



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00510

(22) Data de depozit: 01/07/2014

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. 1/2016

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ " PETRU PONI "
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODA
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• PIȘLARU-DĂNESCU LUCIAN,
STR. STÎNJENEILOR NR. 19, BL. 6, SC. 1,
AP. 4, SINAIA, PH, RO;
• TELIPAN GABRIELA,
STR. ION CÂMPINEANU NR.26, BL.8, SC.3,
ET.7, AP.105, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• RACLEȘ CARMENUS, STR. VITEJILOR
NR. 17, BL. A4, SC. A, ET. 4, AP. 4, IAȘI, IS,
RO

(54) SENZOR DE CONCENTRAȚIE CO₂ CU ELEMENT SENSIBIL
CU POLIMER SUPRAMOLECULAR ORGANO-SILOXANIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de concentrație CO₂, cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, pentru detecția CO₂ din mediul atmosferic sau industrial, cu aplicații în sistemele de monitorizare în buclă deschisă, ca, de exemplu, analizoare de gaze, și în domeniul menținerii unor parametri fizico-chimici constanți ce depind de concentrația de CO₂, atunci când senzorul este dispus pe calea inversă a buclelor de reglare automată. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-un element sensibil la CO₂ (E_s) și un sistem electronic de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil (E_s), în care elementul sensibil (E_s) este alcătuit dintr-un substrat (1) din alumina, o grilă (2) interdigitală ce este depusă pe o parte a substratului (1), având grosimea de 30 μm, formată din câte trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0,25 mm, pe o distanță de 3 mm, un strat (3) sensibil obținut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH₅ în cloroform și depus pe substratul (1) prin centrifugare, în grosime de 200-250 nm, două paduri (4) de formă pătrată cu latura de 1 mm, realizate împreună cu grila (2) interdigitală, prin intermediul cărora se culege tensiunea de răspuns, în intervalul 0,092 - 0,670 mV, furnizată de elementul sensibil (E_s) atunci când este expus unei concentrații de CO₂ în intervalul 100 -1000 ppm, iar sistemul electronic de con-

diționare a semnalului, furnizat de elementul sensibil la CO₂, este alcătuit din două module (BA1, BA2) de amplificare, conectate în cascadă și realizate cu amplificatoare (U1 și U2) operaționale în conexiune inversoare.

Revendicări: 2
Figuri: 5

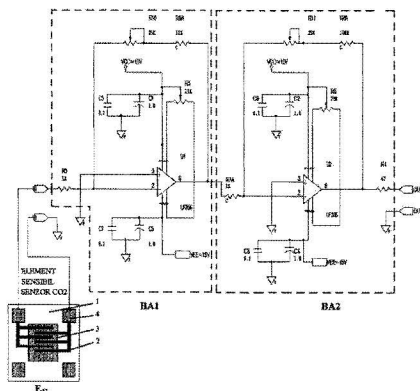
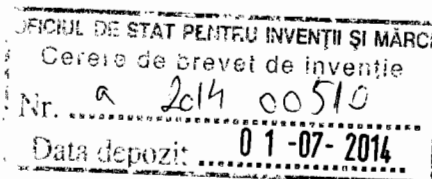


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Senzor de concentratie CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic

Invenția se referă la un senzor de concentratie CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, pentru detectia CO₂ din mediu atmosferic sau industrial, cu aplicatii în sistemele de monitorizare în buclă deschisă, ca de exemplu analizoare de gaze și în domeniul mentinerii unor parametri fizico-chimici constanti ce depind de concentratia de CO₂, atunci cand senzorul este dispus pe calea inversa a buclelor de reglare automată.

Sunt cunoscute următoarele soluții tehnice:

a) Senzori de concentratie CO₂ (pentru detectia CO₂), obținuți prin tehnologia straturilor groase. Senzorii de concentratie CO₂ de tip semiconductor pe bază de oxizi semiconductori cu straturi groase au fost primii senzori realizați. Materialul sensibil semiconductor este depus sub formă de pastă pe un tub din alumina realizand un strat sensibil. Încălzitorul este realizat sub forma unei serpentine și este dispus în interiorul tubului de alumina, astfel încat să fie separat de stratul sensibil. Electrozii sunt realizați din microfibre și sunt incluși în materialul semiconductor.

