

DIN EN 60746-4

ICS 71.040.50

Entwurf

Einsprüche bis 2018-07-18
Vorgesehen als Ersatz für
DIN IEC 60746-4:1996-07

**Angabe zum Betriebsverhalten von elektrochemischen Analysatoren –
Teil 4: Gelöster Sauerstoff in Wasser mit Hilfe membranbedeckter
amperometrischer Messzellen**

(IEC 65B/1103/CDV:2017);

Deutsche und Englische Fassung prEN 60746-4:2017

Expression of performance of electrochemical analyzers –

Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane covered amperometric sensors
(IEC 65B/1103/CDV:2017);

German and English version prEN 60746-4:2017

Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques –

Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques
recouverts d'une membrane

(IEC 65B/1103/CDV:2017);

Version allemande et anglaise prEN 60746-4:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-05-18 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses
Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an dke@vde.com möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle
kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in
DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 66 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE

Nationales Vorwort

Die Deutsche Fassung des europäischen Dokuments prEN 60746-4:2017 „Angabe zum Betriebsverhalten von elektrochemischen Analysatoren – Teil 4: Gelöster Sauerstoff in Wasser mit Hilfe membranbedeckter amperometrischer Messzellen“ (Entwurf in der Umfrage) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden.

Die Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC) und das Europäische Komitee für Elektrotechnische Normung (CENELEC) haben vereinbart, dass ein auf IEC-Ebene erarbeiteter Entwurf für eine Internationale Norm zeitgleich (parallel) bei IEC und CENELEC zur Umfrage (CDV-Stadium) und Abstimmung als FDIS (en: Final Draft International Standard) bzw. Schluss-Entwurf für eine Europäische Norm gestellt wird, um eine Beschleunigung und Straffung der Normungsarbeit zu erreichen. Dem entsprechend ist das internationale Dokument IEC 65B/1103/CDV:2017 „Expression of performance of electrochemical analyzers – Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane covered amperometric sensors“ unverändert in den Entwurf prEN 60746-4:2017 übernommen worden.

Da die Deutsche Fassung noch nicht endgültig mit der Englischen und Französischen Fassung abgeglichen ist, ist die englische Originalfassung des IEC-CDV entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen IEC-Text.

Das internationale Dokument wurde vom SC 65B „Measurement and control devices“ der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) erarbeitet.

Bei der Abstimmung zu dem Europäischen Schluss-Entwurf bei CENELEC und dem Internationalen Schluss-Entwurf bei IEC [Final Draft International Standard (FDIS)] sind jeweils nur „JA/NEIN“-Entscheidungen möglich, wobei „NEIN“-Entscheidungen fundiert begründet werden müssen. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

Für dieses Dokument ist das nationale Arbeitsgremium K 966 „Stoffgrößen-Messgeräte für Betrieb und Umwelt“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (www.dke.de) zuständig.

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf ein Dokument ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnittsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils aktuellste Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe des Dokuments.

Der Zusammenhang der zitierten Dokumente mit den entsprechenden deutschen Dokumenten ergibt sich, soweit ein Zusammenhang besteht, grundsätzlich über die Nummer der entsprechenden IEC-Publikation. Beispiel: IEC 60068 ist als EN 60068 als Europäische Norm durch CENELEC übernommen und als DIN EN 60068 ins Deutsche Normenwerk aufgenommen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. IEC ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN IEC 60746-4:1996-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Alle Bezugnahmen (normative oder informative) wurden auf den neuesten Stand gebracht und falls erforderlich entfernt oder ergänzt;
- Alle Ausdrücke, Beschreibungen und Begriffe des Dokuments sind falls erforderlich auf den neuesten Stand gebracht worden;
- Alle Bezugnahmen zu „Fehler“ wurden durch Unsicherheiten ersetzt und geeignete überarbeitete Begriffe verwendet;
- Die Deutsche Fassung wurde in Abschnitt 3 an die aktuellen Standardtexte angepasst.

Angabe zum Betriebsverhalten von elektrochemischen Analysatoren – Teil 4: Gelöster Sauerstoff in Wasser mit Hilfe membranbedeckter amperometrischer Messzellen

	Inhalt	Seite
1	Anwendungsbereich und Zweck	4
2	Normative Verweisungen	4
3	Begriffe und Symbole	4
3.1	Symbole	4
3.2	Membranbedeckte amperometrische Messzelle	4
3.3	Elektronikeinheit	5
3.4	Messeinheiten	5
3.5	Sauerstofflöslichkeit	6
3.6	Prüfmedium	6
3.7	Messzellenempfindlichkeit	6
3.8	Nullstrom der Messzelle	6
3.9	Polarisation	6
3.10	Stabilisierungszeit	7
3.11	Sauerstoffverbrauch	7
4	Einflussgrößen für membranbedeckte amperometrische Messzellen	7
4.1	Temperatur	7
4.2	Druck	7
4.3	Gelöste Substanzen	7
4.4	Durchfluss	7
5	Vorgehen bei technischen Spezifizierungen	7
5.1	Nullpunkts- und Messbereichsdrift	7
5.2	Zusätzliche Spezifizierungen der Messzelle	7
5.2.1	Elektrodenmaterialien	7
5.2.2	Messzellenwerkstoffe	8
5.2.3	Zulässiger Temperaturbereich	8
5.2.4	Zulässiger Druckbereich	8
5.2.5	Nullstrom	8
5.2.6	Sauerstoffverbrauch	8
5.2.7	Messzellenempfindlichkeit	8
5.2.8	Temperaturmessung	8
5.2.9	Temperaturkompensation	8
5.2.10	Stabilisierungszeit	8
5.2.11	Durchflussrate	8
5.2.12	Druckkompensation	8

	Seite
5.2.13 Methode und Umfang der Messzellenregenerierung	8
5.2.14 Abmessungen der Messzelle	9
6 Empfohlene Standardwerte und -bereiche von Einflussgrößen, die das Betriebsverhalten des Messumformers beeinflussen.....	9
7 Nachprüfen von Werten.....	9
7.1 Allgemeines	9
7.1.1 Allgemeines zum Nachprüfen von Werten	9
7.1.2 Prüfverfahren zur Linearitätsmessabweichung	9
7.1.3 Referenzbedingungen für Prüfungen	9
7.2 Simulator für die Prüfung von Messumformern.....	9
7.3 Kalibrierlösungen.....	9
7.4 Prüfverfahren für den gesamten Analysator (Messzelleneinheit an die Elektronikeinheit angeschlossen)	9
7.4.1 Intrinsische Messunsicherheit	9
7.4.2 Lineare Messunsicherheit	10
7.4.3 Wiederholbarkeit.....	10
7.4.4 Unsicherheit der Querempfindlichkeit (gesamter Analysator).....	10
7.4.5 Nullpunkts- und Empfindlichkeitsdrift	10
7.4.6 Ausgangssignalschwankungen des Analysators	11
7.4.7 10-%-Zeit (t_{10}) und 90-%-Anstiegs- oder Abfallzeit (t_{90}).....	11
7.4.8 Temperaturkompensation	11
7.4.9 Betriebsmessabweichung des gesamten Analysators	12
7.4.10 Bestimmung des Messzellen-Nullstroms	12
7.4.11 Sauerstoffverbrauch	12
Anhang A (informativ) Ergänzende allgemeine Information über amperometrische Sauerstoffmesszellen	13
A.1 Kenngrößen der Messzelle	13
A.2 Vorsichtsmaßnahmen.....	14
A.3 Messzellen-Kalibriertechnik.....	14
Anhang B (informativ) Technik der Herstellung von Standardlösungen durch die Methode der Sättigung ^[8]	16
Anhang C (informativ) Standardlösungen für die Messung kleiner Sauerstoff-Konzentrationen in Wasser.....	17
C.1 Systementwicklung ^[10]	17
C.2 Beschreibung und Arbeitsweise des Systems	17
C.3 Weitere Entwicklungen	17
Anhang D (informativ) Physikalisch-chemische Daten von Sauerstoff in Wasser	24
D.1 Salinität und Leitfähigkeit.....	24
D.2 Luftdruck und Meereshöhe.....	24
D.3 Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser	25

