

2 Grundlagen und Entwicklung der NDIR-Spektroskopie

Die Geschichte der nichtdispersiven Infrarot (NDIR) Gasanalyse begann vor 50 Jahren bei der BASF / Ludwigshafen in Deutschland. Insbesondere für prozeßkontrollierende, emissionsüberwachende, chemische und medizinische Anwendungen hat sich die NDIR-Technik als zuverlässige Analysenmethode für über 100 verschiedene Gase vom ppm- bis zum Prozent-Bereich etabliert. Die erste Publikation zum Thema der nichtdispersiven Infrarot-Gasanalyse (kurz NDIR-Gasanalyse) erschien vor über 60 Jahren in der Zeitschrift für technische Physik [2]. Erste grundlegende Arbeiten wurden aber bereits im Jahr 1881 von Bell [3], Tyndall [4, 5] und Röntgen [6] durchgeführt. Alle drei wiesen unabhängig voneinander auf einen opto-akustischen Effekt hin, der in einem abgeschlossenen Gasvolumen bei Eintritt periodisch unterbrochener Wärmestrahlung entsteht. Aus diesem Grunde werden alle URAS-Modelle mit einem Chopper versehen, der diese Strahlungsmodulation vornimmt.

Als maßgebliche Entwickler der neuen Geräte-Technologie sind Lehrer und Luft zu nennen, die in den Jahren 1937-1943 mit ihren grundlegenden Arbeiten diese neue Gerätetechnik eingeführt haben. Der Grund für die Entwicklung des neuen Analysegeräts war das Versagen der damals bekannten photometrischen Methoden zur Bestimmung von Butadien in Butadien-Luft-Gemischen. Der unternommene Versuch diese Gemische mittels Infrarotspektroskopie quantitativ zu bestimmen scheiterte, da in dem relevanten Spektralbereich neben Butadien auch CO_2 und Wasserdampf starke Meßsignale aufwiesen und somit die Messung störten. Da chemometrische Methoden zur Selektivierung damals noch nicht verfügbar waren, entstand der Gedanke, das im Gemisch zu bestimmende Gas selbst als Strahlungsempfänger zu verwenden um damit die notwendige Selektivierung zu erreichen. Nach der Entwicklung eines Prototypen zur Bestimmung von Kohlenmonoxidspuren in Wasserstoff meldeten Lehrer und Luft im März 1938 ein Patent [1] an, dessen Erteilung vier Jahre später erfolgte. Etwa gleichzeitig mit Lehrer und Luft haben Viengerov [7] und Pfund [8] in den Jahren 1937/38 unabhängig voneinander auf mögliche Verfahren zu wissenschaftlich-technischen Anwendungen dieses Effekts hingewiesen. Aufbau und Funktionsweise des neuen Gerätes der BASF, im folgenden kurz „URAS“ (Ultrarot Absorptions-Schreiber) genannt, werden im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

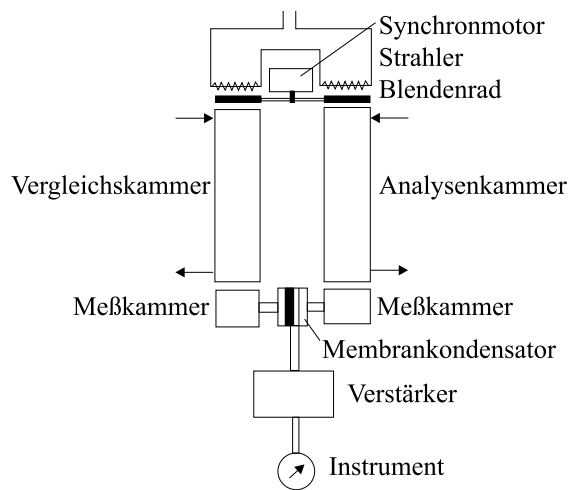


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Ultrarotabsorptionsschreibers.

Trotz vieler Angebote aus den USA entschied sich Luft ein Angebot aus Frankreich anzunehmen und nach einem Wechsel an das französische Luftfahrtforschungsinstitut ONERA - (Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques) den URAS-Nachfolger ONERA 80 zu entwickeln, der zur Zwei-Komponenten-Messung von Kohlenmonoxid/Kohlendioxid in Verbrennungsgasen entwickelt wurde. Hier handelt es sich jedoch nicht um eine „echte“ Zwei-Komponentenmessung (die beiden Komponenten wurden nicht simultan mit einem Empfänger gemessen). Vielmehr wurde die hintere Wand des Empfängers strahlungsdurchlässig gestaltet und ein zweiter Empfänger zugeschaltet.

Bei diesem Gerät wird die Tatsache ausgenutzt, daß in einem URAS-Empfänger nur die in den Zentren der Absorptionsbanden des Empfängergases liegende Strahlung absorbiert wird, die übrige Strahlung ungenutzt bleibt und somit für eine Messung einer weiteren Komponente zur Verfügung steht [26]. Ende 1952 übernahm die Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a.M. von der BASF die Lizenz zur Herstellung und zum Vertrieb des URAS. Ende 1955 erfolgte dann der Serienanlauf des URAS, der zunächst für die Meßgase CO, CO₂ und CH₄ lieferbar war. Wenig später konnten weitere 20 Gase erfaßt werden, zu denen auch die aliphatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe gehörten, für die spezielle Gasfiltertechniken (positive und negative Filterung) entwickelt wurden [27]. Neben den hauptsächlichen Anwendungen des URAS in der Überwachung und Reinheitsprüfung von Betriebsgasen in der chemischen Industrie, in der Raumluftkontrolle auf gesundheitsschädliche und explosive Gase und der Überwachung und Regelung von Rauchgasen und Ofenatmosphären, wurde auch ein spezieller URAS für medizinische Anwendungen wie z. B. Lungenfunktionsprüfungen und Narkoseüberwachung konzipiert. In dieser Zeit entwickelten auch die englischen Firma Infrared Development (zwei Strahlengänge) und die Firma Perkin Elmer

