

# Amperometrischer H<sub>2</sub>-Mikrosensor

## Bestimmung von gelöstem Wasserstoff wässrigen Medien

Der amperometrische H<sub>2</sub>-Mikrosensor ist zur *insitu*-Bestimmung von Wasserstoff in wässrigen Medien entwickelt worden und kann in nahezu allen wässrigen, gefärbten, trüben und schwebstoffhaltigen wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Dieser Wasserstoffsensor unterscheidet sich von anderen auf dem Markt befindlichen Wasserstoffsensoren vor allem darin, dass er *praktisch zehrungsfrei* arbeitet 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 Wasserstoffsensoren besteht darin, dass der amperometrische Wasserstoff-Mikrosensor von AMT *erheblich schnellere Ansprechzeiten* aufweist. Sie liegen für t<sub>90%</sub> unter 2 Sekunden gegenüber 30-120 Sekunden bei herkömmlichen Sensoren. Der dritte Vorteil dieses neuen Mikrosensors liegt in der Mikrosensortechnologie begründet. Amperometrische Wasserstoffmikrosensoren sind *hochauflösend* und können Konzentrationsprofile in µm-Schritten ermöglichen, so dass auch Messungen in schlammähnlichen Proben realisierbar sind.

### Das allgemeine Funktionsprinzip

Das Prinzip des amperometrischen Mikrosensors besteht darin, dass der im Analyten gelöste gasförmige Wasserstoff aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußeren über eine *nur für Gase durchlässige Membran* in das Innere des Sensors gelangt. Im Sensorinneren befinden sich geeignete Sensorelektroden in einem Elektrolyten, die so ausgewählt wurden, dass ein für die elektrochemische Oxidation des Wasserstoffs an der Arbeitselektrode notwendiges Potential einstellt wird. Die Polarisationszeit des Sensors liegt im Bereich von 5-10 Minuten und beginnt mit dem Anschluß des Sensors an ein Meßsystem automatisch. Gelangt nun der Wasserstoff durch Permeation oder Diffusion (je nach Art der Membran) über die Membran in den Sensor, diffundiert der Wasserstoff an die Arbeitselektrode. Dort wird der Wasserstoff elektrochemisch oxidiert, was einen dem Wasserstoffpartialdruck bzw. der Wasserstoffkonzentration 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 Wasserstoffsensor muss ergänzend - wie jeder andere elektrochemische Sensor auch - mit einer Temperaturmessung kombiniert werden. Bei Unterwassersonden und beim mikroprozessor-gesteuerten Multisensor-Meßgerät, die bei AMT GmbH geordert werden, ist der Temperatursensor und die temperaturabhängige Korrektur des Meßsignals bereits inklusive. Für Messungen im Durchflußsystem 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 H<sub>2</sub>-Sensor wurden hinsichtlich der geometrischen Strukturen Abmaße

gewählt, die diesen zu einem echten **Mikrosensor** machen. Elektrodendurchmesser unter 25 µm, eine hauchdünne spezielle Membran mit sehr kleinem Durchmesser, extrem kurze Diffusionswege für den Wasserstoff zur Arbeitselektrode, sowie vernachlässigbare Stoffumsätze an den Elektroden führen letztendlich zu *Ansprechzeiten ( $t_{90\%}$ ) bis unter zwei 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 H<sub>2</sub>-Mikrosensorköpfe unabhängig vom Sensordesign \*)

- ☞ Meßprinzip: amperometrischer Mikrosensor mit Membran (Clark-Prinzip)
- ☞ 3 Sensorelektroden
- ☞ austauschbarer Sensorkopf
- ☞ Betriebsbereitschaft nach Polarisationszeit von 5-10 Minuten
- ☞ Anströmung oder Rühren ist nicht erforderlich, praktisch keine Zehrung
- ☞ für die Aufnahme hochortsauflösender Konzentrationsprofile geeignet
- ☞ Konzentrationsbereich: Typ III: 0,0002...1 mg/l H<sub>2</sub>  
andere auf Anfrage
- ☞ Genauigkeit des Sensors: besser als 2% vom Meßwert
- ☞ Messungen im Temperaturbereich von 0°C bis 30°C
- ☞ Ansprechzeiten:  $t_{90\%}$ : bis unter 2 Sekunden  
(Anmerkung: Die Ansprechzeiten, die auf der Anzeige eines Gerätes oder mit Hilfe einer nachgeschalteten Elektronik wahrgenommen werden, können durch notwendige Puffermaßnahmen länger erscheinen. Dadurch wird aber das Ansprechverhalten des eigentlichen Sensorkopfes nicht beeinträchtigt.)
- ☞ Lebensdauer: ca. 6-10 Monate, kann durch die Probenmatrix beeinflusst werden
- ☞ Druckstabilität: wahlweise als Laborsensor, bis 100 bar
- ☞ Housing: alle Housings aus Titan

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

## Ausführungsformen von amperometrischen H<sub>2</sub>-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: die Wasserstoffsensorköpfe Typ I oder II oder III sowie außerdem der O<sub>2</sub>-Standardsensorkopf (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 100 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: die Wasserstoffsensorköpfe Typ I oder II oder III sowie außerdem der O<sub>2</sub>-Standardsensorkopf (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 H<sub>2</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 H<sub>2</sub> (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur  
+ Kabel  
+ Laptop/Notebook  
+ Software
  
3. Online insitu Messungen bis maximal 100 Meter Wassertiefe: a) Unterwassersonde mit Sensoren für H<sub>2</sub> (Flachwasser), Tiefe (Druck), Temperatur  
+ Kabel  
+ Laptop/Notebook  
+ Software  
oder  
b) Ausstattung einer vorhandenen Sonde, die über einen freien Kanal für den H<sub>2</sub>-Sensor und außerdem mindestens schon über Sensoren für Temperatur und Druck verfügt, mit einem Flachwassersensor,  
+ Integration der Formeln für die Berechnung der Wasserstoffkonzentration in die Software