O alta tehnologie de obtinere a senzorilor de concentratie CO₂ obținuți prin tehnologia straturilor groase este serigrafia unei paste sensibile pe un electrod depus pe un substrat de alumina. Încălzitorul este realizat prin depunere pe partea opusă substratului. Tehnica serigrafică de depunere a stratului oxidic pe substratul senzorului comportă trei etape:

1. Obținerea pudrei oxidice prin metode precum sol gel sau precipitare, descompunere termică săruri sau oxizi;
2. Obținerea pastei sensibile prin umectarea pudrei oxidice într-un compus organic terpeneol sau alcool polivinilic sau cu apă distilată;
3. Serografierea pastei sensibile pe substratul senzorului.

Elementele sensibile oxidice se sintetizează prin metode chimice pornind de la soluții de săruri, metal pur dizolvat în acizi cu rol de precursori și/sau descompunere termică a sărurilor sau oxizilor. Materialele de dopaj, de exemplu cele cu rol de catalizatori, se pot introduce în timpul preparării pastei oxidice prin

amestecarea pudrei oxidice calcinată cu soluția de sare sau prin adăugare de metale (metoda coloidală). În acest caz, suprafața oxidului semiconductor absoarbe metalul cu rol de catalizator din soluție. Cantitățile de catalizator care se introduc sunt în general mici, de 1-3%. Materialele de dopaj cel mai des utilizate sunt Pt, Pd, Au, Cu sau La și Ca.

b) Senzori de concentrație CO₂ (pentru detectia CO₂), obținuți prin tehnologia straturilor subțiri. În tehnologia straturilor subțiri tehnicile se împart în mai multe categorii: depunere fizică în vapori (PVD), depunere chimică în vapori (CVD), magnetron sputtering și tehnica sol gel.

Tehnologia straturilor subțiri bazată pe depunerea fizică în vapori (PVD) are câteva limitări sau dezavantaje privitoare la neomogenitatea compoziției stratului oxidic depus și dificultăți în controlul grosimii stratului. Metoda de depunere chimică în vapori (CVD), ce presupune un echipament simplu cu posibilitatea de sinteză a elementelor sensibile la temperatură joasă, simultan cu obținerea de particule ultrafine, abilitate de control al formei particulelor precum și adăugarea de dopanți. În plus, obținerea unor straturi oxidice poroase și cu suprafețe specifice mari, conduce la mărirea sensibilității senzorilor. Metoda depunerii prin procedeul de magnetron sputtering este scumpă și duce la formarea de straturi subțiri dense. Metoda sol gel permite obținerea straturilor subțiri nanostructurate.

Alte dezavantajele ale soluțiilor cunoscute sunt următoarele:

- timpul de răspuns ridicat, mai mare de $\tau = 120$ s;
- necesita un incalzitor care sa realizeze o temperatura de minim 150 °C, (uzual in intervalul 150 °C - 200 °C);
- complexitate ridicata.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui sensor de măsurare a concentrației de CO₂ în intervalul 100 ppm - 1000 ppm prin realizarea unui element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic CH₅, depus într-un strat sensibil de grosime 200 nm – 250 nm și a unei scheme electronice de condiționare a semnalului furnizat de elementul sensibil al sensorului, alcătuită din două module de amplificare, conectate în cascada, cu un factor global de amplificare $A = 1000$.

Senzor de concentratie CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate, prin aceea ca este alcătuit dintr-un element sensibil senzor CO₂, un sistem electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO₂, in care:

- elementul sensibil senzor CO₂ este alcatuit dintr-un substrat din alumina, o grila interdigitala ce este depusa pe o parte a substratului din alumina, avind grosimea medie de 30 μm, formata din cate trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0.25 mm, pe o distanta de 3 mm, stratul sensibil obtinut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH₅ in cloroform si depus prin centrifugare pe substratul din alumina, in grosime de 200 nm – 250 nm, doua paduri de forma patrata cu latura de 1 mm realizate impreuna cu grila interdigitala prin intermediul carora se culege tensiunea de raspuns in intervalul 0,092 mV – 0,670 mV; tensiunea de raspuns este furnizata de elementul sensibil senzor CO₂ atunci cand este expus unei concentratii de CO₂ in intervalul 100 ppm - 1000 ppm.

