

CO₂-Messung in Luft mit Festelektrolytzellen

1 Motivation

Die Kenntnis der Konzentration von CO₂ als ubiquitäres biogenes Gas ist für die Bestimmung der Aktivität biologischer Prozesse, wie bei der tierischen und pflanzlichen Atmung, in Bioreaktoren, an Blättern und Kulturen sowie über natürlichen Biotopen von großer Bedeutung.

Nicht zuletzt ist die Entwicklung der CO₂-Konzentration unserer Atmosphäre und der Zusammenhang mit dem Treibhauseffekt von anhaltendem öffentlichen Interesse. Bisher sind nur wenige Verfahren geeignet, die eine orts aufgelöste schnelle *In situ* Messung gestatten.

2 Aufbau und Funktion

Festelektrolytgasensoren, die für Sauerstoffmessung gut bekannt sind, ermöglichen auch die Messung von CO₂ bei Temperaturen von etwa 600 °C [1, 2]. Solche Sensoren, deren Aufbau schematisch in Abb. 1 dargestellt ist, bestehen aus einem alkaliionenleitenden Festelektrolyten, der mit einer Meßelektrode aus Alkalicarbonat und einer Referenzelektrode bedeckt ist. Sie liefern eine Spannung entsprechend der NERNSTschen Gleichung. Die Elektrodenreaktionen sind aus Tab. 1 ersichtlich. An der Meßelektrode wird O₂ und CO₂ elektrochemisch zu CO₃²⁻ reduziert. CO₂-Sensoren sind miniaturisiert als Dickschichtsensoren oder tablettenförmige Sensoren herstellbar. Sie werden direkt oder indirekt beheizt, wobei man die Heizleistung auf kleiner 5 W reduzieren kann. Die elektrochemischen Prozesse und die als Sensorkomponenten verwendbaren Materialien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Da sowohl an der Meßelektrode als auch an der Vergleichselektrode Sauerstoff umgesetzt wird, enthält die Auswertgleichung nur den CO₂-Partialdruck. Die Leistungsmerkmale sind in Tab. 2 aufgeführt. Messungen in Außenluft wurden über mehrere Jahre mit mehreren Exemplaren durchgeführt und mit einer NDIR-Messung verglichen. Die Ergebnisse beider Verfahren stimmten gut überein. Festelektrolytsensoren zeigten auch noch nach 2 Jahren eine genügend große Dynamik.

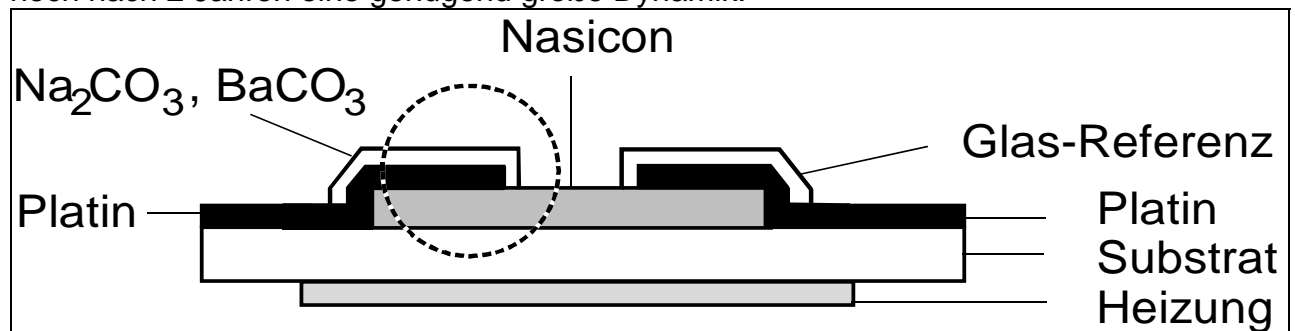


Abb.1 Schematischer Aufbau eines CO₂-Dickschichtsensors mit Glas-Referenz

3 Meßergebnisse

Die in einem Arbeitsraum über eine Woche verfolgte CO₂-Konzentration, die je nach Luftbewegung Spitzenwerte bis 1000 Vol.-ppm annehmen kann, vermittelt deutlich einen Eindruck über die biologische Aktivität und zeigt die Leistungsfähigkeit des Verfahrens (Abb. 2.).

