

Ein 3-Elektroden-Sauerstoffmesssystem für den industriellen Einsatz

Autor(en): **Maurer, Heini**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria**

Band (Jahr): **86 (1994)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-940786>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein 3-Elektroden-Sauerstoffmesssystem für den industriellen Einsatz

Ein Blick zurück in die Geschichte der Sauerstoffmessung

Heini Maurer

Schon 1924 berichtete J. Heyrovsky, ein Pionier auf dem Gebiet der Polarographie, dass es möglich sei, Sauerstoff mittels polarographischer Techniken zu messen [1]. In der einfachsten Form der Polarographie wird zwischen zwei Elektroden eine kontinuierlich ansteigende kleine Gleichspannung angelegt. Die bei gewissen Spannungen auftretenden Ströme, welche anzeigen, dass in der Lösung vorhandene Substanzen oxidiert oder reduziert werden, lassen Rückschlüsse auf Art und Konzentration dieser Stoffe zu. Dieses Verfahren wird zum Beispiel recht häufig zur Bestimmung von Schwermetallen eingesetzt.

Zur Sauerstoffmessung wurden zwei metallische Elektroden in die zu messende Flüssigkeit getaucht und mit einer geeigneten kleinen, konstanten Polarisationsspannung beaufschlagt. Der zwischen den beiden Elektroden fließende Strom war bei geeigneter Versuchsanordnung vorwiegend zum Sauerstoffgehalt proportional. Da die in der Realität vorkommenden Lösungen jedoch äusserst unterschiedliche Zusammensetzungen und somit auch chemische Eigenschaften aufweisen, sind reproduzierbare und vergleichbare Messungen auf diese Art nur schwer zu realisieren. Ausserdem enthalten die meisten Lösungen Substanzen, die sich auf der aktiven Oberfläche von Elektroden festsetzen und zu einer andauernden starken Verminderung von deren Empfindlichkeit beitragen. Dadurch sind fortlaufende Messungen nach diesem Prinzip in technischen Prozessen nur mit aufwendigen, kontinuierlichen mechanischen Reinigungsvorrichtungen oder aber mit der in der Polarographie häufig verwendeten tropfenden Quecksilberelektrode machbar, deren Kompliziertheit und Toxizität einen industriellen Einsatz praktisch verunmöglicht.

Die Idee von Mr. Clark

Clark kam nun auf die Idee, die beiden Metallelektroden von der zu messenden Lösung zu trennen und ihnen einen eigenen mit einer genau festgelegten Art von Elektrolytlösung

gefüllten Bereich zuzuordnen. Damit der Sauerstoff immer noch zu den Elektroden gelangen konnte, verwendete Clark eine dünne Kunststoff-Folie als Trennung zwischen Elektroden und Elektrolyt einerseits und Messlösung andererseits. Diese Membran lässt zwar Sauerstoff in geringer Menge passieren, bildet aber für die meisten organischen und anorganischen Moleküle, Ionen oder sogar Schmutz eine undurchdringliche Barriere.

Dadurch wurden auf einen Schlag eine Vielzahl von Problemen gelöst, und es ergaben sich folgende Fortschritte:

- Sauerstoff konnte in allen erdenklichen Lösungen gemessen werden, da kaum mehr Elektrodenvergiftung auftrat.

- Die Stabilität der Sauerstoffmessung nahm enorm zu, wodurch ein preiswerter und routinemässiger Einsatz in Industrieanwendungen und in der Medizintechnik möglich wurde.

Seit Clark seinen membranbedeckten Sauerstoffsensor 1956 zum Patent anmeldete, hat sich bei den Prinzipien dieser aussergewöhnlich erfolgreichen Erfindung grundsätzlich wenig geändert. Jedoch wurden bis heute eine grosse Anzahl von Verbesserungsvorschlägen, welche die verschiedensten Einzelheiten betreffen, gemacht. Viele davon wurden von den Herstellern der entsprechenden Geräte auch als Patente formuliert, was man als einen Hinweis auf ein beträchtliches kommerzielles Interesse an Sauerstoffmessungen im industriellen Sektor deuten mag. Clark war als Physiologe ursprünglich vor allem an Sauerstoffgehalten in Blut interessiert. Dieser ganz besondere Saft ist tatsächlich bis heute eine grosse Herausforderung für die Hersteller von analytischen Instrumenten geblieben, denn die Fähigkeit des Blutes, stark haftende filmartige Überzüge und Gerinnsel zu bilden, ist in der Tat erstaunlich. Jedoch stellt auch der Einsatz in ganz anderen, biologisch ebenfalls hoch aktiven Flüssigkeitssystemen, wie sie in der Belüftungsstufe der biologischen Abwasserreinigung vorkommen, hohe Anforderungen an Sauerstoffmessgeräte.

