

Technologien zur Sauerstoffanalyse in der Industrie und Leitfaden zur Anwendungsauswahl

1. Physikalische Grundlagen der Sauerstoffanalyse

Bei der industriellen Sauerstoffanalyse geht es im Grunde nicht um die „Messung der Sauerstoffkonzentration“, sondern um die genaue Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks (ppO_2). Unabhängig davon, ob es sich um elektrochemische, Zirkonoxid-, paramagnetische, TDLAS-, Gasphasen-Fluoreszenzlöschungs-, GC- oder MS-Verfahren handelt – alle Techniken messen das Verhalten von Sauerstoffmolekülen innerhalb eines bestimmten physikalischen Feldes, das letztlich vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt wird. Daher ist das Verständnis von ppO_2 , VOL%, Druckkompensation und Hintergrasgaseffekten für den Aufbau eines zuverlässigen Sauerstoffmesssystems unerlässlich.

2. Sauerstoffpartialdruck (ppO_2)

Der Sauerstoffpartialdruck ist die grundlegende physikalische Größe bei der Sauerstoffmessung und folgt dem Dalton'schen Gesetz der Partialdrücke:

$$ppO_2 = x(O_2) \times P_{\text{total}}$$

Zu seiner technischen Bedeutung gehören unter anderem:

- Alle Sensorausgänge sind proportional zum ppO_2 oder stehen in Zusammenhang damit: Zirkonoxid-Sensoren messen die elektromotorische Kraft, paramagnetische Sensoren messen die magnetische Kraft, elektrochemische Sensoren messen den Strom, TDLAS misst die Absorptionsintensität und die Fluoreszenzlöschung misst die Lebensdauer – alles gesteuert durch den Sauerstoffpartialdruck.
- ppO_2 ist eine bedingungsunabhängige Größe: Änderungen des Drucks, der Temperatur oder der Luftfeuchtigkeit haben keinen Einfluss auf ihre physikalische Bedeutung.
- Sicherheitsabschaltungen (SIS) sollten sich eher auf ppO_2 als auf VOL% stützen: Denn die Auslösung der Abschaltung hängt von der absoluten Oxidationsfähigkeit des Sauerstoffs ab.

Somit ist ppO_2 die wichtigste Grundgröße bei der Sauerstoffanalyse.

2.1 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Messfehler

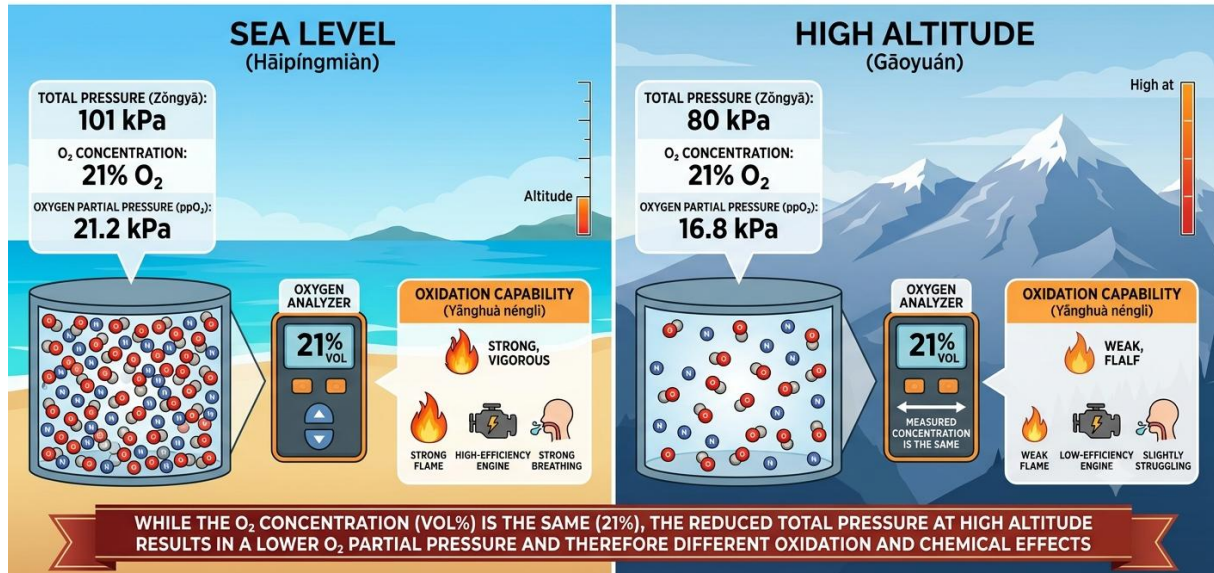
Druckschwankungen sind die Hauptursache für systematische Fehler bei der Sauerstoffmessung.

Wenn die Sauerstoffkonzentration konstant bleibt:

- Der Gesamtdruck steigt → ppO_2 steigt → der Messwert driftet nach oben
- sinkt → ppO_2 sinkt → Messwert driftet nach unten

Quantitativ gesehen unter nahezu atmosphärischen Bedingungen (≈ 100 kPa), **Eine Druckänderung von 1 kPa führt zu einer Abweichung des Messwerts von etwa 1 %.**

OXYGEN AT SEA LEVEL VS. HIGH ALTITUDE: SAME CONCENTRATION, DIFFERENT OXIDATION CAPABILITY



Zu den typischen Szenarien gehören:

- **Umgebungen in großer Höhe:** Der Luftdruck nimmt deutlich ab; nicht entsprechend angepasste Messgeräte unterschätzen die Sauerstoffkonzentration.
- **Druckbehälter:** Druckschwankungen führen unmittelbar zu Messwertabweichungen, was sich möglicherweise auf Sicherheitsentscheidungen auswirken kann.
- **Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Verunreinigungen:** Beeinträchtigen die Diffusionseffizienz oder blockieren die Probenahmewege, wodurch der effektive ppO₂-Wert sinkt und es zu niedrigen Messwerten oder einer verlangsamten Reaktion kommt.

2.2 Verfahren zur Druckkompensation

Da die Sauerstoffmessung auf dem ppO₂-Wert basiert, führen Druckschwankungen zu Fehlern bei der Umrechnung in den Volumenanteil (VOL%). Unterschiedliche Messarchitekturen erfordern unterschiedliche Kompensationsstrategien.

(1) In-situ-Messung

Der Sensor ist direkt dem Prozessdruck ausgesetzt; Druckschwankungen wirken sich unmittelbar auf den ppO₂-Wert aus. Wenn das Ausgangssignal in VOL% angegeben wird, ist eine Druckkompensation zwingend erforderlich. Die meisten In-situ-Messgeräte der mittleren und unteren Preisklasse sind auf einen stabilen Prozessdruck angewiesen; nur einige High-End-Modelle unterstützen externe Drucksensoren und Kompensationsalgorithmen.

