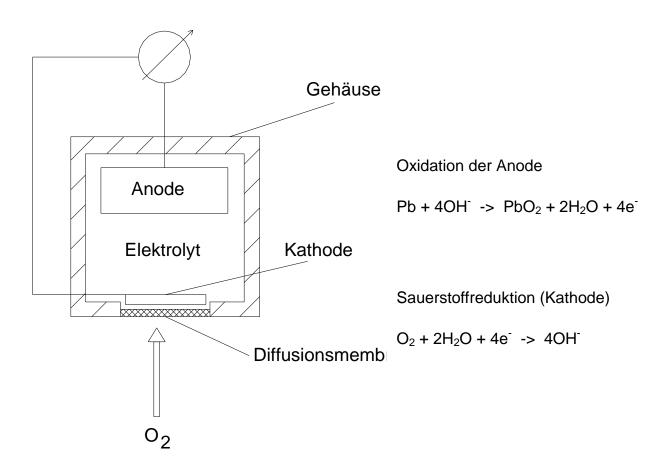
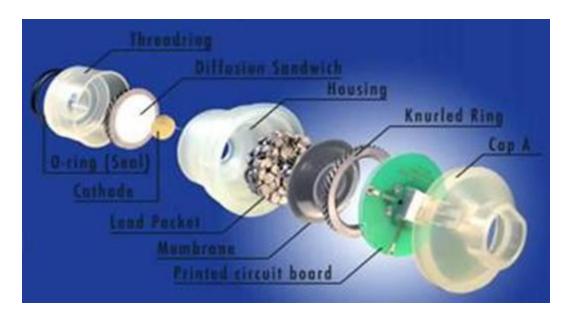
Chemische O2 Sensoren Rebreather Reunion Kreidesee August 2013



Elektrochemische Sauerstoffsensoren arbeiten nach dem Prinzip der galvanischen Brennstoffzelle: Die reduktive Umsetzung von Sauerstoff generiert einen Strom, der als Messsignal ausgewertet werden kann.



- Zelle bestehend aus zwei Elektroden aus verschiedenen Metallen, umgeben von einem Elektrolyten
- 2. Gaszutritt über Diffusionsmembran in den Elektrolyten, Lösung der Gasbestandteile im Elektrolyten
- 3. Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode, Oxidation der Anode
- 4. Stromfluss proportional zum Sauerstoffumsatz



Der Nachteil dieser Sensoren ist allerdings die begrenzte Lebensdauer, da das Blei im Sensor irreversibel verbraucht wird und die Notwendigkeit häufiger Kalibrierungen. Das Kalibrieren von Sensoren ist erforderlich, um genaue Messergebnisse zu gewährleisten, da veränderliche äußere Faktoren wie zum Beispiel der Luftdruck oder die Temperatur das Sensorsignal beeinflussen. Der Sensor misst den Sauerstoffpartialdruck des Messgases und daher ändert sich das Sensorsignal mit Änderungen des Luftdrucks, obwohl der Sauerstoffgehalt der Luft gleich bleibt. Um verlässliche Aussagen zu bekommen muss der Sensor entweder bei dem Luftdruck kalibriert werden, bei dem er auch zum Einsatz kommt, was in der Praxis durch tägliche Kalibrierungen gewährleistet wird, oder das Sensorsignal muss immer auf einen Standardluftdruck bezogen werden, was aber nur mit externer Druckmessung möglich ist.

Der Temperaturabhängigkeit begegnet man durch den Einbau von Bauteilen mit veränderlichem Widerstandswert in den äußeren Leiterkreis. (NTC)

Wie schon beschrieben beeinflussen eine Vielzahl von Faktoren diese chemische Reaktion, einige der wichtigsten sind: Druck, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und natürlich die Gegenwart von Sauerstoff. Allerdings sind die Faktoren, welche die chemische Reaktion mehr oder weniger beeinflussen der Herstellungsprozess selbst wie die

Reinheit und die genauen Mengen der Chemikalien. Die chemische Reaktion begann, als die Zelle zusammengebaut wurde. Im Laufe der Zeit sind genug Chemikalien von der Reaktion verbraucht und der Sauerstoff-Sensor wird unzuverlässig.

