

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

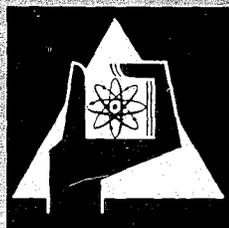
September 1968

KFK 819

Institut für Reaktorbauelemente

Empfindliche elektrische Direktbestimmung von Sauerstoff  
in Gasen und flüssigen Metallen zur technischen  
Anwendung bei höheren Temperaturen

H. Sundermann, H. Wagner



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1968

K F K 819

Institut für Reaktorbauelemente

Empfindliche elektrische Direktbestimmung von  
Sauerstoff in Gasen und flüssigen Metallen zur  
technischen Anwendung bei höheren Temperaturen.

von

H.Sundermann u. H.Wagner

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Handwritten text, possibly a signature or a name, located in the center of the page. The text is faint and difficult to read.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
<u>I. Theoretische Zusammenhänge</u>	3
I.1. Zum Prinzip des Meßverfahrens	3
I.2. Sauerstoffbestimmung in Gasen	4
I.3. Sauerstoffbestimmung in Wasserdampf	6
I.4. Sauerstoffbestimmung in flüssigen Metallen	8
I.5. Bestimmung des Aggregationsgrades	10
I.6. Bestimmung der freien Enthalpie von Oxiden	11
I.7. <del>Statistische Unterschiede thermodynamisch gleichwertiger Systeme</del>	12
I.8. Zur Wirksamkeit eines Metall/Metalloxid-Puffers bei Druckänderung in der Gasphase	14
I.9. Grenzen der Direktmessung in der Gasphase	16
<u>II. Entwicklung einer technischen Meßsonde</u>	17
II.1. Der Meßkopf	18
Der Festelektrolyt	18
Zum Bezugssystem	20
Die Elektrodenhalterung	22
II.2. Die Halterung des Meßkopfes	22
II.3. Die Heizung	25
<u>III. Testmessungen und technische Erprobung</u>	26
III.1. Messungen in Gasen	27
III.2. Messungen in flüssigem Natrium	30
<u>Zusammenfassung</u>	37
<u>Literaturverzeichnis</u>	38

## Einleitung.

Das Problem genauester Sauerstoffanalyse tritt vielfach beim Betrieb von technischen Anlagen auf. Befindet sich hierbei der Sauerstoff auf erhöhter Temperatur und wird gleichzeitig eine direkte und kontinuierliche Sauerstoffbestimmung gefordert, so muß ein Verfahren zur Verfügung stehen, welches bei der vorgegebenen Temperatur einsatzfähig ist, um so eine Probeentnahme mit anschließender Abkühlung des zu untersuchenden Materials auf Raumtemperatur zu vermeiden, wobei der ursprünglich vorhandene Sauerstoff in seiner Konzentration verändert werden könnte. Im Hinblick auf diese Gesichtspunkte wird in der vorliegenden Arbeit ein Meßverfahren beschrieben, welches die Sauerstoffbestimmung auch bei kleinsten Konzentrationen unter technischen, d.h. von der Praxis vorgeschriebenen Bedingungen ermöglicht. Die Grundlage für ein solches Verfahren stellen in der Literatur mehrfach beschriebene oxidische Halbleiter<sup>1, 2)</sup> dar, welche bei Kombination mit zwei Sauerstoffelektroden die Bestimmung des Sauerstoffs der einen Elektrode über die Messung der Elektromotorischen Kraft der so geschaffenen Konzentrationskette erlauben<sup>3, 4)</sup>, sofern ein Sauerstoffdruck als definierter Bezugsdruck an der anderen Elektrode vorgegeben ist. Bisher durchgeführte Untersuchungen<sup>5-9)</sup> dieser Art hatten meistens die Ermittlung thermodynamischer Daten von Oxiden zum Ziel unter Benutzung von vorwiegend auf Labormaßstab beschränkten Anordnungen. In dem vorliegenden Bericht treten solche thermodynamische Problemstellungen zurück gegenüber der Entwicklung einer technisch sicher einsatzfähigen Meßsonde.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit lag insbesondere in der Entwicklung einer technischen Meßsonde zur Bestimmung sowie zur kontinuierlichen Überwachung des Sauerstoffgehaltes in gasartigen, dampfförmigen und flüssigen Medien, sowohl für analytische Messungen, als auch zur technischen Korrosionsüberwachung und Leckanzeige in Kreisläufen, wie z.B. in mit Heißdampf oder flüssigem Natrium betriebenen Kühlkreisläufen in Kernreaktoren.

An eine in weitem Bereich anwendbare Meßsonde sind erhebliche Anforderungen zu stellen. So sollte die Bestimmung des Sauerstoffs spezifisch sein, d.h. unbeeinflusst durch etwa vorhandene Verunreinigungen. Weiterhin muß bei gleichbleibender relativer Genauigkeit ein möglichst großer Konzentrationsbereich erfaßt werden. In Gasen sollten Sauerstoffpartialdrucke noch Größenordnungen unter der den bisher bekannten analytischen Verfahren zugänglichen Nachweisgrenze von 0,02 ppm <sup>10)</sup> ebenso bestimmbar sein, wie Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Sättigung in flüssigem Natrium. Hierzu sei bemerkt, daß der Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K  $10^{-58}$  atm beträgt. ~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~

~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~  
~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~  
~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~  
~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~

~~Die Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs über Natriumoxid bei Anwesenheit von elementarem Natrium und einer Temperatur von 600°K betragen  $10^{-58}$  atm.~~ Es liegt ~~da~~ außerhalb des eigentlichen Druckbegriffes und ~~ist~~ <sup>ist</sup> nur noch durch Gleichgewichtslagen bestimmt.

Als weitere Kriterien für die Funktionsfähigkeit der Meßsonde waren schnelle und reversible Einstellung der Meßgröße, Einsatzmöglichkeit in einem möglichst großen Temperaturbereich und Unempfindlichkeit der Sonde gegen Temperaturgradienten zu beachten. Niedere Herstellungskosten und einfache Handhabung der Meßsonde sind außerdem als Voraussetzung für die technische Anwendung des Meßverfahrens zu nennen.

## I. Theoretische Zusammenhänge

### 1. Zum Prinzip des Meßverfahrens.

Das Meßprinzip beruht auf der Bestimmung der Elektromotorischen Kraft zwischen zwei Sauerstoffelektroden unterschiedlichen Partialdruckes, die durch eine nur Sauerstoffionen leitende Wand, in dem vorliegenden Fall durch einen oxidischen Halbleiter als semipermeables Diaphragma <sup>9)</sup>, voneinander getrennt sind. Diese semipermeable Trennwand wird durch einen Festelektrolyten, wie z.B. mit Calciumoxid dotiertem Zirkondioxid erreicht. Im dotierten Zirkondioxid liegt ein geordnetes Kationengitter und ein ungeordnetes Anionengitter vor. Die Fehlordnung der Anionen beruht auf zweifach positiv geladenen Sauerstoffionen-Leerstellen. Durch die Dotierung mit CaO wird ein vierwertiges Zirkonion durch ein zweiwertiges Calciumion ersetzt, so daß eine hohe Konzentration von Sauerstoffleerstellen entsteht und die auf diesen Leerstellen beruhende Ionenleitfähigkeit konstant bleibt, d.h. unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der angrenzenden Phasen ist. Die Elektronenleitfähigkeit im Festelektrolyten hängt unter anderem ebenfalls vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ab. Je nach Gleichgewichtslage wird Sauerstoff vom Festelektrolyten aufgenommen oder abgegeben, wodurch in seinem Gitter Defekt- oder Überschusselektronen entstehen. Hierbei kann ein ins Gitter dringendes neutrales Sauerstoffatom bei seinem Übergang in die ionogene Form zwei Elektronen binden und dadurch Elektronen-Leerstellen erzeugen. Gibt das Gitter neutralen Sauerstoff ab, bleiben entsprechend pro Atom Sauerstoff zwei Elektronen überschüssig zurück. Bei gegenüber dem stöchiometrischen Gleichgewichtsdruck erhöhtem äußeren Partialdruck liegt also - Gleichgewicht vorausgesetzt - p-Leitung, bei erniedrigtem äußerem Partialdruck n-Leitung vor. Beim stöchiometrischen Gleichgewichtsdruck ist aus Gründen der Elektroneutralität die Zahl der Defekt- und Überschusselektronen gleich. Die Verwendung von Festelektrolyten setzt voraus, daß die Elektronenleitfähigkeit aufgrund geringerer Beweglichkeit der Elektronen gegenüber der Ionenleitfähigkeit vernachlässigbar ist.



Da im Gleichgewicht  $\frac{\partial \xi}{\partial n} = 0$ , folgt wegen  $dn_I = -dn_{II} = dn$

$$\mu^I - \mu^{II} = 4F(u^{II} - u^I) \quad (2.3.)$$

Das chemische Potential für Gase lautet

$$\mu(T, p) = \mu^0(T, p_0) + RT \ln p/p_0 \quad (2.4.)$$

wobei  $u^0$  das Standardpotential beim Standarddruck  $p^0$  bedeutet.

Aus (2.3.) und (2.4.) folgt somit

$$u^{II} - u^I = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p^{II}}{p^I} \quad (2.5.)$$

Wird einer der Drucke  $p_0^I$  oder  $p_0^{II}$  als Bezugsdruck vorgegeben, so ist der andere aus der EMK-Messung  $U_{II} - U_I$  gemäß (2.5.) bestimmt. (Zur Vereinfachung der Darstellung wurde der Fugazitätskoeffizient gleich 1 gesetzt).

