



Nr. 25 Januar - 2017  
D/A/CH 8,50 €

# WETNOTES®

Das Fachmagazin für fortgeschrittene  
und technische Taucher



## EURONAUT

Wracksuche auf Norddeutsch

## HMS STARFISH

Unterwegs mit den Wracktauchern von DMAX

## THE UNDERGROUND DRAGON

Höhlentauchen in China



**HÖHLE** FLORIDA • **WRACKS** BRITANNIC, ANDREA DORIA, SPANTAX

**TEC@HOME** HOHENWARTE • **TECHNIK** O<sub>2</sub>-SENSOREN

# Sauerstoffsensoren und deren Alterungsverhalten in der Praxis

## von Koni Schwarz

Die grundsätzliche Funktion eines amperometrischen Sauerstoffsensors (Clark-Elektrode), wie sie in den aktuellen Kreislaufgeräten verwendet werden, ist wie folgt: Die Sauerstoff-Messzelle liefert infolge einer chemischen Reaktion Strom, der proportional ist zum anliegenden Sauerstoff-Partialdruck. Dies ist eine Folge einer Reaktion des Sauerstoffs an einem zwei-Elektrodensystem aus unterschiedlichen Metallen, die durch einen (meist alkalischen) Elektrolyten verbunden sind.

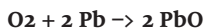
Die Kathode (meist Platin) gibt Elektronen ab, der Sauerstoff wird zu Hydroxidionen OH<sup>-</sup> reduziert:



Diese Hydroxidionen wandern im Elektrolyten zur Anode und oxidieren das Elektroden-Material (im Beispiel Blei):



Wir bekommen als Ergebnis eine Gesamtreaktion:



Dies bedeutet, dass das Anodenmaterial chemisch verändert wird: Die Oberfläche wird oxidiert zu Bleioxid. Der Elektrolyt ist in den Zellen meist nicht in flüssiger, sondern in gebundener Form vorhanden, was an der Reaktion nichts ändert.

Die in der Reaktion freiwerdenden Elektronen (4 Elektronen je Sauerstoff-Molekül) bilden den elektrischen Strom, der zum Sauerstoff-Partialdruck direkt proportional ist, die Zelle arbeitet als Stromquelle.

Wie jede chemische Reaktion ist die Reaktion (und damit der Strom) temperaturabhängig. Zum Ausgleich ist in der Zelle eine elektronische Schaltung vorhanden, die diese annähernd kompensiert. Diese Schaltung besteht aus einem

Widerstandsnetzwerk, das einen temperaturabhängigen Widerstand enthält.

Eine Sauerstoff-Messzelle ist wie folgt aufgebaut:

- 1 : Temperaturkompensation
- 2 : Elektrolyt (gebunden)
- 3 : Anode
- 4 : Katode
- 5: Trennmembran

Der Trennmembran kommt eine entscheidende Funktion zu:

Sie lässt den Sauerstoff in die Zelle zum Elektrolyten diffundieren, muss aber verhindern, dass einerseits die Feuchtigkeit aus dem Atemkreis in die Zelle gelangt und andererseits, dass die Zelle austrocknet. Diese Membran ist einer der entscheidenden Unterschiede zwischen billigen und teuren Zellen. Meist sind billige Sensoren nicht zur Messung von feuchtem Gas geeignet, da deren Membran nicht ausreichend diffusionsbeständig gegen Feuchte ist. Diese Sensoren sind beim Tauchen zwar zur Gasanalyse von trockenem Gas z.B. beim Gas-Blenden oder Nitrox-Messen geeignet, jedoch nicht in einem CCR mit 100% kondensierender Feuchte im Loop.

Nach den Konstruktionsvorschriften der Zellen-Hersteller befindet sich außerhalb der Zelle in der Auswerte-Elektronik ein Messwiderstand, durch den der von der Zelle gelieferte Strom fließt. Daran fällt eine Spannung ab, die ausgewertet wird. Den für die Zelle vorgeschriebenen Wert des Messwiderstandes ist dem Datenblatt der Zelle zu entnehmen, unterschiedliche Zelltypen und Hersteller benötigen abweichende Werte (wieder ein echter Grund, vorsichtig bei der Verwendung nicht freigegebener Zellen zu sein).