	Seite
D.4 Umrechnungen von Maßeinheiten des Drucks.....	30
Literaturhinweise	31
Bilder	
Bild C.1 - Laboratoriumsausrüstung zur Herstellung von Wasser mit kleinem Sauerstoffgehalt.....	20
Bild C.2 – Vollständiges System für die Laborprüfung von Analysatoren für gelösten Sauerstoff	21
Bild C.3 – Abmessungen von Block A.....	22
Bild C.4 – Abmessungen von Block B.....	23
Tabellen	
Tabelle D.1 – Korrelation von Leitfähigkeit und Salinität.....	24
Tabelle D.2 – Änderung des Luftdrucks mit der Meereshöhe (Beispiel).....	25
Tabelle D.3 – Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser, das der mit Wasserdampf gesättigten Luft bei Atmosphärendruck (1 013 hPa) ausgesetzt ist (Salinität siehe Tabelle D.1)	25
Tabelle D.4 – Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Luftdruck (unterer Wertebereich) [Quelle: ISO 5814:2012].....	27
Tabelle D.5 – Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Luftdruck (oberer Wertebereich) [Quelle: ISO 5814:2012]	29
Tabelle D.6 – Umrechnung von Maßeinheiten des Drucks.....	30

1 Anwendungsbereich und Zweck

Diese internationale Norm ist dafür vorgesehen:

die Terminologie, die Definitionen und die vom Hersteller geforderte Angaben festzulegen für das Betriebsverhalten von Analysatoren, Messzellen- und Elektronikeinheiten zur Messung des Sauerstoff-Partialdruckes oder der Konzentration;

die Prüfverfahren für das Betriebsverhalten derartiger Analysatoren, Messzellen- und Elektronikeinheiten festzulegen;

die Basisdokumente bereitzustellen, um die Anwendung der Qualitätssicherungsnormen (ISO 9001, ISO 9002 und ISO 9003) zu unterstützen. ^[12]

Diese internationale Norm gilt für membranbedeckte amperometrische Messzellen. Die Norm gilt für Analysatoren, die für Wasser enthaltende Flüssigkeiten geeignet sind, für Reinstwasser, für Frisch oder Trinkwasser, Meerwasser oder andere wässrige Flüssigkeiten, industrielles oder kommunales Abwasser, Quellwasser, Wasser, in Seen und Flüssen als auch für industrielle Prozesse und Prozessflüssigkeiten. Während im Prinzip amperometrische Sauerstoff-Analysatoren in der Gasmestechnik anwendbar sind, ist die Angabe des Betriebsverhaltens in der Gasmestechnik nicht Gegenstand dieser Norm.

Diese Norm bezieht sich auf Analysatoren, die zur dauerhaften Installation an jedem beliebigen Ort (im Gebäude oder im Freien) geeignet sind und mit einer Vor-Ort-Messtechnik angewendet werden

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

IEC 60746-1:2002, *Expression of performance of electrochemical analyzers – Part 1: General*

3 Begriffe und Symbole

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach IEC 60746-1 und die folgenden Begriffe.

3.1 Symbole

p_{O_2} Sauerstoff-Partialdruck in der Gasphase im Gleichgewicht mit der Lösung.

c_{O_2} Konzentration des gelösten Sauerstoffs in einer Lösung.

3.2 Membranbedeckte amperometrische Messzelle

Eine membranbedeckte amperometrische Sauerstoff Messzelle besteht gewöhnlich aus einer Kathode, an welcher die elektrochemische Reduktion des molekularen Sauerstoffs erfolgt (typisch sind Gold, Silber oder Platin), einer Anode (typisch ist Silber oder Blei), wo eine gut definierte reversible elektrochemische Oxidationsreaktion stattfindet, einem geeigneten Elektrolyten und einer geeigneten polymeren diffusionsbegrenzenden Membran, welche die Messzelle vom Medium trennt. Eine andere Funktion der Membran ist es, die Elektroden der Messzelle und den Elektrolyten vor vielen Arten von Verunreinigungen zu schützen, die in wässrigen Proben vorkommen können.

Die Messzelle wird entweder als elektrochemische Zwei-Elektrodenzellen betrieben oder als potentiostatische Drei-Elektrodenzelle oder als galvanische Zelle. In einer potentiostatischen Drei-Elektrodenzellen wird zusätzlich mittels einer hochimpedanten, stromfrei arbeitende Referenzelektrode die Polarisationsspannung optimiert.

Membranbedeckte amperometrische Messzellen werden mit Temperatursensoren ausgestattet, die sich an den aktiven Stellen der Elektroden im thermischen Kontakt zum Messmedium befinden.

3.3 Elektronikeinheit

Die elektronische Einrichtung einer elektrochemischen Zwei-Elektrodenzelle beinhaltet eine stabilisierte Gleichstromquelle und eine elektronische Schaltung mit einem direkten Stromverstärker niedriger Impedanz. In elektronischen Einrichtungen für Drei-Elektrodenzellen werden zusätzlich potentiostatische Schaltungen eingesetzt. Elektronische Hilfseinrichtungen für Temperatur- und Drucktransmitter werden bereitgestellt.

Falls die elektronische Einrichtung des Analysators einen Mikroprozessor enthält, wird das aufgenommene amperometrische Signal aufbereitet und zur Analyse des Sauerstoffgehaltes bewertet. Um die gemessenen Sauerstoffwerte zu quantifizieren werden Software basierte Algorithmen oder Löslichkeitstabellen von Sauerstoff in Wasser verwendet (unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Salinität), (Anhang D) sowie Dampfdrucktabellen von Wasser.

3.4 Messeinheiten

3.4.1

Messeinheiten, Partialdruck

Einheiten für den Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) sind:

Kilopascal (kPa) oder Millibar (mbar)

In einigen Anwendungen werden die Einheiten, mm Hg (Torr) und Zoll Hg verwendet. Die Umrechnungsfaktoren für Druckeinheiten sind in Tabelle D.6 angegeben

Anmerkung 1 zum Begriff: Aus Anwendungen der Gasmesstechnik ist neben der Partialdruckangabe die Angabe des Volumenanteils (v/v) bekannt. Der Volumenanteil ist der Quotient aus dem Volumen einer gegebenen Komponente und der Summe der Volumina aller Komponenten eines Gasgemisches vor dem Mischen, wobei alle Volumina auf den Druck und die Temperatur des Gasgemisches bezogen werden. Der Volumenanteil wird in % ausgedrückt. Der Volumenanteil und die Volumenkonzentration nehmen denselben Wert an, wenn bei gleichen Zustandsbedingungen die Summe der Volumina der Komponenten vor dem Mischen und das Volumen des Gemischs gleich sind. Da jedoch das Mischen von zwei oder mehr Gasen bei gleichen Zustandsbedingungen im Regelfall mit einer leichten Kontraktion oder seltener mit einer leichten Expansion einhergeht, ist das im Allgemeinen nicht der Fall.