### I.3. Sauerstoffbestimmung in Wasserdampf.

Bei der Bestimmung von Sauerstoff in überhitztem Wasserdampf ist zu beachten, daß neben eventuellen Verunreinigungen grundsätzlich Sauerstoff vorhanden ist aufgrund des Dissoziationsgleichgewichtes



Die Partialdruckabhängigkeit dieses Gleichgewichtes ist gegeben durch die Beziehung:

$$p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} = k_p \quad (3.2.)$$

wobei  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  die Partialdrucke des Wasserstoffes, Sauerstoffs und Wassers,  $\Delta G^\circ$  den Standardwert der freien Dissoziationsenthalpie darstellen. Gleichung (3.2.) ist die erste Bestimmungsgleichung zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes (3.1.) Sie gilt für beliebige Gesamtdrucke, da  $k_p$  vom Gesamtdruck des betrachteten Systems unabhängig ist.  $k_p$  errechnet sich nach Gleichung (3.2.) aus dem Standardwert der freien Dissoziationsenthalpie von Wasser. Da Gleichung (3.1.) die Umkehrung der Bildungsgleichung von Wasser aus den Elementen darstellt, ergibt sich der Standardwert der freien Dissoziationsenergie gleich dem negativen Standardwert der tabellierten freien Bildungsenthalpie.

Aus Gleichung (3.1.) folgt:

$$2p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2}. \quad (3.3.)$$

Weiterhin gilt bei Abwesenheit von Fremdgasen

$$p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = P, \quad (3.4.)$$

wobei  $P$  der Gesamtdruck des Systems ist. Mit den Gleichungen (3.2.) bis (3.4.) sind bei bekanntem Gesamtdruck  $P$  und bekannter Temperatur  $T$  die Partialdrucke  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  berechenbar. Man erhält unter der nach Lage des Gleichgewichtes (3.1.) sicher zulässigen Voraussetzung  $p_{\text{O}_2} \ll P$  in Näherung:

$$p_{O_2} = \left( \frac{k_p^2 P^2}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5.)$$

Mit obiger Gleichung folgt in anderer Darstellung die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes  $p_{O_2}$  vom Gesamtdruck  $P$ , also für  $p_{O_2}(P)$

$$p_{O_2}(P) = p_{O_2}^* P^{\frac{2}{3}}, \text{ wobei } p_{O_2}^* \text{ bei } P = 1 \text{ Atm.} \quad (3.6.)$$

Mit den Gleichungen (2.5.) und (3.5.) ergibt sich für den Fall, daß  $p_{O_2}^I$  den aus der Wasserdampfdissoziation entstammenden Sauerstoff darstellt

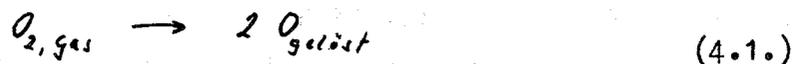
$$u^{II} - u^I = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(k_p \cdot P)^{\frac{2}{3}}}{2 p_{O_2}^{II}} \quad (3.7.)$$

wobei  $p_{O_2}^{II}$  wiederum den vorgegebenen Bezugsdruck darstellt. Diese Gleichung läßt sich zur Bestimmung von  $k_p$ , und damit des Dissoziationsgrades von  $H_2O$  benutzen.

#### I.4. Sauerstoffbestimmung in flüssigen Metallen.

Liegt Sauerstoff gelöst in flüssigem Metall vor, so existiert ein Gleichgewicht zwischen atomarem Sauerstoff in der Metall-Schmelze und Sauerstoffgas über der Schmelze. Unabhängig davon, ob dieses Gleichgewicht zur Einstellung kommt, beziehen wir nun darauf.

Dann gilt für dieses Gleichgewicht die Reaktionsgleichung



für die chemischen Potentiale folgt für das Gleichgewicht

$$\mu_{O_2}^{\circ}(T, P_0) + RT \ln \frac{p}{P_0} = 2 \mu^{\times}(T, c_s) + 2 RT \ln \frac{f_c \cdot c}{f_s \cdot c_s} \quad (4.2.)$$

dabei ist  $P_0$  = Standarddruck 1 atm

$p$  = Partial in der Gasphase

$c$  = Gesamtkonzentration des Sauerstoffs in der Schmelze, bezogen auf atomaren Sauerstoff

$c_s$  = entsprechende Sättigungskonzentration

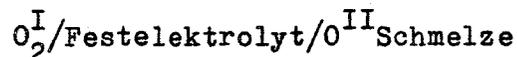
$f$  = Aktivitätskoeffizient

$\mu^{\circ}$  bzw.  $\mu^{\times}$  = Standardpotentiale bei  $P = P_0$  bzw.  $c = c_s$

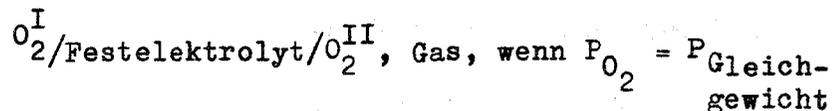
Anm. 1.) Die Normierung von  $\mu^{\times}$  steht zunächst frei. Zweckmäßigerweise bezieht man auf Sättigungskonzentrationen, mit  $f = 1$  wenn  $c \rightarrow 0$  und im allgemeinen  $f_c > f_{c_s}$

Anm. 2.) Natürlich kann abweichend von der Annahme gelösten atomaren Sauerstoffs, dieser in einer Aggregation  $O$  oder auch als gelöstes Metalloxid vorliegen. Bezogen auf den atomaren Zustand führt das dann lediglich zu einer entsprechenden Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von  $c$ . Vergl. auch Kapitel I.5.

Nach Gleichung (4.2.) sind also Ketten wie



und



gleichwertig und liefern die gleiche EMK.

Folglich gilt für beide Ketten gemäß (2.5.)

$$u^{\bar{I}} - u^{\bar{II}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2^{\bar{I}}}{P_{Gl}} \quad (4.3)$$

Wählt man  $P^I$  als Bezugsdruck, so ist  $P_{Gl}$  durch die EMK bestimmt.

Führt man für die Reaktionsgleichung (4.1.) die Massenwirkungskonstante  $K$  ein,

$$K = a^2 / P_{Gl} \quad (4.4.)$$

mit  $a = fc$ ,

so ist, wenn der Verlauf von  $f$  analytisch ermittelt wurde, der Zusammenhang mit  $c$  nach (4.4.) und (4.3.) gegeben durch

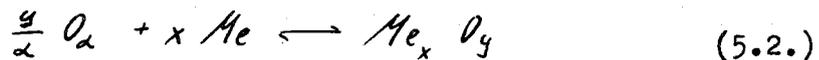
$$u^{\bar{I}} - u^{\bar{II}} = \frac{RT}{4F} \ln K \cdot P^{\bar{I}} / a^2 \quad (4.5.)$$

I.5. Bestimmung des Aggregationsgrades.

Im folgenden wird abweichend von Gleichung (4.1.) angenommen, daß der Sauerstoff im flüssigen Metall in einer Aggregation 0 vorliegt gemäß der Reaktionsgleichung



Berücksichtigt man die weitere etwaige Bildung gelösten Oxides gemäß



so liegt bei genügend kleiner Gesamt-Sauerstoffkonzentration in der Schmelze das Gleichgewicht (5.2.) sicherlich ganz auf der linken Seite.

Für eine Kette  $O_{2, gas}^I / \text{Elektrolyt} / O_{\alpha, Schmelze}^{II}$

ergibt sich analog zu Gleichung (4.5.) die EMK zu

$$U^{II} - U^I = \frac{RT}{4F} \ln K \cdot p^I (f \cdot c)^{2/\alpha} \quad (5.3.)$$

mit  $a = f \cdot c$  wobei  $c$  nun die Gesamtsauerstoffkonzentration in der Schmelze bezogen auf eine Aggregation 0 bedeutet.

Da nun  $C_0 = k C_{O_{\alpha}}$  ist, liefert Differentiation von Gleichung (5.3.) nach  $\ln C_0$  oder  $\ln C_{O_{\alpha}}$  in jedem Fall (auch wenn  $C = \text{Gew \%}$ )

$$d \text{EMK} / d \ln c = 2 RT / 4 \alpha F \quad (5.4.)$$

so daß der Anstieg der Kurve EMK über den Logarithmus der Konzentration bei kleinen Konzentrationen den Aggregationsgrad bestimmt.

I.6. Bestimmung der freien Enthalpie von Oxiden.

Für sauerstoffgesättigte Metallschmelzen, in denen also ein Oxid  $\text{Me}_x\text{O}_y$  ausgefallen ist, gilt die Reaktionsgleichung



Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale im Gleichgewicht folgt

$$\mu_{\text{Oxid, fest}}^{\circ} - x \mu_{\text{Me}}^{\circ} - \frac{y}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{y}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} = 0 \quad (6.2.)$$

nun ist

$$\mu_{\text{Oxid, fest}}^{\circ} - x \mu_{\text{Me}}^{\circ} - \frac{y}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = \Delta G_{\text{Oxid, fest}}^{\circ} \quad (6.3.)$$

so daß

$$\Delta G_{\text{Oxid, fest}}^{\circ} = \frac{y}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (6.4.)$$

wobei  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{Gl}}$  den Gleichgewichtspartialdruck in der Gasphase darstellt. Damit folgt für die EMK zwischen der an Sauerstoff gesättigten Schmelze und einem Bezugssystem vom Partialdruck  $p^{\text{I}}$ .

$$u^{\text{II}} - u^{\text{I}} = \frac{RT}{4F} \left( \ln p^{\text{I}} - \frac{2}{y} \Delta G^{\circ}(T) \right) \quad (6.5.)$$

Aus der Gleichung (6.5.) lassen sich mittels EMK-Messung  $\Delta G^{\circ}$  und in Verbindung von Gleichung (6.4.) der zugehörige Gleichgewichtspartialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase bestimmen.

I.7. Statistische Unterschiede thermodynamisch gleichwertiger Systeme.