Im folgenden sollen die prinzipiellen Vorgänge in einem Clark-Sensor und Konzepte eines neuen Sauerstoffmesssystems für industriellen Einsatz, mit Schwerpunkt der Anwendung in Kläranlagen, erörtert werden.

Funktionsweise eines Clark-Sensors

Der in der zu messenden Lösung (Bild 1, 1) vorhandene Sauerstoff diffundiert durch die dünne Membran (2), die den Sauerstoffsensor hermetisch dicht abschliesst. Da die bei der Sauerstoffbestimmung verwendeten Membrane vollkommen homogen sind und auch in elektronenmikro-

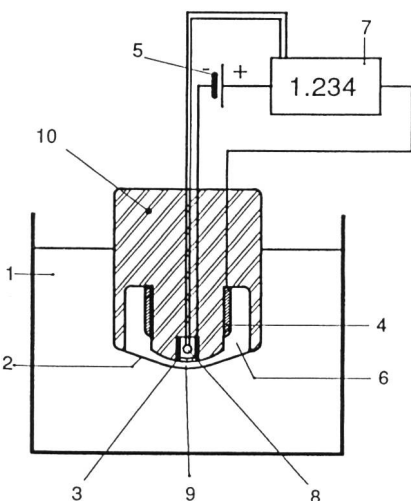
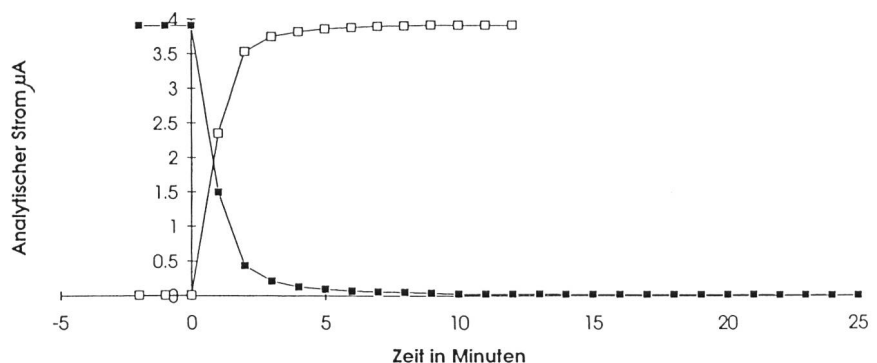


Bild 1. Schematischer Aufbau des Clark-Sensors. Erklärungen der Ziffern siehe Text.

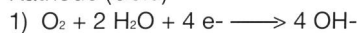
Bild 2. Ansprechgeschwindigkeit des Sauerstoffsensors Oxysafe von Luft in sauerstofffreie Lösung und umgekehrt. Temperatur 25°C.



skopischen Aufnahmen keine Poren erkennen lassen, erfolgt der Durchtritt der zu messenden Sauerstoffmoleküle, indem diese im Membranmaterial gelöst werden. Nach der Membran muss der Sauerstoff noch eine dünne Kapillarschicht (9) aus Elektrolytlösung (6) durchdringen, um zu der meist aus Gold bestehenden Kathode zu gelangen. Diese Kapillarschicht, die in Bild 1 gemessen an der Realität viel zu dick dargestellt ist, spielt eine wichtige Rolle: Sie gewährleistet die elektrisch leitende Verbindung zwischen Anode und Kathode und liefert die für die Kathodenreaktion notwendigen chemischen Reaktionspartner nach. Der NTC (negative temperature coefficient)-Temperaturfühler (8) dient zur Temperaturkompensation des Messsignals.