- sistemul electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO₂, este dispus in imediata vecinatate a elementului sensibil si este alcatuit din doua module de amplificare: modulul de amplificare cu factorul x10 si un alt modulul de amplificare cu factorul x100; cele doua module de amplificare sunt conectate in cascada si realizate cu circuite integrate amplificatoare operationale; modulul de amplificare cu factorul A1 = 10 contine o structura cu amplificator operational U1 in conexiune inversoare, iar factorul de amplificare X10 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente (R9A+R10)/R3; modulul de amplificare cu factorul A2 = 100 contine o structura cu amplificator operational U2 in conexiune inversoare, iar factorul de amplificare X100 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente (R8A+R11)/R7A.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- prin utilizarea polimerului organosiloxanic supramolecular CH₅ in componenta elementului sensibil, timpul de raspuns s-a redus la $\tau = [60-90]$ s;

- nu necesita incalzitor, element dificil de realizat, care se alimenteaza in curent constant de $I = 1A - 2A$;
- simplificare constructiva;
- extinderea intervalului de concentratii de CO_2 detectat pana la valoarea de 5000 ppm, prin variatia grosimii stratului sensibil de polimer organosiloxanic supramolecular CH5.

Se da în continuare un exemplu de realizare al inventiei în legatură cu fig. 1.. .5, care reprezintă:

- fig. 1, schema bloc a senzorului de concentratie a CO_2 cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform inventiei;
- fig. 2, schema detaliata a senzorului de concentratie a CO_2 ; elementul sensibil realizat cu polimer supramolecular organo-siloxanic si schema electronica de conditionare, conform inventiei;
- fig. 3, structura polimerului supramolecular organo-siloxanic CH5, conform inventiei;
- fig. 4, caracteristicile tensiune in functie timp pentru trei senzori expusi la aceeasi concentratie de 1000 ppm CO_2 ;
- fig. 5, caracteristicile tensiune in functie de timp pentru primul sensor, expus la concentratia de 100 ppm si la concentratia de 1000 ppm CO_2 .

Senzorul de concentratie a CO_2 cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform figurii 1 si figurii 2 este alcătuit din următoarele:

- elementul sensibil senzor CO_2 , E_s , conform inventiei;
- sistemul electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO_2 , fig. 1, este alcatuit din doua module de amplificare: modulul **BA 1**, de amplificare cu factorul x10 si modulul **BA 2**, de amplificare cu factorul x100 conectate in cascada si realizate cu circuitele integrate amplificatoare operationale.

Elementul sensibil senzor CO_2 , E_s , conform inventiei, figurile 1-3, este alcatuit dintr-un substrat 1 din alumina cu dimensiunile de 5 x 5 x 0.6 mm, unde pe o parte a substratului 1 s-a depus o grila interdigitala 2 prin procedeul de

magnetron sputtering in urmatoarele conditii: presiune 1,9 torr, tensiune 500V, timp de depunere 30 minute. Grila interdigitala 2 are grosimea medie de 30 μm si este formata din cate trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0.25 mm, pe o distanta de 3 mm, fig. 2. Stratul sensibil 3 este obtinut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH_5 in cloroform si depus pe substratul 1 prin centrifugare, in grosime de 200 nm – 250 nm.

Metoda de sinteza a polimerului organosiloxanic supramolecular CH_5 :

- Polimerul supramolecular organosiloxanic conform structurii prezentate in fig. 3, codificat CH_5 , s-a sintetizat prin reactia de policondensare dintre un complex siloxanic diacid cu inele imidice - 1,3 bis(carboxitrimelitido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid ca donor de protoni si diamina aromatica, - 4,4' bipiridina ca acceptor de proton recristalizata din benzen (m.p. 109-112°C).

- Acidul carboxilic 1,3 bis(carboxitrimelitido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid s-a preparat conform procedurii: 2g (10,4 mmoli) anhidrida trimelitica si 1,24 g (1,4ml, 5mmoli) bis(aminopropil)tetrametildisiloxan s-au refluxat in 5 ml dimetilformamida (DMF) urmat de uscare timp de 5 ore. Dupa racire, masa de reactie s-a precipitat in apa si s-a spalat repetat, de 2-3 ori in apa la temperatura de 70°C-80°C pentru eliminarea excesului de anhidrida trimelitica. Produsul de reactie obtinut s-a recristalizat din tetrahidrofuran THF (m.p. 200°C).

