

„Low budget“ Sensoren für die kontinuierliche Messung von O₂ und CO₂ im Wasser

Heinz Surbeck ¹⁾, Anita Erös ²⁾, Katalin Csondor ²⁾

¹⁾ Nucfilm GmbH, Cordast, Schweiz

²⁾ Eötvös-Lorand University, Budapest, Hungary

Abstract

Low budget, low power systems to measure O₂ and CO₂ continuously in water are presented. They are using cheap state-of-the-art optical sensors placed in a closed air loop coupled by a semipermeable membrane to the water phase. Condensation problems are avoided by drowning the whole system. Temporal resolution for passive systems is on the order of several hours. With active systems using a small pump circulating the gas phase a temporal resolution of 15 min is possible. The sensors are controlled by an Arduino microprocessor and the data are stored on a micro-SD card. (Corresponding author: heinz.surbeck@nucfilm.ch)

Einleitung

Im Wasser gelöste Gase sind nicht nur für die Qualität des Trinkwassers von Bedeutung, sondern auch gute Indikatoren für die Herkunft des Wassers. Grundwässer weisen gegenüber Oberflächenwässern generell erhöhte CO₂ Gehalte auf. Grundwasseraufstöße in Oberflächenwässern lassen sich damit lokalisieren. Sauerstoffmangel kann sowohl auf bakterielle Probleme als auch auf einen Beitrag von Tiefenwässern hinweisen. CO₂ Messungen in Karstgebieten werden auch zunehmend interessant um festzustellen ob die Prozesse im Karst eigentlich eine Senke für das atmosphärische CO₂ oder eher eine Quelle dafür sind. Ueblicherweise erfolgt die Analyse des O₂ und des CO₂ Gehaltes an individuellen Proben im Labor. Beim O₂ liefert das meist zu hohe Werte, da es fast nicht möglich ist bei der Probenahme einen Kontakt mit der Atmosphäre zu vermeiden. Beim CO₂ kann sich während des Transports und der Lagerung ein neues CO₂/HCO₃ Gleichgewicht einstellen. Sowohl das O₂ als auch das CO₂ sollten daher direkt im Feld bestimmt werden und kontinuierliche Messungen, selbst bei einer schlechten Zeitauflösung, liefern deutlich mehr Information als individuelle Proben. Für das O₂ gibt es zwei verschiedene Arten von Sensoren, elektrochemische und optische, Die elektrochemischen Sensoren sind zwar billig, müssen aber häufig kalibriert werden und eignen sich daher nicht für kontinuierliche Messungen. Die optischen O₂-Sensoren sind in den letzten Jahren, unter anderem wegen der zunehmenden Nachfrage aus der Fischzucht erschwinglich geworden. Für die Messung von CO₂ im Wasser gibt es optische Sensoren, aber sie sind für einen breiten Einsatz in hydrogeologischen Untersuchungen viel zu teuer. In den letzten Jahren haben günstige optische O₂ und CO₂ Sensoren den Weg aus dem Labor in die Produktion gefunden. Sie sind völlig wartungsfrei und brauchen sehr wenig Strom, erlauben aber nur Messungen an der Luft. Für Messungen im Wasser können diese Sensoren über eine semipermeable Membrane an die Wasserphase gekoppelt werden. Die langsame Diffusion durch die Membrane verschlechtert die Zeitauflösung. Sie dürfte aber für viele Anwendungen in der Hydrogeologie ausreichend sein. Rein passive Systeme erreichen eine Zeitauflösung von einigen Stunden, Bei aktiven Systemen, bei denen mit einer kleinen Pumpe die Gasphase umgewälzt wird ist eine Zeitauflösung von 15 min erreichbar. Da sich das

gesamte Messsystem unter Wasser befindet entstehen keine Kondensationsprobleme. Die Sensoren werden von einem Arduino Mikroprozessor angesteuert und die Daten werden auf einer micro-SD card abgespeichert. Es werden erste Erfahrungen mit solchen passiven und aktiven Systemen vorgestellt.

Experimenteller Aufbau

Figur 1 zeigt die verwendeten Komponenten. Als Sensoren werden sowohl für das CO₂ als auch für das O₂ Module der Firma CO2Meter (www.co2meter.com/collections/sensor) eingesetzt. Sie lassen sich über eine serielle Schnittstelle ansteuern.