Sauerstoff ist ein sehr elektronegatives Element, das heisst, es zieht verfügbare Elektronen stark an. Jedes Sauerstoffmolekül (O_2), bestehend aus zwei Sauerstoffatomen, kann vier Elektronen aufnehmen. An der Kathode (3), welcher gegenüber der Anode (4) eine negative Spannung (5) von etwa 0,7 Volt aufgeprägt wird, sind für den Sauerstoff Elektronen (e^-) frei verfügbar. Es tritt deshalb folgende Reaktion ein:

Kathode (Gold)



Die wässrige Elektrolytlösung (6) enthält normalerweise Kaliumchlorid (KCl). Beim Auflösen in Wasser zerfällt das Kaliumchloridmolekül in positiv geladene Kaliumionen (K^+) und negativ geladene Chloridionen (Cl^-). Dieser Vorgang wird Dissoziation genannt.

auflösen



Die Kombination von 1) und 2) ergibt:



An der Anode (4) aus Silber (Ag) erfolgt:



Beim Betrachten dieser Reaktionen fällt auf, dass die vier Elektronen aus Reaktionsgleichung 1) von der Kathode zur Anode in Gleichung 4) gelangen. Das entspricht einem Strom, der mittels eines Strommessinstrumentes (7) gemessen werden kann. Je höher die Konzentration des Sauerstoffs in einer Messlösung ist, desto mehr Sauerstoffmoleküle durchdringen die Membran, und um so mehr Strom fliesst. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Strom ist über einen grossen Messbereich linear.

Im weiteren geht aus Reaktionsgleichung 3) hervor, dass bei der Messung von Sauerstoff Kaliumchlorid (KCl) verbraucht und dafür Kalilauge (KOH) gebildet wird. Dieser

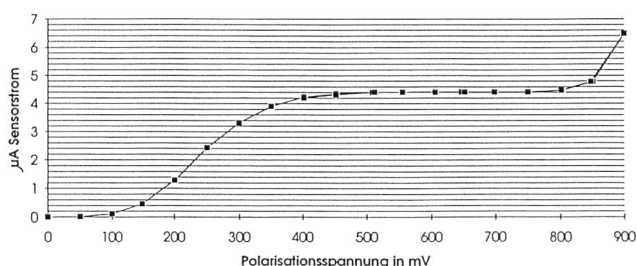
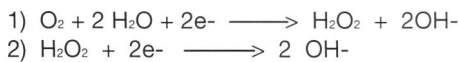


Bild 3. Polarogramm des Oxysafe-Sauerstoffsensors in luftgesättigtem Wasser bei 25°C. Soln 1X/2. Im Bereich 400 mV bis 900 mV zusätzlich von oben nach unten gemessen (Messungen vom 8. November 1993. H. Maurer, SWAN AG, 8616 Riedikon).

Stoffumsatz ist proportional zur im Verlauf der Zeit gemessenen Sauerstoffmenge.

Wie bereits erwähnt, läuft die wirkliche Reaktion etwas anders ab: *Kolthoff* und *Lingane* geben die Elektrodenreaktion im alkalischen Elektrolyten wie folgt an [2]:



Man sieht also, dass die tatsächliche Reaktion über Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verläuft.

Leistungsfähigkeit in bezug auf Stabilität und Messsicherheit

Ein Sauerstoffmesssystem muss immer gemäss seinem geplanten Einsatz entwickelt werden. Da jedoch viele technische Merkmale eines solchen Systems aus physikalischen Gründen nicht isoliert und frei variiert werden können, ergeben sich in Konzept und Konstruktion Zwänge. Daraus folgt für die entwickelnden Ingenieure die Notwendigkeit einer Suche nach den optimalen Kombinationen der erwähnten Merkmale, mit einem sorgfältigen Abwägen von Vor- und Nachteilen.

Der Sensor besteht äusserlich zum grössten Teil aus einem dimensionsstabilen und unter Bedingungen des Einsatzes in Kläranlagen korrosionsfesten Konstruktions-Kunststoff, nämlich aus Polyacetal-Copolymer. Weitere mit Flüssigkeit kontaktierte Materialien sind der Fluorpolymer FEP bei der Membran und dem Druckausgleich, ferner Weich-PVC beim Kabel. Vorgänger des Oxysafe-Sensors aus den gleichen Materialien erreichten in der Vergangenheit oft Lebenszyklen bis zu zehn Jahren. Der Sensor ist als Ganzes druckwasserfest (IP 68). Sauerstoffsensoren mit metallischen Bauteilen sind hingegen oft recht anfällig auf Korrosion, besonders in Messlösungen mit erhöhtem Salzgehalt.

