

## Laborpraktikum

### Messtechnik und Messtechnik/Sensorik

## Versuch

# **Festelektrolytsensor zur Sauerstoffbestimmung in Gasen**

## **S7**

## Inhaltsverzeichnis

1. Versuchsziel .....	3
2. Grundlagen .....	3
3. Versuchskonzeption und Versuchsaufbau .....	5
3.1 Gasversorgung .....	5
3.2 Messzelle und Gassensoren .....	7
3.3 Auswerteeinheit .....	8
4. Literatur .....	8
5. Vorbereitungsaufgaben .....	9
6. Praktikumsaufgaben .....	9

Betreuer: **Dipl.-Ing. S. Adler**  
 Stand vom 20.09.2019

## 1. Versuchsziel

Der Versuch dient dem Kennenlernen der Eigenschaften und der Funktionsweise chemischer Gassensoren am Beispiel eines Festelektrolyt-Sensors. Die Besonderheiten, die beim Einsatz chemischer Sensoren zu beachten sind, sollen nähergebracht werden. Außerdem soll der Umgang mit einem Gasmischplatz vermittelt werden.

## 2. Grundlagen

Um den Sauerstoffgehalt in Gasen zu bestimmen, sind seit längerer Zeit Sensoren auf der Basis von Festelektrolyten im Einsatz. Haupteinsatzgebiet dieser Sensoren ist die Messung des O<sub>2</sub>-Partialdruckes in Autoabgasen und zur Regulierung des Kraftstoff-Luft-Gemisches für den optimalen Katalysatoreinsatz verwendet. Man spricht dann von der  $\lambda$ -Sonde. Seit Mitte der 70er Jahre sind weltweit viele Millionen Lambdasonden im Einsatz. Weiteres Einsatzgebiet ist die Optimierung von Verbrennungsprozessen.

Festelektrolytsensoren nehmen eine Sonderstellung unter den chemischen Sensoren ein. Sie nutzen die Eigenschaft bestimmter Ionenkristalle, bei erhöhter Temperatur den elektrischen Strom in Form von Ionen zu transportieren. Zwei Grundanordnungen werden unterschieden, die potentiometrische und amperometrische. Der Arbeitsweise potentiometrischer Festelektrolytsensoren liegt die Nernstsche Gleichung zugrunde:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (1),$$

mit  $R$  der Gaskonstanten,  $F$  der Faradaykonstanten und  $T$  der Temperatur.  $p_1$ ,  $p_2$  sind die Partialdrücke an den jeweiligen Elektroden. Es wird eine Zellspannung  $U$  erhalten, die proportional zum Logarithmus des Partialdruckes der zu messenden Komponente ist. Diese Sensoren sind geeignet, einen breiten Messbereich zu überstreichen. Sie haben einen Arbeitstemperaturbereich zwischen 100 °C und 2000 °C je nach Festelektrolytmaterial.

Für die Regulierung des Kraftstoff-Luft-Gemisches ist die Größe  $\lambda$  von Bedeutung. Sie ist definiert durch

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretischer Luftbedarf}} \quad (2).$$

$\lambda = 1$  entspricht genau der stöchiometrischen Mischung aus Sauerstoff und Kraftstoff. In diesem Fall liegt eine ideale Verbrennung vor.  $\lambda < 1$  bedeutet fettes,  $\lambda > 1$  mageres Gemisch. In Abb. 1 ist die Kennlinie einer Zweipunkt-Lambda-Sonde dargestellt. Der sprunghafte Verlauf der Kennlinie bei  $\lambda = 1$  erlaubt eine einfache Gemischregelung auf diesen Wert. Neuere  $\lambda$ -Sonden werden planar aufgebaut, d. h. der Festelektrolyt besteht aus einzelnen, aufeinander laminierten keramischen Folien mit integrierter Heizung. Durch Kopplung eines potentiometrischen mit einem amperometrischen Sensor sind so genannte planare Breitband-Lambda-Sonden herstellbar.

