



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 168 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1688/87

(51) Int.Cl.⁵ : **G01N 7/00**
G01N 27/26, 27/28

(22) Anmeldetag: 6. 7.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1991

(45) Ausgabetag: 26. 8.1991

(73) Patentinhaber:

ÖSTERREICHISCHES FORSCHUNGSZENTRUM SEIBERSDORF
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1010 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

BENETKA EDMUND MAG.
WIEN (AT).
EISENWAGNER HUGO
NEUREISENBERG, NIEDERÖSTERREICH (AT).
RIEGER GEORG DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUR BESTIMMUNG DES ANTEILES IN GASGEMISCHEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Meßanordnung zur Bestimmung des Anteiles eines bestimmten Gases bzw. dessen Partialdruckes in einem Gasgemisch. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß eine dem Gasgemisch entzogene Teilmenge als Meßgas durch eine Flüssigkeit geleitet wird, in der sich ein reversibles partialdruckabhängiges Lösungsgleichgewicht des zu bestimmenden Gases einstellt, daß die Menge des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit einer für dieses Gas bzw. für eine Verbindung dieses Gases sensitiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem Gasanteil bzw. dem Partialdruck des zu bestimmenden Gases in der Gasatmosphäre entsprechender Meßwert abgenommen wird.

AT 393 168 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Anteiles eines bestimmten Gases bzw. dessen Partialdruckes in einer Gasatmosphäre bzw. in einem Gasgemisch. Ferner betrifft die Erfindung eine Anordnung zur Messung des Anteiles eines bestimmten Gases, z. B. CO_2 , NH_3 , NO , bzw. dessen Partialdruckes in einer Gasatmosphäre bzw. in einem Gasgemisch.

5 Ziel der Erfindung ist die Erstellung von einfach aufgebauten Meßgeräten, mit denen die Bestimmung von Gasanteilen in einer Gasatmosphäre genau durchgeführt werden kann. Ein spezielles Ziel der Erfindung ist die Erstellung eines Verfahrens und einer Anordnung mit denen der Kohlendioxydgehalt einer Gasatmosphäre mit großer Genauigkeit, beginnend von Bruchteilen eines Prozentes bis zu 100 % CO_2 -Gehalt genau gemessen werden kann. Mit derzeit bekannten Einrichtungen können nur CO_2 -Gehalte in Gasatmosphären genau gemessen werden, welche etwa 20 % nicht übersteigen. Diese insbesondere auf der Absorption von Infrarotlicht durch CO_2 basierenden Meßeinrichtungen sind überdies gegenüber mechanischen Einflüssen sehr empfindlich. Darüberhinaus soll eine gegenüber Luftfeuchtigkeit unempfindliche Meßanordnung geschaffen werden.

10 Diese Ziele werden bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß eine dem Gasgemisch entzogene Teilmenge als Meßgas durch eine Flüssigkeit geleitet wird, in der sich ein reversibles partialdruckabhängiges Lösungsgleichgewicht des zu bestimmenden Gases einstellt, daß die Menge des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit einer für dieses Gas bzw. für eine Verbindung dieses Gases sensitiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem Gasanteil bzw. dem Partialdruck des zu bestimmenden Gases in der Gasatmosphäre entsprechender Meßwert abgenommen wird.

15 Eine Anordnung der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß eine für das zu bestimmende Gas bzw. eine Verbindung desselben sensitive Elektrode, z. B. CO_2 -sensitive, NH_3 -sensitive oder NO_2^- -sensitive Elektrode, in eine in einem Behälter befindliche Flüssigkeit eingetaucht ist, in welcher Flüssigkeit ein reversibles Lösungsgleichgewicht für das zu bestimmende Gas einstellbar ist, daß eine an den Behälter angeschlossene Pumpe zur vorzugsweise kontinuierlichen Durchleitung einer Teilmenge des Gasgemisches als Meßgas durch die Flüssigkeit vorgesehen ist und daß die Elektrode an eine Meß- bzw. Steuer- bzw. Auswerteeinheit zur Anzeige bzw. Aufzeichnung des dem Partialdruck des zu bestimmenden Gases im Meßgas entsprechenden Ausgangssignals der Elektrode angeschlossen ist.