Robuste FEP-Membran des Oxysafe-Sensors

Die Membran des Oxysafe-Sensors besteht aus einer robusten chemisch inerten Fluorpolymerfolie (FEP) von 0,05 mm Dicke. Die hohe Zähigkeit und unbegrenzte Wechselbiegefestigkeit dieses Materials erlauben im praktischen Einsatz eine einfache Reinigung mittels Abwischen mit einem Reinigungstuch oder mittels Abspritzen mit dem Wasserschlauch. Die Membrane sind mit einem Verstärkungsring ausgerüstet. Diese Konstruktion erlaubt ein problemloses Handhaben beim Austausch einer alten Membran. Auch ungeübte Leute können die Membran mit Leichtigkeit innerhalb von 60 Sekunden auswechseln.

Im weiteren ist ein feines hydrophiles Kunststoffnetz in der Membran integriert. Dieses Netz wird im angelsächsischen Sprachgebrauch auch «spacer» (Distanzstück) genannt. Wie der Name sagt, hilft dieses Netz, die Membran in einem definierten Abstand zur Kathode zu fixieren. Das ist im Betrieb wichtig für die mechanische und chemische Langzeitstabilisierung der oben erwähnten Kapillarschicht vor der Kathode und somit für die Langzeitstabilität der Messwerte des Oxysafe-Sensors. Bei Membranwechsel hilft der Spacer, auch die wasserabstossende FEP-Membran mit Leichtigkeit zu benetzen.

Planare Einspannung der Membran

Durch ein neues, ausgereiftes Konzept wird die Membran praktisch vollkommen planar eingespannt. Dazu dient eine robuste Überwurfmutter, ohne zusätzliche Dichtungsele-

mente wie O-Ringe. Dadurch dichtet sich die Membran selbst perfekt auf der Frontseite des Sensors. Dichtungselemente, die nicht vorhanden sind, können nicht verlorengehen oder undicht werden. Die Membran wird auch nirgends über scharfe Kanten gezogen, deformiert oder anderweitig mechanisch geschwächt. Alle diese konstruktiven Merkmale erhöhen die Zuverlässigkeit und die Langzeitigkeit des Sensors.

Membran-unabhängige Druckausgleichsöffnung

Der Oxysafe-Sauerstoffsensoren verfügt über eine von der Membran unabhängige, seitliche Druckausgleichsöffnung. Sie enthält eine ebenfalls randverstärkte Membran aus dem gleichen robusten Fluorpolymer wie die Messmembran. Die Druckausgleichsmembran ist flexibel eingespannt und kann unter Druck im Millimeterbereich ausgelenkt werden. Im Falle eines steilen Druckanstiegs im Messmedium während des Betriebs erreicht die Druckwelle die Messmembran praktisch gleichzeitig wie die Druckausgleichsmembran. Die Kompression der Messmembran von vorn, die zu einer steilen und störenden Messsignaländerung führen könnte, wird durch einen gleich grossen Gegendruck via Druckausgleichsmembran und Elektrolytlösung von hinten her praktisch aufgehoben, wodurch entsprechende Störsignale kaum mehr in Erscheinung treten.

Temperaturkompensation mit Präzisions-NTC

Wie alle Sauerstoffsensoren weist auch der Oxysafe Sauerstoffsensoren ein stark temperaturabhängiges Messsignal auf. Das rührt vor allem von der temperaturvariablen Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Messmembran her. Diese ist weitgehend spezifisch für einen bestimmten Herstellertyp und beträgt meist zwischen 2% und 4% pro °C. Auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in mg pro Liter Wasser ist temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit ist in einer DIN-Norm genau festgelegt [3]. Beim Oxysafe-Sauerstoffmesssystem wird für Temperaturmessung und -kompensation ein Präzisions-NTC mit hoher Langzeitstabilität verwendet. Seine typische Veränderung innerhalb von sieben Jahren beträgt weniger als 0,05°C! Dieser NTC ist in der Kathode selbst gut wärmeleitend eingebaut und dadurch thermisch hervorragend angekoppelt.

Da die Temperatur der Kathode und damit auch diejenige der anliegenden Messmembran neben der Sauerstoffkonzentration den direktesten Einfluss auf das Messsignal hat, kann die präzise thermische Koppelung des NTC-Temperaturfühlers kaum überschätzt werden. Die Temperatur wird im Oxysafe-Verstärker als Widerstandsmessung erhoben und diese durch den Mikroprozessor mittels der Steinhart-Hart-NTC-Gleichung in °C umgerechnet.