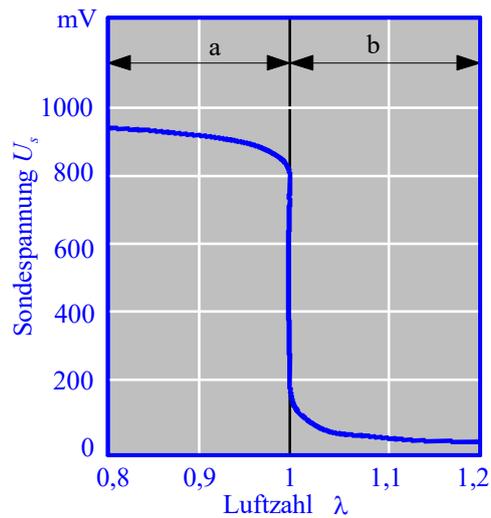


Bild 1: Kennlinie Zweipunkt-Lambda-Sonde

a) fettes Gemisch b) mageres Gemisch

Als bevorzugtes Festelektrolytmaterial für die Sauerstoffmessung dient Zirkondioxid, welches mit Yttrium- und Kalzium- oder Magnesiumoxid stabilisiert wird. Die zugesetzten Stabilisatoren verbessern die mechanische Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit. Sie sind bedeutend für den messtechnischen Effekt, da die zugesetzten Stoffe im Kristallgitter des Zirkondioxides Fehlstellen verursachen, die bei höheren Temperaturen den Transport von Sauerstoffionen ermöglichen.

### 3. Versuchskonzeption und Versuchsaufbau

Im Praktikumsversuch Festelektrolytsensor sollen einige der aufgeführten Besonderheiten chemischer Sensoren aufgezeigt werden. Dazu soll der Sensor verschiedenen Prüfgasen mit unterschiedlicher, bekannter Konzentration ausgesetzt werden. Sein Ausgangssignal soll entsprechend aufgezeichnet und ausgewertet werden.

Der Versuchsaufbau (Bild 2) besteht aus drei Grundeinheiten, die im Folgenden näher erläutert werden sollen:

1. Gasversorgung
2. Meßzelle mit Festelektrolyt-Sensor
3. Auswerteeinheit

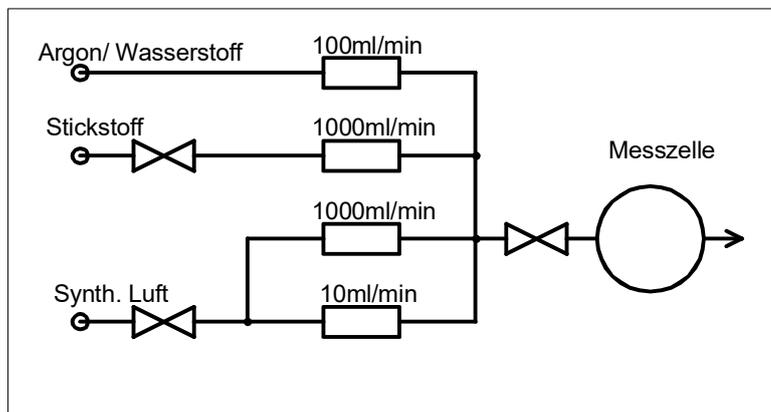


Bild 2: Schematischer Aufbau des Gasmischplatzes

#### 3.1 Gasversorgung

Die Gasversorgung erfolgt aus Druckgasbehältern, die verschiedene Prüfgase enthalten. Zur Einstellung einer bestimmten Analytkonzentration wird das Prüfgas in einer Mischapparatur mit einem Trägergas gemischt, das ebenfalls aus einem Druckgasbehälter bereitgestellt wird. Diese Herangehensweise hat gegenüber der Mischung mit Raumluft den Vorzug, daß Einflüsse auf das Sensorsignal durch Schwankungen in der Zusammensetzung der Raumluft, z. B. Schwankungen in der relativen Feuchte, ausgeschlossen sind. Üblicherweise werden als Trägergas Stickstoff, Edelgase oder synthetische Luft eingesetzt. Synthetische Luft hat eine Zusammensetzung von 20,5 % Sauerstoff und 79,5 % Stickstoff.