20 Vorteilhaft ist es, wenn zur Bestimmung des CO_2 -Gehaltes einer Gasatmosphäre bzw. eines Gasgemisches die dem Gasgemisch entzogene Teilmenge als Meßgas durch die Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, insbesondere eine Pufferlösung, z. B. eine (Natrium)Citratpufferlösung, Natrium-Phosphat- oder Natrium-Acetat-Pufferlösung mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, z. B. zwischen 4 und 5, vorzugsweise 4,3 bis 4,7, insbesondere 4,5, geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges CO_2 -Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an gelöstem CO_2 mit einer CO_2 -sensitiven Elektrode gemessen wird und wenn das Ausgangssignal der Elektrode als dem CO_2 -Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird oder wenn zur Bestimmung des NH_3 -Gehaltes eines Gasgemisches das dem Gemisch entzogene Meßgas durch die Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, insbesondere eine Pufferlösung, z. B. eine Natriumphosphat-Pufferlösung, eine $\text{NaOH} + \text{EDTA}$ (Ethylendiamintetraessigsäure)-Pufferlösung, mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere zwischen 11 bis 13 geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges NH_3 -Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an gelöstem NH_3 mit einer NH_3 -sensitiven Elektrode gemessen wird und wenn das Ausgangssignal der Elektrode als dem NH_3 -Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird oder wenn zur Bestimmung des NO -Gehaltes eines Gasgemisches das dem Gemisch entzogene Meßgas durch eine Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, z. B. Phosphorsäure oder TIRON (= Dinatriumsalz der Brenzcatechindsulfonsäure) mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere kleiner 2, geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges NO_2^- -Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, wenn der Gehalt der Flüssigkeit an vorhandenem NO_2^- mit einer NO_2^- -selektiven Elektrode gemessen wird und wenn das Ausgangssignal der Elektrode als dem NO -Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird. Insbesondere diese Gasbestandteile (CO_2 , NH_3 , NO) lassen sich rasch, einfach und genau bestimmen. NO wird über den Umweg NO_2^- gemessen, NO verbindet sich in wässriger Lösung mit einem Sauerstoffatom des Wassers zu NO_2^- ; NO_2^- besitzt in den angeführten Flüssigkeiten ein reversibles Lösungsgleichgewicht. Anteile von anderen Gasen lassen sich bei Verwendung entsprechend sensitiver Elektroden und Flüssigkeiten ebenfalls bestimmen.

50 Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Anordnung können z. B. zur Messung des NH_3 -, NO - bzw. CO_2 -Gehaltes beliebiger offener oder abgeschlossener Gasvolumina verwendet werden, z. B. können sie für Behälter oder Lagerhäuser angewendet werden, in welchen eine geregelte Atmosphäre eingestellt werden

soll. Überdies können derartige Anordnungen verwendet werden, um z. B. den CO_2 -Gehalt in der Luft, z. B. in Weinkellern, in Gärbehältern, im Bergbau, in Kokereien usw. festzustellen, und die Menschen vor einem übergroßen CO_2 -Gehalt in der Luft zu warnen. Auch eine CO_2 -Messung in Gärgasen in der Biotechnologie, z. B. bei der Gasüberwachung in Abwasseranlagen, kann genau erfolgen. Besonders vorteilhaft ist es, daß
 5 erfundungsgemäß eine kontinuierliche durchführbare (CO_2)-Meßmethode erstellt wird. Mit der erfundungsgemäßen Meßanordnung können CO_2 -Gehalte in Gasatmosphären von 0,2 % bis 100 % CO_2 genau gemessen werden. Insbesondere tritt keine Beeinflussung des Meßergebnisses durch H_2O bzw. O_2 auf.