Die Temperaturkompensation für die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Membran wird vom Mikroprozessor mittels eines Polynoms gerechnet, welches auf einer Vielzahl von experimentellen Daten beruht. Die Umrechnung in Milligramm Sauerstoff pro Liter erfolgt ebenfalls durch den Mikroprozessor und durch die oben erwähnte, im Memory gespeicherte DIN-Tabelle.

Bei praktischen Messungen mit mehreren aus der Produktion stammenden Sensoren wurden über den gesamten normalen Temperaturbereich von 0°C bis 50°C in luftgesättigtem Wasser Abweichungen von maximal $\pm 2\%$ des Messwerts gefunden.

Automatische Lufteichung

Je nach Einsatzart empfiehlt es sich, den Oxysafe-Sensoren etwa einmal pro Monat zu überprüfen und falls nötig zu eichen. Die Eichung erfolgt in Luft, welche einen sehr kon-

stanten Gehalt von 20,95 Vol.-% Sauerstoff enthält. Die Eichung erfolgt durch simples Drücken der CAL-Taste mit einer anschliessenden Quittierung. Die komfortable Oxysafe-Elektronik erledigt den Rest völlig unbeaufsichtigt. Diese Eichung kann in Minutenschnelle erfolgen, falls Messlösung und Luft eine ähnliche oder identische Temperatur aufweisen. Falls die Temperaturen voneinander stark abweichen, dauert dieser Vorgang etwas länger.

Beispiel: Nehmen wir an, dass sich der Sensor in Wasser von 10°C befand und nun bei einer Lufttemperatur von 25°C geeicht wird. Die Luft ist, verglichen mit Wasser, ein schlechter Wärmeleiter mit einer geringen Wärmekapazität. Dies heisst, dass der relativ massige Oxysafe-Sensoren über eine Stunde benötigen würde, bis er die Lufttemperatur von 25°C erreicht hätte, und eine Eichung machbar wäre. Glücklicherweise ist das nicht so, denn die Luft nimmt im Kontakt mit der Messmembran in der Kathodenregion deren Temperatur fast unmittelbar an. Durch die erwähnte vorzügliche thermische Kopplung von Luft, Messmembran, Kathode und NTC-Fühler wird in Minutenschnelle ein thermischer Gleichlauf erreicht. Somit wird das temperaturkompensierte Signal in Kürze konstant bleiben, so dass der Oxysafe-Mikroprozessor aufgrund der programmierten Driftkriterien die eingeleitete Eichung abschliessen kann.

In der praktischen Erprobung wurde als Beispiel ein in luftgesättigtem Wasser von 10°C thermisch völlig im Gleichgewicht befindlicher Oxysafe-Sensoren in Luft von 25,5°C geeicht. Der Eichalgorithmus des Prozessors akzeptierte den Eichwert innerhalb von 2 Minuten und 40 Sekunden. Die nachfolgende Überprüfung der Eichung im luftgesättigten Wasser ergab eine Abweichung von $-0,8\%$ gegenüber dem theoretisch korrekten Messwert.

Ein Beispiel in der umgekehrten Richtung: Der gleiche Sensor wurde in luftgesättigtem Wasser von 28,7°C thermisch völlig ins Gleichgewicht gebracht. Er wurde darauf in Luft von 13°C geeicht. Der Eichwert wurde innerhalb von 3 Minuten und 5 Sekunden akzeptiert. Die nachfolgende Überprüfung im luftgesättigten Wasser von 28,7°C ergab eine Abweichung von $-0,4\%$ des theoretisch korrekten Messwerts. Diese für die praktischen Belange der Betriebsmesstechnik sehr geringen Fehler rühren vor allem von der Tatsache her, dass die Luft, in der geeicht wurde, eine relative Feuchtigkeit von deutlich weniger als 100% aufwies. Bei 100% relativer Feuchtigkeit wären die Fehler noch kleiner geworden. Die Schnelligkeit des Eichvorgangs macht Kompromisse in bezug auf genaue Eichungen aus Zeitgründen überflüssig.

Es bleibt noch nachzutragen, dass der Nullpunkt des Oxysafe Sensors keiner Eichung bedarf. Aufgrund der fortgeschrittenen Entwurfskriterien produziert der Sensor ohne die Anwesenheit von Sauerstoff auch kein Stromsignal. Er ist nullstromfrei.