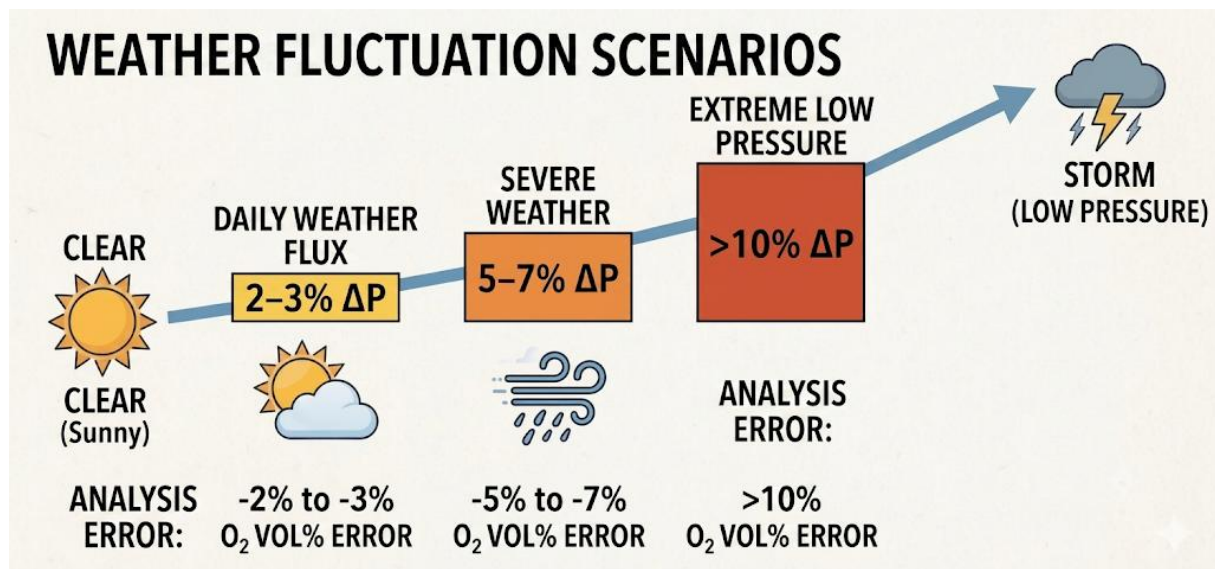
(2) Extraktionsmessung

Nach der Druckregelung wird das Messgas in der Regel in die Atmosphäre abgelassen. Der Innendruck des Geräts wird daher maßgeblich von der Ablasseeite bestimmt, was eine barometrische Kompensation erforderlich macht.

Verfügt das Gerät nicht über eine solche Kompensation, führen Höhen- und Wetteränderungen zu erheblichen Fehlern:

- 1% Änderung des Luftdrucks → Fehler von ca. 1 % VOL%
- Tägliche Wetterschwankungen: 2–3%
- Unwetter: 5–7%
- Extrem niedriger Druck: >10%

Nur einige High-End-Geräte verfügen über integrierte barometrische Sensoren und eine automatische Kompensation, wie beispielsweise die **Sauerstoffanalysatoren der SMART-Serie von MZD Analytik GmbH**.



(3) Strategie zur Druckkompensation in geschlossenen Räumen (ppO₂ vs. VOL%)

In geschlossenen oder halbgeschlossenen Räumen bleibt die Molzahl des Sauerstoffs konstant; der Gesamtdruck ändert sich hauptsächlich aufgrund von Temperatur, Bewegung oder Mikroleckagen.

- **ppO₂**: spiegelt direkt die absolute Sauerstoffmenge wider; wird von Änderungen des Gesamtdrucks nicht beeinflusst.
- **VOL%**: hängt vom Gesamtdruck ab, gibt jedoch nicht die tatsächliche Sauerstoffmenge wieder; erfordert eine Druck- oder barometrische Kompensation.

2.3 Auswahl von Geräten zur Sauerstoffmessung

Bei der Sauerstoffmessung können die Werte als ppO_2 , VOL% oder ppm ausgegeben werden. Die Wahl hängt von den Prozessanforderungen ab.

- **ppO_2 :** unabhängig vom Gesamtdruck; geeignet für geschlossene Räume, Inertisierung und Sicherheitsverriegelungen.
- **VOL%:** druckabhängig; geeignet für offene Systeme, erfordert jedoch einen Druck- oder Luftdruckausgleich.

3. Warum schlägt die Auswahl der Sauerstoffanalyse fehl?

Sieben verbreitete Irrtümer in der Branche

Fehler bei der industriellen Sauerstoffanalyse sind selten auf „mangelhafte Analysegeräte“ zurückzuführen, sondern auf ein unzureichendes Verständnis der Betriebsbedingungen, eine falsche Geräteauswahl und fehlende Systemplanung. In einer Vielzahl von Fällen aus der Industrie sind über 80 % der Probleme bei der Geräteauswahl auf eine unvollständige Definition der Betriebsbedingungen zurückzuführen und nicht auf Einschränkungen der Analysetechnologie selbst.

Missverständnis 1: VOL% als absolute Größe zu betrachten und dabei ppO_2

Viele Anwender betrachten den Volumenanteil (VOL%) gewohnheitsmäßig als einzigen Indikator für den Sauerstoffgehalt. VOL% ist jedoch von Natur aus eine relative Einheit und variiert mit dem Gesamtdruck. In den folgenden Szenarien führt dieses Missverständnis zu erheblichen Abweichungen:

- Große Höhenlage / Höhenunterschiede
- Wetterbedingte Schwankungen des Luftdrucks
- Temperatur- oder Druckänderungen in geschlossenen Räumen
- Instabiler Druck auf der Abluftseite in Absauganlagen

Zu den typischen Folgen gehören:

- Fehlerhafter Schutz durch Inertisierung
- Verschiebung der SIS-Verriegelungssollwerte

Systematische Unter- oder Überschätzung des Sauerstoffgehalts

Grundursache: unter Vernachlässigung der ersten Grundgröße der Sauerstoffanalyse — **Sauerstoffpartialdruck (ppO_2).**

Misconception 2: Focusing exclusively on the analyzer and ignoring the entire measurement system

Bei der industriellen Sauerstoffmessung sind Fehler häufig nicht auf das Messgerät selbst zurückzuführen, sondern auf das System:

- Totvolumen, das zu einer Verzögerung der Reaktion führt
- Kondensationsminderung ppO_2
- Mikrolecks, die zu Sauerstoffspitzen im ppm-Bereich führen
- Durchflussschwankungen, die zu einer Messwertabweichung führen
- Eine nicht abgestimmte Vorbehandlung, die zu einer langfristigen Abweichung führt

Bei Anwendungen im Bereich von Spuren-Sauerstoff (ppb–ppm) können Systemfehler die Fehler des Analysegeräts um 1–2 Größenordnungen übersteigen.

Grundursache: abgesehen davon, dass die Messkette aus folgenden Komponenten besteht:

Analysator + Probenahmesystem + Vorbehandlung + Druckregelung.

Missverständnis 3: Die Druckausgleichung wird außer Acht gelassen (insbesondere in Extraktionssystemen)

In Absaugsystemen ist die Absaugseite in der Regel zur Atmosphäre hin offen. Daher:

- 1% Änderung des Luftdrucks → Fehler von ca. 1 % VOL%
- Tägliche Wetterschwankungen: 2–3%
- Tiefdruckwetter oder Taifune: 5–10%

In SIS-, Inertisierungs- oder sauerstoffangereicherten Systemen können solche Abweichungen zu falschen Sicherheitsentscheidungen führen.