Die Zelle ist keine ideale Stromquelle. Der maximale Strom, den die Zelle liefern kann, ist begrenzt und hängt von vielen Faktoren, wie zum Beispiel Temperatur, Zustand des Elektrolyten oder dem Oxidierungsgrad der Anode ab. Die Zelle ist eine Batterie, die zur Funktion Sauerstoff benötigt und sich verbraucht. Der maximal lieferbare Strom sinkt langsam mit dem Alter der Zelle. Diesen Effekt nennt man „current limiting“ (englisch für Strombegrenzung). Ab einem bestimmten Partialdruck ist der Strom nicht mehr zum Partialdruck linear, sondern der

ausgegebene Strom ist begrenzt.

Dies liegt an komplexen chemischen und physikalischen Vorgängen in der Messzelle: Das Anoden-Material wird verbraucht, an der die Anode lagert sich das Oxid des Anodenmaterials an, was die Anode nicht mehr ausreichend für die Elektronen zugänglich macht. Zusätzlich verliert eine Zelle durch Diffusion Wasser aus dem Elektrolyten, was dessen Leitfähigkeit verändert.

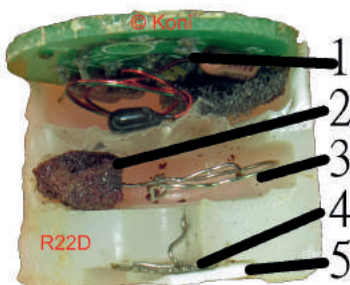
Die Messkette liefert also nur vernünftige Messwerte bis zu dem Punkt, an dem der Sensor nicht mehr linear ist.

Dabei ist wichtig, dass die Steigung der Geraden „Partialdruck gegen Ausgangsstrom“ im linearen Bereich keine Aussagekraft über den Zustand eines Sensors besitzt. Die Schwankungen der Steigung sind auch innerhalb einer Fertigungscharge recht hoch. Diese unterschiedlichen Steigungen der Sensoren werden durch Kalibrieren ausgeglichen und sind der Grund dafür, dass vertauschte Sensoren in einem System immer neu kalibriert werden müssen.

Bei der Kalibrierung der Sensoren wird nichts anderes gemacht, als die Steigung der Geraden gemessen. Aus der Steigung wird dann der pO<sub>2</sub> berechnet. Die Kalibrierung der Sauerstoff-Sensoren erfolgt trotz der vielen unterschiedlichen Konstruktionen der verschiedenen Hersteller immer gleich: bei Oberflächen-Luftdruck (normobar) mit reinem Sauerstoff. Es handelt sich immer um eine „Zwei-Punkt-Kalibrierung“, denn die resultierende Gerade geht immer durch den Nullpunkt: Jeder Sensor liefert mit sehr geringem Offset bei einem pO<sub>2</sub> von Null bar auch Null mV am Messwiderstand.

Wir müssen daher sicherstellen, dass der Knick in der Linearität einer Zelle (weit) über einem Wert von 1,6 bar liegt, nur dann werden bis zu diesem Bereich auch richtige Werte gemessen und angezeigt.

Wenn der Knick in der Linearität im Bereich zwischen 1,0 und 1,6 ist, dann ist die Kalibrierung bei 1,0 bar erfolgreich, wir kalibrieren ja bei 1,0 bar. Da Werte über 1,0 bar extrapoliert berechnet werden und man von linearen Werten ausgeht, muss die Berechnung für diesen Fall falsche Werte liefern.