!!

Die Diffusion der Gasmoleküle ist abhängig von Temperatur, Druck und Konzentration



Grundlagen elektrochemischer Sauerstoffsensoren

Warum können Sensoren aus der Lagerung nicht sofort in Betrieb genommen werden?

Die Einlaufzeit eines Sensors beträgt je nach Umgebungsbedingungen ca. eine halbe Stunde, da sich die Sensoren im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden müssen, bevor sie verlässliche Ergebnisse liefern.

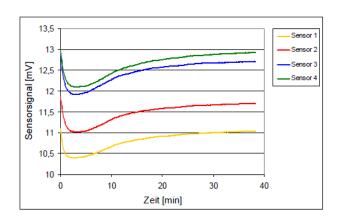
Erklärung:

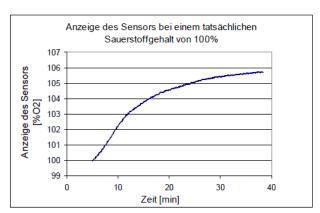
Elektrochemische Sauerstoffsensoren reagieren empfindlich auf äußere Einflüsse, wobei die Temperatur eine besonders große Rolle spielt. Im Gleichgewicht wird dieser Effekt durch ein temparaturkompensierendes Netzwerk am Sensor bzw. durch eine Temperaturkompensation im Gerät ausgeglichen. Wenn der Sensor aber einer größeren Temperaturänderung ausgesetzt wurde, erwärmen sich die unterschiedlichen Sensorbestandteile unterschiedlich schnell, was eine Veränderung des Sensorsignals mit der Zeit verursacht. Erst wenn der komplette Sensor im

Gleichgewicht mit der Umgebung steht, sind wieder verlässliche Messungen möglich.

Beispiel:

Die folgenden Sensoren wurden bei 9°C im Kühlschrank gelagert, dann entnommen und bei Raumtemperatur (26°C) untersucht. Der Verlauf des Sensorsignals in der Aufwärmphase ist in der Abbildung 1 wiedergegeben. Die Sensoren wurden bei konstanter Gaszusammensetzung (an Umgebungsluft) vermessen.





Wenn der Sensor noch während der Aufwärmphase kalibriert wird, liefern die später folgenden Messungen falsche Ergebnisse. Im Beispiel, das in Abbildung 2 dargestellt ist, wurde der Sensor bereits 5 Minuten nach Entnahme aus dem Kühlschrank kalibriert und anschließend eine halbe Stunde bei 100% Sauerstoff vermessen. Obwohl der Sauerstoffgehalt über die gesamte Zeit hin konstant bleibt, ändert sich die Anzeige des Sensors deutlich.

Daher darf ein Sensor nach Änderung der äußeren Einflüsse erst dann kalibriert und eingesetzt werden, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen dem Sensor und seiner Umgebung eingestellt hat.

Welchen Einfluss hat die Feuchte auf das Signal von elektrochemischen Sauerstoffsensoren?

Bei 25°C verringert sich das Sensorsignal je % relative Feuchte um näherungsweise 0,03%