Die Messung von NH_3 auf die erfundungsgemäße Weise kann in der chemischen Industrie bzw. bei der NH_3 -Herstellung erfolgen. Die erfundungsgemäße NO -Messung kann insbesondere bei Abgasen bzw. in der
 10 chemischen Industrie eingesetzt werden.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angeführt sowie der folgenden Beschreibung und der Zeichnung zu entnehmen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Dabei wird als zu bestimmendes Gas beispielsweise CO_2 gewählt; in gleicher Weise könnte ein anderes
 15 Gas, wie z. B. NH_3 , NO usw., als zu bestimmendes Gas vorgesehen werden. Die CO_2 -Messung an Kühlbehältern stellt jedoch ein anschauliches Beispiel dar.

In einem Behälter (1) befindet sich eine Flüssigkeit (3), in welche durch eine Einlaßleitung (9), die gegebenenfalls als Düse (Fritte, Gitter) ausgebildet sein kann, CO_2 -haltiges Gas eingeleitet wird, welches der zu überprüfenden Atmosphäre entnommen wird. Die Gaseinleitung erfolgt über eine Leitung (25) mittels einer
 20 Pumpe (14), welche das zu untersuchende Gas über eine Leitung (21) aus der Umgebungsluft oder einem schematisch angedeuteten Raum bzw. Behälter (15) entnimmt, in welchem der CO_2 -Gehalt bestimmt werden soll bzw. eine Atmosphäre bestimmter Zusammensetzung aufrechterhalten werden soll. Anstelle des Behälters (15) können auch Lagerräume oder andere abgeschlossene Volumina treten, in denen der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre von Bedeutung ist.

Die Flüssigkeit (3), in welche das CO_2 -haltige Gas eingeleitet wird, ist derart beschaffen, daß sie CO_2 lösen kann und daß sich abhängig vom Partialdruck des CO_2 im eingeleiteten Gas in der Flüssigkeit ein reversibles
 25 partialdruckabhängiges CO_2 -Lösungsgleichgewicht einstellt. Dies bedeutet, daß bei einem ansteigenden CO_2 -Partialdruck mehr CO_2 in Lösung geht und bei abnehmendem CO_2 -Partialdruck der gelöste CO_2 -Anteil in der Flüssigkeit geringer wird.

Um Meßwertkorrekturen bei sich änderndem CO_2 -Gehalt der Flüssigkeit zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn die Flüssigkeit eine Pufferlösung mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert ist, wobei der pH-Wert auf einen Wert zwischen 4 und 5, vorzugsweise 4,3 - 4,7, insbesondere auf 4,5 eingestellt werden kann. Eine
 30 derartige Pufferlösung kann z. B. eine (Natrium)citratpufferlösung sein. Für andere Gase werden entsprechend andere Flüssigkeiten gewählt.

In den Behälter (1) und in die Flüssigkeit (3) ragt eine CO_2 -sensitive Elektrode (2). Das in der Flüssigkeit (3) gelöste CO_2 kann durch eine Membran (5) in das Innere der Elektrode (2) diffundieren, in welcher sich eine Referenzlösung (4) befindet, deren pH-Wert mittels einer pH-Elektrode (6) gemessen wird, die an eine
 35 Auswerteeinrichtung (11) angeschlossen ist. Je nach der Menge des in der Flüssigkeit gelösten CO_2 diffundiert mehr oder weniger CO_2 durch die Membran (5) und abhängig davon variiert das Ausgangssignal der Elektrode (6), welches somit dem Partialdruck des CO_2 in dem durch die Zufuhrleitung (25) zugeführten Meßgas entspricht. Für andere zu bestimmende Gase werden andere für diese Gase sensitive Elektroden eingesetzt.