Kurze Ansprechzeiten

Damit in einem System eine vernünftige Regelung überhaupt möglich ist, müssen die Ansprechzeiten der eingesetzten Messvorrichtungen, verglichen mit der Systemträgheit, möglichst klein sein. Die Ansprechzeiten des Oxysafe-Sensors unterscheiden sich gemäss Bild 2 bei ansteigenden oder abfallenden Sauerstoffkonzentrationen nur geringfügig voneinander:

Sauerstoffkonzentration ansteigend: 90% Signaländerung in 100 Sekunden, 95% in 145 Sekunden.

Sauerstoffkonzentration abfallend: 90% Signaländerung in 100 Sekunden, 95% in 140 Sekunden.

Diese Ansprechzeiten wurden bei 25°C gemessen. Sie sind für eine Vielzahl von industriellen Prozessen günstig.

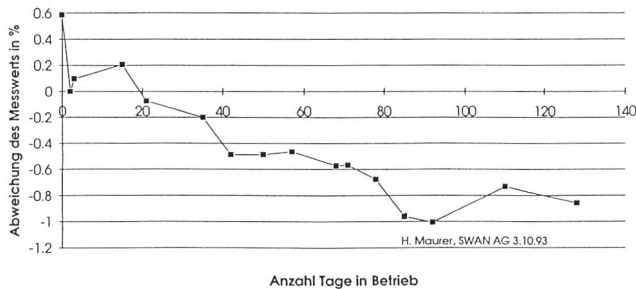


Bild 4. Oxysafe-Sauerstoffsensoren, Langzeitstabilität in luftgesättigtem Wasser von 30 °C.

Hohe Standzeiten

Die Standzeit beträgt theoretisch (berechnet) bei Luftsättigung mehr als drei Jahre, dann ist der Elektrolyt erschöpft. Praktisch werden jedoch solche hohen Standzeiten von den wenigsten Sensoren auch tatsächlich erreicht. Der Grund dafür liegt in der Tatsache begründet, dass Sauerstoffsensoren aufgrund von nadelfeinen Löchern oder gar Rissen in der Messmembran einerseits Elektrolytlösung verlieren, andererseits durch eindringendes Messgut vergiftet werden.

Eine Standzeit von 12 Monaten ist als günstige Leistung zu betrachten.

Anströmgeschwindigkeit

Die dicke Membran mit dem dazugehörigen dicken Spacer hat zwar eine relativ lange Ansprechzeit zur Folge, dafür besteht vorteilhafterweise nur eine geringe Abhängigkeit des Messsignals von der Anströmung. Selbst bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 1 cm pro Sekunde können Sauerstoffkonzentrationen mit Fehlern im Bereich von bloss 5 % gemessen werden.

Messen drei Elektroden besser als zwei?

Vor einigen Jahren führte ein namhafter Hersteller Sauerstoffsensoren ein, die nach dem sogenannten potentiostatischen Prinzip arbeiten [4]. Dieses Messprinzip wurde in der klassischen Polarographie bereits nach dem Zweiten Weltkrieg mit dem Aufkommen geeigneter Instrumentenverstärker eingeführt.

Beim Clark-Sensor muss die Anode zwei verschiedene Aufgaben gleichzeitig bewältigen. Sie muss:

1. gegenüber der wässrigen Elektrolytlösung ein stabiles Bezugspotential einhalten und
2. den analytischen Strom, der durch die Umsetzung des Sauerstoffs im Sensor entsteht, ableiten.

Dabei wird beobachtet, dass eine Anode, die einer hohen Strombelastung pro aktiver Fläche unterworfen wird, keine stabilen und konstanten Bezugspotentiale bilden kann.

Bei dem potentiostatischen Messverfahren wird deshalb die Aufgabe der Anode auf zwei Elektroden verteilt: Die *Bezugselektrode*, deren Potential stromfrei und deshalb unverfälscht gegenüber der Kathode abgetastet wird, steuert mittels eines Verstärkers eine *Gegenelektrode* spannungsmässig dermassen an, dass das Potential oder die Spannung zwischen der *Bezugselektrode* und Kathode ungeachtet von Strömen und andern Einflussgrössen konstant auf einem vorgewählten Wert gehalten wird.