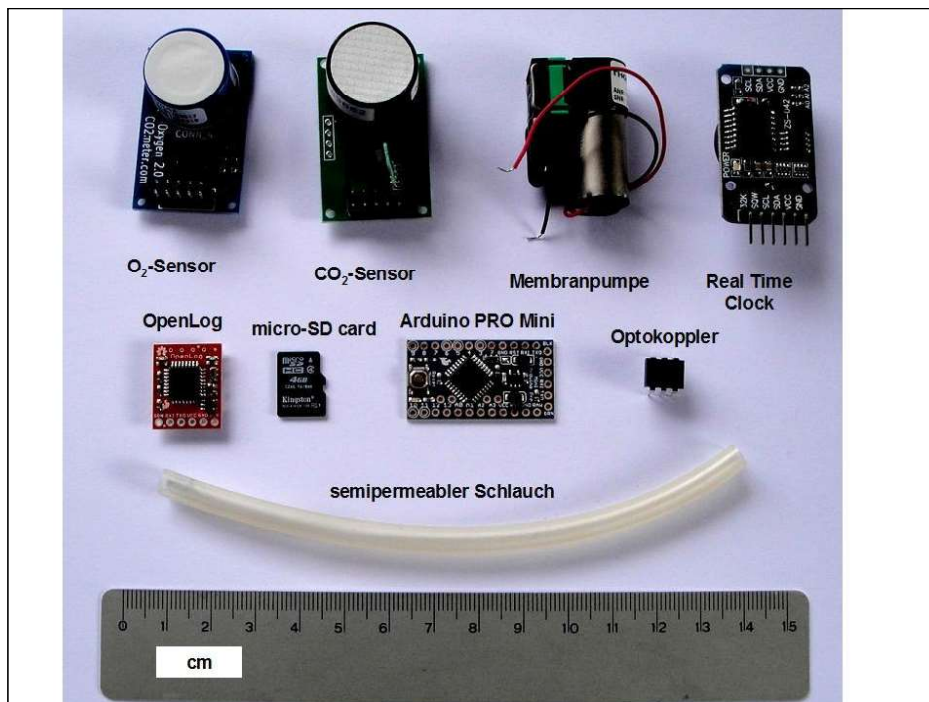


Fig. 1 : Verwendete Komponenten

Die Ansteuerung erfolgt mit einem Arduino Mikroprozessor (PRO Mini), dessen Spannungsregler auch die Versorgungsspannung für die Sensormodule liefert. Um den mittleren Stromverbrauch möglichst tief zu halten wird die Versorgungsspannung nur während der Messung angelegt. Als Schalter dient dafür ein CMOS-Optokoppler.

Der Mikroprozessor wird zwischen den Messungen in den „sleep mode“ gesetzt und erhält einmal pro Minute ein Interrupt-Signal durch die Real-Time-Clock. Der dadurch reaktivierte Mikroprozessor überprüft, ob das Messintervall schon abgelaufen ist. Wenn ja, wird eine Messung durchgeführt, wenn nein geht der Mikroprozessor wieder in den „sleep mode“.

Die Messresultate und der Zeitpunkt der Messung werden auf einer microSD-card abgespeichert.

Falls der Stromverbrauch noch weiter gesenkt werden soll, kann auch die Spannungsversorgung für die microSD-card zwischen den Messungen mit einem weiteren CMOS-Optokoppler ausgeschaltet werden.

Bei einem Messintervall von 15 min beträgt dann der gesamte Stromverbrauch bei 6V Eingangsspannung nur noch etwa 1 mA.

Bei den passiven Geräten sind die Sensormodule zusammen mit dem Mikroprozessor, der Real-Time-Clock und dem Optokoppler in einem wasserdichten Gehäuse untergebracht, mit einem Eingang für die

Stromversorgung/Datenleitung und einem Eingang für den semipermeablen Schlauch. Die Verlustleistung der elektronischen Komponenten führt zu einer gegenüber der Umgebung leicht höheren Temperatur im Innern des Gehäuses, was die Gefahr einer Kondensation reduziert. Die microSD-card befindet sich ausserhalb des Wassers am Ende der Daten/Stromversorgungs-Leitung beim 6V Bleiakku (Fig.2).

Bei den aktiven Geräten befindet sich noch eine kleine Membranpumpe (Thomas, Typ 10100001, 2.5 bis 4 V) im Gehäuse und es sind zwei Eingänge für den semipermeablen Schlauch vorhanden. Die Pumpe wird jeweils kurz vor der Messung für einige Sekunden eingeschaltet.

Für eine gute Zeitauflösung ist es entscheidend, das Totvolumen im Gehäuse möglichst klein zu halten. Geschäumtes Polystyrol (z.B. Styropor) hat sich dafür bewährt die Hohlräume zu verfüllen, da es geschlossene Poren aufweist.

Alle Durchführungen und das Gehäuse sind mit Silikon-Vergussmasse abgedichtet (Dow Corning 734). Der semipermeable Schlauch, der den Gasaustausch zwischen dem Wasser und den Sensoren vermittelt ist ein „Versilic“ Silikonschlauch mit 4 mm Innendurchmesser und einer Wandstärke von 1 mm (Gasvolumen ca. 12 ml/m).