Je nach Konzentrationsbereich des Analyten, der untersucht werden soll, besteht das Prüfgas aus einer Mischung des Analyten mit einem Trägergas. Vorzugsweise wird für die Herstellung des Prüfgases dasselbe Trägergas verwendet, wie später in der Versuchsanordnung. Aus Gründen der chemischen Stabilität des Analyten kann jedoch auch der Einsatz eines Inertgases erforderlich sein. Die Konzentration des Analyten im Trägergas wird vom Hersteller zertifiziert und für eine bestimmte Standzeit der Druckgasbehälter garantiert. Um die Reinheit der Gase

bzw. Gasgemische zu sichern, dürfen Druckgasflaschen nicht vollständig entleert werden, sondern müssen mit einem Restdruck zurückgegeben werden.

Für den Praktikumsversuch werden folgende Gase eingesetzt:

- Prüfgas 1 synthetische Luft
- Prüfgas 2 5% H<sub>2</sub> in Argon
- Prüfgas 3 Stickstoff 5.0

Die exakten Werte finden Sie auf dem Zertifikat. Das Mischungsverhältnis von Prüfgas und Trägergas wird durch definierte Gasflüsse eingestellt. Der Gasfluß wird durch sogenannte Mass-Flow-Controller geregelt. Haupteinsatzgebiet dieser Bauteile ist die Halbleiterindustrie. Geräte für den Niedrigflussbereich reichen von 10 cm<sup>3</sup>/min bis 1 l/min Maximalfluß mit Einstellzeiten von 400 ms bis 2 s. Die zugehörigen Controllereinheiten bieten neben dieser technisch oft genutzten Maßangabe eine Reihe weiterer Maßeinheiten für den Fluß.

Der Flow-Controller ist ein eigenständiges Regelsystem, welches den Massefluss eines Gases mißt, die Meßgröße mit einem extern vorgegebenen Wert vergleicht und daraufhin ein Gasventil einstellt. Es besteht aus folgenden Grundelementen:

- Flow-Sensor
- Flow-Teiler (Bypass), der den Maximalfluß bestimmt
- Einstellventil
- Elektronisches Steuergerät.

Der Flow-Sensor besteht aus zwei geheizten Widerstandsthermometern, die als Spule am Außenrand einer dünnwandigen Kapillare, durch die das Gas strömt, angebracht sind. Durch einen geregelten Strom durch die Widerstandsthermometer wird die Wandungstemperatur auf ca. 70 °C über Umgebungstemperatur erwärmt. Die beiden Spulen sind elektrisch in einer Brücke verschaltet. Ohne Gasfluß ist die Wärmeverteilung symmetrisch und folglich die Brücke bei entsprechender Kalibrierung abgeglichen. Im Falle eines Gasstroms wird Wärme flußabwärts transportiert. Die resultierende Temperaturdifferenz an den Widerstandsthermometern ist dem Massestrom proportional. Aus der Brückendiagonalspannung wird elektronisch sowohl die Anzeige des Gasflusses als auch durch Vergleich mit dem Sollwert die Stellgröße für das Ventil abgeleitet.

Der Flow-Teiler produziert einen linearen Druckverlust zwischen Eingang und Ausgang in Abhängigkeit vom Gasfluß und garantiert so einen 0 - 100 % Gasfluß durch den Sensor bei einem 0 - 100 % Gesamtgasfluss. Um eine von Druck, Temperatur und Gaseigenschaften unabhängige Teilung des Gasstroms zu erhalten, müssen laminare Strömungen aufrechterhalten werden.

Das Ventil wird nach verschiedenen Prinzipien ausgeführt. Üblicherweise sind sie im Ruhezustand geschlossen, der Rest-Gasfluss liegt unter 2 %. Deshalb wird den Flow-Controllern z. B. ein Magnetventil nachgeschaltet. Der Gesamtaufbau benötigt einen Vordruck von 2 bar.

Die Bedienung der Flow-Controller erfolgt über die Auswerte-Software „Dasy-Lab“ vom Rechner aus. Dazu muss der entsprechende Schiebesterler verändert werden oder der Wert wird direkt eingegeben und bestätigt. Weiterhin kann ein möglicher Gaskonversinsfaktor eingegeben werden.

### 3.2 Messzelle und Gassensoren

Die Messzelle enthält einen Festelektrolytsensor, der über ein Gewinde M18x1,5 gasdicht mit ihr verbunden ist. Im Inneren enthält sie Kanäle, in denen das einströmende Gasgemisch elektrisch auf ca. 220°C vorgewärmt wird. Nach außen ist sie durch eine Glaswollschicht thermisch isoliert.