Um einen Kontakt der vorzugsweise eingedüsteten und damit kleinen Gasperlen mit der Membran (5) zu vermeiden, welche die Meßergebnisse beeinflussen würden, ist eine Prallplatte (7) vorgesehen, die einen nach oben gerichteten, insbesondere oberhalb des Einstromendes der Zufuhrleitung (9) angeordneten Stutzen (8)
 40 aufweist, durch den die Gasblasen aufsteigen können. Im oberen Bereich bzw. Deckel des Behälters (1) ist eine Ausströmöffnung (10) angeordnet, durch welche das zugeführte Meßgas ausströmen oder in den Behälter (15) rückgeführt werden kann. Durch die durch die Flüssigkeit (3) perlenden Gasblasen erfolgt eine Umwälzung der Flüssigkeit (3), sodaß sich Änderungen im CO_2 -Partialdruck (bzw. Änderungen an gelöstem CO_2) im Eindüsbereich in kürzester Zeit auch durch eine geänderte CO_2 -Diffusion durch die Membran (5) bemerkbar
 50 machen.

Mit (27) ist eine vor bzw. in der Ausströmöffnung (10) angeordnete Drossel bzw. Druckerhöhungseinrichtung bezeichnet, welche von der Steuereinrichtung (11) einstellbar sein kann. Wenn man den Meßbereich der Anordnung, insbesondere für geringe CO_2 -Gehalte, erweitern will, so wird die Pumpe (14)
 55 auf einen höheren Förderdruck (z. B. 2-5 bar) umgestellt und mit der Drossel (27) dieser Förderdruck auch im Behälterinneren aufrechterhalten, wodurch sich die Löslichkeit des CO_2 in der Flüssigkeit (3) im wesentlichen

proportional erhöht und der Meßbereich der Elektrode (2) vergrößert wird. Um in diesem Fall den Innendruck der Elektrode (2) an den Behälterinnendruck anzupassen, ist eine Druckausgleichsöffnung (41) der Elektrode (2) über eine Ausgleichsleitung (40) mit dem Behälterinneren verbunden. Während der Messung wird die von der Pumpe (14) eingespeiste Meßgasmenge mit gleichbleibendem Druck, gegebenenfalls mit einem gegenüber Umgebungsgasdruck erhöhten Druck, in die Flüssigkeit (3) eingespeist. Die Drossel (27) kann auch dazu vorgesehen sein, um einen konstanten Behälterdruck einzuregeln, um insbesondere bei fahrbaren Kühlcontainern einen konstanten Meßdruck einzustellen, wenn diese Container z. B. von Meeresniveau auf größere Höhen befördert werden.

Von Bedeutung ist ferner, daß die Temperatur der Flüssigkeit während der Messung konstant gehalten wird. Hierzu ist der Behälter (1) mit einem Isoliermantel (26) umgeben. Allenfalls kann es sich dabei als notwendig erweisen, eine Heizeinrichtung (30) vorzusehen, die über eine Zuleitung (29), Heizwicklungen bzw. Heizdrähte (28) speist. Die Heizeinrichtung (30) kann eine Thermostatisierungseinrichtung umfassen, deren Fühler (31) in die Flüssigkeit (3) geführt ist. Da z. B. bei Kühlcontainern die Meßeinrichtungen für die geregelte Innenatmosphäre außerhalb des Containers angebracht werden, ist eine derartige Heizeinrichtung bzw. Temperaturkonstanthaltung insbesondere beim Betrieb bei Außentemperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Bedeutung.

In die Flüssigkeit (3) ragt ferner eine pH-Elektrode (36), welche über eine Leitung (37) mit einer Meßeinrichtung (38) verbunden ist, um den pH-Wert der Flüssigkeit (3), der im wesentlichen konstant gehalten werden soll, zu überwachen, um allenfalls die Flüssigkeit (3) erneuern oder ergänzen zu können. Diese Elektrode (36) kann auch zur Meßwertkorrektur verwendet werden, wenn sich der pH-Wert der Flüssigkeit im Zuge der Messung ändert.