Für die nachfolgenden Betrachtungen zu den Grenzen des Verfahrens werden zunächst einige aus der Statistik folgende Beziehungen vorangestellt:

Ein Molekül  $O_2/cm^3$  erzeugt einen Partialdruck  $p$   
von  $p = 13,7 \cdot 10^{-23} T \text{ atm} ; T = ^\circ K$  (7.1.)

für  $600^\circ K$  folgt  $p = 8,22 \cdot 10^{-20} \text{ Atm.}$

Die mittelbare Geschwindigkeit  $\bar{c}$  eines  $O_2$  Moleküls in der Gasphase beträgt  $81.300 \text{ cm/sec}$  (7.2.)

für  $T = 600^\circ K$  folgt  $\bar{c} = 68,500 \text{ cm/sec}$

Entsprechend (7.2.) beträgt für ein Molekül pro  $cm^3$  die Zahl  $z$  der Größe pro Sekunde und pro  $cm^2$ /bei  $600^\circ K$  etwa  $z = 11.400/\text{sec}/cm^2$  (7.3.)

(Bei  $600^\circ K$  wurde mittels EMK-Messung der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck über einer mit Sauerstoff gesättigten Na-Schmelze  $1,3 \cdot 10^{-58} \text{ Atm}$  bestimmt.)

Eine Sauerstoffmeßsonde mit einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  würde bei diesem "Druck" in ca.  $10^{27}$  Jahren gerade einmal getroffen werden. -

Daraus geht hervor, daß trotz der Gleichheit der chemischen Potentiale des Sauerstoffs in der Schmelze mit den in einer Gasphase bei zugehörigem Gleichgewichtspartialdruck - vergleiche (4.1.) - bei nur noch statistisch definierten Drucken nicht möglich ist.

Wohl aber ist die mittelbare Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes möglich, wenn die Sonde anstatt in der Gasphase direkt in die Schmelze eingeführt wird. Denn hier herrscht gerade aufgrund der Gleichgewichtslage eine unverhältnismäßig höhere Sauerstoffkonzentration als in der Gasphase. Während also in der Gasphase ein Molekül mit voller Aktivität aber selten in Wechselwirkung mit der Sonde tritt, geschieht dies mit schwacher Aktivität in der Schmelze genügend oft, so daß hier keine statistischen Schwankungen auftreten.

Bei der Wahl des Bezugssystems ist man bei geringen Bezugsdrucken

auf eine Vorgabe mittels eines Metall/Metalloxid-Puffers angewiesen, durch den ein Gleichgewichtspartialdruck als Bezugsdruck in der Gasphase definiert ist.

Steht der Metall/Metalloxid-Puffer in direktem elektrischem Kontakt mit der Meßsonde, so sind die Verhältnisse analog wie beim direkten Eintauchen in eine Schmelze. Der durch den Meßstrom bedingte Sauerstofffluß wird wegen des direkten Übergangs ohne Ladungsänderung in die Schmelze bzw. des Me/Me-Oxid abgepuffert.

Steht nun die Sonde nicht mit dem Me/Me-Oxid-Puffer direkt in Kontakt sondern mit der ihm zugehörigen Gasphase, dann muß der Gleichgewichtsdruck der Gasphase erstens oberhalb statistischer Schwankungen liegen, und ferner muß der Puffer den durch den Strom bedingten Sauerstofffluß in der Gasphase genügend schnell kompensieren, so daß der Gleichgewichtsdruck als Bezugsdruck nicht verändert wird. Dies hängt von der Austauschgeschwindigkeit des Sauerstoffs zwischen Gas- und Oxidphase ab. -

I.8. Zur Wirksamkeit eines Metall/Metalloxid-Puffers bei Druck-  
änderung in der Gasphase.

Es wird folgendes Modell behandelt: Es sei ein Gasvolumen  $V$  gegeben, in welchem ein Metall/Metalloxid-Pulver von einer makroskopischen Oberfläche  $F$  gebracht sei. Die Druckmessung mittels der Sonde erfolgt direkt im Gasraum in welchem aber infolge des Stromes  $j$  pro Sekunde  $n_j$  Sauerstoffmoleküle transportiert werden.

Weiter sei:

$$n = \text{Molekülzahl/cm}^3 \quad (n \cdot V) = N$$

$$z = \text{Zahl der Moleküle/sec cm}^2$$

$A$  = Einfangwahrscheinlichkeit für eine Molekel beim Stoß auf den Puffer

$$\alpha = \text{Einfanghäufigkeit/sec cm}^2 \text{ für } n = 1$$

$\beta$  = Zahl/sec  $\text{cm}^2$  vom Puffer freigegebener Moleküle.

Die Änderung der Molekelzahl  $n$  ist dann gegeben durch

$$dn = \frac{1}{V} (n_j - zFA + \beta F) dt \quad (9.1.)$$

nun ist weiter  $n_j = j/4e$  (9.2.)

$$z = n\bar{c}/6 \quad (9.3.)$$

ferner muß für die pro Sekunde insgesamt eingetragenen Moleküle gelten

$$z \cdot F \cdot A = n \cdot F \cdot \alpha \quad (9.4.)$$

so daß aus (9.3.) und (9.4.) folgt:

$$\alpha = A\bar{c}/6 \quad (9.5.)$$

setzt man (9.4.) in (9.1.) ein, so erhält man

$$dn = \frac{1}{V} (n_j - nF\alpha + \beta F) dt \quad (9.6.)$$

Nach Integration folgt

$$n = K e^{-\frac{\alpha Ft}{V}} + \frac{\beta}{\alpha} + \frac{n_j}{\alpha F} \quad (9.7.)$$

$$\text{bzw. } n = \left( n_0 - \frac{\beta F + n_0}{\alpha F} \right) e^{-\frac{\alpha F t}{V}} + \frac{n_0 + \beta F}{\alpha F}; \quad n_0 = n(t=0) \quad (9.8.)$$

für den Gleichgewichtswert folgt für  $t \rightarrow \infty$

$$n_{\text{gl.}}^* = \frac{\beta}{\alpha} + \frac{n_0}{\alpha F} \quad (9.9.)$$

$$\text{und damit } n = (n_0 - n_{\text{gl.}}^*) e^{-\frac{\alpha F t}{V}} + n_{\text{gl.}}^* \quad (9.10.)$$

setzt man  $n - n_{\text{gl.}}^* = \Delta n$  und  $n_0 - n_{\text{gl.}}^* = \Delta n_0$

und berücksichtigt man daß  $\Delta n$  proportional  $\Delta p$  ist, so folgt

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-\frac{\alpha F t}{V}} \quad (9.11.)$$

Verändert man also den Druck in der Gasphase plötzlich um  $\Delta p_0$  und trägt  $\ln \Delta p_0$  gegenüber  $t$  auf, so ist aus dem Anstieg die Einfangshäufigkeit  $\alpha$  zu ermitteln.

In unseren Untersuchungen wurde diese Bestimmung nicht durchgeführt, da der Bezugsdruck der Gasphase nur rechnerisch eingeht, da der Metall/Metalloxid-Puffer sich in direktem Kontakt mit dem Festelektrolyten befand. -

I.9. Grenzen der Direktmessung in der Gasphase.

Soll ein Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase bestimmt werden, ohne daß die Gasphase wie bei Festlegung des Bezugsdruckes durch ein thermodynamisch gleichwertiges Gleichgewichtssystem zu ersetzen ist, so sind dem Verfahren drei Grenzen gesetzt:

Erstens muß der Bezugsdruck  $p^I$  oder der zu bestimmende Druck  $p^{II}$  oberhalb des Druckes liegen, bei welchem im Festelektrolyten die relative Elektronenleitfähigkeit ansteigt.

Zweitens muß der Druck  $p^{II}$  in der Gasphase noch oberhalb statistischer Schwankungen liegen. Fordert man dazu etwa 1000 Molekülstöße/sec. auf die wirksame Sondenfläche von ca.  $1 \text{ cm}^2$ , so muß man entsprechend (7.1.) und (7.2.) einen Druck von  $10^{-20}$  Atm als untere Grenze setzen.

Drittens muß die durch den Meßstrom erzeugte Druckdifferenz vernachlässigbar gegenüber dem zu bestimmenden Druck  $p^{II}$  bleiben, also  $\Delta p \ll p^{II}$ .

Diese durch den Stromfluß bedingte Druckabweichung ergibt sich nach einfacher Rechnung, wenn man  $\lg p^I - \lg p^{II} = D$  setzt, zu

$$\Delta p = \frac{k^2 T^2 \cdot t \cdot 2,3 D}{16 e^2 R_i \cdot V} \quad [Atm] \quad (9.1.)$$

wobei  $R_i$  = Ohmscher Widerstand des Systems

$v$  = Meßvolumen

$t$  = Meßzeit

II. Entwicklung einer technischen Meßsonde.

Die durchgeführte Entwicklung führte über mehrere Zwischentypen zu einer Ausführung der Meßsonde (Abb. 1), welche bei einem Minimum an Materialaufwand optimale Geometrie und einfachste Handhabung aufweist.