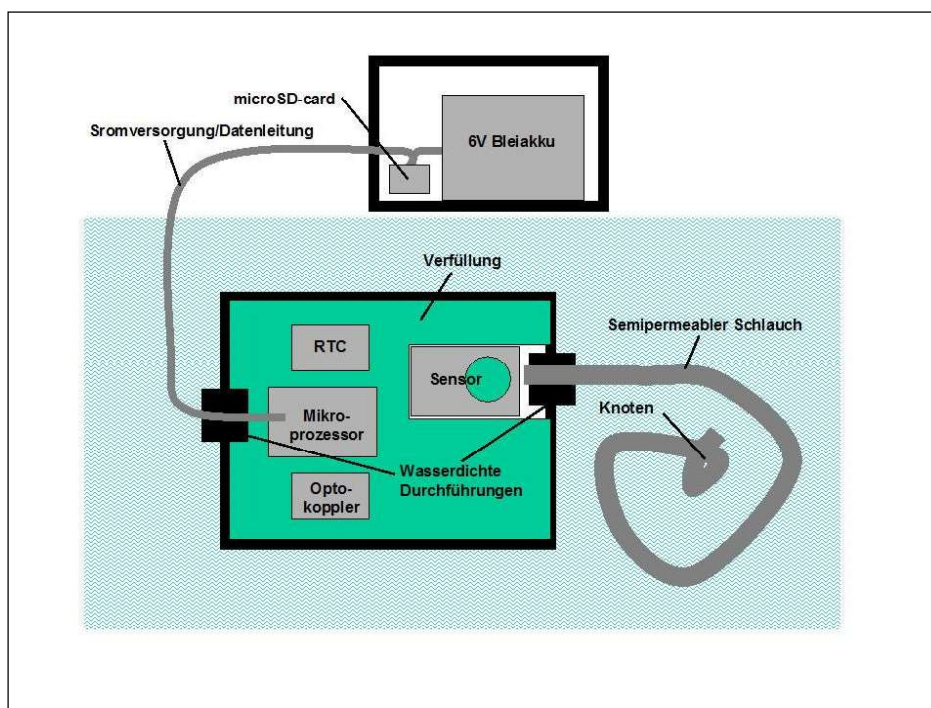


Fig. 2 : Experimenteller Aufbau der passiven Geräte

Resultate

Bisher wurden erst je ein passiver und ein aktiver CO₂-Monitor über längere Zeit getestet.

Das passive Gerät (Messintervall 1 h) befindet sich seit Juni 2018 als Teil eines Multiparameter-Monitors in einem unterirdischen See in einem Karstgebiet im Süden Ungarns und der Zugang wird im September erstmals wieder möglich sein. Die Karsthöhle steht unter Naturschutz und darf nur alle 3 bis 4 Monate besucht werden. Kurzzeittests mit der passiven Sonde vor ihrem Einsatz in Ungarn haben einen wesentlich langsameren Anstieg der relativen Luftfeuchte gezeigt als aufgrund der hohen Permeabilität für gasförmiges H₂O zu erwarten wäre. Ausserdem treten mehrere deutliche Sprünge auf (Fig. 3).