Als Vorteil wird dabei in [4] eine verbesserte Linearität erwähnt. Die Nonlinearität beim Clark-Sensor mit nur zwei Elektroden rühre daher, dass auf dem leicht ansteigenden Plateau des Sauerstoff-Polarogramms sich der Arbeitspunkt unter Strombelastung beim Messen von höheren Sauerstoffkonzentrationen auf die linke Seite verschiebe, wo die Stromausbeute abnimmt.

Eine Untersuchung des Polarogramms des Oxysafe-Sauerstoffsensors ergibt ein etwas anderes Bild (Bild. 3). Es zeigt einen linealglatten, zur x-Achse fast parallelen, Verlauf der Spannungsstromkurve im Bereich zwischen -500 mV und -750 mV. Der Strom ändert sich für die beiden angegebenen Eckwerte um weniger als 0,5 %. Das bedeutet, dass selbst bei einer riesigen und vollkommen unrealistischen Arbeitspunktverschiebung von 250 mV ein kaum feststellbarer Linearitätsfehler entstehen würde. Tatsächlich ist der Oxysafe-Sauerstoffsensoren jedoch mit einer Anode ausgerüstet, deren Oberfläche das 150fache der Kathodenfläche beträgt. Dadurch wird nicht nur die spezifische Strombelastung äusserst gering, ebenso dauert es geraumere Zeit als bei andern Sauerstoffsensoren, bis die immer auf der Anode entstehende Schicht von Silberhalogenid (z. B. AgCl) eine Dicke erreicht, welche die Messung stört.

Bei Dauerversuchen zeigt der Sensor eine gute Leistungsfähigkeit in bezug auf Stabilität und Messsicherheit (Bild 4). Es muss allerdings betont werden, dass diese Daten in sauberem Wasser erzielt wurden. Der erste Messpunkt wurde drei Tage nach Inbetriebnahme des Sensors erfasst.

Literatur

- [1] Heyrovsky J., Trans Faraday Soc., 19, 785 (1924).
- [2] Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Polarography, Interscience, N.Y. 2nd ed. 1952, S. 552.
- [3] DIN 38 408, Teil 23, S. 5 (1987).
- [4] Schuler P., Oxi-Fibel, Wissenschaftl.-technische Werkstätten GmbH, D-89809 Weilheim (1987)

Adresse des Verfassers: Heini Maurer, dipl. Biologe ETHZ, Leiter Entwicklung SWAN Analytische Instrumente AG, CH-8616 Riedikon.

Verordnung zum Schutze des Greifensees

Die Baudirektion des Kantons Zürich hat die neue Verordnung zum Schutze des Greifensees festgesetzt. Der Antrag der Greifensee-Gemeinden wurde weitgehend übernommen. Die Verordnung wurde Mitte März 1994 im kantonalen Amtsblatt publiziert und tritt sofort in Kraft.

Die Greifenseelandschaft ist seit 1941 geschützt. Die mehr als 50 Jahre alte Schutzverordnung genügt den heutigen Anforderungen nicht mehr. Die kantonale Baudirektion hat für die Überarbeitung der Schutzverordnung eine Arbeitsgruppe eingesetzt, in der alle sieben Greifensee-Gemeinden vertreten waren. Im letzten Herbst wurde der Entwurf für die neue Verordnung öffentlich aufgelegt. Dagegen sind zahlreiche Einwendungen eingegangen. Die Arbeitsgruppe hat in vielen Gesprächen mit Befürwortern und Gegnern nach einem vernünftigen Ausgleich zwischen den sich widersprechenden Auffassungen gesucht. Zur Prüfung der sich für die Landwirtschaft ergebenden Probleme wurde ein landwirtschaftlicher Berater beigezogen. In diesem Bereich ist die Baudirektion geringfügig von den Anträgen der Arbeitsgruppe abgewichen.

Mit der Schutzverordnung werden auch die drei Flachmoore von nationaler Bedeutung am Greifensee definitiv abgegrenzt. Die Baudirektion und die Gemeinden sind sich darüber im klaren, dass die neue Verordnung insbesondere zu Einschränkungen des Erholungsbetriebes in diesen Flachmooren führt. Sie hofft aber auf das Verständnis der Bevölkerung und erinnert daran, dass der Schutz dieser Gebiete auf einem Verfassungsauftrag beruht.