[QUELLE: EN 50104:2010]

3.4.2

Messeinheiten, Konzentration

Einheiten für die Konzentration von gelöstem Sauerstoff (c_{O_2}) sind:

parts per million (ppm) = $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

parts per billion (ppb) = $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Masse des Probemediums ist die Masse der Wasserprobe einschließlich gelöster Salze oder anderer gelöster oder schwebender Substanzen in ihr.

Anmerkung 2 zum Begriff: In einigen Anwendungen wird abweichend von der vorliegenden Norm, die Einheit, Milligramm je Liter (mg dm^{-3}) oder Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g dm}^{-3}$) verwendet.

3.4.3

Messeinheiten, Prozent (Sauerstoff-Sättigungsindex)

Ausdruck für den gelösten Sauerstoff in Prozent (%). Er wird benutzt, um die relative Sättigung der aktuellen Sauerstoffkonzentration in ppm im Verhältnis zur theoretischen Luft-Sauerstoff-Konzentration der gesättigten Lösung unter den gegebenen Bedingungen, Temperatur, Druck und Salinität anzugeben

3.5 Sauerstofflöslichkeit

Maximal mögliche gelöste Sauerstoffkonzentration der gesättigten Probelösung in Kontakt und im Gleichgewicht mit Luft (luftgesättigte Lösung) unter den gegebenen Bedingungen von Temperatur, Druck, und Salinität.

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Sauerstoff-Löslichkeit in Wasser hängt von weiteren gelösten organischen und anorganischen Verbindungen ab, von gelösten Elektrolyten, dem Salzgehalt in Seewasser (Salinität) (siehe ANHANG D)

3.6 Prüfmedium

3.6.1

Messzellen- Prüfmedium

Stabile Mischung aus Gasen (Stickstoff, Stickstoff + Sauerstoff), gesättigt mit Wasserdampf oder befeuchteter Referenzluft, in denen die Sauerstoffkonzentration oder der Sauerstoffpartialdruck bekannt ist, für die Prüfung der Leistung

Anmerkung 1 zum Begriff: Sauerstoffkonzentration oder Sauerstoffpartialdruck oder Volumenanteil (siehe 3.4.1) der Mischung müssen bekannt sein.

3.6.2

Messzellen-Kalibriermedium

Stabile wasserdampfgesättigte Mischung aus Gasen (Stickstoff, Sauerstoff), oder wasserdampfgesättigte Luft, in denen die Sauerstoffkonzentration oder der Sauerstoffpartialdruck oder Volumenanteil (siehe 3.4.1) (mit einer rückführbaren Unsicherheit) für die Kalibrierung des Analysators, bekannt ist.

3.6.3

Nullpunktslösung oder Nullpunktsmedium

Lösung von gelöstem Gas (wie reinem Stickstoff) oder gelöste molekulare oder ionogene Verbindungen, die zur Eliminierung des Gehaltes an freiem Sauerstoff dienen (Substitute) oder eine reine Stickstoff-Gasphase, die mit Wasserdampf gesättigt ist.

[QUELLE: ISO 5814:2012]

3.7 Messzellenempfindlichkeit

Die Änderung des Elektrodenstromes einer amperometrischen Zelle hervorgerufen durch einen Sauerstoff-partialdruck.

3.8 Nullstrom der Messzelle

Der Strom, der von der Messzelle geliefert wird, wenn die gelöste Sauerstoffkonzentration oder der Sauerstoff

partialdruck Null ist. Der Nullstrom wird in μA oder in nA angegeben.

3.9 Polarisation

An eine amperometrische Zelle wird zur Erhöhung der Stabilität eine Polarisationsspannung angelegt.

3.10 Stabilisierungszeit

Die Zeit, die nach Wiederanschließen der Messzelle notwendig ist, um eine stabile Messung zu erhalten. Nach einer Regenerierung der Messzelle mit einer neuen Membrane oder einem Elektrolytwechsel oder der Installation einer Ersatz Messzelle wird eine anschließende Stabilisierungszeit benötigt.

3.11 Sauerstoffverbrauch

Die elektrochemische Reduktion des molekularen Sauerstoffs an der Kathode der amperometrischen Sauerstoffmesszelle verursacht einen Sauerstoffverbrauch.

4 Einflussgrößen für membranbedeckte amperometrische Messzellen

4.1 Temperatur

Zusätzlich zum temperaturabhängigen Löslichkeitseffekt von Sauerstoff (siehe D.3) hat die Temperatur einen Einfluss auf Membran-bedeckte amperometrische Messzellen infolge der temperaturabhängigen Diffusion von Sauerstoffmolekülen an der flüssigen Grenzschicht Membran bedeckter Messzellen.

4.2 Druck

Druck beeinflusst den Sauerstoffsättigungswert, die maximale Sauerstoffkonzentration oder den maximalen Sauerstoffpartialdruck. Der Luftdruck des umgebenden Mediums (Kalibrierung mit wasserdampfgesättigter Luft) bzw. der Probedruck sind mit einem geeigneten Drucksensor zu bestimmen, oder sind durch Handeinstellung an der Elektronikeinheit einzugeben, (siehe 3.3)

4.3 Gelöste Substanzen

Gelöste anorganische Substanzen (Salze, Säuren, Alkalien) sowie organische Substanzen haben einen Einfluss auf die Sauerstofflöslichkeit in Wasser.

Für Meerwasser ist die Salinität (Salzgehalt in Gewichtseinheiten) mittels kombinierte Salinitäts-Temperaturtabellen zusätzlich zur gemessenen Temperatur zu berücksichtigen, um korrekte Sauerstofflöslichkeitswerte zu erhalten. (siehe ANHANG D)

4.4 Durchfluss

Membran-bedeckte amperometrische Messzellen weisen prinzipiell einen geringen intrinsischen Sauerstoffverbrauch auf wodurch eine unter Bemessungsbetriebsbedingungen eingestellte Durchflussrate erforderlich wird.

5 Vorgehen bei technischen Spezifizierungen

5.1 Nullpunkts- und Messbereichsdrift

Siehe IEC 60746-1 und das Folgende;

5.2 Zusätzliche Spezifizierungen der Messzelle

5.2.1 Elektrodenmaterialien

Zusammensetzung der in der Messzelle enthaltenen Elektroden

5.2.2 Messzellenwerkstoffe

Angabe der Materialien in Kontakt mit dem Messmedium

5.2.3 Zulässiger Temperaturbereich

Zulässiger Temperaturbereich der Messzelle ist anzugeben.

5.2.4 Zulässiger Druckbereich

Zulässiger Druckbereich der Messzelle ist anzugeben.

5.2.5 Nullstrom

Der von der Messzelle gelieferte Strom falls die gelöste Sauerstoffkonzentration oder der Sauerstoffpartialdruck Null ist. Der Nullstrom wird in μA oder in nA angegeben.

5.2.6 Sauerstoffverbrauch

Sauerstoffverbrauch unter Bemessungsbetriebsbedingungen, unter Referenzbedingungen von 25°C und Referenzdruck von 1013 hPa, angegeben in ng oder μg Sauerstoff pro Stunde.

5.2.7 Messzellenempfindlichkeit

Änderung des Elektrodenstroms in nA oder μA verursacht durch die Anwendung von Sauerstoff unter Bemessungsbetriebsbedingungen wie vom Hersteller angegeben oder unter Bemessungsreferenzbedingungen von 25°C bei einem Referenzdruck von 1013 hPa

5.2.8 Temperaturmessung

Eine vorhandene Temperaturmesseinrichtung ist zu spezifizieren.