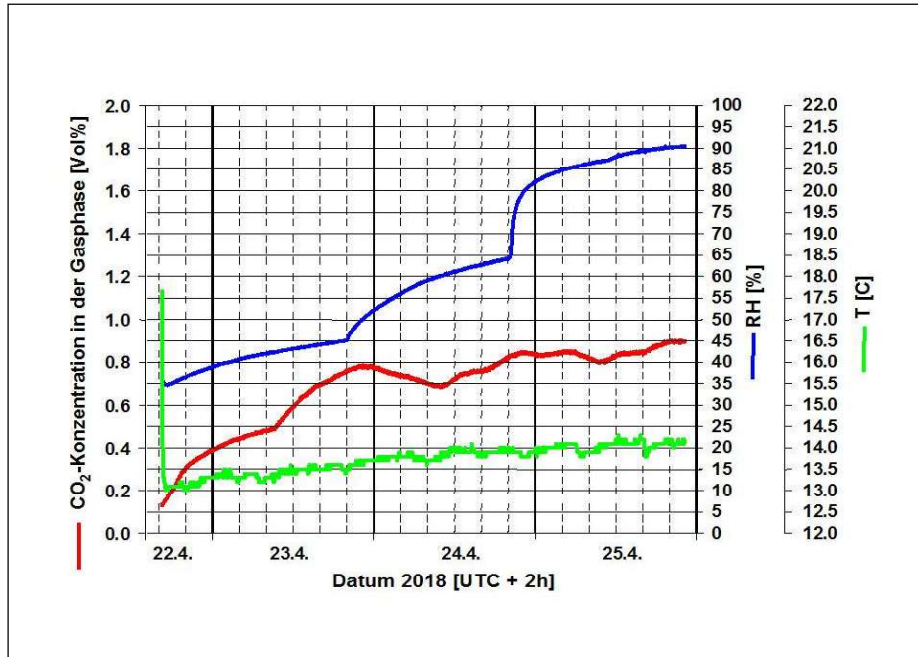


Fig. 3 : Daten für das passive Gerät. 60 cm Silikonschlauch (Gasvolumen ca. 7 ml). Netzwasser Cordast, Schweiz. Messintervall 1 h. Durchfluss ca. 1 l/min, 1 l Messgefäß.

Das aktive Gerät mit einem Messintervall von 15 min steht beim Erstautor seit Mai 2018 im Einsatz und misst die CO₂-Konzentration im Netzwasser. Auch hier ist die relative Luftfeuchte im Innern des Gerätes nur sehr langsam angestiegen. Das ist erstaunlich, da das Silikonmaterial des Austauschschlauches für gasförmiges H₂O sehr viel durchlässiger ist als für das CO₂ und die CO₂-Konzentration im Gaskreislauf rasch auf Änderungen der CO₂-Konzentration im Wasser reagiert (Fig.4).

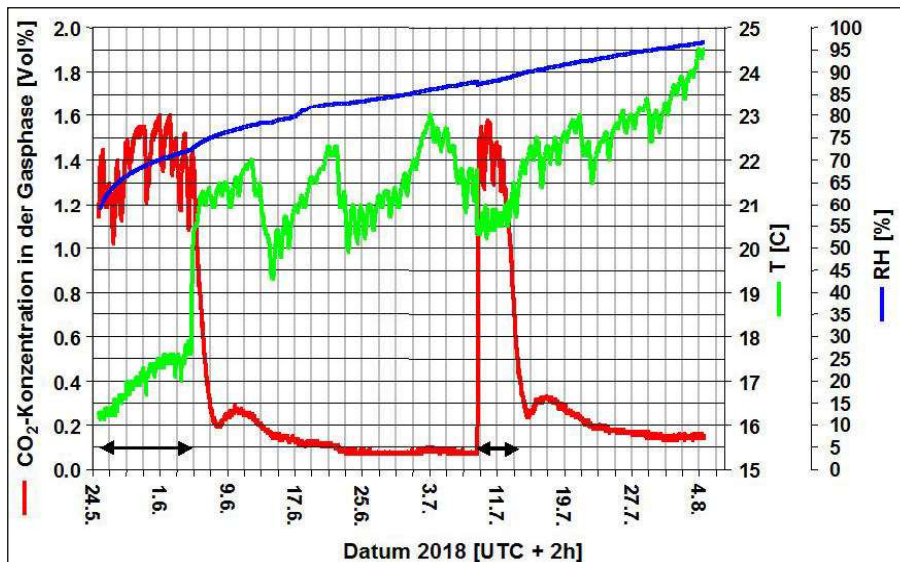


Fig. 4 : Daten für das aktive Gerät. 120 cm Silikonschlauch (Gasvolumen ca. 15 ml). Netzwasser Cordast, Schweiz. Messintervall 15 min. <---> : Durchfluss ca. 1 l/min, 1 l Messgefäß. Uebrige Zeit stagnierendes Wasser. Gasumwälzung jeweils 5 s alle 15 min mit ca. 100 ml/min.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass im Wasser gelöstes CO₂ mit relativ bescheidenen Mitteln (Materialkosten ca. Euro 200) kontinuierlich gemessen werden kann. Erste Versuche mit O₂-Sensoren waren erfolgreich, aber Langzeittests dazu stehen noch aus.

Kondensationsprobleme sind bisher ausgeblieben, da der Sensor und der Austauschschlauch vollständig im zu messenden Wasser eingetaucht sind.

Keine vernünftige Antwort gibt es bisher darauf, warum die relative Luftfeuchte im Gaskreislauf nur langsam ansteigt und deutliche Sprünge zeigt.

Die vorgestellten Geräte sind Prototypen und werden vorläufig nur für eigene Forschungsprojekte gebaut. Eine industrielle Produktion ist (noch) nicht in Sicht. Vielmehr sollte dieser Beitrag Studenten ermuntern die Geräte für ihre Forschungsprojekte nachzubauen.

Ausführliche Unterlagen werden ab Ende 2018 auf der homepage www.nucfilm.ch zur Verfügung stehen.