgerät, die bei AMT GmbH geordert werden, ist der Temperatursensor und die temperaturabhängige Korrektur des Meßsignals bereits inklusive. Für Messungen im Durchfließsystem werden spezielle Temperaturfühler zur Integration in das Fließsystem angeboten. Wird ein Sensor kalibriert oder mit Temperaturkompensationsdaten geordert, kann die Temperaturkorrektur selbst bei einfachen Meßgeräten sehr einfach mit einem Faktor oder - je nach Genauigkeitsansprüchen - mit einer Formel erfolgen.

### Die Vorteile der Mikrosensortechnologie

Für den amperometrischen O<sub>3</sub>-Sensor wurden hinsichtlich der geometrischen Strukturen Abmaße gewählt, die diesen zu einem echten **Mikrosensor** machen. Elektrodendurchmesser unter 25  $\mu\text{m}$ , 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 unter fünf Sekunden*. 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 Meßbereich bestehende Strukturen, Gleichgewichte oder Konzentrationsgradienten nennenswert zu zerstören. Letzteres ist besonders wichtig, wenn Messungen in schlammähnlichen Strukturen durchgeführt werden sollen.

### **Technische Daten für alle O<sub>3</sub>-Mikrosensorköpfe unabhängig vom Sensordesign \*)**

Meßprinzip:	membranbedeckter, amperometrischer Mikrosensor mit Redoxmediator und austauschbarem Sensorkopf
Elektroden:	3 Sensorelektroden
Meßbereich:	20 µg/l...10 mg/l Ozon (=linearer Bereich)
Genauigkeit:	besser als 2% vom Meßwert
Auflösung:	> 2 µg/l pro digit
Ansprechzeit:	$t_{90\%} = 4,5$ s $t_{100\%} = 9$ s (Bei der erstmaligen Inbetriebnahme des Sensors und nach Ruhephasen von mehreren Tagen oder Wochen ist eine kurzzeitige, 2-minütige Aktivierung des Sensors mit einer Ozonkonzentration von mindestens 0,2 mg/l notwendig.)
Druckstabilität:	wahlweise als Laborsensor, bis 10 bar
Housingmaterial:	Titanium
Standzeit des Sensors:	ca. 5-10 Monate (Die Standzeit des Sensors kann bedingt durch die Matrix der Probenlösung variieren.)
Polarisationsspannung:	erforderlich, Zuschaltung der Polarisationsspannung erfolgt automatisch mit Anschluß des Sensors
Polarisationszeit:	weniger als 5 Minuten
Grundstrom:	ca. 1-5 pA, ändert sich im Verlaufe des Sensorlebens nicht, temperaturunabhängiger Grundstrom
Temperaturbereich:	-2...30°C
Querempfindlichkeiten:	keine gegenüber Sauerstoff und Chlor, dagegen aber Signalbeeinflussung bei H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ab ca. 2 Vol.%
Empfindlichkeitsdrift:	kontinuierlich gleichbleibend mit der Abnutzung des Sensors, typisches Beispiel: insgesamt ca. -20% in 6 Monaten
weitere Eigenschaften:	hochortsauflösender Sensor (µm-Schritte möglich), keine Anströmung der Sensormembran nötig

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

---

## Ausführungsformen von amperometrischen Ozon-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 O<sub>3</sub>-Standardsensorkopf (0,02...10 mg/l) und der Standardsauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) 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 sowie für Anwendungen unter Druck bis 100 bar



Der Flachwassersensor ist für den Einsatz in Kombination mit sogenannten CTD-Sonden bis 100 Meter Wassertiefe und für Anwendungen unter Druck bis 7 bar 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 O<sub>3</sub>-Standardsensorkopf (0,02...10 mg/l) und der Standardsauerstoffsensorkopf (0...200% Sättigung) 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 amperometrischen O<sub>3</sub>-Mikrosensoren

1. Einsatz im Labor:
  - Laborsensor mit integrierter Elektronik
  - + einfaches oder Multisensor-Meßgerät mit Kabel
  - + Temperaturfühler
  
2. Feldmessungen bis 1 m Wassertiefe:
  - a) Laborsensor mit integrierter Elektronik
    - + einfaches oder Multisensor-Meßgerät mit Kabel
    - + Temperaturfühler
  - oder
  - b) Unterwassersonde mit Sensoren für O<sub>3</sub> (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur
    - + Kabel
    - + Laptop/Notebook
    - + Software
  
3. Online insitu Messungen bis maximal 100 Meter Wassertiefe:
  - a) Unterwassersonde mit Sensoren für O<sub>3</sub> (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur
    - + Kabel
    - + Laptop/Notebook
    - + Software
  - oder
  - b) Ausstattung einer vorhandenen Sonde, die über einen freien Kanal für den O<sub>3</sub>-Sensor und außerdem mindestens schon über Sensoren für Temperatur und Druck verfügt, mit einem Flachwassersensor,
    - + Integration der Formeln für die Berechnung der Ozonkonzentration in die Software