Schnitt einer Sauerstoff-Messzelle

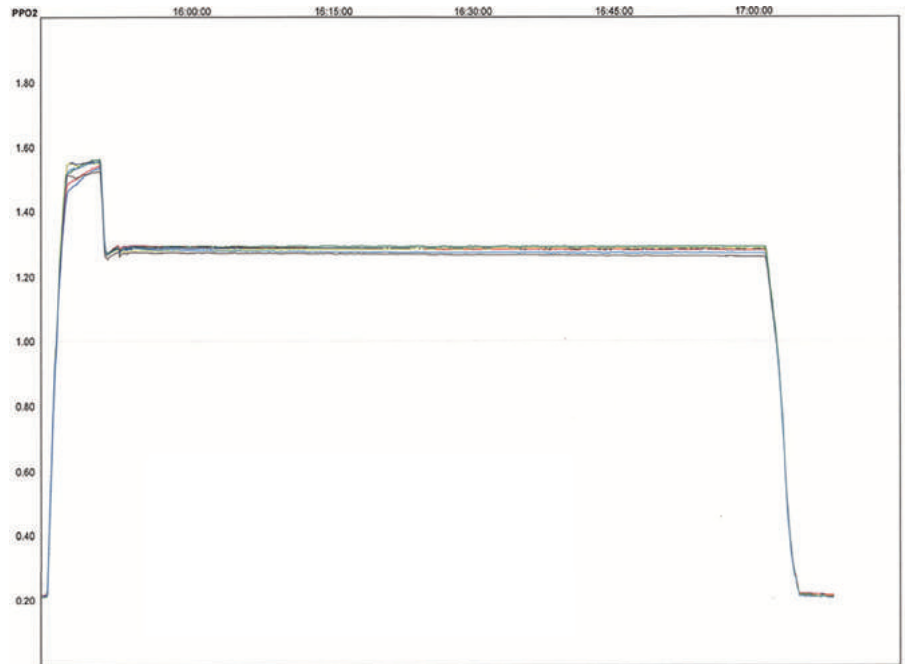


Wenn das current limiting soweit fortgeschritten ist, dass der Knick in der Linearität schon auf einem Bereich um 1,0 bar gefallen ist, kann der Sensor noch kalibriert werden, aber es werden immer falsche Werte angezeigt, denn die Steigung der Geraden wird falsch berechnet. Die Kalibrierung muss unbedingt durch das anschließende Spülen mit Luft validiert werden, um diesen Fehler auszuschließen.

Erst wenn das current limiting weit unter einen Bereich von 1,0 gefallen ist, wird eine Kalibrierung grundsätzlich fehlschlagen. Wenn dies eintritt, waren die vorhergegangenen Tauchgänge extrem risikobehaftet, denn beide oben beschriebenen Fehlerbereiche wurden durchschritten.

Eine erfolgreiche Kalibrierung unter normobaren Bedingungen bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 1.0 bar kann also niemals eine gesicherte Aussage über die Funktionsfähigkeit einer Zelle bei den Partialdrücken geben, die wir beim Tauchen verwenden.

Ein echter Funktionstest einer Sauerstoff-Messzelle kann nur bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken erfolgen. Dies ist am Einfachsten beim Tauchen, hier ist der 6m Stop ideal, denn man erreicht mit reinem Sauerstoff im Loop einen Partialdruck von 1.6 auf Meereshöhe, den dann auch die Messkette anzeigen muss. Der angezeigte Partialdruck ist um den Luftdruck an der Oberfläche zu korrigieren.



Messung 1 : Zellen wurden 14 Tage nicht getaucht

Das Verhalten eines Sensors kann man also nur beurteilen, indem man den Sensor verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken aussetzt, die Spannung aufzeichnet, die am Messwiderstand abfällt, und die Linearität prüft. Bild 1 zeigt eine Auswertung des Autors einer kleinen Druckkammer mit automatischer Messwertaufzeichnung, die in einer der nächsten Wetnotes beschrieben wird. Die linke Grafik zeigt die Spannung

am Messwiderstand aufgetragen gegen den Sauerstoff-Partialdruck an der Zelle. Diese Art der Grafik zeigt sehr einfach den Bereich der Linearität, die rechte Grafik den Verlauf der Spannung gegen die Zeit der Messung. Der Verlauf lässt weitere Rückschlüsse über den Zustand der Zelle zu.