Ferner ist eine Einrichtung (32) zur Überwachung der Trübung bzw. Verunreinigung der Flüssigkeit (3) vorgesehen, welche einen Lichtschranken mit einem Geber (34) und einem Empfänger (35) aufweist, welche über Leitungen (33) mit der Meßeinrichtung (32) verbunden sind. Bei großer Trübung der Flüssigkeit (3), z. B. durch eingeblasene Staubeile, Fremdteilchen aus Hubstaplerabgasen od. dgl., wird eine Erneuerung der Flüssigkeit (3) erfolgen.

Die Drossel (27), die Heizeinrichtung (30), die pH-Wertüberwachungseinrichtung (38) und die Überwachungseinrichtung (32) für Verunreinigungen sind über entsprechende Leitungen (39) mit der Steuereinheit (11) verbunden und geben ihre Signale an diese bzw. empfangen von ihr (Drossel (27), Heizeinrichtung (30)) entsprechende Stell- bzw. Schaltsignale.

Die elektronische Auswerte- bzw. Steuereinrichtung (11) kann über eine Leitung (18), mit einer optischen, akustischen od. dgl. Signalgebereinheit (17) verbunden sein, welche bei Erkennen einer Fehlfunktion entsprechende Signale abgibt.

Es ist möglich, in Abhängigkeit von den Meßsignalen der Elektrode (2) die Gaszusammensetzung, insbesondere den CO_2 -Gehalt, in dem Volumen (15) mittels der Steuereinrichtung (11) zu steuern bzw. einzuregeln. Dazu kann von der Steuereinrichtung (11) über eine Steuerleitung (19) eine Molekularsiebeinheit (12) gesteuert werden, der über die Leitung (23) Atmosphäre des Behälters (15) zugeführt wird, die über eine Leitung (24) wieder in diesen eingespeist wird; in dieser Molekularsiebeinheit (12) kann entweder überschüssiges Gas, z. B. CO_2 aus der durchgeführten Atmosphäre entfernt werden oder es werden bei Mangel des entsprechenden Gasanteiles, z. B. CO_2 -Mangel, die anderen Gasbestandteile aus der Atmosphäre entfernt. In gleicher Weise kann eine Regelung anderer Gase z. B. NH_3 , NO usw. erfolgen.

Anstelle oder zusätzlich kann von der Steuereinheit (11) über eine Leitung (20) ein Druckbehälter (13) für CO_2 gesteuert werden, mit dem bei CO_2 -Mangel in der Atmosphäre des Behälters (15) über eine Leitung (22) CO_2 in den Behälter (15) eingespeist wird; bei CO_2 -Überschuß in der Behälteratmosphäre kann von der Steuereinheit (11) über eine Leitung ein zur Umgebungsluft führendes Ventil (42) geöffnet werden, um Frischluft in die Atmosphäre des Behälters (15) einzuleiten.

Der Behälter und gegebenenfalls auch die Prallplatte (7) können aus Kunststoff hergestellt sein.

Die Elektrode (2) umfaßt die selektiv durchlässige Membran (5), die Referenzflüssigkeit (3) und die pH-Elektrode (6) und ist als gassensitive z. B. CO_2 -sensitive Elektrode bekannt und im Handel erhältlich.

Die vorgesehenen Druck und Temperatur konstant haltenden Einrichtungen (27) bzw. (30) sind insbesondere von Bedeutung, wenn es sich um genaue Messungen handelt, da das Lösungsgleichgewicht der Gase, insbesondere von CO_2 , in Flüssigkeiten temperatur- und druckabhängig ist.

