

1 Einleitung

Spektroskopische Verfahren haben sich über Jahre hin bei der Analyse von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen bewährt, da sie eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit aufweisen, über kurze Ansprechzeiten verfügen und somit eine kontinuierliche und zerstörungsfreie Analyse erlauben. Besonders auf dem Gebiet der industriellen Gasanalyse hat sich die nichtdispersive Infrarotspektroskopie (kurz: NDIR) bewährt. Seit der ursprünglichen Form der ersten NDIR-Geräte, die unter dem Namen „URAS“ (Ultrarotabsorptionsschreiber) von Lehrer und Luft [1, 2] bei der BASF in Ludwigshafen entwickelt worden sind, ist diese Technik stetig verbessert worden. Am Grundprinzip der ohne spektrale Zerlegung auskommenden Analyse mit selektiven opto-pneumatischen Empfängern hat sich bis heute nichts geändert. Dabei wird ein opto-akkustischer Effekt ausgenutzt, der bereits 1881 von Bell [3], Tyndall [4, 5] und Röntgen [6] beschrieben wurde. Wird ein Gas in einer Kammer eingeschlossen und mit infrarotem Licht bestrahlt, so werden die Gasmoleküle zu Schwingungen angeregt. Die Rückkehr in den energetischen Grundzustand erfolgt strahlungslos durch Stöße. Durch Modulation der einfallenden IR-Strahlung, die zu einer Erwärmung des Gases führt, entstehen im Inneren der Kammer Wechseldrücke, die durch eine Membran oder ein Mikrofon nach außen hin übertragen und in elektrische Wechselspannung umgewandelt werden können. Neben Lehrer und Luft beschäftigten sich auch Viengerov [7] und Pfund [8] mit dem Phänomen der opto-pneumatischen Empfänger, doch die von ihnen konzipierten Meßanordnungen konnten sich nicht durchsetzen, da sie für technische Anwendungen ungeeignet waren. Mit der NDIR-Technik kann heute routinemäßig eine Vielzahl von Prozessen überwacht werden. Ein sehr wichtiges Gebiet ist dabei die Emissions- und Immissionsmessung gemäß der vorliegenden Richtlinien der Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung [9–13]. Bei der Messung von Luftschadstoffen wie SO_2 , CO , NO_x , Kohlenwasserstoffen und HCl nimmt die NDIR-Technik einen hohen Stellenwert ein. Als weiterer Anwendungsbereich ist die Analyse von Rauchgas zu nennen [14–17]. Andere Anwendungsgebiete sind die Automobil-Abgasmessung [18, 19], die Prozeßsteuerung [20] und die Atemluftkontrolle von Patienten [21, 22]. Auch die mobilen Alkoholtester der Polizei basieren auf dieser Technik [23]. Bei der Entwicklung eines prozeßanalytischen NDIR-Verfahrens ist besonders darauf zu achten, daß es die speziellen Anforderungen, die an die automatisierte, industrielle Analytik gestellt werden, erfüllt. Wichtige Punkte sind hierbei die schnelle Analyse,

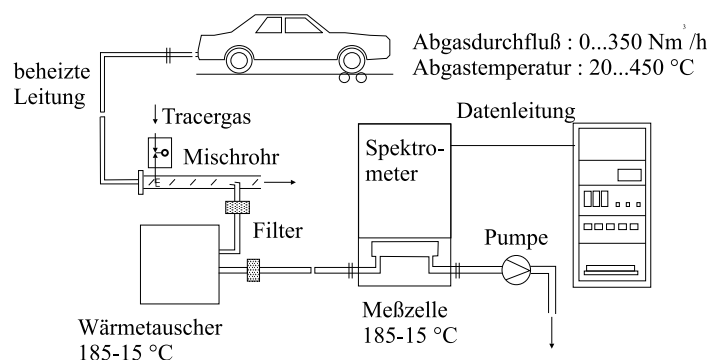


Abbildung 1.1: Schema eines IR-spektrometrischen Abgasmeßsystems nach [18].