5.2.9 Temperaturkompensation

Eine vorhandene Temperaturkompensation ist zu spezifizieren.

5.2.10 Stabilisierungszeit

Die Zeit, die nach Wiederanschließen der Messzelle an die Elektronikeinheit zu Polarisationszwecken notwendig ist, um eine stabile Messung zu erhalten, Sie ist in Minuten / Stunden anzugeben.

5.2.11 Durchflussrate

Fall zutreffend ist eine erforderliche Durchflussrate ist anzugeben.

5.2.12 Druckkompensation

Die angewandte Druckkompensationstechnik ist anzugeben falls zutreffend.

5.2.13 Methode und Umfang der Messzellenregenerierung

Empfohlenes Zeitintervall für die Messzellenregenerierung und die Vorgehensweise sind anzugeben.

5.2.14 Abmessungen der Messzelle

Die Abmessungen der Messzelle sind anzugeben.

6 Empfohlene Standardwerte und -bereiche von Einflussgrößen, die das Betriebsverhalten des Messumformers beeinflussen

Siehe Anhang A von IEC 60746-1

7 Nachprüfen von Werten

7.1 Allgemeines

7.1.1 Allgemeines zum Nachprüfen von Werten

(siehe IEC 60746-1, Abschnitt 6)

7.1.2 Prüfverfahren zur Linearitätsmessabweichung

Die Eingangsstromwerte sind entsprechend IEC 60746-1, 6.2.2 vorzugeben.

7.1.3 Referenzbedingungen für Prüfungen

Bei allen Prüfungen ist der Probedruck und die anliegende Durchflussrate innerhalb von ± 1 % des mittleren Arbeitswertes konstant zu halten. In den Fällen in denen das nicht möglich ist, wie beispielsweise bei Änderungen des barometrischen Druckes, sind geeignete Korrekturen auszuführen. Außer bei Prüfungen für unterschiedliche Temperaturen, sind alle Prüfungen innerhalb von ± 0.3 °C der mittleren Arbeitstemperatur durchzuführen, die falls nicht anders angegeben, 25 °C beträgt.

7.2 Simulator für die Prüfung von Messumformern

Die Prüfung der Messumformer auf Linearität, Nullpunkt, Messbereichseinstellung, Temperaturkompensation, Wirkung von Einflussgrößen wie Versorgungsspannung und -frequenz, Raumtemperatur darf unter Verwendung einer geeigneten Stromquelle anstelle der Messzelle durchgeführt werden. Es sollte beachtet werden, dass Temperaturkompensationseinrichtungen oder ihr Ersatz noch zum Messgerät gehören, so dass die Einheit voll funktionsfähig ist. Bei den Messgeräten, die eine Polarisationsspannungsquelle für die Messzelle beinhalten, darf keine Wechselwirkung zwischen der Spannungsquelle und dem die Messzelle simulierenden Strom bestehen.

7.3 Kalibrierlösungen

(Siehe Anhang B und C)

7.4 Prüfverfahren für den gesamten Analysator (Messzelleneinheit an die Elektronikeinheit angeschlossen)

7.4.1 Intrinsische Messunsicherheit

Ein Signal das ungefähr die Skalenmitte des Eingangsbemessungsbereiches darstellt und durch Einbringen der Messzelleneinheit in einen entsprechenden gelösten Sauerstoffgehalt erzeugt wurde, dient zur Prüfung der intrinsischen Messunsicherheit wie in IEC 60746-1, 6.2.1 beschrieben.

7.4.2 Lineare Messunsicherheit

Siehe IEC 60746-1, 6.2.2 und 6.2.5

7.4.2.1 Messzelleneinheit

Mit einer geeigneten Elektronikeinheit werden die Prüfungen wie in 7.4.2.2 durchgeführt.

7.4.2.2 Analysator

Die Messzelle wird in Standardlösungen mit bekannten Sauerstoffgehalten getaucht, welche etwa Null, etwa den Skalenendwert und wenigstens drei Punkte, deren Werte ungefähr gleichmäßig verteilt sind, darstellen. Es ist wichtig, für ausreichendes Rühren zu sorgen. Die an dem Analysator abgelesenen stabilen Werte werden aufgezeichnet. Diese Schritte werden einmal wiederholt. Mit beiden Ablesungen für jeden Kalibrierpunkt berechnet man die Ausgleichsgerade nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Linearitätsabweichung wird grafisch oder numerisch bestimmt und in Prozenten des Messbereiches und der maximalen Abweichung von der Geraden angegeben. Aus Effizienzgründen kann diese Prüfung mit den Wiederholbarkeitsprüfungen kombiniert werden. (siehe 7.4.3.2).

7.4.3 Wiederholbarkeit

7.4.3.1 Messzelleneinheit

Mit einer geeigneten Elektronikeinheit werden die Prüfungen wie in 7.4.3. durchgeführt.

7.4.3.2 Analysator

Die Messzelle wird in Kalibrierlösungen getaucht, die dem minimalen, dem maximalen und dem mittleren Messwert so nahe wie möglich kommen. Die Schritte werden der Reihe nach in jeder Kalibrierlösung in Intervallen von mindestens der 10-fachen der 90 %-Zeit des Gerätes N mal ($N > 6$) wiederholt. Die aufgezeichneten Messwerte werden auf Konzentrationseinheiten umgerechnet. Die Standardabweichung der aufgezeichneten Werte wird für jede Lösung berechnet und als Wiederholbarkeit angegeben.

7.4.4 Unsicherheit der Querempfindlichkeit (gesamter Analysator)

Siehe IEC 60746-1, 6.2

Da die Wechselwirkungen zwischen Einflussgrößen und Ergebnissen komplex sind, wird die benutzte Prüfmethode für die Abweichungen unter Kalibrierbedingungen, welche die Messabweichung durch Einflussgrößen darstellt, einer Abstimmung zwischen Hersteller und Benutzer überlassen.

7.4.5 Nullpunkts- und Empfindlichkeitsdrift

7.4.5.1 Messzelleneinheit

Mit einer geeigneten Elektronikeinheit werden die Prüfungen wie in 7.4.5.2 durchgeführt.

7.4.5.2 Analysator

Die Messzelle wird während der 20-fachen T_{90} -Zeit in eine Kalibrier- oder Prüflösung getaucht, die fast dem Wert Null entspricht. Das Datenaufzeichnungsgerät wird auf einen Bereich von etwa 5 % des Gesamtbereiches eingestellt und schreibt ein Art „Life Zero“. Die Messzelle wird dann während der 20-fachen T_{90} -Zeit in eine Kalibrier- oder Prüflösung getaucht, die eine Anzeige zwischen 75 % und 95 % des Gesamtbereiches ergibt. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen wird notiert. Die Prüfung wird ohne weiteren Abgleich nach dem für die Bestimmung der Stabilität festgesetzten Zeitintervall wiederholt (siehe

IEC 60746-1, 6.2.5). Die Messabweichungen infolge der Nullpunkts- und Messbereichsdriften werden in Prozenten des Messbereiches angegeben.

7.4.6 Ausgangssignalschwankungen des Analysators

Die Messzelle wird in Kalibrierlösungen getaucht, die dem minimalen, dem maximalen und dem mittleren Messwert so nahe wie möglich kommen. Die Schritte werden der Reihe nach in jeder Kalibrierlösung in Intervallen von mindestens der 10-fachen der 90 %-Zeit des Gerätes N mal ($N > 6$) wiederholt. Die aufgezeichneten Messwerte werden auf Konzentrationseinheiten umgerechnet. Die Standardabweichung der aufgezeichneten Werte wird für jede Lösung berechnet und als Wiederholbarkeit angegeben.