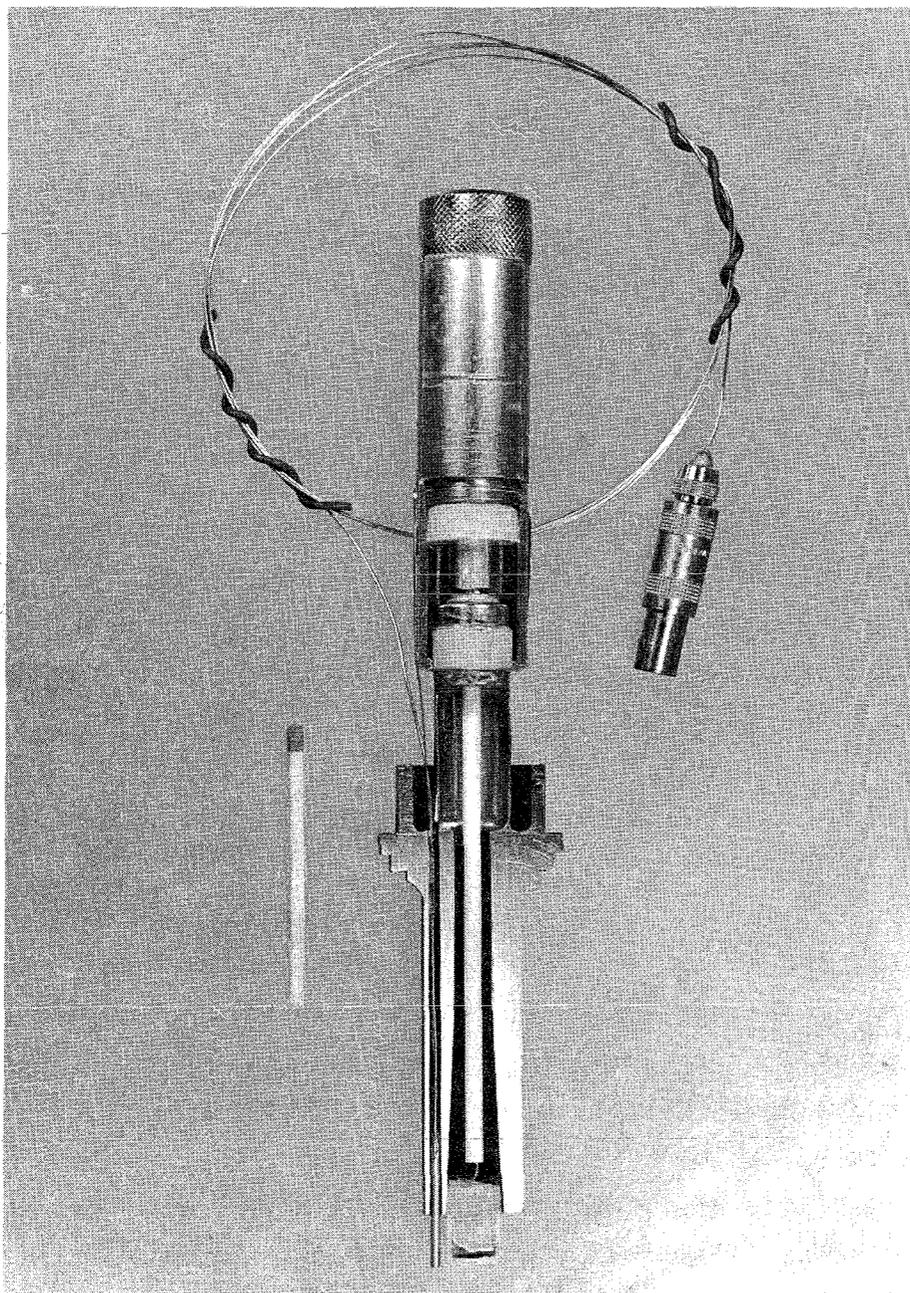


Abb. 1 : Technische Meßsonde zur elektrischen Sauerstoffbestimmung.

Bei dem Aufbau der Meßsonde ist zu unterscheiden zwischen dem Meßkopf und seiner Halterung einschließlich der elektrischen Ankopplung an den Anzeigeteil.

### II.1. Der Meßkopf.

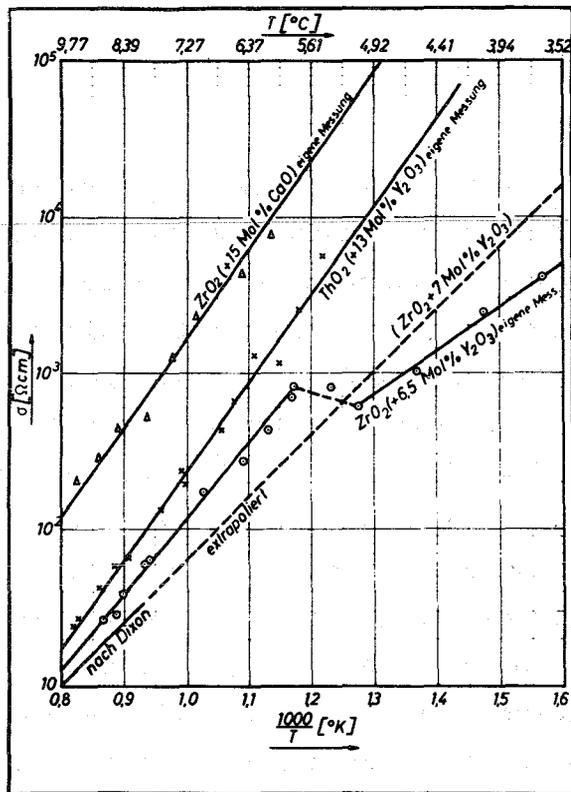
Der Meßkopf der Sonde besteht aus dem Festelektrolyten, der Bezugsselektrode sowie den elektrischen Ableitungen beiderseits des Elektrolyten. Bei der Entwicklung dieses Meßkopfes waren somit in erster Linie zu betrachten die Kriterien der Auswahl des Festelektrolyten, der Ausbildung der Bezugsselektrode sowie der Kontaktierungen der elektrischen Ableitungen beiderseits des Festelektrolyten. Im Rahmen der Entwicklung eines abgeschlossenen Meßsystems, d.h. eines Meßsystems bei dem der Bezugsdruck nicht durch Gasspülung vorgegeben ist, trat als weitere Aufgabenstellung die Entwicklung eines auch bei hoher Temperatur gasdichten Verschlusses des Bezugsraumes gegenüber der umgebenden Atmosphäre auf.

#### Der Festelektrolyt

Bei der Auswahl des Festelektrolyten sind zwei Kriterien maßgebend. Einmal muß er bei der Arbeitstemperatur praktisch reine Sauerstoffionenleitung aufweisen, zum anderen mußte ein möglichst niedriger spezifischer Widerstand angestrebt werden, um so von der meßtechnischen Seite her bei möglichst niedriger Temperatur EMK-Messungen zu erlauben.

Um die Auswahl des Festelektrolytmaterials nach dem Gesichtspunkt des elektrischen Widerstandes zu ermöglichen, wurden an verschiedenen oxidischen Substanzen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Untersucht wurden hierbei mit Calcium stabilisiertes Zirkondioxid

( $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$  10 Mol%), mit Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  6,5 Mol%) sowie mit Yttrium stabilisiertes Thoriumoxid ( $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  10 + 13 Mol%). Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an Luft von 1 atm durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß



**Abb. 2.:** Spezifische Leitfähigkeit oxidischer Festelektrolyte als Funktion der Temperatur

bei vorgegebener Temperatur der spezifische Widerstand von  $\text{CaO}$  stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  über Yttrium stabilisiertes Thoriumoxid zu Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid abnimmt. Dies besagt, daß ein gewünschter spezifischer Widerstand in der Reihenfolge  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ ,  $\text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  bei jeweils niedrigerer Temperatur zu errei-

chen ist. Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, daß eine Meßsonde, welche sowohl bei hohen als auch bei möglichst niederen Temperaturen arbeiten soll, vorzugsweise Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid oder Thoriumoxid als Festelektrolyt enthält, während bei Sonden, die ausschließlich bei höherer Temperatur angewendet werden sollen auch das billigere und mechanisch unempfindlichere, mit CaO stabilisierte Zirkondioxid verwendet werden kann.

#### Zum Bezugssystem

Bei der Wahl des Bezugssystems ist zu unterscheiden zwischen Meßsonden, bei denen der Bezugsdruck durch Spülung mit einem Gas bekannten Sauerstoffgehaltes vorgegeben wird, und solchen, bei welchen der Bezugsdruck des Sauerstoffs in einem kleinen abgeschlossenen Volumen durch ein Metall-Metalloxid-Gemisch festgelegt ist. Bei allen aus der Literatur bekannten Anordnungen, die in Laborversuchen verwendet wurden, jedoch auch die praktische Anwendung zum Ziele hatten, fand das offene System mit Gasspülung Verwendung. Eine solche Anordnung hat den Nachteil, daß ein definiertes Bezugsgas mit gleichbleibendem Sauerstoffgehalt zur Verfügung stehen muß, welches aus einem Vorratsgefäß in den Bezugsraum eingeblasen wird. Dies bedingt einerseits eine umständliche Anordnung in der Gesamtkonzeption der Sonde, zum andern eine mögliche Verfälschung des Bezugssystems, sei es durch sich ändernde Sauerstoffpartialdrucke oder durch Verfälschung der Temperatur. Demhingegen ist der Sauerstoffpartialdruck bei Verwendung eines Metall-Metalloxid-Gemisches über die freie Bildungsenthalpie des Oxides thermodynamisch definiert vorgegeben und ermöglicht bei minimaler Geometrie eine kompakte und handliche Form des Meßkopfes. Verfälschungen der Messung sowohl durch Temperatureinflüsse als auch durch variierende Sauerstoffdrucke sind in diesem Falle bei entsprechender Anordnung ausgeschlossen. Voraussetzung für die Entwicklung eines solchen Bezugssystems war der gasdichte Abschluß des Bezugsraumes bei der Arbeitstemperatur gegenüber der umgebenden Gasphase, was durch einen

speziellen Glasabschluß eines Tiegels aus Festelektrolytmaterial, in dessen Innern sich der Bezugsraum befindet, erreicht wird. Um eine bei der jeweiligen Arbeitstemperatur reversible Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes auch über längere Zeit zu gewährleisten, muß ein Sintern des Metall-Metalloxid-Gemisches vermieden werden, um eine große aktive Oberfläche zu erhalten, da sonst die Einstellung des Gleichgewichtes von durch Diffusion bedingten Gesichtspunkten abhängig wird. Dies konnte durch Beimischung eines bezüglich des Sauerstoffpartialdruckes des Bezugssystems inerten keramischen Pulvers zu dem Metall-Metalloxid-Gemisch erzielt werden.