Der hier zum Einsatz kommende Sensor ist eine Standard „Lambdasonde“ von Bosch, wie sie im Automobilbau zur Anwendung kommt. Sie wird in diesem Fall als potentiometrischer Sensor betrieben. Der Sensorkörper weist eine kappenförmige Geometrie auf. Die Keramik ist beidseitig mit einem porösen Katalysator aus Platin beschichtet. Zur Fernhaltung von Verunreinigungen ist die dem Abgase zugewandte Elektrode mit einer porösen Keramikschicht abgedeckt.

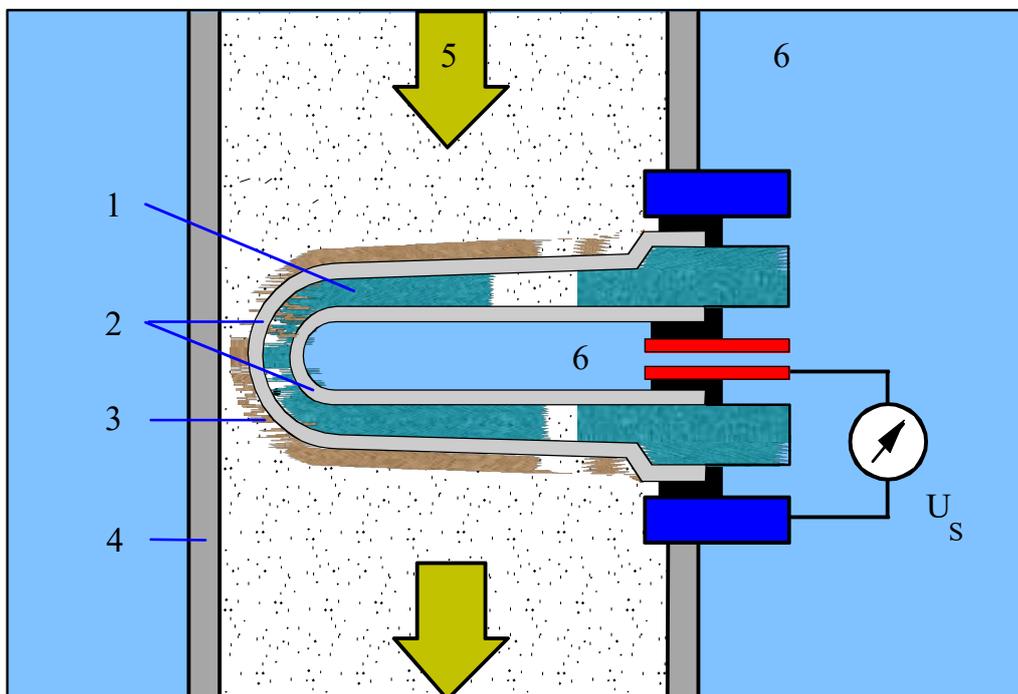


Bild 3: Prinzip einer Lambdasonde

1 Sondenkeramik 2 Elektroden 3 Schutzschicht 4 Abgasrohr 5 Abgas 6 Außenluft

### 3.3 Auswerteeinheit

Die Sensorelektronik inklusive PC-Kopplung ist in Bild 4 schematisch dargestellt. Die Darstellung des Sensorsignals erfolgt in einem kartesischen Spannungs-Zeit-Diagramm.