7.4.7 10-%-Zeit (t_{10}) und 90-%-Anstiegs- oder Abfallzeit (t_{90})

7.4.7.1 Messzelleneinheit

Mit einer geeigneten Elektronikeinheit werden die Prüfungen wie in 7.4.7.2 oder 7.4.7.3. abhängig vom Messzellentyp durchgeführt.

7.4.7.2 Analysatoren mit Durchflusszellen

Zwei Standardlösungen oder stabile Prüflösungen müssen bereitgestellt werden, um jeweils eine dem Einlass des Analysators zuzuleiten. Die Fließgeschwindigkeit richtet sich in geeigneter Weise nach der Nennweite. Die beiden Prüflösungen müssen sich in der Konzentration des gelösten Sauerstoffs um mindestens 50 % des angegebenen Messbereiches unterscheiden. Mit einem Datenaufzeichnungsgerät, das mit seinem Ausgang verbunden ist, wird der Analysator mit der fast sauerstofffreien Prüflösung bis zur konstanten Ablesung durchströmt. Dann wird die Prüflösung für den oberen Teil der Skale eingeführt und eine Markierung auf dem Aufzeichnungsgerät gesetzt. Der Durchfluss wird bis zu einer konstanten Ablesung fortgesetzt. Die Werte für 10 %-Zeit, Anstiegszeit und Abfallzeit werden aus der Datenaufzeichnung bestimmt. Der Durchfluss wird bis zu einer konstanten Anzeige aufrecht gehalten. Der Wert für die 90 %-Zeit wird durch Addition von 10 %-Zeit und Anstiegs- oder Abfallzeit erhalten. je nachdem, welche die größere ist. Kehre zur Prüflösung bei nahe Null zurück und setze die Prüfung bis zur konstanten Anzeige fort.

7.4.7.3 Analysatoren mit Eintauch-Messzellen

Die Prüfung ist ähnlich, aber die zwei Prüflösungen befinden sich in offenen Behältern von mindestens 10 l Inhalt und werden durch entsprechendes Rühren bewegt. Die Sonde wird von einem in den anderen Behälter überführt. Im Augenblick des Eintauchens wird eine Markierung auf dem Datenaufzeichnungsgerät gesetzt. Sorgfältig ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu kompensieren und ein möglicher Eintrag von Umgebungsluft zu vermeiden. Ein Austausch der Umgebungsluft mit der Prüflösung ist sorgfältig zu vermeiden.

7.4.8 Temperaturkompensation

7.4.8.1 Prüfung der Temperaturkompensation

- um die temperaturabhängige Diffusionsrate an der Messzellenmembrane zu kompensieren und
- um die Gelöst-Sauerstoffmessung in der angegebenen Messeinheit (siehe 3.4) korrekt wiederzugeben,
- basierend auf den bekannten Beziehungen von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck Wasserdampfdruck Wasserlöslichkeit Salzeffekte, Umgebungs- und Probendruck. [QUELLE: ISO 5814:2012]

Die vollständige Prüfung wird zweimal bei mindestens zwei verschiedenen Prüftemperaturen, die von der Anwendung des Gerätes abhängig sind, durchgeführt.

7.4.8.2 Prüfung der Temperaturkompensation - in Konzentrations-Einheiten

Innerhalb der maximalen Temperatur- und Konzentrationsbereiche wird die Kompensation bei variierender Probertemperatur geprüft.

7.4.8.3 Prüfung der Temperaturkompensation - in Partialdruck-Einheiten

Innerhalb der maximalen Temperatur- und Partialdruckbereiche wird die Kompensation bei variierender Probertemperatur geprüft.

7.4.8.4 Prüfung der Temperaturkompensation - in Prozent-Einheiten, Sauerstoffsättigungsindex

Die Prüfung kann mittels einer Luft-gesättigten Wasserprobe unter konstantem atmosphärischen Druck bei zwei verschiedenen Prüftemperaturen unter Bemessungsreferenzbedingungen bei 25 °C und zusätzlich bei +15 °C und bei +35 °C oder zusätzlich am minimal oder maximal spezifizierten Temperaturbereich durchgeführt werden. Eine zusätzliche Betriebsmessabweichung des 100 % - Sättigungswertes des Analysators wird angegeben.

7.4.9 Betriebsmessabweichung des gesamten Analysators

(siehe IEC 60746-1, 3.26)

Die Betriebsmessabweichung ist unter Berücksichtigung der wichtigsten Einflussgrößen, die in speziellen Fällen unterschiedlich sein können während einer ausreichend langen Zeitperiode zu prüfen. Der Einfluss jeder Einflussgröße ist unter dem maximalen und minimalen Wert innerhalb der Bemessungsbetriebsbedingungen zu prüfen. Bei Analysatoren mit p_{O_2} oder %- Messeinheiten sind die Auswirkungen eines veränderten barometrischen Druckes ebenso zu prüfen. Es ist zweckmäßig die Analysatoren bei vollständiger Sättigung zu prüfen (siehe Anhang A und B); jedoch ist die Auswirkung der Einflussgrößen für Werte in der Nähe der Skalenmitte des Messungsbereiches ebenso zu prüfen.

7.4.10 Bestimmung des Messzellen-Nullstroms

Die Messzelle wird in eine Standardlösung mit der Sauerstoffkonzentration Null, die keine Störkomponenten enthält, getaucht. Diese Lösung darf konventionell durch Sättigen einer demineralisierten wässrigen Lösung mit reinem Stickstoff, der durch eine feine poröse Fritte eintritt, hergestellt werden. Alternativ darf man eine 2%ige Natriumsulfit-Lösung in demineralisiertem Wasser verwenden. Die Möglichkeit einer Rückdiffusion von atmosphärischem Sauerstoff sollte sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Größe des Ausgangssignals des Analysators nach Ablauf einer 20-fachen T_{90} -Zeit wird als Nullstrom angegeben (bevorzugt angegeben in Einheiten von nano, nA, 10^{-9} A).

7.4.11 Sauerstoffverbrauch

Die Messzelleneinheit wird in einen geschlossenen Behälter mit einem bekannten Volumen an Probenwasser eingesetzt und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff über einen Zeitraum von mehreren Stunden aufgenommen. Der Unterschied zwischen der Eingangs- und Endkonzentration an gelöstem Sauerstoff (mg/l) multipliziert mit dem Volumen des Probenwassers (l) und dividiert durch die vergangene Zeit (h) ergibt den Wert für den mittleren Sauerstoffverbrauch in (mg/h) (Milligramm/Stunde) bei mittleren Konzentrationswerten. Die Prüfung ist bei konstanten Probertemperaturen auszuführen. Vorsichtsmaßnahmen sind zu treffen, um die Rückdiffusion von atmosphärischen Sauerstoff zu vermeiden. Es ist zweckmäßig mit einem Konzentrationswert nahe Sättigung zu beginnen.