Der neue Sauerstoff-Sensor (rot) ist (gemäß der linken Grafik) linear bis zu einem Partialdruck von 5,0 Bar, das ist ein normaler Wert für einen neuen Sensor eines Markenherstellers. Der gebrauchte Sensor (grün) ist nur bis zu einem Partialdruck von 2,3 bar linear. Ein Problem ist die weiter abfallende Spannung bei weiter steigendem Partialdruck. Da die Linearität nur bis 2,3 bar gewährleistet ist und der current limiting Punkt in diesem Bereich innerhalb von Tagen oder Stunden weiter fallen kann, würde der Autor diesen Sensor nicht mehr benutzen. Ganz eindeutig ist die Beurteilung des defekten Sensor (blau): Dieser ist bis zu einem Partialdruck von 1,0 bar nur noch annähernd linear. Unter Umständen könnte dieser Sensor gerade noch ordnungsgemäß kalibriert werden, würde jedoch Partialdrücke über 1,0 bar auch als 1,0 bar anzeigen.

Mit einer ähnlichen Messeinrichtung wurden von Paul Raymaekers (rEvo Hersteller)

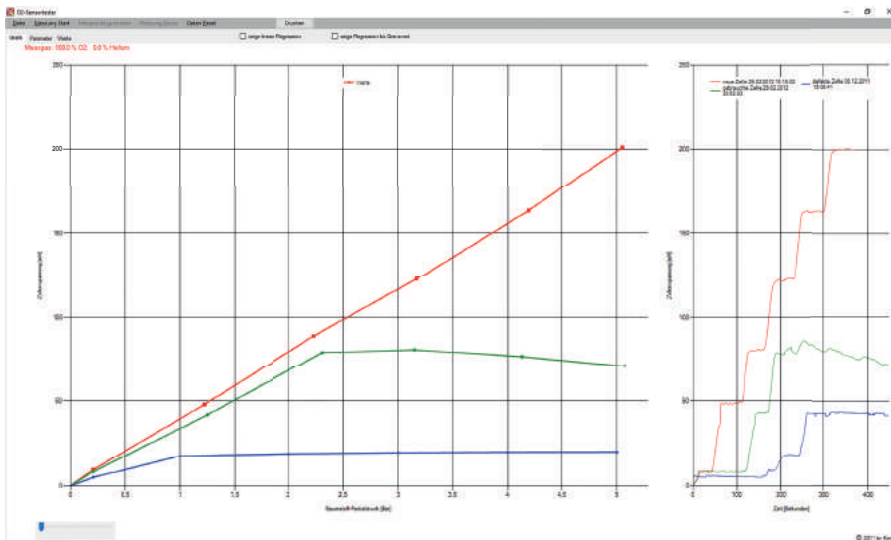
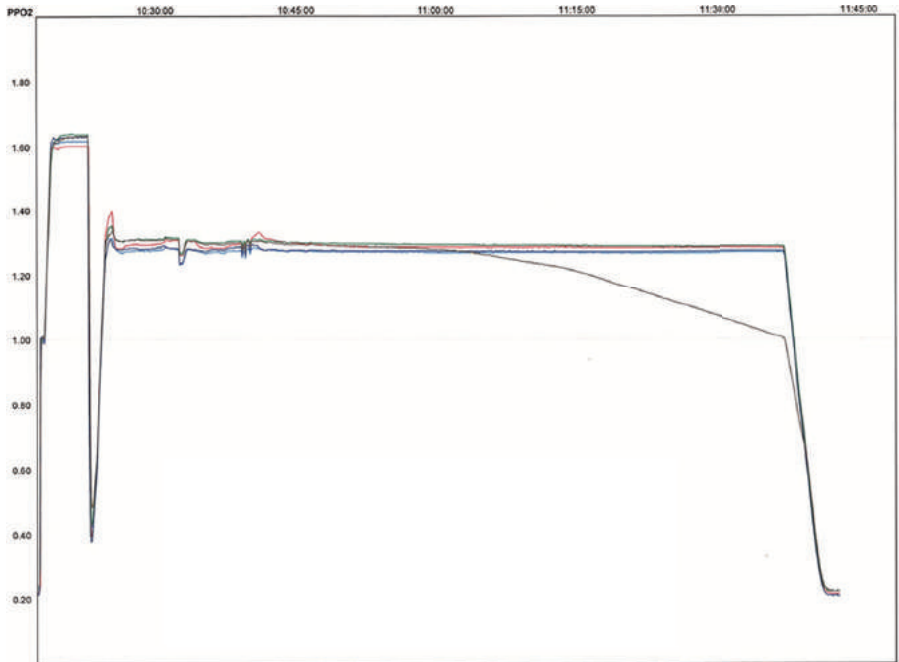