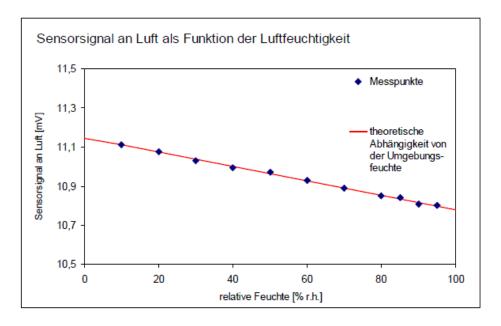
Dieser Effekt tritt auf, weil der elektrochemische Sauerstoffsensor den absoluten Sauerstoffgehalt (Sauerstoffpartialdruck, P_{O_2}) bestimmt. Dieser hängt gemäß folgender Gleichung nicht nur vom Gesamtdruck (P_{ges}) sondern auch vom Partialdruck des Wassers im Gasgemisch (P_{H_2O}) ab:

$$P_{ges} = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2O}$$
 PN2: Stickstoffpartialdruck, andere Bestandteile der Luft können in erster Näherung vernachlässigt werden

Da der Dampfdruck des Wassers mit steigender Temperatur stark zunimmt, wird in feuchter Luft bei höheren Temperaturen ein größerer Effekt auf den Sauerstoffpartialdruck und damit auf das Sensorsignal beobachtet als bei niedrigen Temperaturen. Abgesehen von der Veränderung der absoluten Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch, die entsprechend detektiert wird, hat nicht kondensierende Feuchte keinen Einfluss auf das Sensorverhalten von elektrochemischen Sauerstoffsensoren.

Beispiel:

Messung des Sensorsignals bei 25°C und unterschiedlichen Feuchten.



Durch die Zunahme des Partialdruckes von gasförmigem Wasser mit steigender relativer Feuchte, nehmen der Sauerstoffpartialdruck und damit das Sensorsignal ab. Dabei stimmen das theoretisch berechnete und das tatsächlich beobachtete Sensorverhalten sehr gut überein.

Erklärung des Effekts:

Aus der oben angegebenen Gleichung ergibt sich:

$$P_{\text{ges}} - P_{\text{H}_{2}\text{O}} = P_{\text{O}_{2}} + P_{\text{N}_{2}}$$

Und da das Verhältnis von Po, zu Pn, in der umgebenden Luft bekannt ist, folgt daraus:

$$0.21 \cdot (P_{ges} - P_{H_2O}) = P_{O_2}$$
 bzw. $0.79 \cdot (P_{ges} - P_{H_2O}) = P_{N_2}$

Damit kann bei bekanntem Gesamtdruck (=aktueller Luftdruck) der Einfluss von Feuchte Änderungen auf den Sauerstoffpartialdruck und damit auf das Sensorsignal berechnet werden. Den Partialdruck des Wassers erhält man aus dem Sättigungsdampfdruck bei unterschiedlichen Temperaturen (≙ 100% relativer Feuchte).

Bei 25℃ und einem Luftdruck von 1013 hPa erhält man folgende Werte:

	Partialdruck Wasserdampf [Pa]	Partialdruck des Sauerstoffs [Pa]	Sauerstoff- konzentration [vol. % O2]	Arderung des Sauerstoff partialdruckes [%]
Trockene Luft 100%	0,00	2,12E+04	20,950	0,00
Feuchte	3167,20 ¹	2,06E+04	20,295	-3,13

Daraus ergibt sich pro % relative Feuchte der oben angegebene Effekt von 0,03% bezogen auf das Sensorsignal bzw. die Sauerstoffkonzentration [vol. % O2].

Verwendung von Sensoren in Kreislaufgeräten



Sauerstoffsensoren welche in Kreislaufgeräte verwendet werden, sind einem viel höheren Umgebungsdruck (bei der sie im Regelfall gefertigt und getestet werden → CE) sowie einem wesentlich höheren Sauerstoffteildruck ausgesetzt als jene Sensoren welche zur Gasanalyse eingesetzt werden. Mit zunehmendem Alter ist ihr Verhalten bei höheren ppO2 nicht mehr linear. Das heißt es fließt trotz zunehmenden ppO2 keine Strom-/Spannungserhöhung statt. Dieses kann schwerwiegende Folgen für den Benutzer von Kreislaufgeräten haben. (Hyperoxie).