Anhang A (informativ)

Ergänzende allgemeine Information über amperometrische Sauerstoffmesszellen

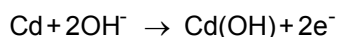
A.1 Kenngrößen der Messzelle

Die Kenngrößen sind durch ihre elektrochemischen und Massentransportphänomene gekennzeichnet. Bei Benutzung einer amperometrischen Messzelle mit einer äußeren Polarisationsspannungsquelle wird eine elektrische Spannung an die Elektroden gelegt. Während des Betriebes wird der Strom infolge der Anwesenheit von Sauerstoff in der Probe allein vom Massentransport durch die Membran-/Elektrolyt-Zwischenschichten bestimmt, abhängig von der Sauerstoffkonzentration, von der Diffusionsrate und der vorliegenden Membranpermeabilität.

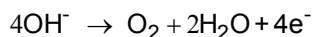
Die Sauerstoff-Reduktion erfolgt im Allgemeinen an einer Edelmetallelektrode (Au, Pt oder Rh). Silber ist auch als Arbeitselektrode benutzt worden, aber es ist empfindlich gegenüber Vergiftungen durch H_2S und andere Schwefelverbindungen. Der Mechanismus der vollständigen Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode kann wie folgt ausgedrückt werden:

- saure Lösungen $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- alkalische Lösungen $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. Die entsprechende Reaktion an der Anode ist von der Wahl des Anodenmaterials und des Elektrolyten abhängig. Das bei weitem am meisten benutzte Anodenmaterial für amperometrische Messzellen mit von außen angelegter Spannung ist Silber, welches folgendermaßen reagiert:
- Chlorid haltige Lösungen $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$
- alkalische Lösungen $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Für galvanische amperometrische Messzellen sind die meist benutzten Anodenmaterialien Cd oder Pb, die in alkalischen Elektrolyten wie folgt oxidiert werden:



In Gleichgewichts-Messzellen wird Sauerstoff an der Anode folgendermaßen erzeugt:



Tabellen der Sauerstofflöslichkeit in reinem Wasser als Funktion der Temperatur und der Sauerstofflöslichkeit in Salzwasser als Funktion der Chloridionen-Konzentration und Temperatur sind im Anhang D gegeben.

Die Temperaturkompensation der Membranpermeabilität wird in den meisten Geräten automatisch durch Messen der Temperatur der Probenlösung und Korrigieren des Ausgangssignals der Messzelle durch den Messumformer durchgeführt, um es unempfindlich gegenüber Änderungen der Temperatur der Probenlösung zu machen. Manchmal geschieht dies nicht automatisch, sondern durch Handeinstellung.

Die meisten modernen Analysatoren enthalten nicht nur Vorrichtungen für die Korrektur der Membranpermeabilität mit der Temperatur, sondern auch eine Korrektur für die Änderung der Sauerstofflöslichkeit mit der Temperatur, so dass die elektronische Umrechnung von Partialdruck auf Konzentration korrekt ist.

Dem Leser werden zur weiteren Information ausgezeichnete Texte und theoretische Arbeiten ^{[1], [2], [13]} über Aufbau, Funktion und Betriebscharakteristika amperometrischer Sauerstoffmesszellen empfohlen. Die Funktion von Gleichgewichts-Messzellen für gelösten Sauerstoff unterscheidet sich von den Diffusionszellen, Referat ^[9]

A.2 Vorsichtsmaßnahmen

Der Gebrauch von Plastikrohren sollte möglichst eingeschränkt werden, da sich durch Diffusion durch die Rohrwandung Lecks für den Partialdruck bilden können. Wenn mit einer konventionellen Leck-Suchvorrichtung geprüft wird, können sich Diffusionslecks auch in Verbindungsstücken finden, die korrekt hergestellt zu sein scheinen.

Die Messzelle sollte periodisch kalibriert werden, um ihre Nullpunkts- und Messbereichswerte zu prüfen, die korrekte Funktion festzustellen und um falsche Sauerstoffmessungen infolge Sondenvergiftung oder innerer Fehler zu vermeiden.

Da die Sauerstoffmesszelle beim Messvorgang Sauerstoff verbraucht, ist eine entsprechende Zufuhr erforderlich, um die Sondenoberfläche für die Analyse mit frischer, repräsentativer, nicht an Sauerstoff erschöpfter Probe zu versorgen. Sonden, die kleine Kathoden benutzen oder auf diskontinuierlicher pulsender Grundlage arbeiten, leiden weniger an dieser Einschränkung.

Gleichgewichtszellen sind unempfindlich gegenüber unterschiedlichen Proben-Durchflussraten.

Eine Verunreinigung der Messzellenmembran kann verringerte Empfindlichkeit und Ansteigen der Ansprechzeit der Sonde nach Änderungen der Sauerstoff-Konzentration zur Folge haben.

Die Verunreinigung kann anorganisch sein, im Falle der Beschichtung mit Ionenhydroxiden oder auch organisch mit Ölen oder Fetten.

Inaktive Verschmutzung beeinflusst die Empfindlichkeit von Sensoren für gelösten Sauerstoff im Gleichgewicht nicht, sofern der Sensor nicht vollständig eingekapselt wird. Inaktive Verschmutzung wird jedoch die Ansprechzeit von Gleichgewichtszellen verlängern, genau wie bei anderen membranbedeckten Messzellen.

Blanke Metallelektroden sind besonders anfällig für chemische Verunreinigungen, aber das Gleiche kann manchmal auch bei membranbedeckten Messzellen auftreten. Obwohl die Diffusion begrenzende Membran der Messzelle für Ionen undurchlässig ist, können sich gelöste Gase wie H₂S, HCN und organische Materialien im Membranmaterial lösen und in die Messzelle hinein diffundieren mit dem Ergebnis einer Verunreinigung der Elektrodenmaterialien der Messzelle und des Messzellen-Elektrolyten.

A.3 Messzellen-Kalibriertechnik

Für die Kalibrierung von Analysatoren für gelösten Sauerstoff, die amperometrische Sauerstoff-Messzellen verwenden, dürfen einige verschiedene "Verfahren benutzt werden, die im Bereich von ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) bis ppm (mg / dm^3) anwendbar sind.

Verfahren, die für die Kalibrierung geeignet sind:

- Kalibrieren mit Luft; (nicht für blanke Metallelektroden verwendbar)
- Standardisierung von Werten, die aus entnommenen Proben nach anderen anerkannten Analysentechniken erhalten wurden (Winkler, Potter, Leuko-Methylenblau, Indigocarmin),
- elektrolytische Sauerstoff-Erzeugung.

Geeignete Verfahren für die Funktionsprüfung:

- Sättigung nach Pijanowski ^[8],
- elektrolytische Erzeugung;

c) Central Electricity Board (UK) Techniques ^[7]

Es muss ein Unterschied gemacht werden zwischen Kalibriertechniken, welche Analysen benutzen, um die eingebaute membranbedeckte amperometrische Sauerstoffmesszelle zu prüfen und zu kalibrieren, und solchen Techniken, die besser für eine einfache Einstellung der analytischen Systeme mit einheitlichen Spezifikationen geeignet sind. Diese Einteilung ist praktischer Art, alle technischen Einzelheiten dienen als Grundlage für die Kalibrierung unter Betriebsbedingungen, aber die Anpassung ist Sache von Übereinkunft.