Grundursache: kein Druckausgleich oder keine Überwachung des atmosphärischen Drucks auf der Entlüftungsseite.

Missverständnis 4: Falsche Verwendung elektrochemischer Analysegeräte in Umgebungen mit VOC, hoher Luftfeuchtigkeit oder korrosiven Bedingungen

Elektrochemische Sauerstoffsensoren weisen in Gegenwart von:

- Dämpfe organischer Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, Ester, Ether, Aromaten)
- Säurehaltige Gase (HCl , HF , SO_2 , NO_x)
- Hohe Luftfeuchtigkeit oder Kondenswasserbildung
- Ölnebel und Partikel

Typische Symptome:

- Nullpunktdrift
- Langsamere Reaktion
- Erhöhtes Rauschen

Die Lebensdauer wurde von 1–3 Jahren auf Monate oder sogar Wochen verkürzt

Grundursache: Elektrolytverdünnung, Elektrodenvergiftung, Membranschwellung und Veränderungen der Diffusionskoeffizienten.

Irrtum 5: Einsatz von Messgeräten für gelösten Sauerstoff (DO) als Sauerstoffmessgeräte für die Gasphase

Einige Anwender setzen DO-Messgeräte direkt zur Messung in der Gasphase ein. DO-Sensoren sind jedoch auf:

- Durch ein Polymer/Gel dringender Sauerstoff
- Sauerstoff, der sich in der Membran auflöst und diffundiert
- Reaktion, die durch Membranschwellung, Plastifizierung und Extraktionseffekte bestimmt wird

Bei Anwendungen in der Gasphase gehören zu den typischen Problemen:

- Langsame Reaktion
- Erhöhte Drift
- Durch VOC verursachte Veränderungen der Membranstruktur
- Druckabhängige Verschiebungen des Löslichkeitsgleichgewichts

Grundursache: DO-Sensoren sind nicht als native Messvorrichtungen für die Gasphase konzipiert.

Missverständnis 6: Die Anforderungen an die Reaktionszeit und den SIL-Grad werden ignoriert

Viele Anwender konzentrieren sich ausschließlich auf „Messbereich“ und „Genauigkeit“ und lassen dabei den Zusammenhang zwischen Reaktionszeit (T90) und Sicherheitsintegritätslevel (SIL) außer Acht.

Typische Fehler:

- Verwendung von Messgeräten mit T90 = 20–30 s für SIS
- Einsatz von Extraktionssystemen in sich schnell verändernden Sauerstoffumgebungen
- Einsatz von Technologien mit langsamer Reaktion zum Schutz durch Inertisierung

Mögliche Folgen:

- Verzögerte SIS-Aktivierung
- Inertisierungsfehler
- Sauerstoffschwankungen, die nicht rechtzeitig erkannt wurden

Grundursache: Die Reaktionszeit wurde bei der Auslegung der Sicherheitsfunktion nicht berücksichtigt.

Missverständnis 7: Unvollständige Definition der Betriebsbedingungen (die Hauptursache für Fehlentscheidungen bei der Auswahl)

Das ist der häufigste und schwerwiegendste Fehler.

Typische fehlende Angaben:

- Temperatur (ob >600°C)
- Druck (ob schwankend oder Unterdruck)
- Luftfeuchtigkeit (ob es zu Kondensation kommt)
- Hintergrundgase (H₂, CO₂, VOC, korrosive Gase)
- Sauberkeit (Staub, Ölnebel, Teer)
- Anforderungen an die Reaktionszeit (SIS oder nicht)
- Verlegungsart (vor Ort / herausnehmbar)
- Wartungsmöglichkeiten (Kalibrierung, Reinigung)

Wenn die Betriebsbedingungen nicht vollständig definiert sind, kann keine Auswahl zuverlässig sein.

Grundursache: Versäumnis, einen „zustandsorientierten“ Auswahlprozess anzuwenden.

Fehler bei der Auswahl von Sauerstoffanalysatoren sind nicht auf „unzureichend ausgereifte Technologie“ zurückzuführen, sondern auf:

- Falsches Verständnis von Maßeinheiten
- Unvollständige Definition der Betriebsbedingungen
- Fehlende Systemtechnik
- Diskrepanz zwischen der technischen Lösung und den tatsächlichen Gegebenheiten

Die Vermeidung dieser sieben Irrtümer ist die Voraussetzung für den Aufbau eines zuverlässigen Sauerstoffmesssystems und bildet die Grundlage für die anschließende Auswahl der geeigneten Technik.

4. Grundsätze für die Auslegung von Sauerstoffmesssystemen

Die Genauigkeit der Sauerstoffanalyse hängt nicht nur vom Analysegerät selbst ab, sondern auch von der Qualität des gesamten Messsystems. In den meisten industriellen Anwendungsfällen sind Systemfehler oft weitaus größer als Fehler des Analysegeräts, was bedeutet, dass eine geeignete Probenahmeplanung, die Auslegung des Gaswegs, die Druckregelung und Diagnosefunktionen für eine langfristige Messzuverlässigkeit unerlässlich sind.

4.1 Unterschiede zwischen Extraktions- und In-situ-Systemen

- **Extraktionssysteme:** Geeignet für Anwendungen im Spurenbereich und mit hohen Genauigkeitsanforderungen; bieten eine hohe Steuerbarkeit, erfordern jedoch eine hohe Dichtheit, ein minimales Totvolumen und eine ordnungsgemäße Vorbehandlung. Typische Anwendungen: Sauerstoffspuren, hochpräzise Analysen, komplexe Hintergrundgase.
- **In-situ-Systeme:** Schnelle Ansprechzeit und einfacher Aufbau; geeignet für Anwendungen im Hochtemperaturbereich und zur Prozesssteuerung, erfordern jedoch besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich Verunreinigungen, Kondensation und Prozessschnittstellen. Typische Anwendungen: Regelung mit schneller Ansprechzeit, Sicherheitsverriegelungen.

Es gibt keine absolute Überlegenheit zwischen den beiden. Die richtige Wahl hängt von den Betriebsbedingungen, dem Sauerstoffkonzentrationsbereich, den Anforderungen an die Reaktionszeit und der Wartungsfreundlichkeit ab.

4.2 Systemempfindlichkeit bei der Messung von Spuren von Sauerstoff

Spursauerstoff (ppb–ppm) reagiert äußerst empfindlich auf die Systemauslegung:

- Selbst winzige Leckagen können Fehler in einer Größenordnung von mehreren Größenordnungen verursachen
- Die Adsorption/Desorption von Material führt zu einem Auslaufen der Kurve
- Totvolumen und Durchflussschwankungen verstärken Systemabweichungen

Daher muss für die Messung von Spuren-Sauerstoff ein System verwendet werden, das sauber, gut abgedichtet und mit geringem Totvolumen ist.