Viele Hersteller von Kreislaufgeräten empfehlen daher die Sensoren jährlich zu tauschen um diesen Linearitätsfehler zu umgehen. Das funktioniert in der Praxis leider nicht immer.

Einige Hersteller empfehlen ausgeklügelte Wechselstrategien um die MTBF- Zeit der Sensoren zu erhöhen. Was man aber auf keinem Fall tun sollte ist:

- Sensoren in einer Vakuumverpackung oder im einem inerten Gas zu lagern
- einzufrieren oder im Kühlschrank zu lagern.

Beispiele:

Fall 1:

Nehmen Sie drei neue Sensoren und installieren Sie sie in den Rebreather. Am Ende der 12 Monate, tauschen Sie alle Sensoren gegen neue aus. Zu beachten ist, dass unabhängig vom Hersteller und Modell, alle chemischen Sensoren keine Präzisionsgeräte sind, und unter nicht normobaren Betriebsbedingungen (> 1Bar) eine relativ hohe Ausfallrate haben, inklusive einer langen Geschichte von Qualitätsproblemen mit erheblichen Schwankungen von Charge zu Charge.

Merke:

Nach einem Jahr im Betrieb oder 18 Monate nach der Herstellung (was zuerst kommt) sind alle Sensoren auszutauschen.

Man kann das Ganze auch auf die Spitze treiben, indem man diese Sensoren aus unterschiedlich stammenden Chargen austauscht. ©

Fall 2:

Ein weiterer Rebreather Taucher installiert und entfernt die Sensoren nach jedem Tauchgang/Reise gemäß seines Lieblings-Rituals, um die Sensoren irgendwo zu lagern, um so ihre Lebensdauer zu verlängern. Am Ende von zwölf Monaten tauscht er immer den Sensor mit dem geringsten Ausgangsignal.

Merke:

Diese Handhabung produziert bestenfalls " ganz gute" Sensoren oder im schlimmsten Fall aber ein Sensorarray, welches eine beliebige Anzahl von bizarren und/oder unbekannte oder unvorhersehbare Verhaltensweisen hat.



Fall 3:

Siehe *Fall 1* oder *Fall 2*, mit Annahme, dass alle Warnungen der Rebreather Hersteller bezüglich Austausch von Sensoren einfach ignoriert werden und die Sensoren (auch einzelne) bis zum Versagen/ Erschöpfung verwendet werden.

Hoffentlich überlebt der Taucher den **Fall 3**, da nachweislich (Deeplife UK) einige Todesfälle direkt auf die Nutzung alter Sensoren verknüpft sind. Aber leider gibt es immer wieder Tauchkollegen welche ihren eigenen Weg wählen.



Merke:

Diverse Erfahrungen zeigen immer wieder, dass die maximale Lebensdauer von Sensoren bei ca. 10 mV Ausgangssignal (in der Umgebungsluft) beim Einsatz im Rebreather die max. Anwendungszeit ca. 12 bis 18 Monaten beträgt, welche jedoch bei starker Beanspruchung rapide abnimmt. In der Regel sind Sensoren auch unter normobaren Einsatzbedingungen nach 24 Monaten verbraucht!

Verwendung von Sensoren in Analysegeräten und im allgemeinen

Auch bei der Analyse eines Gemisches darf man das Alter der verwendeten Sensoren nicht vernachlässigen, denn auch hier soll das Messergebniss nicht mehr als 1% von Istwert in der Flasche abweichen. Gerade bei der Herstellung Trimix-Gemischen muss der O2 Anteil stimmen!

Und dann sollte man **keine** Sensoren verwenden, welche vakuumverpackt, gefroren, gekühlt, in Inertgas gespeichert, die älter als 18 Monate sind, erwärmt bzw. ausgetrocknet sind ...etc), um den Sauerstoffgehalt eines unbekannten Gases zu bestimmen.