#### Die Elektrodenkontaktierung

Die elektrischen Zu- und Ableitungen werden auf den Festelektrolyt in eine Platinschicht eingebrannt. Dieses Verfahren gewährleistet minimale Übergangswiderstände zwischen der Meß- bzw. Bezugsphase und dem Festelektrolyt und begünstigt außerdem den Übergang von neutralem, eventuell molekularem Sauerstoff, in das Gitter des Festelektrolyten eingebauten ionogenen Sauerstoff.

## II.2. Die Halterung des Meßkopfes.

Bei der Halterung des Meßkopfes ist zu unterscheiden, ob die Sonde in technischen Kreisläufen verwendet wird oder aber zur labormäßigen Gasanalyse von hochreinen Gasen dienen soll. Der prinzipielle Unterschied dieser beiden Anwendungsarten liegt darin, daß sich bei technischer Anwendung das Meßmedium meist von vornherein in metallischen Behältern oder Leitungen befindet, so daß auch eine metallische Sondenhalterung Verwendung finden kann, da in diesem Fall keine weitere Verfälschung des Sauerstoffgehaltes zu befürchten ist. Demhingegen kann, sofern an die Genauigkeit des Meßverfahrens sehr hohe Ansprüche gestellt werden und das zu prüfende Medium ansonsten nicht in Kontakt mit metallischen Werkstoffen kommt, durch die Verwendung metallischer Bauteile die vorliegende Sauerstoffkonzentration aufgrund von Oxidation oder Desoxidation des metallischen Werkstoffs verfälscht werden. Diese Gesichtspunkte führten zu einer Sonderentwicklung für die Anordnung bei Labormessungen mit höchsten Ansprüchen an die Meßgenauigkeit.

Bei der Ausführung für technische Sauerstoffbestimmung in flüssigem Natrium ist der Meßkopf mit einem Normalschliff versehen und in ein Halterungsrohr aus  $V_2A$  eingepaßt, welches über eine keramische Isolation mit einer handelsüblichen Conoseal-Dichtung verbunden ist. In einem neben der Sonde liegenden metallischen Pin befindet sich ein Thermoelement sowie, entsprechend der elektronischen Ableitung aus dem Bezugssystem, ein Platindraht. Die äußere elektronische Zuleitung ist mit Masse verbunden, und durch eine keramische Isolation ( $10^{13} \Omega$ ) von der inneren Ableitung getrennt. Die Sondenhalterung ist oberhalb der Conoseal-Dichtung mit einer HF-Buchse versehen, wobei die an Masse liegende Abschirmung den äußeren Pol für die EMK-Messung darstellt. Der elektrische Kontakt wird zwischen dem metallischen Pin und dem Festelektrolyten durch das elektrisch leitende Meßmedium geschaffen. Im Falle der Messung in elektrisch nicht leitenden Gasen ist der Pin mit dem Festelektrolyten leitend verbunden.

Bei der Bestimmung von Sauerstoff in Gasen unter extremen Bedingungen, d.h. bei höchsten Genauigkeitsforderungen, ist stets als Werkstoff sowohl für das Aufnahmegefäß des Meßmediums als auch für die Halterung des Meßkopfes keramisches Material vorzuziehen, um so jegliche Verfälschung des Sauerstoffgehaltes infolge Oxidation bzw. Desoxidation durch das verwendete Material zu vermeiden (Abb.3). In diesem Falle wird der Meßkopf in einem keramischen Halterrohr, wie z.B. Glas oder Quarz, befestigt und dieses über eine Schliffverbindung in das Meßgefäß eingesetzt. Elektrische Zuleitungen, sowie das Thermoelement werden zunächst Luft isoliert und dann in Glaseinschmelzungen aus dem Meßraum herausgeführt. Für Messungen in Gasen ist hierbei die äußere elektrische Ableitung direkt mit dem Festelektrolyten kontaktiert.

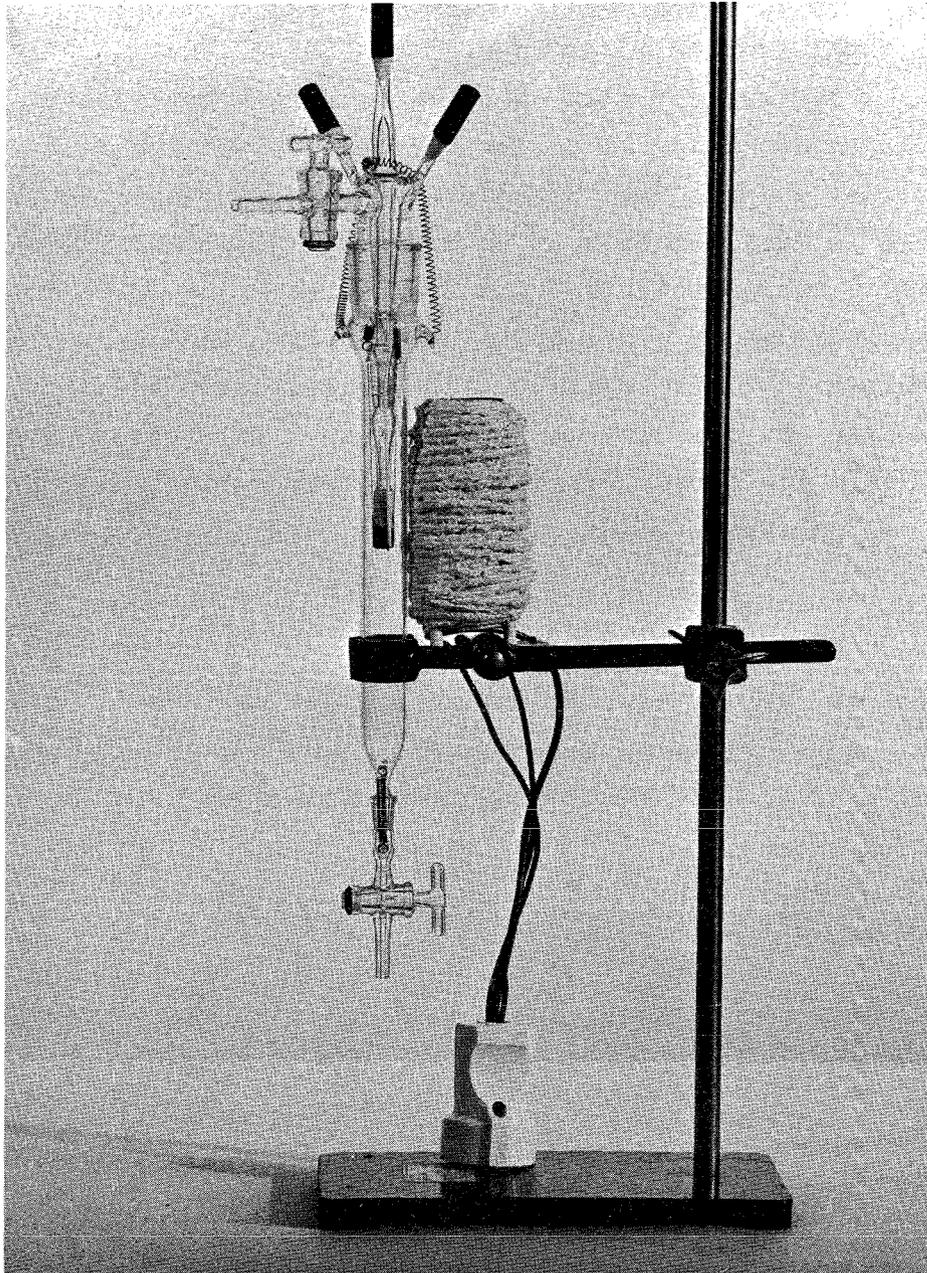


Abb. 3 : Meßanordnung zur elektrischen Sauerstoffbestimmung für Laboranwendung

### II.3. Die Heizung.

Funktionell bedingt muß das Meßelement auf eine Temperatur gebracht werden, bei welcher hinreichende Ionenbeweglichkeit im Festelektrolyten gewährleistet ist. Diese Temperatur liegt je nach dem verwendeten Festelektrolyten zwischen 350 und 500°C. Die Heizung kann entweder extern über einen Transformator eingestellt werden, oder aber, was aus praktischen Gründen bei technischer Anwendung vorzuziehen ist, über das eingebaute Thermoelement geregelt werden. Wird die Heizung mit Wechselstrom betrieben, so ist darauf zu achten, daß das Meßsystem elektrisch abgeschirmt ist. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß eine metallische Heizpatrone Verwendung findet, welche an Masse liegt.

