

2. BIOSENSOR SYMPOSIUM

TÜBINGEN 2001

<http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/biosensor2001>

Eine veränderte Methode zur in situ Messung von gelöstem Sauerstoff in stark strömenden Flüssigkeiten

Th. Boehme, E. Fahrn

Zentrum für Angewandte Meereswissenschaften

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Registriernummer der Online-Anmeldung: 184

Poster

Vorspann

Die Ermittlung des gelösten Sauerstoffs gehört heute zu den Standardmessungen in verschiedenen Bereichen des technischen Daseins (Ozeanographie, Aquakulturen, Abwasserbehandlung ...), da er zur lokalen Systembeschreibung biologischer Systeme eine wichtige Kenngröße bildet. In der modernen Messtechnik haben sich zwei Methoden etabliert: Die Titration nach **WINKLER (1888)** und die amperometrische Methode mittels Elektroden nach **CLARK (1960)**, die auf einen Vorschlag von **TÖDT (1958)** zurückgeht. Beide Methoden haben, je nach Einsatzart und Zielsetzung, gleichrangige Berechtigung und sind bei richtiger Ermittlung der peripheren Parameter beachtlich leistungsfähig.

Nachteilig gemeinsam ist beiden Methoden, dass sie gut geschultes Personal erfordern, das sich besonders in der richtigen Ermittlung der zur Sauerstoffbestimmung notwendigen Randwerte, wie aktuelle und richtige Temperatur an der Messstelle und ggf. der Druckverhältnisse, auskennt.

Aufgabe, Technikstand und Zielstellung

Ausgehend von der gemeinsamen Schwäche der bekannten Messverfahren zur Sauerstoffbestimmung und einer in der industriellen Nutzung des Elektrodenverfahrens nicht immer erforderlichen Genauigkeit, die bis an die Nachweisgrenze des Verfahrens geht, gibt es Möglichkeiten, die in situ Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes mit hinreichender Genauigkeit zu ermöglichen, ohne nennenswerte spezielle Kenntnisse des Akteurs auf dem Gebiet der Messtechnik.

Die Philosophie des „neu“ entwickelten Sauerstoffsensors besteht in einer intelligenten Messwertverarbeitung und einer hierarchischen Signalverknüpfung.

Als **Sensor** wird eine preiswerte, ohne mit integriertem Temperatursensor ausgestattete, einfache Zweielektrodenzelle nach Clark mit dicker Membran, grossem Elektrolytvolumen und grossflächiger Silberanode von der Firma DANFOSS verwendet, um eine hohe Standzeit des Sensors zu gewährleisten. Auf den ersten Blick ein Sensor, der für schnelle und genaue Messungen ungeeignet erscheint.

Bei der **Primärelektronik** von Sauerstoffsensoren gibt es immer zwei kritische Auslegungspunkte. Die potentialfreie Messung des Zellenstromes und die Konvertierung des Messwertes in eine weiter zu verarbeitende Grösse. Ersteres kann sehr einfach mit einer Minibatterie gelöst werden, die gleichzeitig die Zellspannung bereit stellt, aber gewartet werden muss oder man wählt eine strom- und kostenaufwendigen Trennbaustein, der die Messwerte mittels Modulator überträgt und die Zellspannung durch galv. getrennte DC/DC-Converter erzeugt; die Rückmodellierung des Signals eingeschlossen.

In der im Vortrag vorgestellten Lösung wird die Zellspannung mittels **Mini-Photovoltaiks** erzeugt, die durch eine Regelschleife konstant gehalten wird; die galv. Trennung ist ein gewünschtes „Nebenprodukt“. Die klassische Signalkonvertierung mittels eines „Messwiderstandes“ führt unweigerlich zum Absinken der Zellspannung bei der Partialdruckerhöhung, was korrigierbar ist, aber unschön. Durch Erstellen eines leicht veränderten elektr. Ersatzschaltbildes für den aktiven Sauerstoffzweipolensensor wurde eine Schaltungsvariante entwickelt, die eine Strommessung im echten Kurzschluss des Sensors ermöglicht, wodurch die bekannten Fehler herausfallen. Im Vortrag wird das gesamte ESB entwickelt und vorgestellt.

Ein sehr kritischer Punkt ist bisher die Temperaturmessung unmittelbar an der Messstelle und das Herstellen eines möglich gleichen Zeitverhaltens von Temperatur- und Sauerstoffsensoren. Hier liegen die bisher größten Schwierigkeiten für eine kontinuierliche Messung des Sauerstoffpartialdruckes von 0% bis 100% in einem Temperaturbereich von einigen zehn °C.

Hinterfragt man die Temperaturmessung in mehr oder weniger stark strömenden Flüssigkeiten – und das ist ja einer der unumgänglichen Forderungen bei der Sauerstoffmessung - kommt man zum Ergebnis, dass eine exakte Temperaturmessung mit den bekannten Messmethoden und -auswerteverfahren keine exakte Temperaturermittlung zulässt, da die Anstiegszeit auch der schnelleren Temp.-Sensoren zu gering ist. Zwar ist das in der Theorie bekannt, wird aber in praxi meist vernebelt und durch umständliche Korrektortabellen umschifft.

Das im Vortrag vorgestellte „neue“ Temperaturmessverfahren verzichtet auf eine exakte Temperaturermittlung nach den Methoden der quasistatischen Ergebnisermittlungen, sondern es errechnet aus einem sehr kurzen Segment des Temperaturgraphen bei Veränderung der nichtelektrischen Grösse die „**wahrscheinlichste Temperatur**“ an der Messstelle, die dann mit dem Partialdruck zur Messwertkorrektur verknüpft wird. Der statistisch verbleibende Fehler ist dann geringer, als eine vermeintlich exakt bestimmte Temperatur, was in strömenden Flüssigkeiten mit Temp.-Gradienten ohnehin kaum möglich ist.

Signaltheoretische Messwertverknüpfung – Wichtungshierarchie

Das Neue an dem vorgestellten in situ Sauerstoffmesssystem, abgesehen von einigen schaltungstechnischen Veränderungen, besteht in der Hauptsache in einer Fehlerbehandlung des Messsignals mit gewichteten Faktoren, was Messwert sein kann und was nicht und einigen a priori Kenntnissen, die dem auswertenden Prozessor beigestellt wurden, um unsinnige Handhabungen des Systems und unsinnige Messergebnisse dem Anwender anzuzeigen.

Eine nach physikalischen, elektrochemischen und zeitlichen Faktoren gewichteten Signalbehandlung ermöglicht mit sehr einfachen Mitteln eine recht genaue Sauerstoffmessung bei Ausschluss einer totalen Fehlmessung, auch mit ungeschultem Personal.

Die **hierarchische Wichtung** der zu erwartenden Messfehler und ihre **signaltheoretische Verknüpfung** werden im Vortrag vorgestellt.

Überhaupt besteht bei den Verfassern die Überzeugung, dass eine wesentliche Verbesserung der Messgenauigkeit beim elektrischen Messen nichtelektrischer Größen nicht in erster Linie durch filigranere Hardware möglich ist, sondern durch eine intelligente Messwertverarbeitung und -aufbereitung.

Literatur:

- [1] Autorenkollektiv: Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt, 10. Heiligenstädter Kolloquium, Oktober 2000
- [2] Krüger, S.: Einführung in die Kalibrierung tauchender Sauerstoff-Messwandler, Akademie der Wissenschaften, Berlin 1989