Wie schon beschrieben gibt es eine große Anzahl von Faktoren welche die Lebensdauer von Sensoren beeinflussen! Einige der Faktoren, die nicht mit Umweltfaktoren in Verbindung zu bringen sind, müssen mit Variationen im Herstellungsprozess zu tun haben. Zwei Faktoren sind die Reinheit der Anode und die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten. Diese variieren erheblich von Charge zu Charge und einem Sensor zum anderen. Sie unterscheiden sich so sehr, dass die Sensoren eine kleine elektronische Schaltung besitzen, mit der das Werk jeden Sensor kalibriert, um das endgültige Ziel Ausgangssignal (mV-Bereich) produzieren zu können.



Lebensdauer und Umwelteinflüsse

Wärme hat einen großen Einfluss auf die Lebensdauer von Sauerstoff-Sensoren, weil diese durch übermäßige Hitze verkürzt wird. Setzen Sie den Rebreather vor und nach dem Tauchgang nicht einer direkten Sonnenbestrahlung aus. Sollte dieses nicht möglich sein ist eine einfache Lösung den Bereich der Sensoren mit einem hellen Tuch abzudecken. Auch sollten Analyser und Rebreather nicht im heißen Auto gelagert werden. Die Temperaturen welche wir als komfortabel empfinden, sind es auch für die Sensoren.

Ein weiterer Faktor, welcher die Lebensdauer des Sensors erheblich beeinflussen kann ist die Länge der Zeit in der der Sensor einer erhöhten Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird. Dies ist nicht wirklich ein Problem für Sensoren welche Analysegeräte verwendet werden, aber beim Einsatz im Rebreather sollte immer darauf achten zu spülen damit sich im Loop keine hohen ppO2 Anteile befinden, wenn das Gerät nicht im Gebrauch ist.

Ein häufiger Fehler ist die Kalibrierung des Rebreather's mit 100% O2, keine Spülung des Loops nach der Kalibrierung und eine Benutzung des Rebreathers 24 oder 48 Stunden später. Das bedeutet nämlich dass die Sensoren über einen längeren Zeitraum einer hohen O2 Exposition ausgesetzt werden, und dieses wird die Lebensdauer der Sensoren um einiges verkürzen.

Best Practice ist es, nach der Kalibrierung den Loop mit Diluent zu spülen, um den ppO2 Anteil im Loop auf ein Minimum zu halten.

Auch Kohlendioxid (CO2) wird die Funktion von Sensoren als Folge der Bildung von Blei-Kristallen auf der Kathode dauerhaft verschlechtern. Das wiederum kann bzw. wird das Sensorausgangssignal verschlechtern. Also nicht nur aus Gründen der Hyperkapniegefahr sollte man auf die Einhaltung der Kalkstandzeit achten und diese nicht bis zum letzten ausreizen.

Zusammenfassend Antworten auf häufige Fragen:

Sensoren im Vakuum lagern:

Nein, es könnte die Membran oder andere Dichtungen reißen bzw.
 Blasen in den Elektrolyten entstehen

Einfrieren von Sensoren:

 Die Beschädigung des Sensors ist sehr wahrscheinlich und zwar aufgrund der speziell fürs Tauchen verwendeten hydrophoben Membran. Egal, es gibt keinen Grund zu glauben, dass das Einfrieren die Lebensdauer des Sensors zu verlängern wird.

Lagerung von Sensoren im Kühlschrank:

Auch diese Methode verlängert nicht die Lebensdauer des Sensors.

Lagern von Sensoren in einem inerten Gas

 Einige Modelle und Marken von Sensoren werden zunächst in Inertgas verpackt, aber das ist nicht die beste Vorgehensweise. Wiederholtes Spülen eines Sensors mit einem inerten Gas hat das Risiko einer Beeinträchtigung des Feuchtigkeitsgehaltes (d.h.) Austrocknung) des Sensors. Sowie auf das "Anlaufverhalten" des Sensors.