III. Testmessungen und technische Erprobung.

Zur Prüfung der Meßsonden bezüglich der reversiblen Einstellung der EMK-Messung und der möglichen Einsatztemperatur wurden Messungen durchgeführt an den Sauerstoffkonzentrationsketten:

- Pt, O<sub>2</sub> (1 atm) / ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Luft (1 atm), Pt (I)  
 Pt, Luft (1 atm) / ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>Dampf</sub>, Pt (II)  
 Pt, Luft (1 atm) / ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ni,NiO, Pt (III)  
 Pt, Luft (1 atm) / ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Cu<sub>fest</sub>, Cu<sub>2</sub>O (IV)  
 Pt, Luft (1 atm) / ThO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Na<sub>fl.</sub>,Na<sub>2</sub>O, Pt (V)

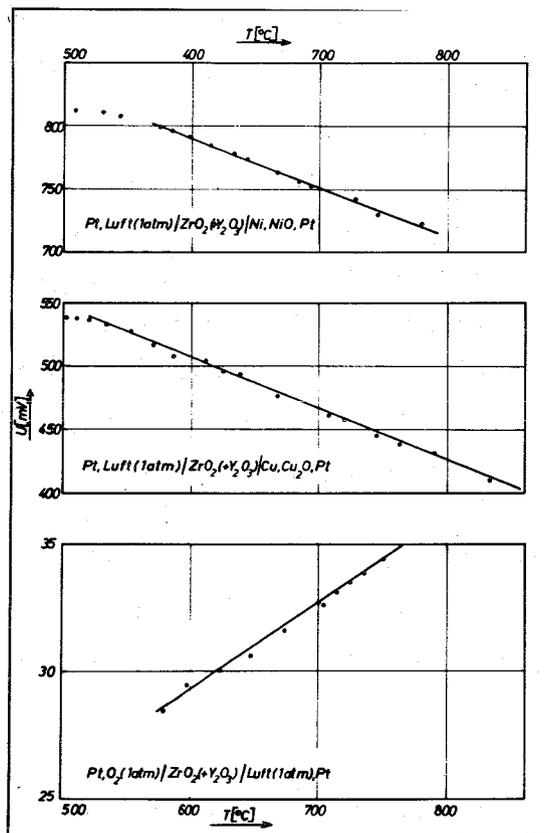
In nachstehender Tabelle sind für die in den Ketten (III) bis (V) auftretenden Oxide die tabellierten Standardwerte der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^\circ$ , die hieraus berechneten Gleichgewichtspartialdrucke und die dadurch gegebenen EMK-Werte sowie die entsprechenden gemessenen EMK-Werte für T = 1000°K, bzw. für Kette (V) für T = 600°K wiedergegeben.

Kette	III	IV	V
$\Delta G^\circ_{\text{Oxid}}$ cal/Mol	- 35 910	- 23 300	- 79 400
p <sub>O<sub>2</sub></sub> errechnet atm	2·10 <sup>-16</sup>	6,5·10 <sup>-11</sup>	1,3·10 <sup>-58</sup>
U <sub>errechnet</sub> mV	744	472	1713
U <sub>gemessen</sub> mV	740	450	1735

### III.1. Messungen in Gasen.

Um in Gas- bzw. Dampfphasen das Verfahren zu testen, wurden zunächst mit luftgespülten Sonden Messungen in reinem Sauerstoff von 1 atm und Wasserdampf durchgeführt.

Die Ergebnisse der Messung an der Kette (I) sind in Abb. 4 wiedergegeben und stimmen bei Temperaturen ab  $580^{\circ}\text{C}$  mit der Theorie auf  $\pm 3\text{ mV}$  überein.



**Abb. 4 :** EMK  $U$  verschiedener galvanischer Ketten mit Festelektrolyten als Funktion der Temperatur

Messungen an der Kette (II) ergaben bei  $1000^{\circ}\text{K}$  und einem Bezugsdruck von  $p_0 = 0,22 \text{ atm}$  (Luft von  $1 \text{ atm}$ ) die EMK  $U = - 300 \text{ mV}$ . Dies entspricht mit  $p_0^{\text{I}} = 0,21 \text{ atm}$  einem Sauerstoffpartialdruck im Wasserdampf  $p_0^{\text{II}} = 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$  (aus der freien Bildungsenthalpie errechneter Wert:  $1,24 \cdot 10^{-7}$ ).

Die gemessene EMK  $U$  der Ketten (III) und (IV) ist ebenfalls in der Abb. 4 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit lagen die Meßwerte für Kette (I) und (III) ab  $560^{\circ}\text{C}$ , für Kette (IV) ab  $520^{\circ}\text{C}$  auf einer Geraden und gehorchten hiermit in diesem Temperaturbereich der theoretisch bedingten linearen Abhängigkeit. Der Bereich des gradlinigen Verlaufs entspricht dem Temperaturbereich, in welchem die verwendeten Sonden sowohl im Hinblick auf ihren Innenwiderstand, als auch auf später noch zu besprechende Kriterien, Verwendung finden können. In dem gesamten hierdurch festgelegten Temperaturbereich arbeiteten die verwendeten Sonden reversibel, innerhalb einer Abweichung von  $\pm 4 \text{ mV}$  bei Messungen mit derselben Sonde. Messungen mit verschiedenen Sonden (unter anderem verschiedene Chargen des Festelektrolytmaterials) zeigten eine Reproduzierbarkeit innerhalb einer Abweichung von  $\pm 15 \text{ mV}$ . Ein Vergleich dieser Messungen mit unter Verwendung von  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$  als Festelektrolyt durchgeführten Untersuchungen zeigt, daß unsere Verwendung von  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  eine Erweiterung des Temperaturbereiches, in welchem die Sonden einsatzfähig sind, um ca.  $150^{\circ}\text{C}$  bringt.

Die technische Erprobung zur Messung in Gasen\*) erfolgte an einer Versuchsanlage zur Untersuchung des kritischen Wärmeflusses von flüssigem Natrium (Abb. 5) bei Verwendung als Kühlmittel in Kernreaktoren. Hierbei befand sich das flüssige Natrium aufgrund der auftretenden Temperaturen bis ca.  $1100^{\circ}\text{C}$  in Hüllrohren aus Niob

\*)

Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Bukau (IRE) durchgeführt.

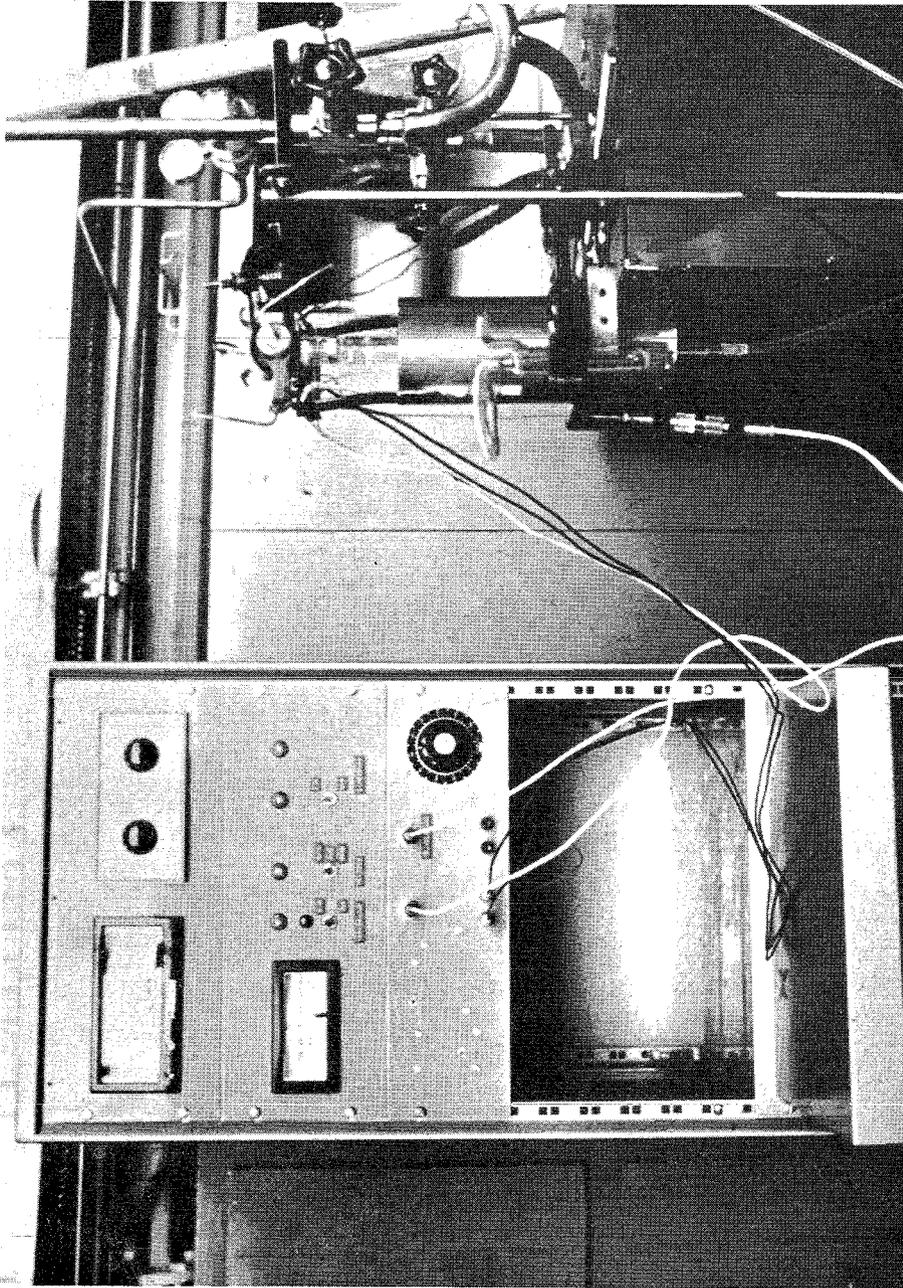


Abb. 5 : Prüfstand zur Sauerstoffbestimmung in Gasen.

als Strukturmaterial. Dieses Material mußte wegen seiner hohen Affinität zum Sauerstoff zur Vermeidung von Korrosion mit hochreinem Schutzgas umspült werden. Aus dem hierbei verwendeten Helium wurde in einer speziellen Reinigungsanlage  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  und  $H_2O$  entfernt. Bei der Art der Reinigung durch katalytische Oxidation des  $H_2$  und Tieftemperatur-Adsorption von  $H_2O$ ,  $N_2$  und  $O_2$  konnte der restliche  $O_2$ -Gehalt als hinreichendes Kriterium des Reinheitsgrades angesehen werden. Der  $O_2$ -Gehalt sollte im gesamten System  $< 1$  ppm sein. In diesem Konzentrationsbereich stand als kontinuierlich und direkt messendes Verfahren nur die in dieser Arbeit beschriebene Meßeinrichtung zur Verfügung. Die im Langzeitversuch durchgeführten Untersuchungen bestätigten die Zuverlässigkeit unserer Meßmethode.