Prinzipiell ist es möglich, als Flüssigkeit (3) jede beliebige Flüssigkeit, z. B. Wasser, Glycerin, Alkohole, Amine (Triäthanolamin), saure oder alkalische Pufferlösungen, einzusetzen, in der die zu untersuchenden Gase, z. B. CO_2 , ein entsprechendes reversibles Lösungsgleichgewicht ausbilden können bevorzugterweise und zur Vereinfachung der Messung wird jedoch eine Pufferlösung eingesetzt.

Vorteilhaft ist es, wenn man eine normalerweise 0,1 molare Pufferlösung (z. B. Natriumcitratpufferlösung) für die Messung höherer CO_2 -Gehalte, z. B. ab 70 % CO_2 , in der zu untersuchenden Atmosphäre auf das 2 - 3-fache aufkonzentriert.

Vorteilhaft kann es ferner sein, wenn man in der Leitung (21), in der Pumpe (14), in der Leitung (25) oder

in dem Einleitungsrohr (9) einen Filter für Staub, Pollen od. dgl. anordnet, um eine Verunreinigung der Flüssigkeit (3) zu vermeiden.

Die Messungen erfolgen mit einem Durchsatz von etwa 10 cm³/min Meßgas und Vergleichsmessungen für CO₂ ergaben eine Genauigkeit von 2 % des jeweiligen CO₂-Meßwertes.

5 Es ist verständlich, daß zur Messung von mehreren Gasbestandteilen, mehrere Meßgasmenen dem Gasgemisch entnommen werden können oder eine Meßgasmenge hintereinander durch mehrere Meßbehälter für unterschiedliche Gase hindurchgeführt werden kann.

10 Wenn mit Hilfe der Drossel (27) eine Druckänderung im Behälter (1) vorgenommen wird, kann gleichzeitig eine entsprechende Meßbereichumschaltung erfolgen, um die geänderte Löslichkeit des zu bestimmenden Gases zu berücksichtigen.

An sich könnte erfindungsgemäß auch derart vorgegangen werden, daß bei kleinen Anteilen des zu bestimmenden Gases in der Auswerteeinheit ein bestimmter Signalwert als Sollsignal der Elektrode festgelegt wird und solange der Druck im Behälter erhöht wird, bis das Ausgangssignal der Elektrode diesen Sollwert aufgrund der durch den Druck erhöhten Löslichkeit des zu bestimmenden Gases erreicht. Aus dem dazu erforderlichen Wert des Druckes kann sodann der Partialdruck des Gases berechnet werden.

15 Eine Einsatzmöglichkeit der erfindungsgemäßen Anordnung, insbesondere der CO₂-Messung besteht z. B. auch darin, daß die Steuereinrichtung betriebsmäßig mit der Zuluftklappe von Feststoffheizanlagen bzw. den Regeleinrichtungen für die Gas- oder Ölzufuhr von Heizanlagen verbunden ist, um die Verbrennung zu optimieren. Durch die Meßeinrichtung werden Teilmengen der Rauchgase geführt.

20

25

PATENTANSPRÜCHE

30

35 1. Verfahren zur Bestimmung des Anteiles eines bestimmten Gases bzw. dessen Partialdruckes in einer Gasatmosphäre bzw. in einem Gasgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine dem Gasgemisch entzogene Teilmenge als Meßgas durch eine Flüssigkeit geleitet wird, in der sich ein reversibles partialdruckabhängiges Lösungsgleichgewicht des zu bestimmenden Gases einstellt, daß die Menge des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit einer für dieses Gas bzw. für eine Verbindung dieses Gases sensitiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem Gasanteil bzw. dem Partialdruck des zu bestimmenden Gases in der Gasatmosphäre entsprechender Meßwert abgenommen wird.

40

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes einer Gasatmosphäre bzw. eines Gasgemisches die dem Gasgemisch entzogene Teilmenge als Meßgas durch die Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, insbesondere eine Pufferlösung, z. B. eine (Natrium)Citratpufferlösung, Natrium-Phosphat- oder Natrium-Acetat-Pufferlösung mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, z. B. zwischen 4 und 5, vorzugsweise 4,3 bis 4,7, insbesondere 4,5, geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges CO₂-Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, daß der Gehalt der Flüssigkeit an gelöstem CO₂ mit einer CO₂-sensitiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem CO₂-Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird.