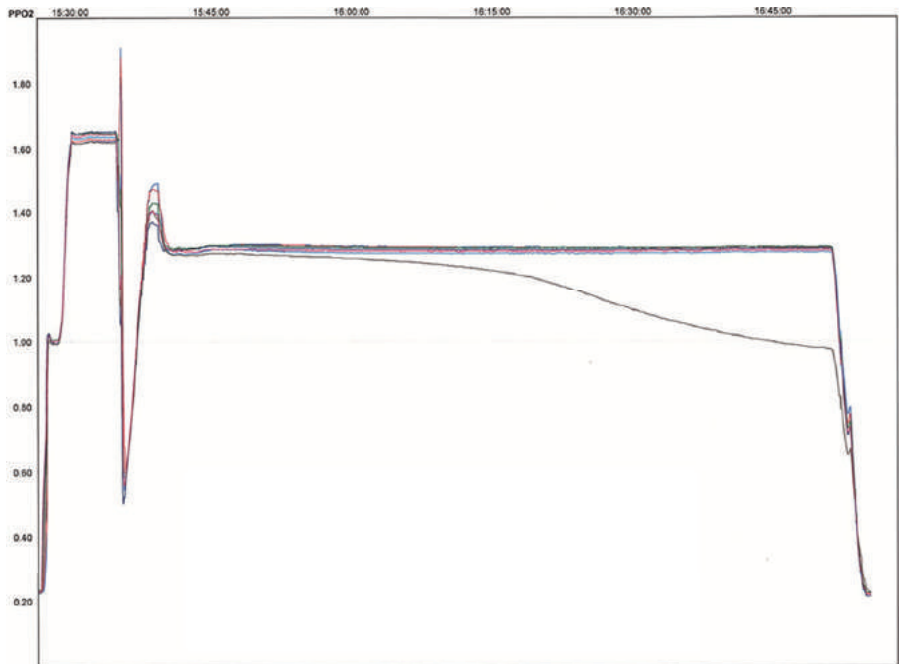
Bild 1



Messung 2 : 12 Stunden nach Messung 1

Zellen über einen längeren Zeitraum vermessen, die Zellen waren gebraucht. Messung 1 zeigt 6 Zellen, mit denen ein Tauchgang simuliert wird. Direkt beim Abtauchen wird auf 6 m der Loop mit reinem Sauerstoff gespült, es sollen die Zellen beim Abtauchen geprüft werden. Der Test scheint erfolgreich, der Rest der Zeit verbleiben die Sensoren auf

einem Partialdruck von 1.3 bar, es zeigen sich während 75 Minuten keine Auffälligkeiten. Messung 2 zeigt die gleichen Sensoren bei einem weiteren Tauchgang 12 Stunden später. Wieder ist der „6 m-Test“ am Anfang des Tauchganges erfolgreich, aber jetzt zeigt ein Sensor nach ca. 50 Minuten stark abfallende Werte, obwohl der Partialdruck gleich bleibt.



Messung 3 : 27 Stunden nach Messung 2

Dies ist der Punkt des „current limiting“, der Strombegrenzung. Der Sensor kann den Strom nicht mehr liefern, der dem richtigen Partialdruck entsprechen würde.

Messung 3 zeigt einen weiteren Tauchgang der gleichen Sensoren, jetzt nach weiteren 27 Stunden. Wieder ist der 6 m Test zu Tauchgangs-Begin einwandfrei und nach einigen echten Schwankungen (denen die Zellen folgen) bleibt der Partialdruck wieder konstant bei 1.3 bar. Jetzt zeigt der problematische Sensor bereits nach 20 Minuten erhebliche Abweichungen des angezeigten Werts.