- Avand in vedere cele de mai sus, polimerul organosiloxanic supramolecular CH_5 s-a sintetizat prin reactia dintre 4,4' bipiridina si acidul carboxilic sintetizat 1,3 bis(carboxitrimelitimido-N-propilen) tetrametildisiloxan diacid, in amestec stoechiometric in tetrahidrofuran solutie concentratie 5%, urmat de uscare la 50°C timp de 1 ora. Solventul (tetrahidrofuran THF), este indepartat prin distilare in vid.

Elementul sensibil senzor CO_2 , E_s , conform inventiei, furnizeaza o tensiune de raspuns in intervalul 0,092 mV – 0,670 mV, masurata dupa un timp de 90 secunde, atunci cand este expus unei concentratii de CO_2 corespunzator cu intervalul 100 ppm - 1000 ppm. Tensiunea de raspuns este culeasa prin intermediul celor doua paduri 4, de forma patrata cu latura de 1 mm, realizati

impreama cu grila interdigitala 2, fig.2, prin acelasi procedeu de magnetron sputtering.

Sistemul electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO₂, fig. 1, contine doua module de amplificare, **BA 1** si **BA 2** conectate in cascada si realizate cu circuitele integrate amplificatoare operationale.

Modulul **BA 1** denumit modul de amplificare cu factorul $A1 = 10$, fig. 2, contine o structura cu amplificator operational U1, in conexiune inversoare. Factorul de amplificare X10 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente $(R9A+R10)/R3$. Grupele de condensatoare C₁ – C₅ si C₃ – C₇ realizeaza o decuplare a tensiunii de alimentare, in imediata apropiere a amplificatorului operational U1.

Modulul **BA 2** denumit modul de amplificare cu factorul $A2 = 100$, fig. 2, contine o structura cu amplificator operational U2, in conexiune inversoare. Factorul de amplificare X100 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente $(R8A+R11)/R7A$. Grupele de condensatoare C₂ – C₆ si C₄ – C₈ realizeaza o decuplare a tensiunii de alimentare, in imediata apropiere a amplificatorului operational U2.

Amplificatoarele operationale U1 si U2 au capabilitati de reglaj al ofsetului la intrare, prin intermediul potentiometrelor R5 respectiv R6. Algoritmul de reglare al ofsetului la intrare este urmatorul :

1. Cu rezistenta R7A deconectata si intrarea inversoare a amplificatorului operational U1 conectata la potentialul nul, se actioneaza iterativ asupra potentiometrului R5, pina cand tensiunea la iesire, (pinul 6/U1), se anuleaza;
2. Cu aceeasi rezistenta R7A deconectata si intrarea inversoare a amplificatorului operational U2 conectata la potentialul nul, se actioneaza iterativ asupra potentiometrului R6, pina cand tensiunea la iesire, (pinul 6/U2), se anuleaza;

Elementul sensibil al senzorului de concentratie CO₂, fig. 2, se conecteaza la amplificatorul operational U1 in modul comun, intre intrarea inversoare si borna de potential de referinta.

Deoarece impedanta de intrare ale celor doua amplificatoare operationale U1 si U2, fig 2, ca elemente componente active ale modulelor **BA 1** si **BA 2**, conform inventiei, este teoretic infinita uzual de ordinul $Z \approx 10M\Omega$ si curentii de polarizare sunt de ordinul 4 pA - 5 pA, valoarea masurata a concentratiei de CO₂ este foarte precisa atunci cand elementul sensibil este conectat la partea electronica de conditionare a semnalului, in imediata vecinatate a acesteia.

Factorul de amplificare global $A = A1 \times A2 = 1000$ este calculat ca fiind produsul factorilor de amplificare individuali, $A1 = 10$ respectiv $A2 = 100$, deoarece fiecare dintre modulele de amplificare reprezinta un cvadripol, iar interactiunea celor doi cvadripoli se face exclusiv pe la borne.

Modulul **BA 1** se conecteaza in cascada cu modulul **BA 2**, fig 1, fig 2 si formeaza modulul de conditionare al semnalului de la elementul sensibil senzor CO₂, E_s (amplificare in 2 trepte).