Einiger der erhältlichen Apparaturen sind ausgiebig nachgeprüft und wechselseitig untersucht worden, wie die Probenahme und ihre Analyse mit der Indigocarmin- oder Winkler-Methode, während einige Kalibrier- oder Einzel-Punkttechniken weniger gut beschrieben und noch im Stadium der Entwicklung sind. Wenn man die Methode mit Probenahme anwendet, wird eine Probe mit einer unabhängigen nasschemischen Methode, wie der Indigocarmin-, Winkler- oder modifizierten Winkler-Methode ^[3] analysiert. Goodfellow ^[4] beschreibt eine colorimetrische Leuco-Methylenblau-Methode die im ($\mu\text{g/l}$) –Bereich brauchbar ist und die Genauigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Störungen einer modifizierten Winkler-Technik übertrifft welche Potter ^[5] beschrieben hat. Diese Technik soll schnellere Bestimmungen als die Winkler-Methode mit besserer Stabilität und Empfindlichkeit als die Indigocarmintechnik ermöglichen. Der Analysator wird auf diese Werte der nasschemischen Analysen eingestellt. Diese nasschemischen Verfahren sind als Einheitsverfahren anerkannt, sind aber nach Querempfindlichkeiten auszuwählen. Andere Probleme können durch Änderung der Zusammensetzung der genommenen Probe mit der Zeit auftreten, sie entstehen durch Leckage Verunreinigung oder Reaktion. Eine andere negative Seite dieser Methode ist, dass die Messung einer statistischen Probe für die Einstellung eines kontinuierlichen Messsystems benutzt wird.

Eine weitere Methode zur Kalibrierung ist die Sättigung einer wässrigen Prüflösung mit 20,95 % Sauerstoff oder mit Standardlösungen von kleinerer Sauerstoffkonzentration. Sättigung mit 20,95 % Sauerstoff sollte eine Lösung ergeben, welche Charakteristika der Löslichkeit von Sauerstoff in der Lösung zeigt. Erreichen des Gleichgewichts der Sauerstoff-Sättigung kann an einer konstanten Sauerstoffanzeige erkannt werden. Sobald eine konstante Anzeige erhalten wird, kann man die Übereinstimmung der Messeinrichtung mit dem bekannten Wert herstellen. Sättigung mit Sauerstoffmischungen kleinerer Konzentration führt zu abgeleiteten Lösungen mit kleinerer Konzentration gelösten Sauerstoffs.

Eine besonders zweckmäßige Technik für die Kalibrierung von Analysatoren für gelösten Sauerstoff ist die Kalibrierung der Messzelle mit Umgebungsluft.^[6] Dieses Verfahren ist jedoch nur mit membranbedeckten Messzellen möglich. Dieser Kalibrier-Standard wird denselben Partialdruck aufweisen wie eine luftgesättigte frische Wasserprobe vorausgesetzt, dass die verwendete Umgebungsluft mit Wasserdampf zu 100 % gesättigt ist.

Eine Prüfausrüstung für die Erzeugung von Sauerstoff-Konzentrationen im Bereich von 0 bis 50 $\mu\text{g/l}$ wurde von Grant et al. ^[10] beschrieben. Sein geprüfter Anwendungsbereich ist auf $\mu\text{g/l}$ - Standards begrenzt, aber dieses Konzept und die technische Ausrüstung wurde mit gutem Erfolg auf die Herstellung von 10^6 * mg/dm^3 bis auf 8 mg/dm^3 – Standards mit gelöstem Sauerstoff erweitert.

Pinjanowski ^[8] hat Sättigungstechniken beschrieben, um Analysatoren für gelösten Sauerstoff zu kalibrieren. Diese Techniken sind zum Teil bei der Kalibrierung im mg/dm^3 – Bereich und von Lösungen, die gelöste Feststoffe enthalten von Wert (siehe Anhang C).

Anhang B (informativ)

Technik der Herstellung von Standardlösungen durch die Methode der Sättigung^[8]

Obwohl ppm – Einheiten auch in dieser Norm benutzt werden, ist es vorzuziehen $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ oder mg/dm^3 zu verwenden.

Ebenso sind die Einflüsse von Luft- oder Gasfeuchtigkeit in Betracht zu ziehen.

Das nachfolgende beschreibende Material ist direkt aus der Literatur^[8] entnommen:

Die Norm die zurzeit bei NOIC in Gebrauch ist, enthält eine Sättigungstechnik. Grundsätzlich werden „Standard“- Sauerstofflösungen durch Sättigung eines ungeteilten Prüfansatzes mit Sauerstoff-/Stickstoff-Gasgemischen hergestellt. Wenn Temperatur und Salzgehalt des Ansatzes bekannt sind, dann kann der Sättigungsgehalt an gelösten Sauerstoff der Literatur^{[13] [14] [15] [16] [17]} entnommen werden. Wenn Luft (20,95 % O_2 in N_2) als Sättigungsgas verwendet wird, können Werte von gelöstem Sauerstoff in frischem Wasser hergestellt werden.

Wasser mit bekanntem unterschiedlichen Sauerstoffgehalt kann hergestellt werden, in dem Sauerstoff / Stickstoff Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet werden, da die Menge des sich lösenden Sauerstoffs nach dem Henry-Gesetz direkt proportional dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Sättigungs-Gasmischung ist (unter Einbeziehung des Wasserdampf-Partialdruckes).

Die benutzte Technik zur Sättigung der Prüfansätze ist ziemlich einfach. Das Gas für die Sättigung wird durch eine gesinterte Glasfritte oder einen porösen Stein auf den Boden eines temperaturgeregelten, gut gemischten Bades geleitet, das ein Volumen von mehreren Litern aufweist und sich direkt für die Aufnahme von Eintauch-Messzellen eignet, oder über eine kurze Leitung mit einer Durchfluss-Messzelle verbunden ist. Für den letztgenannten Fall wird die benötigte Durchflussrate mittels Schwerkraft oder mittels einer geeigneten Umwälzpumpe erzeugt.

Die Kalibrierung der Messbereichseinstellung des Analysators ist vorzunehmen sobald eine stabile Anzeige erhalten wird. Die Kalibrierung ist bei der mittleren Arbeitstemperatur für den überwachten Prozess auszuführen mit einer Lösung derselben Zusammensetzung wie das Prozessmedium (wässrige Lösung)

Die Werte für Partialdruck und Konzentration von gelöstem Sauerstoff bei unterschiedlichen Temperaturen sind Anhang D zu entnehmen.

Anhang C (informativ)

Standardlösungen für die Messung kleiner Sauerstoff-Konzentrationen in Wasser

C.1 Systementwicklung ^[10]

Es wurde ein System entwickelt, welches folgendes bewirken soll:

- a) Die Sauerstoffkonzentration von Wasser, das mit Luft im Gleichgewicht war, auf ein stabiles Niveau von $1,0 \pm 0,25 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ zurückzuführen.
- b) Die erhaltene Flüssigkeit von a) in einer Zeit von ungefähr 15 Minuten auf ein Niveau innerhalb des Bereichs von $1,0 - 50 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ einstellen. Dies wird durch Einleiten von (1,0 bis 1,5 l/min) hochreinem Stickstoff als Hauptmenge und (100 bis 200 ml/min-) 0,1 % bis 0,5 % Sauerstoff in Stickstoff als zweites Gas herbeigeführt. Die Einstellung der Strömungsverhältnisse erlaubt, die Konzentration des gelösten Sauerstoffs nach Wunsch anzusetzen.
- c) Die aus b) erhaltene Kalibrierlösung über einen Zeitabschnitt von minimal 12 Stunden innerhalb $\pm 1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ konstant halten.
- d) Kontinuierliche Lieferung von bis zu 800 ml/min der Kalibrierlösung bei einem Druck von 0,5 bar.

C.2 Beschreibung und Arbeitsweise des Systems

Die vollständige Apparatur wird schematisch in Bild C.1 gezeigt und besteht aus einer Geräteeinheit zur Dampfextraktion (Block A), die mit einem Vorratsbehälter einer Gasreinigung (Block B) verbunden ist. Die Maße der zwei Einheiten sind in den Bildern C.3 und C.4 wiedergegeben.