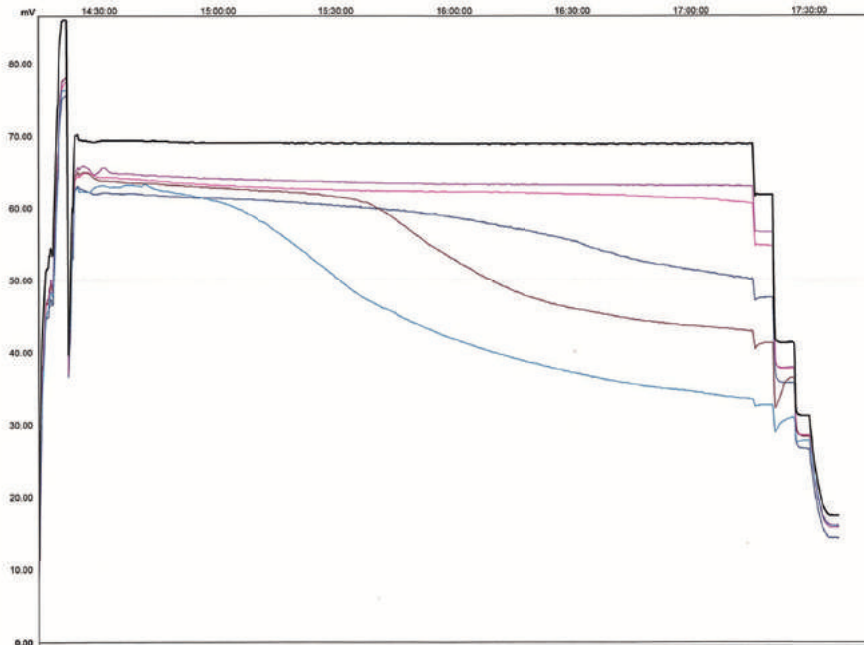
**Wie ist dieses Verhalten zu erklären?**

Eine Sauerstoff-Messzelle als chemischer Stromlieferant verhält sich wie jede Batterie, die wir aus dem Alltag kennen: Man denke an eine „nahezu unbrauchbare“ alte Autobatterie im Winter im Auto: Wenn der erste Startversuch scheitert, ist die Batterie so schwach, dass ein zweiter Startversuch nicht mehr möglich ist. Der Anlasser dreht sich nicht mehr, weil die Batterie den hohen Strom nicht mehr liefern kann. Allerdings funktionieren Abnehmer mit kleinem Leistungsbedarf, wie z.B. das Autoradio, noch. Wenn man eine Weile wartet, kann es sein, dass ein weiterer Anlass-Versuch möglich ist, weil sich die Zelle erholt hat und kurzzeitig wieder mehr Strom liefern kann. Chemische und physikalische Ausgleichsvorgänge in der Zelle sind dafür verantwortlich.

Ebenso verhalten sich die Sauerstoff-Messzellen, diese können sich in Grenzen erholen, was jedoch zu einem zukünftigen noch früheren und schnelleren Eintreten des current limiting führt. Die Erholung ist nicht nachhaltig. Es handelt sich hier um keine Ausnahme, sondern um ein normales Verhalten aller Sauerstoff-Messzellen. Die Statistik vieler ausgewerteter Sensoren zeigt, dass unterschiedliche Hersteller-Chargen deutliche Unterschiede zeigen und die Konstanz innerhalb einer Fertigungscharge relativ hoch ist.

**Folgen des current limiting**

Ein Sensor mit „current limiting“ zeigt einen niedrigeren pO<sub>2</sub> an, als tatsächlich im Loop vorhanden ist. Sollte der Taucher oder die Elektronik das Fehlverhalten der Messkette nicht richtig erkennen, besteht die Gefahr, dass O<sub>2</sub> in den Loop gegeben wird, um den vermeintlich zu niedrigen Wert anzupassen,



Messung 4

Hyperoxie ist die Folge. Die Gefahr wird dann verschärft, wenn mehrere Sensoren gleichen Alters und der gleichen Produktions-Charge verwendet werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese das gleiche Alterungsverhalten zeigen, ist recht wahrscheinlich. Verstärkt wird die Gefahr durch das langsame aber beständig schleichende Eintreten des current limiting.

Messung 4 zeigt andere Sensoren aus einem Kunden-CCR, der 5 Wochen nicht getaucht wurde und ausdrücklich in das Werk geschickt wurde mit dem Vermerk: „Sensoren sind in Ordnung, bitte nicht tauschen“. Der Sensor mit der schwarzen Linie ist ein neuer Referenz-Sensor.