Tensiunea de alimentare stabilizata a modulului de conditionare al semnalului de la elementul sensibil senzor CO₂, E_s , V_{cc} respectiv V_{EE} este diferentiala, $\pm 15V_{cc}$, considerata prin raport cu potentialul de referinta 0V.

In Fig. 4 se prezinta caracteristicile tensiune in functie timp pentru trei senzori expusi la aceeasi concentratie de 1000 ppm CO₂, la care grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitala 2, variaza in intervalul 200 nm – 250 nm:

- pentru senzorul-1, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitala 2, este de 200 nm ;
- pentru senzorul-2, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitala 2, este de 220 nm ;
- pentru senzorul-3, grosimea stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitala 2, este de 250 nm.

Se constata ca o grosime a stratului polimeric 3, depus pe grila interdigitala 2, de 200 nm, (senzorul-1), este optima, pentru realizarea intervalului 100 ppm - 1000 ppm de concentratie de CO₂, deoarece caracteristica tensiune in functie de timp

este cvasiconstanta. De asemenea, fenomenele tranzitorii se sting într-un interval mediu de timp $\lambda = 5$ s iar semnalul de la ieșirea senzorului are o amplitudine medie de $A = 700$ mV, ce permite interfatarea cu un modul electronic de semnal unificat în tensiune/curent.

În Fig. 5 se prezintă caracteristicile tensiune în funcție de timp pentru senzorul-1 expus la concentrația de 100 ppm, corespunzătoare limitei inferioare a intervalului de concentrații pentru care este definit senzorul, precum și la concentrația de 1000 ppm CO₂, corespunzătoare limitei superioare a intervalului de concentrații pentru care este definit senzorul, conform invenției.

Senzorul de concentrație CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, a cărui schemă detaliată este redată în fig. 2, conform invenției, funcționează în modul următor: atunci când elementul sensibil senzor CO₂, E_s este expus unei concentrații de CO₂ în intervalul 100 ppm - 1000 ppm, între cele două pad-uri 4, apare o diferență de potențial (tensiune de răspuns) în intervalul 0,092 mV – 0,670 mV. Diferența de potențial de la elementul sensibil E_s se aplică la intrarea modului de amplificare **BA1**. La ieșirea modului de amplificare **BA1** se obține o diferență de potențial în intervalul 0,92 mV – 6,7 mV, corespunzătoare intervalului de concentrații de CO₂ 100 ppm - 1000 ppm. Modulul **BA 1**, de amplificare cu factorul $A1 = 10$ se conectează în cascada cu modulul **BA 2**, de amplificare cu factorul $A2 = 100$, fig. 2. Diferența de potențial rezultată la ieșirea modului **BA1**, de amplificare se aplică la intrarea modului **BA2**, de amplificare. La ieșirea modului **BA2**, de amplificare se obține o diferență de potențial în intervalul 92 mV – 670 mV, fig.4, fig.5, corespunzătoare intervalului de concentrații de CO₂ 100 ppm - 1000 ppm.

Revendicări

1. Senzor de concentratie CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un element sensibil senzor CO₂ (**E_s**) și un sistem electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO₂, in care:

- elementul sensibil senzor CO₂ (**E_s**) este alcătuit dintr-un substrat (1) din alumina, o grila interdigitala (2) ce este depusa pe o parte a substratului (1), avind grosimea medie de 30 μm, formata din cate trei electrozi din aur, cu un pas interdigital constant de 0.25 mm, pe o distanta de 3 mm, stratul sensibil (3) obtinut prin dizolvarea unui polimer supramolecular organo-siloxanic CH₅ in cloroform și depus pe substratul (1) prin centrifugare, in grosime de 200 nm – 250 nm, doua paduri (4), de forma patrata cu latura de 1 mm realizate impreuna cu grila interdigitala (2), prin intermediul carora se culege tensiunea de raspuns in intervalul 0,092 mV – 0,670 mV, furnizata de elementul sensibil senzor CO₂ (**E_s**) atunci cand este expus unei concentratii de CO₂ in intervalul 100 ppm - 1000 ppm.