4.3 Wichtige technische Kontrollmaßnahmen

Um die Messgenauigkeit und die Langzeitstabilität zu gewährleisten, sollte die Systemauslegung fünf Grundsätzen folgen:

1. **Druck und Durchfluss müssen stabil sein.** Druckschwankungen sind die Hauptursache für Abweichungen des VOL%-Werts; Durchflussschwankungen beeinflussen die Reaktionszeit und die Repräsentativität.
2. **Das System muss über eine hochdichte Abdichtung verfügen.** Insbesondere bei Spuren von Sauerstoff führen winzige Undichtigkeiten zu Fehlern in der Größenordnung.
3. **Das Totvolumen muss so gering wie möglich gehalten werden.** Größeres Totvolumen → langsamere Reaktion → „Erinnerung“ des Systems an frühere Sauerstoffwerte.
4. **Verunreinigungen müssen wirksam isoliert werden.** Ölnebel, Kondenswasser, organische Lösungsmittel und korrosive Gase können zu einer Drift oder zum Ausfall des Sensors führen.
5. **Das System muss über grundlegende Diagnosefunktionen verfügen. Dazu gehören die Durchflussüberwachung, die Drucküberwachung sowie die Überwachung des**

Betriebszustands von Analysegeräten und Sensoren. Anhand dieser Diagnosefunktionen lässt sich feststellen, ob die Messwerte die tatsächlichen Prozessbedingungen widerspiegeln oder auf Systemstörungen hindeuten.

4.4 Ursachen für Systemfehler und technische Einflussfaktoren

In realen industriellen Anwendungen:

- **Inhärenter Fehler des Analysegeräts:** typischerweise $\pm 1\%$ FS
- **Systemfehler:** kann zwischen $\pm 5\%$ und $\pm 50\%$ (oder sogar um mehrere Größenordnungen) liegen)

Zu den typischen Ursachen für Systemfehler zählen:

- Kleinstlecks → hohe Messwerte
- Totvolumen → verzögerte Reaktion
- Druckschwankungen → Drift
- Verunreinigung → Nullpunktdrift

Die Probenahmestelle ist für den tatsächlichen Prozess nicht repräsentativ

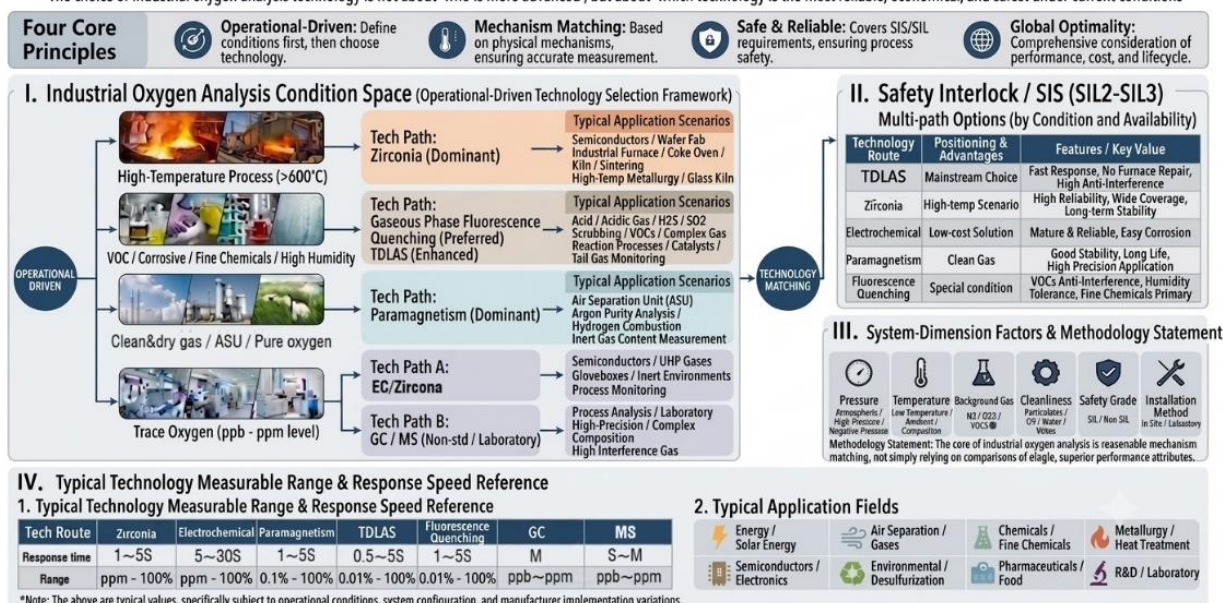
In der Praxis ist der Systemfehler in der Regel weitaus größer als der Analysatorfehler, was bedeutet, dass die Qualität der Systemauslegung die endgültige Messqualität bestimmt. Daher ist die Systemtechnik der entscheidende Faktor für die Zuverlässigkeit der Sauerstoffanalyse, während der Analysator nur ein Teil der Messkette ist.

5. Acht technische Verfahren zur industriellen Sauerstoffanalyse

Die industrielle Sauerstoffanalyse umfasst mehrere physikalische Bereiche, darunter Elektrochemie, Festkörperionik auf Zirkonoxidbasis, Paramagnetismus, Spektroskopie, Fluoreszenzlöschung sowie chromatographische und massenspektrometrische Trennung. Die verschiedenen technischen Verfahren unterscheiden sich erheblich hinsichtlich ihres Funktionsprinzips, der anwendbaren Betriebsbedingungen, der technischen Grenzen, der Langzeitstabilität und der Sicherheitsklassifizierung. Ein korrektes Verständnis dieser Leistungsgrenzen ist unerlässlich, um zuverlässige Messergebnisse zu erzielen und die Lebenszykluskosten zu senken.

MZD Analytik Methodology: Industrial Oxygen Analysis Roadmap Overview

"The choice of industrial oxygen analysis technology is not about 'who is more advanced', but about 'which technology is the most reliable, economical, and safest under current conditions'"



5.1 Elektrochemisches Verfahren

Elektrochemische Sauerstoffsensoren arbeiten auf der Grundlage der elektrochemischen Reaktion von Sauerstoffmolekülen an den Elektroden. Sie messen den Sauerstoffpartialdruck anhand von diffusionsbegrenzten Strom- oder Spannungsänderungen. Elektrochemische Analysatoren sind die kostengünstigste Technologie in der industriellen Sauerstoffanalyse und erfordern eine Druckkompensation.

Anwendungsbereich

Moderne galvanische Sauerstoffsensoren können einen breiten Sauerstoffkonzentrationsbereich abdecken, darunter:

- Spuren von Sauerstoff im ppm-Bereich
- ~20.9% Sauerstoff in der Luft
- Sauerstoff mittlerer Konzentration

Weitere Merkmale:

- Kostengünstig, einfach zu integrieren, vielseitig einsetzbar
- Absauganlage
- Optionale Explosionsschutzklassen Ex d / Ex ib IIC T6 Gb

Elektrochemische Analysegeräte finden breite Anwendung in tragbaren Messgeräten, in der stationären Industrieüberwachung, bei der Sicherheitsüberwachung und bei der Detektion in beengten Räumen. Ihre technischen Grenzen sind jedoch klar definiert – insbesondere in Umgebungen mit VOC und hoher Luftfeuchtigkeit, in denen ihr Einsatz vermieden werden sollte.