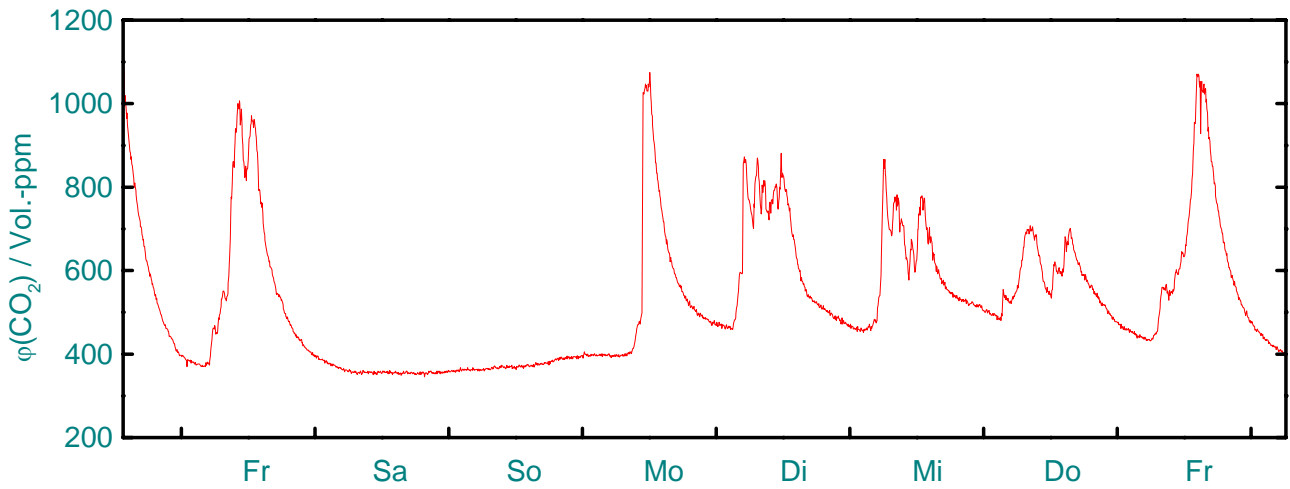


Abb. 2 CO₂-Konzentrationsverlauf in einem Arbeitsraum

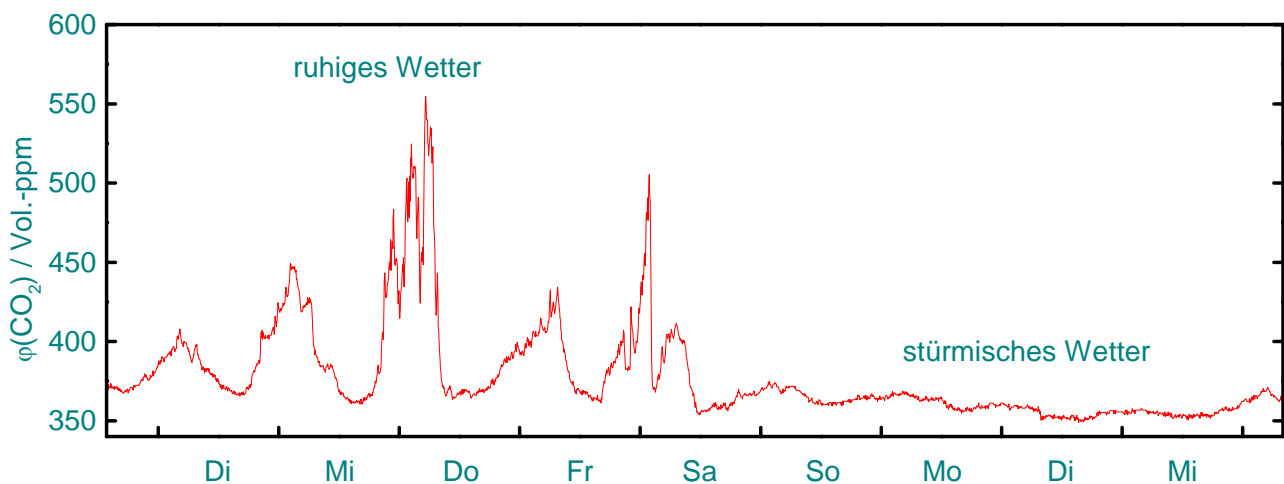


Abb. 3 Konzentrationsänderung in der Außenluft im Stadtrandgebiet

Die in der Außenluft gemessenen CO₂-Konzentrationen sind stark von der Aktivität der Pflanzen bestimmt und zeigen jahreszeitliche Veränderungen und Tagesschwankungen. Auch das Wettergeschehen hat einen nicht unerheblichen Einfluß wie das Beispiel in Abb. 3 zeigt. Repräsentative Messungen zur CO₂-Konzentration in der Atmosphäre müssen daher in großer Höhe durchgeführt werden, in der die Aktivität der Pflanzen nicht stört.

Die schnellen Ansprechzeiten und die miniaturisierte Bauweise der Sensoren ermöglicht ihren Einsatz in der Atemgasmessung. Der Wechsel von Ein- und Ausatmung (Abb. 4) kann zeitlich in Echtzeit verfolgt werden.