die Kompaktheit der Geräte, die Einfachheit der Bedienung und die Robustheit. Ebenso wichtig ist die Zuverlässigkeit bezüglich Langzeitstabilität und Genauigkeit. Der aufwendigste Teil bei der Entwicklung einer neuen Applikation ist die Kalibration. Dazu müssen bei konventioneller Vorgehensweise große Probenmengen gemessen und analysiert werden, um eine ausreichende Variation in der zu kalibrierenden Probeneigenschaft - gewöhnlich die Konzentration einer oder mehrerer Komponenten - gewährleisten zu können. Hier mußte früher bei Mehrkomponentensystemen im trial- und error-Verfahren die Konfiguration des URAS einschließlich einer geeigneten Wahl von Gasfiltern so lange modifiziert werden, bis eine möglichst hohe Analysengenauigkeit in dem für die einzelnen Komponenten spezifizierten Konzentrationsbereich erreicht worden ist. Daher wurden in der jüngsten Vergangenheit geeignete „Software-Tools“ entwickelt, mit denen sich die Eigenschaften des Meßgerätes einschließlich Gasfiltern und Probe und vor allem die bei der Messung auftretenden Wechselwirkungen zwischen beiden simulieren lassen, so daß das Meßergebnis für eine bestimmte Probe letztlich rechnerisch vorhergesagt werden kann. Auf diese Weise läßt sich die optimale Konfiguration eines URAS ohne den früher erforderlichen experimentellen Aufwand durchführen. Einzige Voraussetzung ist das Vorliegen der IR-Spektren der Reingase, die sich relativ einfach vermessen lassen, wenn sie nicht bereits wie im vorliegenden Fall in Form von Datenbanken vorliegen. An dieser Stelle sei auf den deutlichen Unterschied zwischen dispersiven und nichtdispersiven Verfahren hingewiesen. Bei dispersiven Verfahren, in denen Photometer zum Einsatz kommen, erfolgt die Messung an einer oder mehreren Wellenlängen. Hierzu wird die Strahlung durch einen Filter-, Prismen- oder Gittermonochromator spektral zerlegt, oder es kommt die Fourier-Transform-Spektroskopie zum Einsatz, bei der die einzelnen Wellenlängen mit unterschiedlichen Frequenzen moduliert und anschließend durch Fourier-Transformation des gemessenen Interferogramms wieder demoduliert werden. In allen Fällen erfolgt die Detektion mit einem unspezifischen Detektor, der alle Wellenlängen mit mehr oder weniger der gleichen Empfind-

lichkeit registriert. Bei nicht-dispersiven Spektrometern, die ausschließlich für die Gasanalytik verwendet werden, verzichtet man auf einen Monochromator bzw. Modulator. Stattdessen arbeitet man mit selektiven Detektoren. Hierfür werden heute fast ausschließlich opto-akustische Empfänger eingesetzt, die mit der zu bestimmenden Gaskomponente gefüllt sind. Die Wirkungsweise des Detektors beruht auf dem Resonanzprinzip, d.h. dem Zusammenfallen der Spektren im Detektor und in der Meßküvette [24, 25]. Die Entwicklung eines URAS für eine zu bestimmende Komponente ist relativ einfach. Falls mehrere Komponenten bestimmt werden sollen, gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten. Die bisher übliche Vorgehensweise ist die Erweiterung des Systems auf mehrere Kanäle, d.h. Addition eines weiteren Detektors bzw. Strahlenganges.

In der vorliegenden Arbeit soll erstmals der Versuch unternommen werden, unter Verwendung nur eines einzigen opto-akustischen Empfängers zwei Komponenten zu bestimmen. Hier wird nicht nur die Intensität, sondern als Zusatzinformation auch die Phasenlage der Meßsignale genutzt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, an den Zweikomponentensystemen CO/CO₂ und SO₂/H₂O mit Hilfe der verfügbaren Spektraldaten dieser Gase, dem URAS-Tool und chemometrischen, d.h. mathematisch-statistischen Modellen die Machbarkeit einer derartigen Zweikomponentenanalyse zu überprüfen. Dies würde den Weg für die Entwicklung einer neuen URAS-Gerätegeneration eröffnen.