Demineralisiertes Wasser wird durch den Mantel des Doppelwendel-Kondensators A mit dem erforderlichen Zufluss bis maximal 800 ml/min eingeführt. Der Durchfluss durch diesen Kondensator wärmt das über ein Durchflussmessgerät dem oberen Kochgefäß zugeführte Probenwasser vor. Das siedende Wasser aus diesem Kochgefäß sickert durch die Extraktionskolonne auf den Boden des unteren Kochgefäßes. Dampf aus diesem Kochgefäß strömt die Extraktionskolonne aufwärts. Das untere Kochgefäß liefert Probenwasser in das Reservoir über die Spiralen des Kondensators A und den Kühler B. Das Wasser in dem Vorratsbehälter ist das Versorgungswasser für die Begasungseinheit und wird kontinuierlich unter Stickstoff gehalten. Dieses Wasser wird von einer Pumpe mit Magnetkupplung, die mit einem Fisons-Scientific-Niveauregler automatisch arbeitet, zum Kopf der Begasungskolonne überführt. Ein Gegenstrom von Stickstoff oder Sauerstoff in Stickstoff tritt durch eine Fritte mit der Körnung P3 in den Boden der Kolonne ein. Abhängig vom benutzten Gas wird Sauerstoff entweder aus dem Probenwasser herausgeholt oder ihm zugefügt. Das Probenwasser wird durch einen Trichter mit Hilfe einer Pumpe mit Magnetkupplung aus der Kolonne abgezogen. Es versorgt das zu prüfende Gerät über eine Probeleitung. Sie schließt drei Tongefäße ein (Bild C.2), welche für einen gewählten Fluss bis 800 ml/min und einen Druck von etwa 0,5 bar gebraucht werden. Der maximale Probenausfluss dieser Apparatur kann mit zwei Dampf-Extraktionseinheiten, die den Vorratsbehälter mit Probenwasser für die Begasungseinheit versorgen, etwa verdoppelt werden.

C.3 Weitere Entwicklungen

Wegen der Notwendigkeit, Standardlösungen für Messungen von Sauerstoff in Wasser über einen weiten Bereich von $1,0$ bis $50,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ herzustellen, wurde beschlossen, die Nutzungsmöglichkeiten des soeben beschriebenen Systems zu untersuchen. Dieselbe Einlassstelle für das System, d.h. der Mantel des Doppelspiralkondensators (Bild C.1 Block A) für das demineralisierte und mit Luft gesättigte Wasser wurde beibehalten, so dass Pumpen, Niveau- und Fluss-Regeleinrichtungen verwendet werden können, unabhängig davon, ob Dampfextraktion und Gasreinigung in Betrieb sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden veröffentlicht ^[11] und können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- a) Wasser mit einer Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Bereich 300 bis 8 500 µg O₂/l kann durch Sättigung mit Stickstoff, der eine Sauerstoffkonzentration zwischen 0,5 und 20 % hat, hergestellt werden.
- b) Dasselbe wie in a) kann ohne Dampfextraktion zustande gebracht werden, vorausgesetzt:
 - 1) Die Gasmischung wird durch die 1100 mm Kolonne mit Wasser bei einer Flussrate von 3,5 bis 4,0 l/min geleitet.
 - 2) Die Wasser-Durchflussrate überschreitet nicht 800 ml/min.
- c) Der am besten vorhersehbare und stabilste Gebrauchsbereich ohne die Hilfe der Dampfextraktion ist gegeben, wenn Gaskonzentrationen von 0.5% bis 10% Sauerstoff in Stickstoff benutzt werden und auch die in b) 1) und 2) angegebenen Bedingungen eingehalten werden. Damit werden Sauerstoffkonzentrationen im Bereich 300 bis 3 000 µg O₂/l erhalten.
- d) Die Ansprechzeit der Apparatur beim Gebrauch nach der oben beschriebenen Arbeitsweise liegt zwischen 7 und 10 Minuten für Steigen und Fallen;
- e) Unterhalb von 300 µg O₂/l ist es wichtig, die Dampfextraktions-Einheit zusammen mit der Gasreinigungseinheit zu benutzen.

Anmerkungen zum Gebrauch der Versuchsanordnung

- a) Die Siedestärke des Wassers im unteren Kochgefäß muss so geregelt werden, dass ein stetiger Dampfstrom die Kolonne aufwärts in den Kondensator steigt. Ein starkes Sieden verursacht eine Überschwemmung in der Kolonne. und ein schwaches Sieden könnte zur Folge haben, dass Luft über den Kondensator in das System eingesaugt wird. Die korrekte Siedestärke wird durch Verändern der angelegten Spannung an das Heizelement herbeigeführt, damit wird diese angelegte Spannung festgelegt. sie braucht verständlicherweise nicht verändert werden, wenn der gesamte Wasserfluss vergrößert wird. Eine angelegte Spannung von ca. 150 V wurde für die Anordnung nach SW/SSD für ausreichend befunden.
- b) Die angelegte Spannung, die für den Erhitzer des oberen Kochgefäßes gebraucht wird, hängt von der Temperatur des Speisewassers ab, welches seinerseits vom Wirkungsgrad des Wärmeaustauschers, d. h. vom Kondensator A abhängt. Vorausgesetzt, dass das Wasser, welches in dem Kochgefäß enthalten ist, kontinuierlich mit einer gleichbleibenden Stärke siedet, arbeitet die Versuchsanordnung zufriedenstellend, und noch einmal ist die angelegte Spannung an den Erhitzer einmal festgelegt, muss sie nicht nennenswert an einen veränderten Probenfluss angepasst werden.
- c) Der Gasdurchsatz durch den Vorratsbehälter muss ausreichend sein um einen Luftzutritt zu dem Gefäß zu verhindern, wenn die Niveaupumpe arbeitet. Ein Puffervolumen, d. h. einige Meter Neopren- oder Nylonschlauch, ist am Auslass des Gefäßes notwendig. Das Volumen dieses Pufferschlauches wird durch die Wassermenge, die immer, wenn die Pumpe arbeitet, aus dem Vorratsbehälter abgezogen wird und den Durchfluss des Reinigungsgases bestimmt. Die Versuchsanordnung nach SW-SSD hat 3 m eines Neoprenschlauches mit 6 mm Innendurchmesser und einen Gasdurchfluss von 500 ml/min N₂. Der Neoprenschlauch wirkt auch als Sicherheitsablauf für den Fall dass eine Pumpe versagt.
- d) Der Gasdurchsatz durch die Stickstoff-Begasungskolonne beträgt 100 bis 1 500 ml/min N₂
- e) Die Stickstoff-Begasungskolonne darf nicht vollständig mit Wasser gefüllt sein.
- f)
 - 1) Start
 - i) Gasstrom, Niveauregler und Speisepumpe für den Begasungsturm einschalten,
 - ii) Kühlwasser einschalten.
 - iii) Kochgefäßheizungen einschalten.
 - iv) Wenn das Wasser in beiden Kochgefäßen gleichmäßig siedet, nach und nach Kühlwasser einschalten.
 - v) Wenn der erforderliche Wasserzufluss eingeschaltet ist, die Haupt-Aufnahmepumpe einschalten und Eintritt und Ausfluss ausgleichen.
 - vi) Die Begasungskolonne darf sich nicht vollständig mit Wasser füllen.