Anwendungsbeschränkungen

1. **Begrenzte Lebensdauer** (in der Regel 1–3 Jahre) Die Anode wird kontinuierlich abgetragen; der Elektrolyt verdunstet oder tritt aus; der Ausgangsstrom nimmt bis zum Ausfall ab.
2. **Abweichung vom Ausgangswert im Laufe der Zeit:** Der Zustand der Elektrode und die Elektrolytkonzentration ändern sich, was zu einer Abweichung des Nullpunkts und der Empfindlichkeit führt; daher ist eine regelmäßige Kalibrierung erforderlich.
3. **Anfälligkeit für Vergiftungen durch reaktive Gase:** Gase wie H_2S , SO_2 und halogenierte Kohlenwasserstoffe führen zu irreversibler Adsorption oder Nebenreaktionen, wodurch die katalytische Aktivität beeinträchtigt wird.
4. **Leistungsabfall bei hoher Luftfeuchtigkeit** oder in verschmutzten Umgebungen Kondenswasser, Ölnebel und Partikel verstopfen die Membran oder verunreinigen den Elektrolyten, was zu einer verlangsamten Reaktion, Geräuschentwicklung oder einem Ausfall führen kann.
5. **Deutlich verkürzte Lebensdauer in Umgebungen der Feinchemie.** Feinchemische Prozesse beinhalten häufig:
 - Dämpfe organischer Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, Ester, Ether, Aromaten)
 - Säurehaltige/ätzende Gase (HCl , HF , NO_x , SO_x , HBr , Cl_2)
 - Nebenproduktdämpfe (Polymerisationsnebenprodukte, Katalysatorrückstände)
 - Hohe Luftfeuchtigkeit und Mikrotröpfchen

Diese beschleunigen den Alterungsprozess durch:

- Elektrolytverdünnung oder chemische Veränderung
- Elektrodenkorrosion oder -vergiftung
- Erhöhter Elektrolytverbrauch

Quellung oder Verschmutzung der Membran

Unter solchen Bedingungen kann sich die Lebensdauer des Sensors von 1–3 Jahren auf Monate oder sogar Wochen verkürzen.

6. **Anwendungen in der Feinchemie erfordern eine hochwertige Vorbehandlung.** Um eine akzeptable Leistung zu gewährleisten, muss die Vorbehandlung Folgendes umfassen:

- Hochwirksame Filterung
- Entfeuchtung/Trocknung
- Säuregaswäsche
- Adsorption an organischen Lösungsmitteln oder Kaltfallen
- Inertverdünnung oder Bypass-Isolierung

Stabile Druck- und Durchflussregelung

Nur bei einer angemessenen Vorbehandlung können elektrochemische Sensoren in feinchemischen Umgebungen zuverlässig funktionieren.

5.2 Zirkoniumdioxid-Verfahren

Das Zirkoniumdioxid-Verfahren basiert auf der Sauerstoffionenleitfähigkeit von Hochtemperatur-Festelektrolyten. Es misst den Sauerstoffpartialdruck mithilfe einer elektromotorischen Kraft (Nernst-Typ) oder einer Ionenstrom-Messung. Zirkoniumdioxid-Analysatoren sind die vorherrschende Technologie für die Hochtemperatur-Sauerstoffmessung und erfordern keine Druckkompensation.

Anwendungsbereich

- ppm-Bereich: von Spuren von Sauerstoff bis zu 100 % Sauerstoff
- Die einzige gängige Lösung für Hochtemperaturumgebungen (600–1200 °C)
- Verschmutzungsunempfindlich, schnelle Ansprechzeit, lange Lebensdauer
 - EMF-Typ: 3–5 Jahre (High-End-Modelle >10 Jahre)
- Sensoren vom Ionenstromtyp zeichnen sich bei niedrigen ppO₂-Werten (10–1000 ppm) aus
 - Typische Lebensdauer: ca. 18 Monate
 - Nicht geeignet für <10 ppm, hohen ppO₂-Wert oder Vakuum
- Weit verbreitet in Öfen, zur Verbrennungsoptimierung, bei der Vakuumwärmebehandlung und in Inertgassystemen
- Hochwertige Zirkonoxid-Analysegeräte können unter Vakuumbedingungen betrieben werden

In-situ- oder Extraktionsanlage

Anwendungsbeschränkungen

- Muss bei hohen Temperaturen betrieben werden (>650°C)
- Nicht geeignet für VOCs, Teere, Siloxane oder reduzierende Gase
- Sehr empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen

- Ionenstrom-Sensoren reagieren empfindlich auf Durchfluss und Druck

Die Temperaturgenauigkeit ist entscheidend: In der Nernst-Gleichung ist der Temperaturterm exponentiell; ein Fehler von 1 °C kann zu erheblichen Abweichungen führen.

Vorteile von Thermoelementen des Typs B (Pt30Rh–Pt6Rh)

- Hervorragende Hochtemperaturstabilität (600–1700 °C)
- Hohe Temperaturwechselbeständigkeit
- Sehr geringe Langzeitdrift (besser als bei den Typen K und S)
- Höchste Stabilität im Vakuum und in Inertgasen
- Unterstützt den Betrieb ohne Kalibrierung oder mit minimaler Kalibrierung

Einige hochwertige Zirkonoxid-Plattformen (z. B. die SMART-Serie von MZD Analytik) verwenden Thermoelemente vom Typ B als Temperaturreferenz, was eine langfristige Stabilität bei hohen Temperaturen, im Vakuum und in Umgebungen mit starken Temperaturschwankungen gewährleistet.

5.3 Paramagnetisches Verfahren

Basierend auf dem Paramagnetismus von Sauerstoff misst dieses Verfahren die mechanische Reaktion von Sauerstoffmolekülen in einem Magnetfeld. Es gibt zwei Bauarten: den Magnetwind und die Magnetkraftwaage. Paramagnetische Analysatoren finden breite Anwendung in der Prozesssteuerung, der Luftzerlegung, in mit Sauerstoff angereicherten Systemen und bei der Inertisierung.

Anwendungsbereich

- 0–100% Sauerstoff, insbesondere hochreiner Sauerstoff (90–100 %)
- Hohe Genauigkeit, Langzeitstabilität, verschleißfrei
- Weit verbreitet in ASU-Anlagen, bei der sauerstoffangereicherten Verbrennung, bei der Inertisierung (N₂/Ar), zur Überwachung der Sauerstoffreinheit (>99 %) sowie bei medizinischem Sauerstoff
- Absauganlage
- Optional Ex d IIC T6 Gb

Anwendungsbeschränkungen

- Äußerst empfindlich gegenüber Durchfluss und Druck
- Erfordert sauberes, trockenes, nicht kondensierendes Gas
- Nicht geeignet für organische Dämpfe
- Nicht geeignet für Umgebungen mit hoher Staubbelastung, hoher Luftfeuchtigkeit oder korrosiven Gasen
- Nicht geeignet für stark reduzierende Gase (CO, H₂)
- Nicht geeignet für paramagnetische Gase (NO, NO₂)

5.4 TDLAS (Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern)

TDLAS misst den Sauerstoffpartialdruck durch Erfassung der Absorption bei bestimmten Wellenlängen. Es handelt sich um eine Schlüsseltechnologie für komplexe Umgebungen und Sicherheitsverriegelungen, in der Regel mit integrierter Druckkompensation.