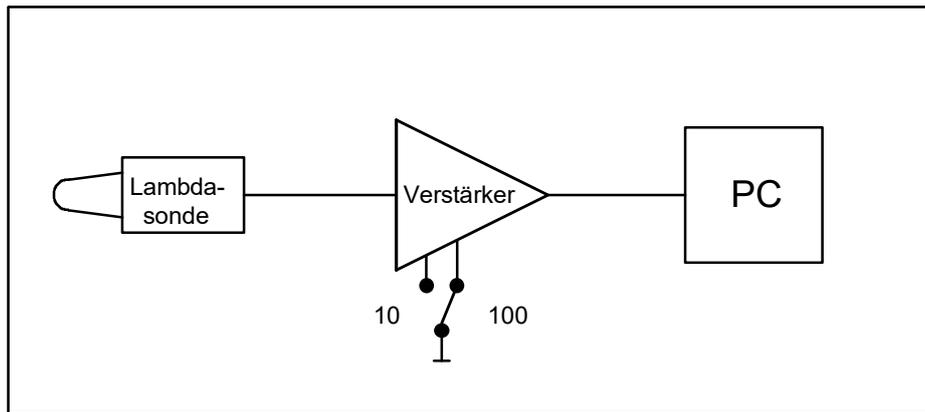


Bild 4: Blockschema der Sensorelektronik und PC-Kopplung

#### 4. Literatur

- Hauptmann, P.: Sensoren - Prinzipien und Anwendungen, Kap. 1, 2, 3, 8, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1991
- Nickel, U.: Lehrbuch der Thermodynamik, Kap. 4, 6, 8, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1995.
- Cerbe/ Hoffmann: Einführung in die Thermodynamik, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1999
- Franz D.: Statistik, Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1991
- Doerffel K.: Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990

## 5. Vorbereitungsaufgaben

Arbeiten Sie in Vorbereitung auf das Praktikum folgende Aufgaben durch:

1. Machen Sie sich über Konzentrationsangaben von Gasgemischen vertraut!
2. Berechnen Sie die erforderlichen Gasvolumenströme, um die in Praktikumsaufgabe 3 angegebenen Sauerstoffkonzentrationen darstellen zu können!  
ACHTUNG: Die Summe aller Volumenströme darf nicht größer als 480 ml/min sein.
3. In welcher Größenordnung liegt der Wassergehalt der Umgebungsluft und von welchen Größen hängt er ab?
4. Was ist das chemische Potential und welche Bedeutung hat es für chemische Sensoren?
5. Warum müssen Flowcontroller auf das jeweilige Gas kalibriert werden?
6. Wie ist die Nachweisgrenze definiert?
7. Was bedeutet der Lambda-Wert?
8. Wie kann die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Festelektrolytsensoren für ein amperometrisches Messprinzip genutzt werden?

## 6. Praktikumsaufgaben

1. Messen Sie die Ausgangsspannung des Sensors alternierend in Stickstoff und synthetischer Luft (mindestens 5 mal). Geben Sie die jeweilige Messunsicherheit an!
2. Bestimmen Sie aus den oben gewonnenen Daten die für diesen Messaufbau obere Nachweisgrenze für Sauerstoff bei Verwendung der Außenluft als Referenzgas!
3. a) Ermitteln Sie die Kennlinie des Sensors. Stellen Sie dazu folgende Sauerstoffkonzentrationen ein: 20,5%; 17,1%; 12,8%; 8,5%; 4,3%; 2,1%; 0,85%; 0,43%; 0,21%; 0,086%; 0,043%; 0,022% und 0,0088%.<sup>1</sup>  
b) Werten Sie die erhaltenen Daten mit „Excel“ aus. Führen Sie dazu eine logarithmische Regression der Wertepaare durch. Verschieben Sie den Messwert bei  $c_{O_2} = 0$  soweit, das eine maximale Anpassung der Funktion an die Messwerte erfolgt.  
c) Geben Sie die statische Übertragungsfunktion an und interpretieren Sie die erhaltene Funktion.
4. Bestimmen Sie aus der Übertragungsfunktion die Arbeitstemperatur des Sensors.
5. Beaufschlagen Sie den Sensor mit einem sauerstofffreien Gasgemisch, welches 625ppm  $H_2$  enthält und registrieren Sie die Ausgangsspannung. Die Verstärkung muss softwaremäßig und am Vorverstärker im Tischeinschub auf „10“ gestellt werden. Interpretieren Sie das Ergebnis.
6. Fahren Sie zusammen mit dem Versuchsbetreuer die Versuchsanlage herunter:
  - a) Spülen Sie die Messzelle mit Trägergas!
  - b) Stellen Sie den Sollwert für den Trägergasfluss auf 0 und schalten Sie die Geräte aus.

---

<sup>1</sup> Anm.: Betrachten Sie die angegebenen Analytkonzentrationen als Richtwerte, beachten Sie die technisch bedingten Einschränkungen durch die Flowcontroller!