- sistemul electronic de conditionare a semnalului furnizat de elementul sensibil senzor CO₂, este alcătuit din doua module de amplificare: modulul (**BA 1**), de amplificare cu factorul x10 și modulul (**BA 2**), de amplificare cu factorul x100 conectate in cascada și realizate cu circuitele integrate amplificatoare operationale; modulul de amplificare (**BA 1**), cu factorul A1 = 10, contine o structura cu amplificator operational U1 in conexiune inversoare, factorul de amplificare X10 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente (R9A+R10)/R3; modulul de amplificare (**BA 2**), cu factorul A2 = 100, contine o structura cu amplificator operational U2 in conexiune inversoare, factorul de amplificare X100 este realizat prin ajustarea valorilor raportului de rezistente (R8A+R11)/R7A.

2. Senzor de concentratie CO₂ cu element sensibil cu polimer supramolecular organo-siloxanic, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea că** functioneaza astfel: cand elementul sensibil senzor CO₂, (**E_s**) este

expus unei concentratii de CO₂ in intervalul 100 ppm - 1000 ppm, intre cele doua pad-uri (4), apare o diferenta de potential (tensiune de raspuns) in intervalul 0,092 mV – 0,670 mV, diferenta de potential de la elemental sensibil (**E_s**) se aplica la intrarea modulului de amplificare (**BA1**), la iesirea modulului de amplificare (**BA1**) se obtine o diferenta de potential in intervalul 0,92 mV – 6,7 mV, modulul (**BA 1**), de amplificare cu factorul A1 = 10 se conecteaza in cascada cu modulul (**BA 2**), de amplificare cu factorul A2 = 100, diferenta de potential rezultata la iesirea modulului (**BA1**), de amplificare se aplica la intrarea modulului (**BA2**), de amplificare, la iesirea modulului (**BA2**), de amplificare se obtine o diferenta de potential in intervalul 92 mV – 670 mV, corespunzatoare intervalului de concentratii de CO₂ 100 ppm - 1000 ppm.

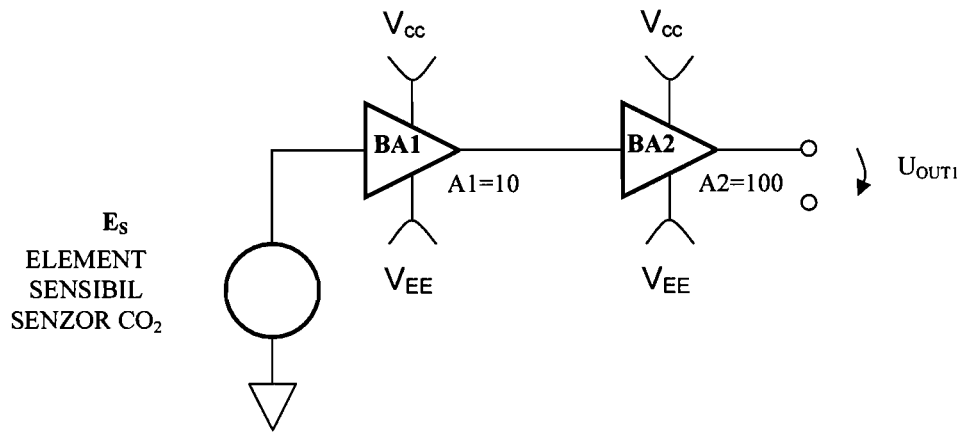


Fig. 1.