50 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Bestimmung des NH₃-Gehaltes eines Gasgemisches das dem Gemisch entzogene Meßgas durch die Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, insbesondere eine Pufferlösung, z. B. eine Natriumphosphat-Pufferlösung, eine NaOH + EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure)-Pufferlösung, mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere zwischen 11 bis 13 geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges NH₃-Lösungsgleichgewicht
55 eingestellt wird, daß der Gehalt der Flüssigkeit an gelöstem NH₃ mit einer NH₃-sensitiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem NH₃-Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Bestimmung des NO-Gehaltes eines Gasgemisches das dem Gemisch entzogene Meßgas durch eine Flüssigkeit, vorzugsweise eine wässrige Lösung, z. B. Phosphorsäure oder TIRON (= Dinatriumsalz der Brenzcatechindisulfonsäure) mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere kleiner 2, geleitet und darin ein reversibles partialdruckabhängiges NO_2^- -Lösungsgleichgewicht eingestellt wird, daß der Gehalt der Flüssigkeit an vorhandenem NO_2^- mit einer NO_2^- -selektiven Elektrode gemessen wird und daß das Ausgangssignal der Elektrode als dem NO-Partialdruck in dem Gasgemisch entsprechender Meßwert abgenommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der Flüssigkeit während der Messung konstant gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Meßgas, vorzugsweise kontinuierlich, durch die Flüssigkeit gepumpt wird und gegebenenfalls mit der Flüssigkeit verwirbelt bzw. in diese eingepert bzw. eingedüst wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Meßgas mit gleichbleibendem Druck, gegebenenfalls mit einem gegenüber dem Umgebungsdruck erhöhtem Druck, in die Flüssigkeit eingespeist wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die das Meßgas darstellende Teilmenge einem Container bzw. einer Lagerhalle od. dgl., insbesondere einem Kühlbehälter, einem Kühlraum od. dgl., in denen eine bestimmte Atmosphärenzusammensetzung eingeregelt wird, entzogen wird und daß in Abhängigkeit vom Ausgangssignal der Elektrode die Gaszufuhr, insbesondere CO_2 -Zufuhr, zu dem Container bzw. zur Lagerhalle bzw. die Gaszusammensetzung, insbesondere der CO_2 -Gehalt, der Atmosphäre geregelt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das entnommene Meßgas in das Gasgemisch bzw. in den Container bzw. Lagerraum rückgeführt wird.
10. Anordnung zur Messung des Anteiles eines bestimmten Gases, z. B. CO_2 , NH_3 , NO, bzw. dessen Partialdruckes in einer Gasatmosphäre bzw. in einem Gasgemisch, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine für das zu bestimmende Gas bzw. eine Verbindung desselben sensitive Elektrode (2), z. B. CO_2 -sensitive, NH_3 -sensitive oder NO_2^- -sensitive Elektrode, in eine in einem Behälter (1) befindliche Flüssigkeit (3) eingetaucht ist, in welcher Flüssigkeit ein reversibles Lösungsgleichgewicht für das zu bestimmende Gas einstellbar ist, daß eine an den Behälter (1) angeschlossene Pumpe (14) zur vorzugsweise kontinuierlichen Durchleitung einer Teilmenge des Gasgemisches als Meßgas durch die Flüssigkeit (3) vorgesehen ist und daß die Elektrode (2) an eine Meß- bzw. Steuer- bzw. Auswerteeinheit (11) zur Anzeige bzw. Aufzeichnung des dem Partialdruck des zu bestimmenden Gases im Meßgas entsprechenden Ausgangssignals der Elektrode (2) angeschlossen ist.
11. Anordnung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit (3) eine Pufferlösung, z. B. (Natrium)Citratpufferlösung, Natriumphosphat oder Natriumacetat-Pufferlösung od. dgl., mit im wesentlichen fixem pH-Wert ist, der gegebenenfalls auf einen Wert zwischen 4 und 5, vorzugsweise 4,3 bis 4,7, insbesondere 4,5 eingestellt ist.
12. Anordnung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit (3) eine Natriumphosphat-Pufferlösung, eine $\text{NaOH} + \text{EDTA}$ (Ethylendiamintetraessigsäure)-Pufferlösung, mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere zwischen 11 bis 13 ist.
13. Anordnung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit (3) Phosphorsäure oder TIRON (= Dinatriumsalz der Brenzcatechindisulfonsäure) mit einem im wesentlichen fixierten pH-Wert, insbesondere kleiner 2 ist.
14. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Behälter (1) mit einer Isolierung (26) zur Temperaturkonstanthaltung versehen ist.
15. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Behälter (1) mit einer gegebenenfalls von der Steuereinrichtung (11) gesteuerten Heizeinrichtung (28, 29, 30) und gegebenenfalls mit einer Thermostatisierungseinrichtung (31) versehen ist.

16. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Gasauslaß (10) des Behälters (1) eine gegebenenfalls von der Steuereinrichtung (11) verstellbare bzw. einregelbare Drossel (27) zum Druckaufbau bzw. zur Druckkonstanthaltung des im Behälter (1) herrschenden Druckes und gegebenenfalls zur Meßbereichsumschaltung angeordnet ist.
17. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Überwachung des pH-Wertes der Flüssigkeit (3) eine in die Flüssigkeit (3) eingetauchte pH-Elektrode (36) vorgesehen ist, die mit einer Meßeinrichtung (38) verbunden ist, die an die Steuereinrichtung (11) angeschlossen ist.
18. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Feststellung von Verunreinigungen in der Flüssigkeit (3) ein die Flüssigkeit (3) durchstrahlender Lichtschrank mit einem Geber (34) und einem Empfänger (35) vorgesehen ist, wobei der Empfänger (35) mit einer Meßeinrichtung (32), verbunden ist, die an die Steuereinrichtung (11) angeschlossen ist.
19. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pumpe (14) zwischen den Behälter (1) und einen Container oder Lagerraum (15), insbesondere Kühl-Kontainer oder Kühlraum, in welchem eine kontrollierte Atmosphäre aufrechterhalten wird, geschaltet ist, und daß eine CO₂-Versorgungseinrichtung (13), z. B. ein CO₂-Druckbehälter, und/oder CO₂-Einregeleinrichtung (12), z. B. Molekularsieb/Gastrennmembran od. dgl., des Containers bzw. Lagerraums (15) an die Meß- bzw. Auswerteeinheit (11) angeschlossen und von dieser gesteuert sind.
20. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß an die Meß- bzw. Auswerteeinheit (11) der Elektrode (2) ein Signalgeber (17), z. B. eine optische oder akustische Warneinrichtung, angeschlossen ist, mit dem bei einem einen vorgegebenen Wert überschreitenden CO₂-Gehalt in dem untersuchten Meßgas eine (Warn)Signalgabe erfolgt.
21. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Behälter (1) eine die CO₂-Elektrode gegenüber den Luftblasen des eingeleiteten Meßgases abschirmende Prallplatte (7) angeordnet ist.
22. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Druckausgleichsöffnung (41) in der Elektrode (2) mit dem Behälterinneren über eine Druckausgleichleitung (40) verbunden ist.
23. Anordnung nach einem der Ansprüche 10 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einlaßleitung (9) für das Meßgas als Ausströmdüse z. B. in Form einer Fritte oder eines Gitters ausgebildet ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

Ausgegeben

26. 08.1991

Blatt 1

Int. Cl.⁵: G01N 7/00

G01N 27/26

G01N 27/28