Alle Sensoren zeigen current limiting und liefern vollkommen unakzeptable Messwerte. Die Zellen waren in einem Zustand, dass diese (wie oben beschrieben) wegen des ungünstig liegenden current limiting kalibriert werden konnten. Beim Spülen der Sensoren mit Luft nach der Kalibrierung hätte der erste Teil der Sensoren und mit dem Test der Sensoren unter Wasser hätte der zweite Teil der Sensoren als „defekt“ erkannt werden müssen.

#### Welche Regeln hat rEvo aus diesen Erkenntnissen abgeleitet?

- Der 6 m Test am Anfang des Tauchgangs liefert keine Zuverlässige Aussage über die Genauigkeit der angezeigten Sauerstoff-

Werte für den Tauchgang. Ganz im Gegenteil: durch die hohe Belastung kann ein Sensor zu Beginn des Tauchgangs so geschädigt werden, dass das current limiting während des Tauchgangs früher eintritt.

- Ein zuverlässiger Test der Sensoren ist nur am Ende eines Tauchgangs beim 6-m-Stop möglich. Bei langen Zeiträumen zum nächsten Tauchgang kann natürlich diese Aussage schon wieder veraltet sein. Manchmal ist hier schon 1 Woche (oder auch 1 Tag) zu viel.
- Sensoren aus der gleichen Charge und mit dem gleichen Alter im CCR erhöhen die Wahrscheinlichkeit, das Fehler gleichzeitig auftreten und damit nicht (rechtzeitig) erkannt werden.
- Das Risiko kann durch eine angepasste Wechselstrategie optimiert werden. Weitere Infos dazu und Vergleiche mit Simulationen wurden in einem Artikel von Paul Raymaekers 2010 veröffentlicht: „rEvo\_Sauerstoffsensoren Funktion und Austausch-Strategien.pdf“ zu finden im WEB und im Downloadbereich bei [www.rEvo-Germany.de](http://www.rEvo-Germany.de).

(Quellenangaben : Messung 1 bis 4 : Vortrag von Paul Raymaekers, rEvo bvba Belgien 2015)



Kwark Testcenter [underwatertools.de](http://underwatertools.de)



[underwatertools.de](http://underwatertools.de)

### Y-Kabel oder 2 Auswerte-Einheiten an einem Sensor

Die Sauerstoff-Sensoren sind so ausgelegt, dass der Messwiderstand (in der Regel 10 kOhm) immer in der Auswerte-Elektronik integriert ist. Will man mit zwei Auswerte-Schaltungen eine einzige Mess-Zelle auswerten, muss man beachten, dass der resultierende Messwiderstand beider Schaltungen passend zum Sensor ist. Verwendet man normale Geräte, die für den alleinigen Anschluss an eine Zelle konstruiert sind, enthält jede Schaltung einen eigenen 10 kOhm Messwiderstand. Damit werden aus Sicht der Sauerstoff-Mess-Zelle zwei Messwiderstände parallel geschaltet. Der resultierende Gesamtwiderstand an der Messzelle ist in diesem Fall nur noch halb so hoch, wie vom Hersteller festgelegt (im Beispiel 5 kOhm). Die Messzellen werden so außerhalb der von Sensor-Hersteller festgelegten Betriebsparameter betrieben, was Fehlmessungen und eine Einschränkung der Lebenszeit bedeutet. Nach Aussagen eines Sensor-Herstellers dem Autor gegenüber beträgt dieser zusätzliche Messfehler bei einer RD22-Zelle, die mit 5 kOhm statt 10 kOhm belastet wird, im Bereich von 5 %. Der Hersteller eines Rebreathers, der „ab Werk“ mit mehreren Auswerteeinheiten eine Messzelle belastet, hat diese Anpassung berücksichtigt. Hier zeigt sich, dass gut gemeinte Änderungen an einem Rebreather statt der erhofften erhöhten Redundanz schnell eine Verschlechterung der Sicherheit bedeuten können.