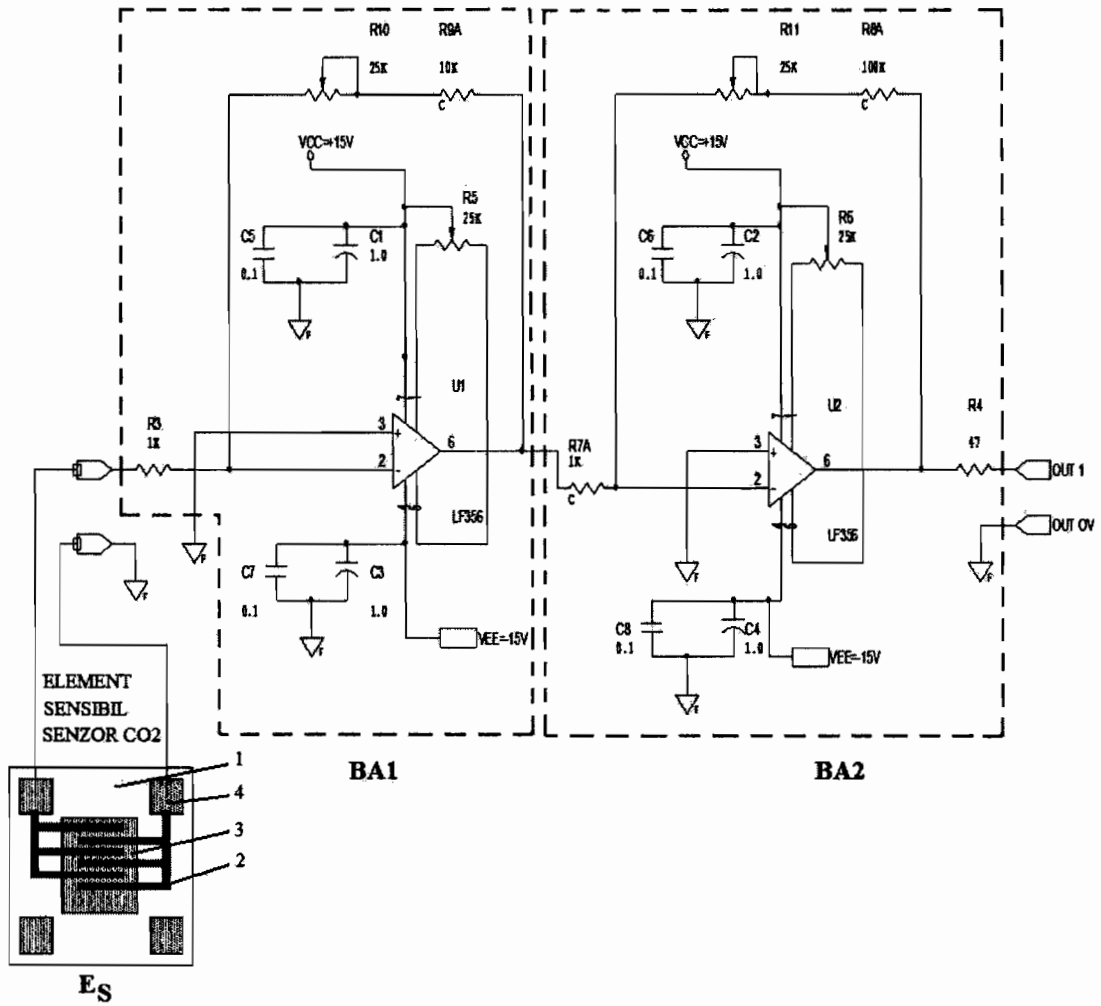


Fig. 2.

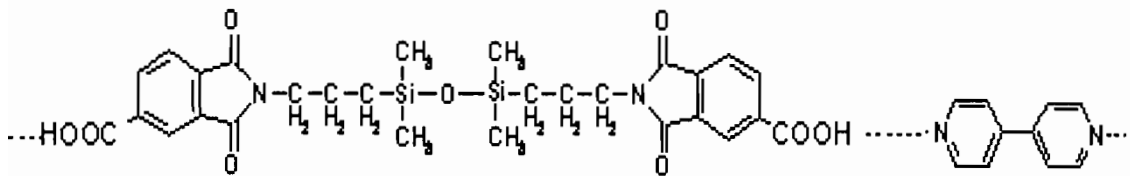


Fig. 3.