Lichtdichte Lagerung von Sensoren oder Reduzierung von Sauerstoff

 Die Reduzierung der Belichtungszeit könnte die Lebenserwartung verlängern ist aber vernachlässigbar.. Denken Sie daran, einige Komponenten altern unabhängig vom Sauerstoff, weshalb auch die neuen, ungeöffneten Sensoren eine Haltbarkeit haben.

Haltbarkeit eines neuen, ungeöffneten Sensors?

- Die Hersteller geben die Haltbarkeit für die meisten Arten von Sensoren auf 12 oder 24 Monate ab Herstellungsdatum an. Für den Einsatz im Rebreather sollte man immer "frische" Sensoren verwenden. Aus diesem Grund ist es nicht empfehlenswert einen alten "Backup"-Sensor als Ersatzteil vorzuhalten.
- Ersatzsensoren sind in der Regel über Nacht lieferbar.. Auf Tauchreisen nimmt man ein oder zwei frische Sensoren mit. Die Kosten hierfür stehen im keinem Verhältnis zu den geplanten Tauchvorhaben oder? Nach spätestens 18 Monaten gehört dieser in die Tonne egal ob verwendet oder nicht.

Product Specification

Oxygen Sensor OOD101 / OOD101-1



Measurement Range: 0-100 % oxygen Output in ambient air: 7 to 13mV

Electrical Interface: OOD101: 3pin (Molex 22-11-1031) OOD101-1: 3,5mm Mono Jack

Accuracy and Repeatability: < 1 % vol. O2 when calibrated at 100 %

Oxvaen

Linearity error: < 3 % relative

< 5sec. to 90 % of final value Response time: Zero Offset Voltage: < 40 µV in 100 % nitrogen Cross Interference: < 0.1 % vol. O2 response to: 15 % CO₂ balance N₂ 10 % CO balance N2

Influence of Humidity: - 0.03 % rel. per % RH at 25°C

Influence of Pressure: proportional to change in oxygen partial

pressure

Influence of Mechanical Shock: < 1% relative after a fall from 1m

Operating Temperature: 0 to 50°C

Temperature Compensation: built-in NTC compensation

between +25 °C and +40 °C: 3 % relative error Effect of Temperature Compensation (steady state): between 0 °C and +50 °C: 8 % relative error

Operating Humidity: 0-99 % RH non-condensing Long Term Output Drift: < 1 % vol oxygen per month typically < - 15 % relative over lifetime

-20 to +50 °C Storage Temperature:

Recommended Storage: +5 to +15 ℃ Recommended Load: > 10 kOhms

Warm-Up Time: < 30 minutes, after replacement of sensor

Nominal Sensor Lifetime: ≥ 500 000 % vol oxygen hours Weight: approximately 28 grams Shelf Life: Less than 3 months 12 months Warranty Period: 01-00-0088 / OOD101 Part No.: 01-00-0071 / OOD101-1

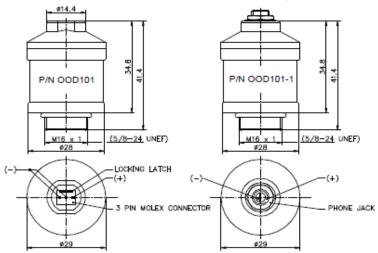
Use the advantages:

- Designed and manufactured according to EN ISO 9001: 2000
- Accurate and reliable response
- Excellent signal stability
- High product quality
- Short lead times
- Technical support





All specifications are applicable at standard conditions: 1013 hPa, 25°C dry ambient air



Dimension in mm

ENVITEC- WISMAR GMBH

Alter Holzhafen 18 D-23966 Wismar

Phone: +49-(0) 3841- 360 1 Fax: +49-(0) 3841-360 222 E-Mail: info@envitec.com http://www.envitec.com

Document No.:001-05-00000043-F.doc, 07/2007