### Lebenszeit und Lagerung von Sensoren

- Grundsätzlich hat ein Sensor eine Lebenszeit, die vom Verbrauch der internen Komponenten abhängt, diese wird vom Zellenhersteller festgelegt. Es können sozusagen eine bestimmte Anzahl Sauerstoff-Moleküle in Strom umgewandelt werden, dann ist die Zelle „erschöpft“. Damit ist anschaulich, dass eine Lagerung der Sensoren in reinem Sauerstoff die „netto Lebenszeit“ verkürzt, optimal ist eine Lagerung bei niederen Sauerstoff-Partialdrücken, also in Luft. Den kalibrierten Kreislauf in 100% Sauerstoff Stunden oder Tage stehenzulassen verkürzt die Lebenszeit der Sensoren um das 5-fache der entsprechenden Zeit. Die Herstellerangabe zur Lebenszeit. bezieht sich immer auf „Lagerung in Luft“.
- Das interne Widerstandsnetzwerk zur Temperaturkompensation in der Zelle hat einen Gesamtwiderstand im Bereich von 200 Ohm, das ist gegenüber dem externen Messwiderstand mit 10 kOhm so wenig, dass es für die Lebenszeit eigentlich keine Rolle spielt, ob der Sensor im CCR an die Messelektronik eingesteckt ist oder nicht.

- Ein Lagern im Kühlen verändert nichts Wesentliches, weil der Sensor eine Konstantstromquelle und das interne Kompensationsnetzwerk der Hauptverbraucher ist, das immer Strom verbraucht.

- Auch kurzzeitige Lagertemperaturen unter 0 °C schädigen den Sensor, da das Elektrolyt mit dem Bindemittel gefriert und die Struktur nachhaltig geschädigt wird. Dies ist im Auto (im Winter über Nacht) oder im Flugzeug bei aufgegebenem Gepäck zu beachten. Die Datenblätter verbieten Betrieb und Lagerung bei Frost und schreiben eine Lagertemperatur zwischen 0°C und 50 °C vor.

- Sehr warme Lagertemperaturen fördern vor allem den Wasserverlust des Elektrolyten durch Diffusion und verkürzen so die Lebenszeit.

- Eine Lagerung in Inertgas würde die Lebenszeit verlängern. Ein Versuch des Autos mit einer Blechdose und einer gasdichten Kabeldurchführung hat ergeben, dass es wirtschaftlich nicht möglich ist, den Behälter angemessen O<sub>2</sub>-frei zu bekommen. Mit der Zelle an sich kommt sehr viel O<sub>2</sub> in die Dose, das im Kunststoff, im Elektrolyten und in anderen Teilen des Sensors gelöst ist. Auch mehrmaliges ausgiebiges Spülen mit Argon konnte den O<sub>2</sub>-Gehalt nicht nachhaltig senken.

- Die Kunststoff-Verpackungen, in die die Sensoren eingeschweißt sind, sind nicht ausreichend sauerstoff-diffusionsdicht, auch wenn mancher Lieferant gerne diesen Anschein erweckt. Der Verbrauch der Zelle beginnt mit der Produktion und der Sensor altert ab diesem Zeitpunkt. Es spielt nahezu keine Rolle, ob der Sensor originalverpackt oder im CCR eingebaut ist. Deswegen schreiben die Hersteller auch ein festes Ablaufdatum oder das Produktionsdatum auf die Sensoren und nicht „nach dem Öffnen der Verpackung X Monate verwendbar“.



#### Autoreninfo:

Koni ist geboren 1963, taucht seit 2001, seit 2009 ausschließlich CCR, ist selbst IANTD expedition-trimix und IANTD CCR-technical Cave brevetiert.

Er ist IANTD Instructor OC Instructor bis trimix sowie Kreislaufgeräte Instructor für rEvo und Inspiration bis trimix und Technical Wreck Instructor OC und CCR sowie VDST-CMAS TL\*\*.

Der Ausbildungsschwerpunkt liegt in der Ausbildung des Kreislaufgerätes rEvo im Rahmen von [www.rEvo-Germany.de](http://www.rEvo-Germany.de)

[www.cccrc.de](http://www.cccrc.de), eMail : [Koni@rEvo-Germany.de](mailto:Koni@rEvo-Germany.de)