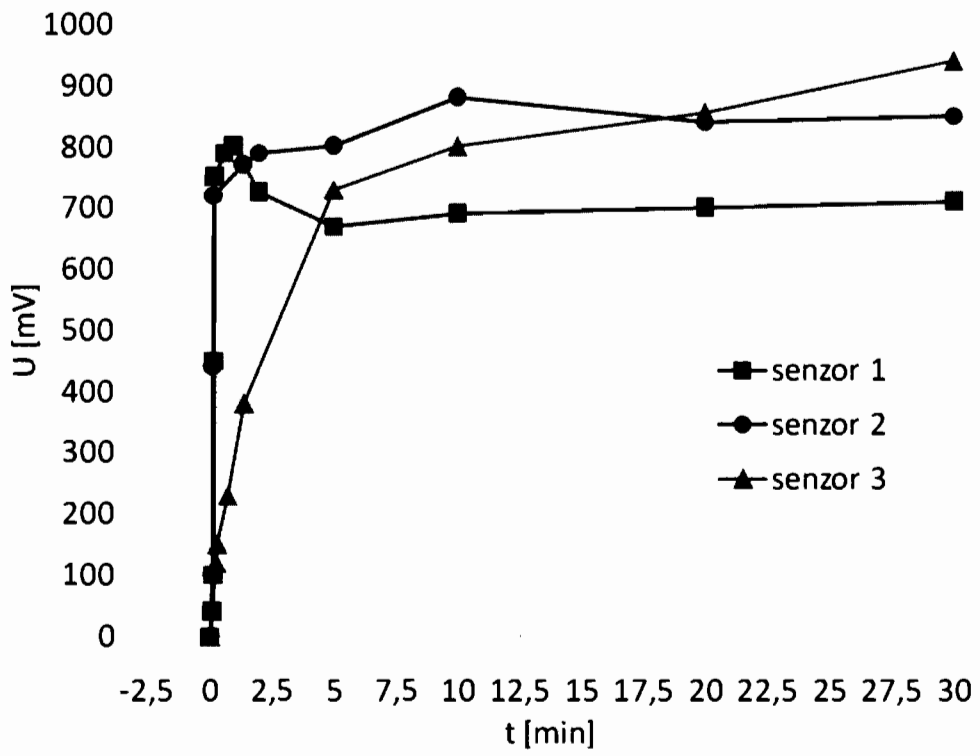


Fig. 4.

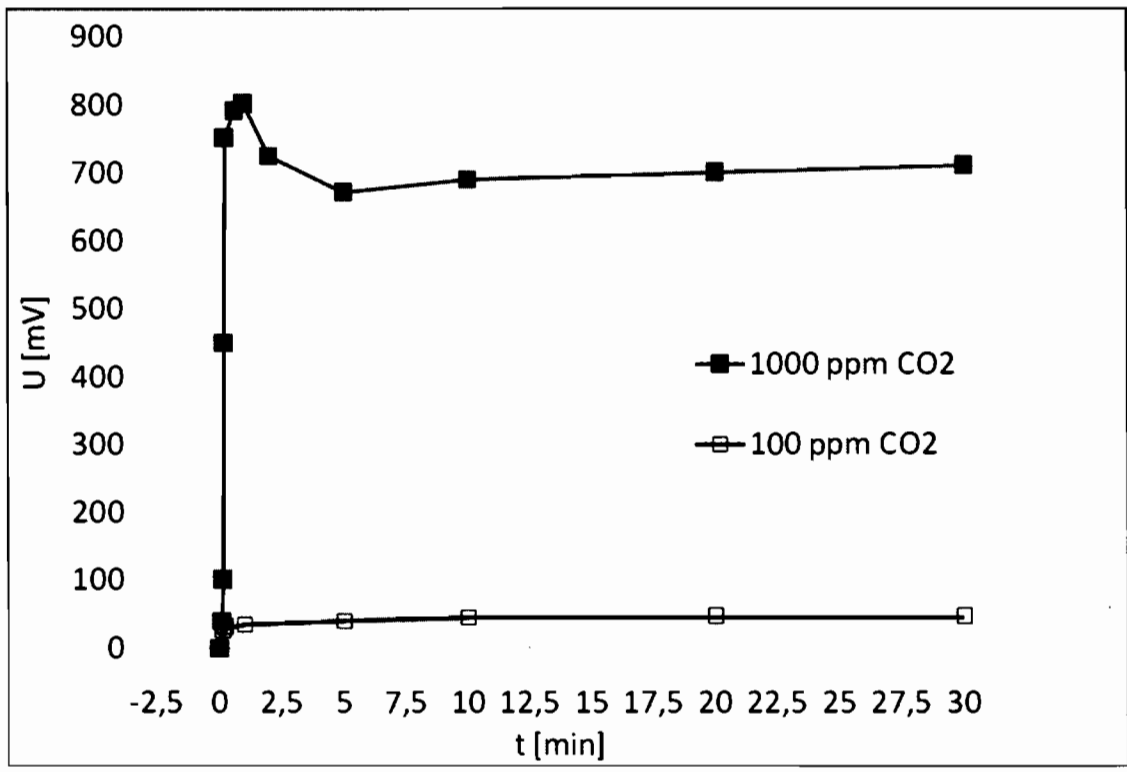


Fig. 5.