Anwendungsbereich

- 0–100% Sauerstoff
- Höchste Störfestigkeit (CO₂, H₂O, VOCs, Staub)
- Geeignet für Umgebungen mit hohen Temperaturen, hoher Luftfeuchtigkeit und starker Staubbelastung
- Extrem schnelle Reaktion (T90 < 1–2 s)
- Geeignet für Sicherheitsverriegelungen der Sicherheitsstufen SIL2–SIL3
- Geeignet für Rauchgas, Wasserstoffanlagen, Inertisierung/SIS, Öfen, Fermentationsabgas
- In-situ- oder Extraktionsanlage
- Optional Ex d IIC T6 Gb

Anwendungsbeschränkungen

- Verunreinigungen am optischen Fenster beeinträchtigen das Signal
- Erfordert eine optische Ausrichtung (vor Ort)
- In Umgebungen mit hoher Staubbelastung ist Spülgas erforderlich
- Bei Hintergrundgasen mit starker Absorption ist eine Auswahl der Spektrallinien erforderlich
- Die optische Weglänge muss dem Konzentrationsbereich entsprechen
- Höhere Kosten

TDLAS ist eine der am schnellsten wachsenden Technologien in der modernen industriellen Sauerstoffanalyse, insbesondere in sicherheitskritischen und komplexen Umgebungen.

5.5 Fluoreszenzlöschung in der Gasphase

Basiert auf der dynamischen Löschung der Lumineszenz durch Sauerstoffmoleküle. Sowohl optische DO-Sensoren als auch Gasphasen-Fluoreszenzlöschungssensoren beruhen auf dem Stern-Volmer-Mechanismus, unterscheiden sich jedoch erheblich in ihrer technischen Umsetzung.

Strukturelle Unterschiede

- **Gasphasen-Löschsensoren:** Sauerstoff diffundiert direkt aus der Gasphase in eine fluoreszierende Festkörperschicht; das Ansprechverhalten wird durch die Diffusion in der Gasphase und die Löschkinetik bestimmt.
- **Optische DO-Sensoren:** Sauerstoff muss sich in einer Polymer-/Gel-Membran lösen und durch diese diffundieren; das Ansprechverhalten wird durch Löslichkeit, Diffusion, Quellung, Plastifizierung und Extraktionseffekte bestimmt.

Daher weisen DO-Sensoren eine langsamere Ansprechzeit, eine stärkere Drift und eine Anfälligkeit für durch Lösungsmittel verursachte Membranveränderungen auf.

Comparison Dimension	Gas-phase Fluorescence Quenching Sensor	Optical Dissolved Oxygen DO Sensor (Gas-phase Extended)
 Native Gas-phase Design	✓ YES (Direct gas-phase measurement) 	✗ NO (Membrane system extension) 
 Response Speed	✓ Fast (1-3 s)	⚠ Medium (10-30 s)
 Organic Solvent/VOC Suitability	✓ High (Insensitive to solvent vapors)	⚠ May be Affected (Membrane swelling/diffusion coefficient change)
 Condensation/Liquid Film Conditions	✓ Tolerate (Solid sensitive layer)	✗ Sensitive (Affects diffusion and response stability)
 Long-term Stability	✓ High (Low drift)	⚠ Medium (Membrane system performance drift)
 Maintenance Requirements	✓ Low (Whole unit long-term use)	✗ High (Optical cap replacement required)
 Life Cycle Cost	✓ Low (Over 5 years)	⚠ Relatively High (Sensor cap replacement every 1-2 years)
 Safety Interlock	✓ Applicable	✗ Not Applicable
 Engineering Positioning	✓ Preferred for Online Fast Monitoring in Fine Chemicals	⚠ Extended Gas-phase Oxygen Measurement (Limited conditions)

Anwendungsbereich

- Sauerstoffgehalt in Prozent, mittlere Sauerstoffkonzentration
- Schnelle Reaktion ($T_{90} = 1-3$ s)
- Hervorragend geeignet für hohe Luftfeuchtigkeit, VOCs sowie saure/korrosive Gase (CO_2 , H_2S , SO_2)
- Geeignet zur Reduktion von Gasen (CO , H_2)
- Geeignet für Fermentationsabgase, Biogas, Erdgas, Öl und Gas, Lüftungsanlagen sowie die Überwachung von beengten Räumen
- In-situ- oder Extraktionsanlage
- Optional Ex d IIC T6 Gb

Anwendungsbeschränkungen

- Nicht geeignet für Ozon (O_3), Chlor (Cl_2) oder Stickstoffdioxid (NO_2)

5.6 Gaschromatographie (GC)

Die GC trennt Gaskomponenten mithilfe einer Chromatographiesäule und misst den Sauerstoffgehalt mit Detektoren wie TCD, FID oder PDHID. Ihre Stärken liegen in der hohen Genauigkeit und der Unabhängigkeit von Hintergrundgasen. Die GC ist die wichtigste Technologie für Labor- und Qualitätskontrollanwendungen, eignet sich jedoch nicht für die Echtzeit-Prozesssteuerung.

Anwendungsbereich

- Empfindlichkeit im ppb–ppm-Bereich

- Qualitätsfreigabe und Schlichtung, Spezialgase für die Halbleiterindustrie, Qualitätskontrolle von Hochreingas, Prozessvalidierung, Laboranalysen
- Offline-/Quasi-Online-Analyse
- Absauganlage

Anwendungsbeschränkungen

- Nicht in Echtzeit (Analysezyklus 1–30 Min.)
- Erfordert Trägergas, Säulen und regelmäßige Wartung
- Nicht geeignet für SIS, schnelle Sauerstoffwechsel oder Inertisierungssteuerung
- Komplexes System, großer Platzbedarf, hohe Kosten

5.7 Massenspektrometrie (MS)

Bei der Massenspektrometrie werden Gasmoleküle ionisiert, die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt und der Ionenstrom gemessen.

Anwendungsbereich

- ppb–ppm Spuren von Sauerstoff
- Qualitätsfreigabe und Schlichtung, Halbleitergase, Qualitätskontrolle von Hochreingas, Prozessvalidierung, Laboranalysen
- Gleichzeitige Analyse mehrerer Komponenten (O_2 , N_2 , Ar, CO, CO_2 , H_2 , Kohlenwasserstoffe)
- Komplexe Hintergrundgasanalyse
- Absauganlage

Anwendungsbeschränkungen

- Sich überlappende Massenpeaks (z. B. CO und N_2 beide bei $m/z = 28$)
- Hoher Wartungsaufwand (Vakuumpumpen, Lebensdauer der Glühfäden, Verschmutzung der Ionenquelle)
- Erfordert sauberes Probengas; ungeeignet bei hoher Luftfeuchtigkeit, Staub, korrosiven Stoffen, hohen Temperaturen oder Lösungsmitteldämpfen (Vorbehandlung erforderlich)
- Vibrations- und umgebungsempfindliches Vakuumsystem
- Komplexes System, hohe Kosten

5.8 Nasschemische Verfahren

Die nasschemische Sauerstoffanalyse basiert auf chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase, bei denen Sauerstoff verbraucht oder messbare Produkte entstehen. Diese Methoden zeichnen sich durch eine hohe Rückverfolgbarkeit und Genauigkeit aus, wobei die Ergebnisse auf SI-Einheiten rückführbar sind.