### III.2. Messungen in flüssigem Natrium.

Die bei den durchgeführten Untersuchungen verwendete Versuchsanordnung ist im Prinzip in Abb. 6 dargestellt. Hierbei taucht der Festelektrolyt, mit Yttrium stabilisiertes Thoriumoxid, in die Schmelze von mit Natriumoxid gesättigtem Natrium. Der Gasraum über der Schmelze war entweder mit Inertgas spülbar oder auch gegen die Außenatmosphäre abzuschließen. Die Temperatur wurde direkt in flüssigem Natrium gemessen. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung konnte die Sonde mit bis zu 200 Umdrehungen pro Minute gedreht werden.

Spezielle Apparaturen ermöglichten die Sauerstoffmessung in flüssigem Natrium unter verschiedenen Versuchsbedingungen. So konnten z.B. in der in Abb. 7 wiedergegebenen Anordnung sowohl Sonden mit durch Gasspülung vorgegebenem Bezugssystem als auch solche mit abgeschlossenem Bezugssystem eingesetzt werden. Außerdem ermöglichte

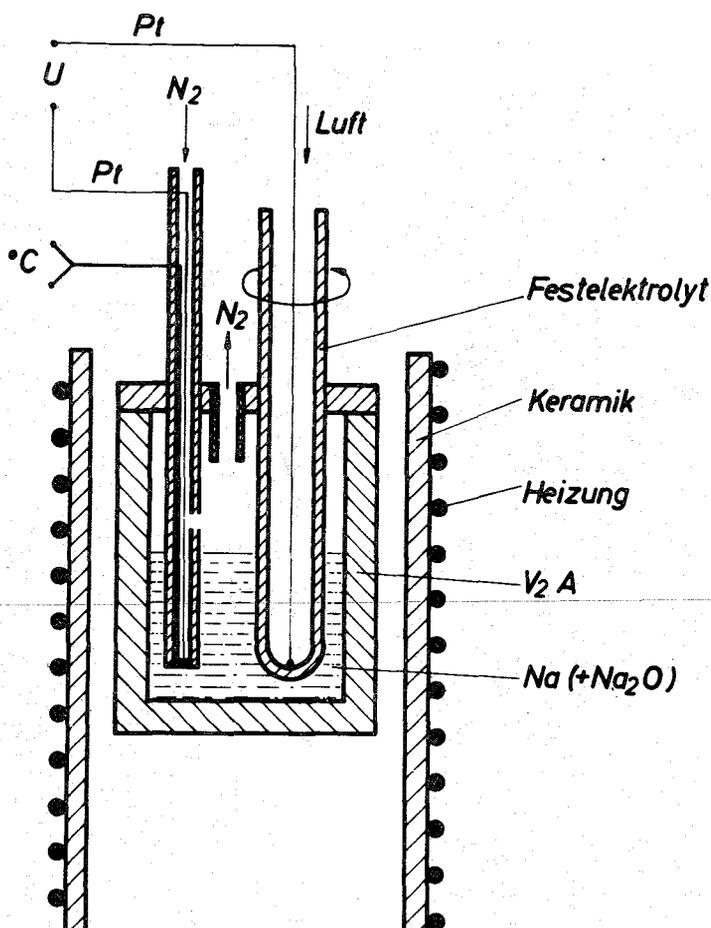


Abb. 6 : Prinzipielle Versuchsanordnung zur elektrischen Sauerstoffbestimmung in flüssigem Natrium

diese Versuchsanordnung mit mehreren Sonden gleichzeitig oder nacheinander zu messen. So wurde der Einfluß der Belastung von Sonden bei Umschaltvorgängen untersucht. Es zeigte sich, daß zur Vermeidung von Meßfehlern und von verzögerter EMK-Einstellung Impedanzwandler zu verwenden sind. Dies ist insbesondere dann erforderlich wenn die EMK-Messung nach der Kompensationsmethode erfolgt.

Es wurden Messungen durchgeführt im Temperaturbereich von  $300^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$  sowohl mit Meßsonden mit abgeschlossenem Bezugssystem ( $\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$ ) als auch mit solchen mit Gas gespültem Bezugssystem (Luft von 1 atm). Die gemessenen EMK-Werte sind als Funktion der Temperatur in Abb. 8 wiedergegeben. Die Meßpunkte liegen inner-

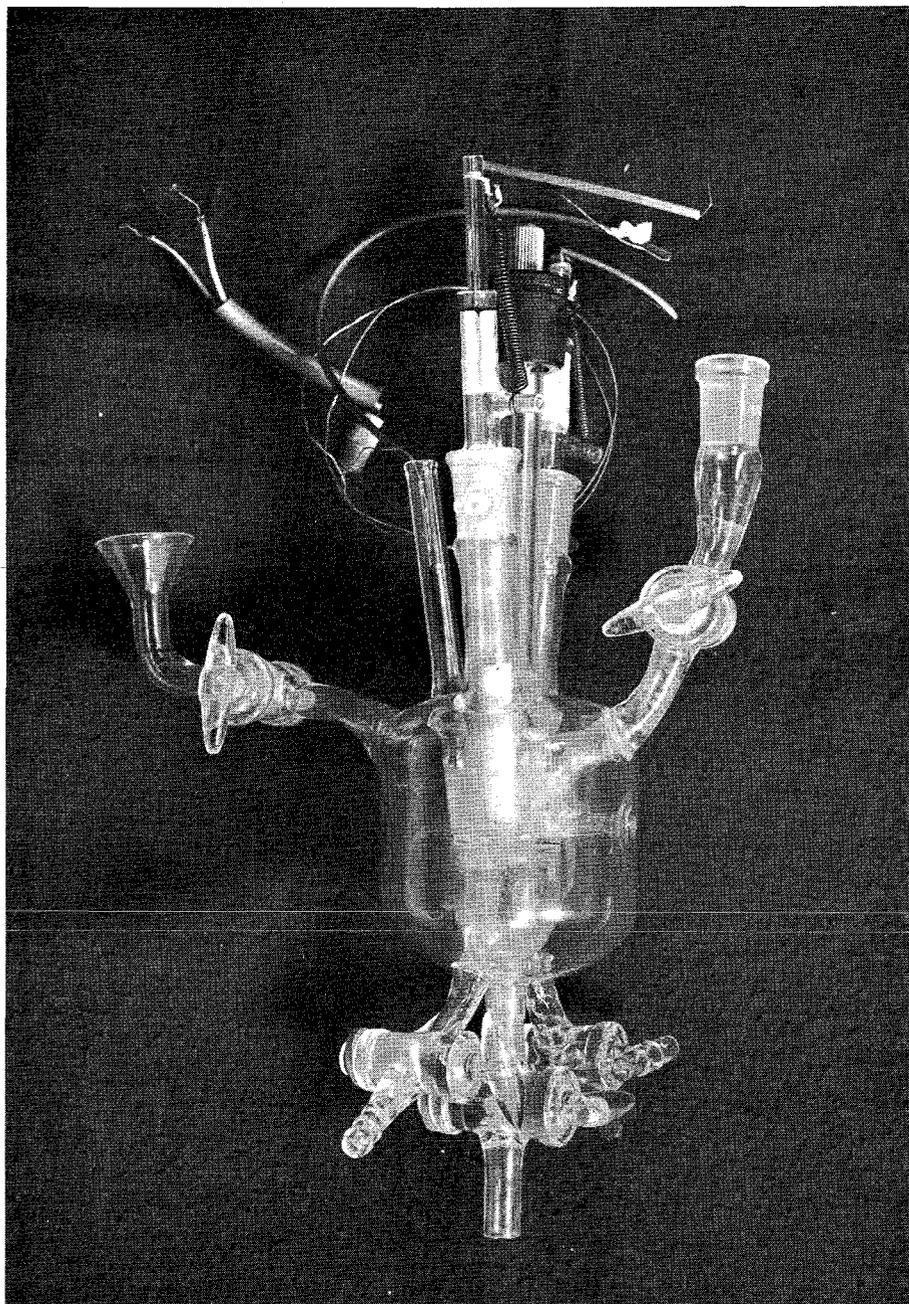


Abb. 7 :

Spezielle Versuchsanordnung zu Testmessungen in flüssigem Natrium mit verschiedenen Sonden zur Untersuchung von Umschaltvorgängen.

halb einer Abweichung von  $\pm 5$  mV auf einer Geraden. Die Messungen waren innerhalb dieser Fehlergrenze gut reproduzierbar.

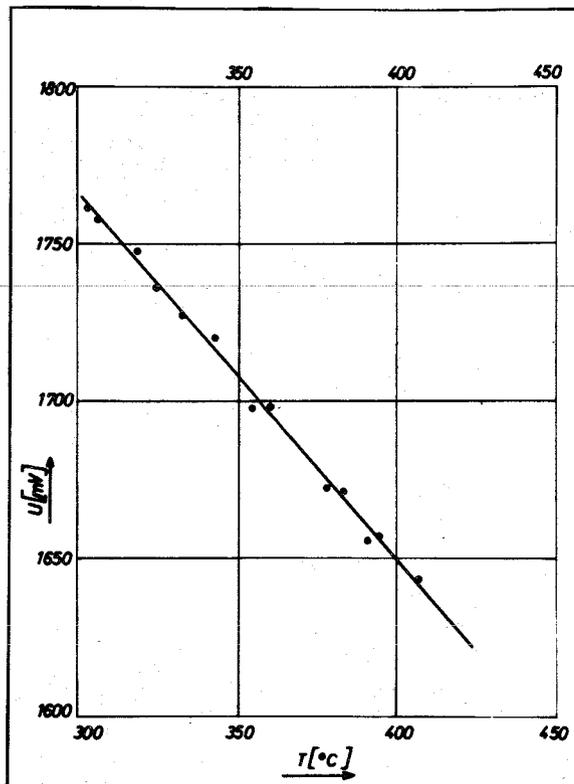


Abb. 8 :

EMK  $U$  der Kette Pt, Luft(1atm)/ $\text{ThO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ /Na,Na<sub>2</sub>O,Pt als Funktion der Temperatur.