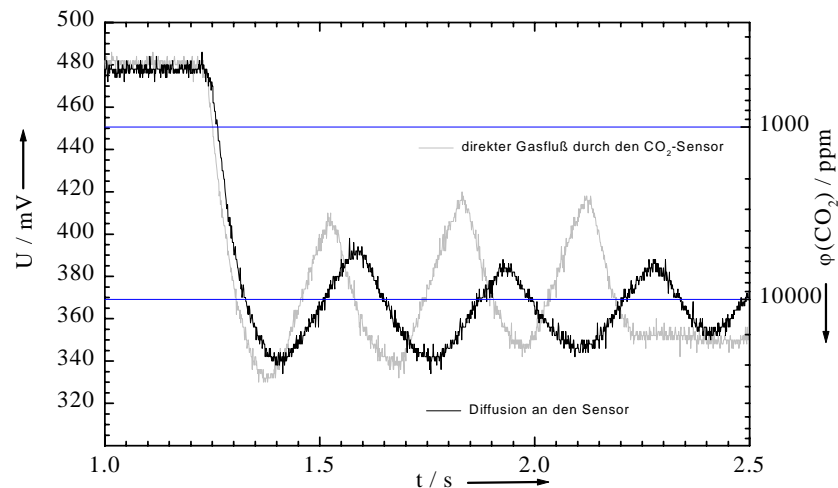


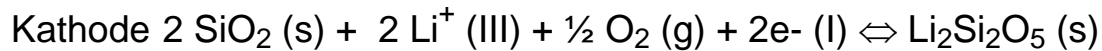
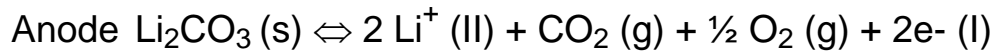
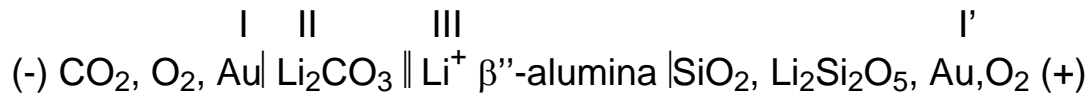
Abb. 4 Atemgasmessung mit CO₂-Festelektrolytzellen

Das Atemgas wurde in einem Teilstrom aus dem Mund oder der Nase entnommen und auf zwei verschiedenen Wegen der CO₂-Sensorzelle zugeführt. Der erste Gasweg führte direkt durch die CO₂-Zelle, beim zweiten gelangte das Atemgas über Diffusion an den Sensor. Die körperliche Belastung des Probanden läßt sich quantitativ am Anstieg der Frequenz und der absoluten Höhe des CO₂-Peaks ermitteln.

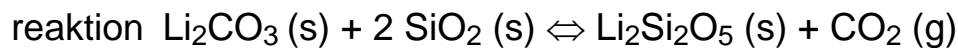
4 Literatur

- [1] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe
Solid electrolyte CO₂-sensor using binary carbonate electrode
Chem. Lett. (1990) 2033-2036
- [2] V. Brüser, W. Klingner, H.-H. Möbius, U. Guth
Galvanic solid state sensors for potentiometric determination of CO₂
Sensor 1997, Nürnberg, Tagungsband A7.39, 6 Seiten

Tab. 1 Elektrochemisches Zellsymbol und Zellreaktionen eines Festelektrolyt-CO₂-Sensors



Zell-



Elektroden

Meßelektrode(-): $\text{CO}_2, \text{ O}_2, \text{ Au} \mid \text{Li}_2\text{CO}_3$
 elektrochemische Reaktion von CO₂, O₂

Referenzelektrode (+): $\text{Li}^+\text{-}\beta''\text{-alumina} \mid \text{SiO}_2, \text{ Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{ Au}$
 elektrochemische Reaktion von Sauerstoff

Andere Materialien:

Elektrolyte (II): $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{ Na}_2\text{CO}_3, \text{ Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$

Elektrolyte (III): $\text{Li}^+\text{-}\beta''\text{-alumina}, \beta''\text{-alumina},$
 $\text{Ca}^{++} \text{ Ba}^{++} \text{ ausgetauschtes } \beta''\text{-alumina},$
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} \text{ (Nasicon)}$

Referenzelektrode: $\text{TiO}_2, \text{ Titanat}; \text{ZrO}_2, \text{ Zirconat};$
 $\text{ZrP}_2\text{O}_7, \text{ SiO}_2, \text{ ZrSiO}_4;$ Oxide,
 die elektrochemisch mit Sauerstoff reagieren

Nernstsche Gleichung:
$$U_{\text{eq}} = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{CO}_2}$$

Tab. 2 Leistungsmerkmale des Festelektrolyt CO₂-Sensors

Meßprinzip:	Leistungslose Spannungsmessung an einer galvanischen Festelektrolytzelle		
Meßbereich:	10 Vol.-ppm bis 10 Vol.-%		
Querempfindlichkeit:	O ₂	logarithmisch	
	H ₂ O <	80 % r. F.	keine
	NO ₂ <	1000 Vol.-ppm	keine
	CH ₄ <	5 Vol.-%	keine
Arbeitstemperatur:	450 °C ... 630 °C		
Heizleistung:	5 W bei 500 °C		
Ansprechzeiten:	t ₉₀ = 1 s bei 630 °C t ₉₀ = 10 s bei 500 °C		
Meßgenauigkeit:	etwa 20 % vom Meßwert		
Sensorabmessung:	10 · 7 · 1 mm ³		
Sensorgehäuse:	Anwendungsspezifisch		