Anwendungsbereich

- Kalibrierung und Schlichtung

Anwendungsbeschränkungen

- Nicht für Online-Messungen geeignet
- Komplexer Vorgang
- Erfordert chemische Reagenzien

In der modernen Industrie werden nasschemische Verfahren hauptsächlich zur Kalibrierung und zur Schlichtung eingesetzt, nicht zur Online-Überwachung.

6. Methoden zur Auswahl von Technologien zur Sauerstoffanalyse

Die Auswahl einer industriellen Sauerstoffanalysetechnologie ist nicht einfach nur eine Frage der „Auswahl eines Sensors“ aus den acht verfügbaren technischen Verfahren. Es handelt sich um eine ingenieurtechnische Entscheidung auf Systemebene. Unterschiedliche Betriebsbedingungen – Temperatur, Druck, Luftfeuchtigkeit, Hintergrundgase, Reinheit, Anforderungen an die Ansprechzeit, Sicherheitsniveau – bestimmen unmittelbar die Eignung der einzelnen technischen Verfahren. Eine korrekte Auswahlmethode muss sich an den Betriebsbedingungen orientieren und darf nicht auf technischen Vorlieben oder dem Preis der Geräte basieren.

Dreistufiges Auswahlverfahren: Ein systematischer Entscheidungsablauf von den Anforderungen → den Einheiten → der Technologie Technologie

6.1 Schritt 1: Festlegung der Betriebsbedingungen (der wichtigste Schritt)

Die Definition der Betriebsbedingungen bildet die Grundlage für die Auswahl. 80 % der Auswahlfehler sind auf eine unvollständige Definition der Bedingungen zurückzuführen, nicht auf unzureichendes technisches Verständnis.

Die folgenden Variablen müssen klar definiert werden:

- **Temperatur:** Umgebungstemperatur / hohe Temperatur (>600 °C) / schwankend
- **Druck:** Atmosphärendruck / mittlerer Unterdruck / Vakuum / schwankender Druck
- **Luftfeuchtigkeit:** trocken / hohe Luftfeuchtigkeit / Kondensationsgefahr
- **Hintergrundgase:** H₂, CO₂, VOCs, Inertgase, Luft
- **Sauberkeit:** Staub, Ölnebel, Teer, korrosive Gase
- **Anforderung an die Reaktionszeit:** SIS oder nicht (T90 < 2–5 s)

- **Sicherheitsstufe:** SIL2–SIL3 erforderlich oder nicht
- **Einbauart:** vor Ort / extraktiv
- **Wartungsmöglichkeiten:** Kalibrierung, Reinigung, Verfügbarkeit von Vorbehandlungsverfahren

Diese Variablen bestimmen die technischen Grenzen der jeweiligen Technologie. Beispiele:

- **Hohe Temperatur** → Zirkonoxid
- **VOC** → Fluoreszenzlöschung in der Gasphase
- **Mittlerer/niedriger Druck (in situ)** → TDLAS

6.2 Schritt 2: Legen Sie die Maßeinheit fest (VOL% oder ppO₂)

Die Auswahl der Geräte wirkt sich unmittelbar auf die Systemauslegung und die technische Kompatibilität aus.

Allgemeine Regeln:

- **Offene Systeme (Rauchgas, Luft):** VOL%
- **Geschlossene Systeme (Wasserstoff, Erdgas, Gloveboxen):** ppO₂
- **Sicherheitsverriegelungen (SIS):** ppO₂
- **Drucksysteme:** ppO₂ + Druckausgleichsmodell
- **Hochreine Gase:** ppO₂ (ppb–ppm)

Wenn das System eine VOL%-Ausgabe benötigt, es jedoch zu Druckschwankungen kommt, lautet die richtige Architektur:

ppO₂-Messung + Druckkompensationsmodell → VOL%-Ausgabe

Einige High-End-Analysegeräte (z. B. die SMART-Serie von MZD Analytik) verwenden diese Architektur.

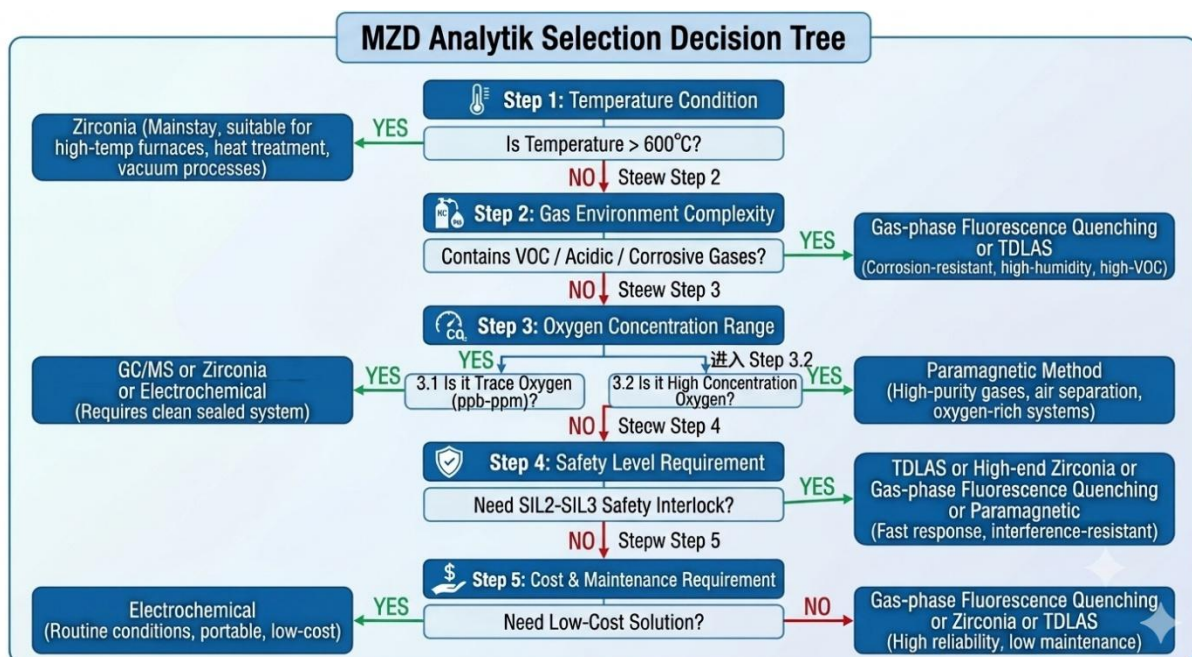
6.3 Schritt 3: Technische Technologien zuordnen (Zustand → Technologie-Zuordnung)

Auf der Grundlage der in Kapitel 5 beschriebenen technischen Rahmenbedingungen lässt sich die folgende branchenübergreifende Zuordnung erstellen:

Betriebszustand	Empfohlene technische Technologien
Hohe Temperaturen (>600 °C)	Zirkonoxid
VOC-Umgebungen	Fluoreszenzlöschung in der Gasphase
Hohe Luftfeuchtigkeit / Kondensationsgefahr	TDLAS / Fluoreszenzlöschung in der Gasphase
Mittlerer/niedriger Druck / Wasserstoff	TDLAS

Betriebszustand	Empfohlene technische Technologien
Reine Gase / hohe Präzision	Paramagnetisch
ppb–ppm Spuren von Sauerstoff	GC/MS
SIS-Verriegelungen	TDLAS
Tragbar / kostengünstig	Elektrochemisch

Dieses Mapping-Framework findet in den Bereichen Energie, Chemie, Halbleiter, Verbrennung und Industriegase Anwendung.