Eine Erprobung der Sonde an technischen, mit flüssigem Natrium betriebenen Kreisläufen war zur Zeit des Abschlusses der vorliegenden Arbeit nicht möglich, da keine derartigen Anlagen in diesem Zusammenhang zur Verfügung standen<sup>\*)</sup>. Es wurde daher im Labormaßstab ein Simulationskreislauf (Abb. 9) aufgebaut.

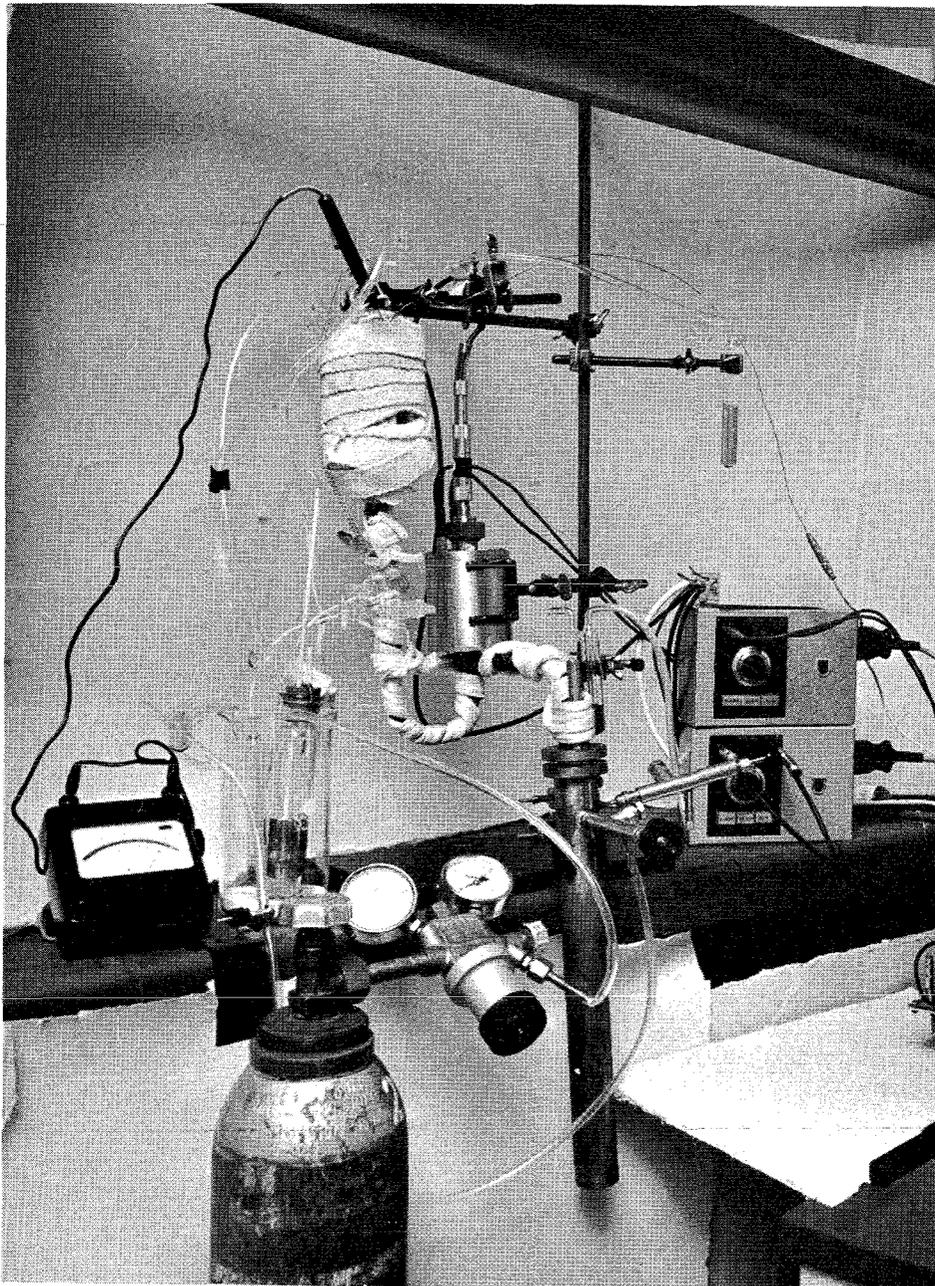


Abb. 9 :

Simulationskreislauf zur Langzeiterprobung der Meßsonde in flüssigem Natrium

Hierbei strömte flüssiges Natrium aus einem Vorratsgefäß durch das für technischen Einsatz entwickelte Durchflußgefäß (Abb.10) in einen Auffangbehälter. In dieser Anordnung wurde die Meßsonde (Abb.1) in flüssigem Natrium bei einem unterhalb der Sättigung liegenden Sauerstoffgehalt einem Dauertest unterworfen. Die Messung zeigte über mehrere Monate konstante und driftfreie Anzeige.

\*)

Die Langzeiterprobung der Meßsonde in flüssigem Natrium ist in Vorbereitung im Institut für Reaktorbauelemente sowie am 5 MW-Kreislauf der Firma Interatom.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei Konzentrationsbestimmungen in flüssigen Metallen eine einmalige Eichung erfolgen muß.

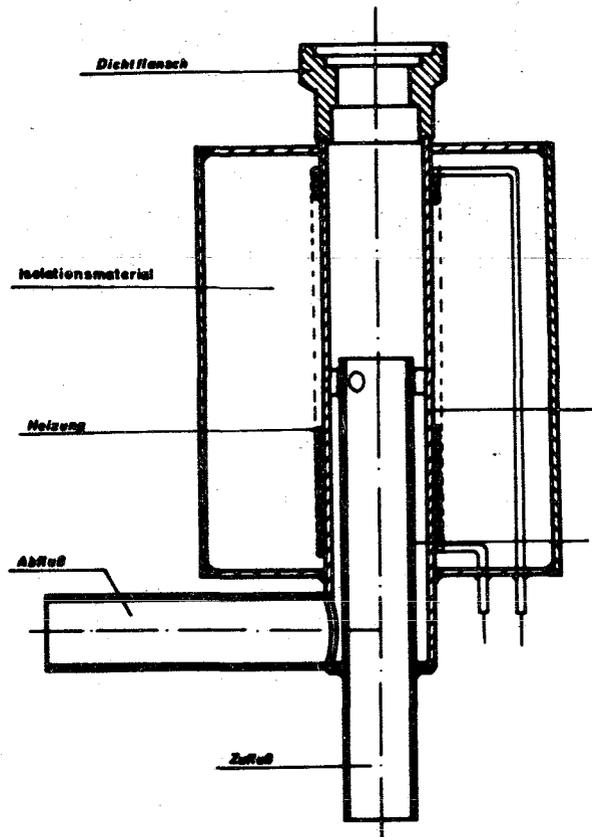


Abb. 10 :

Heizbares Durchflußgefäß zur elektrischen Sauerstoffbestimmung in flüssigem Natrium.

Zusammenfassung.

Es wird ein elektrisches unmittelbares Meßverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Gasen und flüssigen Metallen beschrieben.

Insbesondere wurde die Entwicklung einer Meßsonde durchgeführt, die über Laboranwendungen hinausgeht und den technischen Einsatz des Verfahrens ermöglicht.

Die theoretischen Zusammenhänge werden dargelegt, und auch unter Zugrundelegung statistischer Betrachtungen die Grenzen des Verfahrens aufgezeigt. -

Durch Testmessungen in verschiedenen Medien (Gase, flüssiges Natrium) bei unterschiedlichen Bezugssystemen (Ni/NiO, Cu/Cu<sub>2</sub>O, Luft) wird die Zuverlässigkeit des Verfahrens auch im Hinblick auf die Anwendung in Reaktorkreisläufen gezeigt. -

Literaturverzeichnis.

- 1.) C.Wagner : Zeitschrift f. Elektrochemie  
47, 696-704 (1941)
- 2.) K.Kiukkola u. C.Wagner : J.Electrochem.Soc. 104 (1957) 379
- 3.) W.Fischer u. A.Hoffmann : Arch. Eisenhüttenwes. 11 (1957) 739
- 4.) W.Fischer u. W.Ackermann : Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1965) 643,  
10 (1965) 695
- 5.) H.Peters u. H.Möbius : Z. für Phys.Chem. (1958) 298
- 6.) H.Schmalzried : Z. für Elektrochem. 66 (1962) 572
- 7.) C.B.Alcock u. T.N.Belford : Trans.Far.Soc. (1964) 822
- 8.) H. Wagner : Dissertation TH Karlsruhe (1965)  
vergl.:  
H.Rickert u. H.Wagner Electrochem. Acta 11 (1966) 83
- 9.) H.Wagner u. H.Sundermann : Z. für anal. Chemie 222. (1966) 217  
vergl.:  
H.Sundermann u. H.Wagner Z. für Chem.-Ing.-Technik ( in Druck)
- 10.) Nachrichten aus Chemie und Technik 16, Nr. 15 (1968) 260
- 11.) Elliott und Gleiser : Thermochemistry for Steelmaking,  
Addison-Wesley Publishing Company Inc.  
Reading Massachusetts U.S.A. London