6.4 Auswahlvergleich und Entscheidungsfindung

Die folgende Tabelle fasst praktische Auswahlkriterien zusammen. Bei der endgültigen Entscheidung muss der gesamte Messkreis berücksichtigt werden, einschließlich Analysator, Probenahmeanlage, Messumformer/Logikeinheit, Validierungstests und Diagnosesysteme – insbesondere bei sicherheitsrelevanten Anwendungen.

COMPARISON OF COMMON OXYGEN (O ₂) MEASUREMENT TECHNOLOGIES									
Technical	Typical Range	Accuracy	Response	Interference Resistance	Typical Applications	Cross Sensitivity	Maintenance	Common Issues	Cost
 Electrochemical	ppm, %	Medium	Seconds to Minutes	Low	Portable, low-cost, clean gases	Poisoning, humidity, pressure/flow	Sensor replacement	Air ingress → trace-O ₂ error	★
 Zirconia	% (ppm)	Medium	Seconds	Medium	Flue gas, combustion, high temperature	Reducing gases, condensation	Heater, probe aging	Thermal shock, soot	★★
 Paramagnetic	%	High	Seconds	Medium	Clean dry gases, ASU, oxygen-rich	Pressure/flow, vibration	Medium-low	Humidity/dust	★★★
 TDLAS	ppm, % (depending on path length)	Very high	Seconds	Very high	In-situ, high humidity, dust, VOC	Spectral interference, optics	Medium-low	Window contamination	★★★★★
 Gas-phase fluorescence quenching	% (ppm)	High	Seconds	Very high	VOC, high humidity, corrosive gases	Temp/pressure compensation	Low	Optical contamination	★★
 GC	ppb, ppm	Very high	Minutes	High	Multi-component, QC, lab	Peak overlap	High	Delay, calibration	★★★★★
 MS	ppb, ppm	Very high	Seconds	Very high	Multi-gas scanning, high-purity	Matrix effects	High	Vacuum faults	★★★★★
 Wet-chemical	ppb, ppm, %	Highest	Minutes	High	Calibration, arbitration	Reagent purity	Low-medium	Complex operation	★

Die Auswahl der Sauerstoffanalyse muss sich nach den Betriebsbedingungen richten, nicht nach der Technologie. Der richtige Arbeitsablauf lautet:

Betriebsbedingungen definieren → Maßeinheit festlegen → Passende Technologie auswählen

Jede der acht Technologien unterliegt klaren technischen Grenzen. Nur wenn die Systemauslegung und die Auswahl der Messgeräte korrekt sind, kann die Technologie wie vorgesehen funktionieren.

7. Leitfaden zur technischen Umsetzung:

Vom Analysator zum vollwertigen Messsystem**

Die technische Umsetzung der industriellen Sauerstoffanalyse ist nicht lediglich eine Frage der Installation von Geräten. Es handelt sich vielmehr um den Prozess der Integration von technischer Expertise, Systemauslegung, Geräteauswahl, Druckausgleich, Diagnosefunktionen und Kompatibilität mit den Betriebsbedingungen in ein Messsystem, das langfristig stabil betrieben werden kann.

Unabhängig davon, ob es sich um Zirkonoxid-, TDLAS-, Gasphasen-Fluoreszenzlöschungs-, paramagnetische oder andere Technologien handelt, entscheidet die Qualität der technischen Umsetzung über die endgültige Systemleistung.

7.1 Inbetriebnahme

Das Ziel der Inbetriebnahme ist es, sicherzustellen, dass das System unter realen Betriebsbedingungen stabil läuft. Zu den wichtigsten Schritten gehören:

- **Dichtheit des Probenahmesystems** (Helium-Lecktest, Druckhaltetest)
- **Heizleitungen und Kondensationskontrolle** (Taupunkt +15–20°C)
- **Stabile Druck-/Durchflussregelung** (Regelung, Begrenzung, Überwachung)
- **Überprüfung der Einheiten Auswahl und des Druckausgleichsmodells**
- **Festlegung der anfänglichen Null- und Messbereichs-Referenzwerte**

Fehler, die bei der Inbetriebnahme auftreten, äußern sich später in Form von Abweichungen, langsamer Reaktion oder Ausfall der Verriegelung.

7.2 Kalibrierung

Durch die Kalibrierung wird die Zuordnung zwischen dem Messwert des Geräts und dem Sauerstoffpartialdruck hergestellt. Zu den wichtigsten Aspekten zählen:

- **Anpassung der Hintergrundgase:** $H_2 \rightarrow H_2$ -Kalibriergas, $CO_2 \rightarrow CO_2$ -Kalibriergas, VOC $\rightarrow$ Inertgasflaschen, Luft $\rightarrow$ Luft/ N_2
- **Kalibrierung der Druckkompensation:** Bei druckbeaufschlagten Systemen muss das Kompensationsmodell validiert werden.
- **Temperaturkalibrierung (Zirkonoxid):** Die Referenz eines Thermoelements vom Typ B muss überprüft werden.
- **Optische Kalibrierung:** Reinigung der Fenster, optische Ausrichtung, Dämpfungsprüfung.

Kalibrierungsintervalle:

- Reine Gase: **6–12 Monate**
- VOC / hohe Luftfeuchtigkeit: **1–3 Monate**
- SIS: Befolgen Sie die **SIL-Verfahren**

7.3 Validierung

Bei der Validierung steht die Gesamtleistung des Systems im Vordergrund, nicht nur die Genauigkeit des Analysegeräts.

Wichtige Validierungspunkte:

- **T90-Reaktionszeit** (SIS verlangt <2–5 s)
- **Stabilität bei Druckschwankungen**

- **Bewertung des Kondensationsrisikos**
- **Auswirkungen von Schwankungen im Hintergrundgas**
- **Überprüfung der Verriegelungssollwerte (SIL-Workflow)**

7.4 Diagnostik

- Die langfristige Stabilität hängt von der diagnostischen Leistungsfähigkeit ab, darunter:
- **Optische Dämpfung** (TDLAS / Fluoreszenzlöschung)
- **Heizelement und Temperaturregelkreis** (Zirkonoxid)
- **Elektrodenimpedanz** (elektrochemisch)
- **Durchfluss-/Drucküberwachung**

Hochwertige Plattformen unterstützen die vorausschauende Instandhaltung und den automatischen Ausgleich.

7.5 Zuverlässigkeit und Lebensdauermanagement

Wichtige Maßnahmen:

- **Halten Sie das Probennahmesystem trocken und sauber** (Kondenswasser ist die Hauptursache für Ausfälle)
- **Überprüfen Sie regelmäßig den Druckausgleich und die Temperaturregelung**
- **Wartungsintervalle festlegen:** Elektrochemische Komponenten: 1–3 Jahre; Zirkonoxid: 3–10 Jahre; Optische Systeme: regelmäßige Reinigung
- **Trenddaten aufzeichnen:** Nullpunkt, optische Dämpfung, Temperatur, Abweichung der Druckkompensation