(Tri-Non-Analyzer mit drei Strahlengängen) [28] ihre Geräte. Zu nennen ist weiter der LIRA (Luft type IR-Analyzer) der Firma Mine-Safety Appliances, der mit zwei Strahlern arbeitet [29]. Das in diesen drei Typen verwendete Kompensationsverfahren konnte zwar den Proportionalfehler beseitigen, doch bei dem viel diffizileren Nullpunktsfehler, der durch Symmetrierverschiebungen von Meß- und Vergleichsstrahl hervorgerufen wird, versagten die Verfahren.

In fortführenden Arbeiten verfolgte Luft einen neuen Gedanken, der die Querempfindlichkeit, die durch Begleitgase entsteht, reduzieren sollte. Der neue Empfänger wurde mittels eines strahlungsdurchlässigen Fensters in zwei Kammern geteilt. Die vordere, kürzere Kammer sollte dabei vorwiegend die in den Zentren der Absorptionslinien, die hintere, längere Kammer die in den Flanken der Linien gelegene Strahlung absorbieren. Beide Kammern enthielten die zu messende Gaskomponente und wurden nacheinander durchstrahlt. Die Differenz der dabei entstehenden optisch-pneumatischen Signale wurde mit einem Membrankondensator gemessen. Die Kammerlängen wurden so gewählt, daß die Querempfindlichkeit minimiert wird [30]. Anfang 1957 verließ Luft ONERA, um ein Angebot des Steinkohlebauvereins in Essen anzunehmen. Die Wiederaufnahme der Arbeiten zum Zwei-Schicht-Empfänger paßten gut in das Konzept seines neuen Aufgabengebietes. Im Einvernehmen mit dem Patentinhaber ONERA wurde der Beschluß gefaßt, die Entwicklung von Infrarot-Gasanalysegeräten nach dem Zweischichtempfängerprinzip in das Programm der Physikalischen Abteilung aufzunehmen. Es entstand das im folgenden „UNOR“ genannte Gerät, welches speziell zur Messung von Kohlenmonoxid unter Tage entwickelt wurde, um durch eine schnelle Messung Grubenbränden entgegenzuwirken [30–32]. Luft gewann mit diesem Gerät, an dessen Entwicklung auch Rossi, Langner, Kessler und Perrey maßgeblich beteiligt waren, am 9. Februar 1962 in Luxemburg den ersten Preis eines Preisausschreibens, welches durch die Montanunion in Brüssel ausgeschrieben war, um die Entwicklung neuer Geräte zur Erhöhung der Grubensicherheit voranzutreiben [23]. In der Dissertation von Kessler wird die genaue Berechnung der Absorption in den einzelnen Gasschichten beschrieben [33]. Die Lizenz zur Herstellung des UNOR wurde noch vor Beendigung des Preisausschreibens von der Hamburger Firma Maihak AG erteilt. 1963/64 brachte Maihak dann neben dem UNOR 1 einen weiteren Typ (UNOR 2) auf den Markt, mit dem CO, CO₂ und CH₄ gemessen werden konnten.

Mitte der sechziger Jahre erschienen auch neue Formen des URAS, nämlich URAS 2 und URAS 2 Ex, die sich durch neue Gehäuse unterschieden. 1969 führte die am 1. Juli in der Bundesrepublik Deutschland erstmals in Kraft getretene amtlich vorgeschriebene Begrenzung des CO-Gehaltes im Autoabgas auf 4,5 % zur Entwicklung eines neuen Gerätetyps [23]. Der tragbare CO-Tester war mit einer Entnahmesonde für den Auspuff, einem Luftkühler und einem Filter kombiniert. Auch die Firma Bosch brachte einen, von Siemens gebauten, CO-Tester auf den Markt. Dieser Tester enthielt Baugruppen des von Schunck entwickelten IR-Analysators ULTRAMAT 1 [23]. Der ULTRAMAT 1 unterscheidet sich

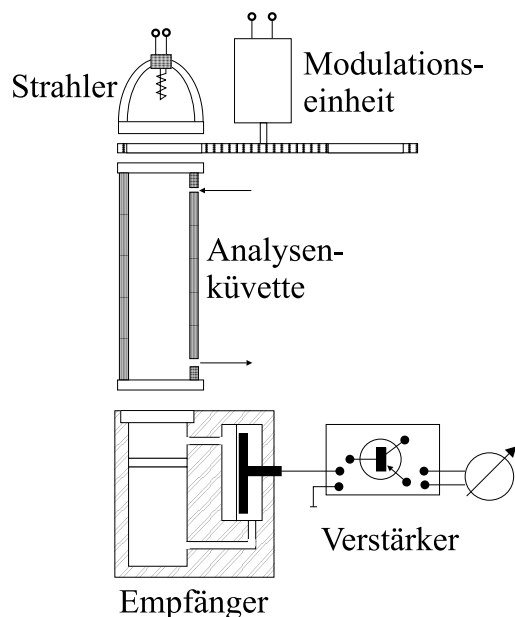


Abbildung 2.2: Aufbau des Einstrahl-Photometers mit selektivem Zweischieht-empfänger.

von den Analysatoren des Typs URAS und UNOR, da er im Gegensatz zu den dort verwendeten Membrankondensatoren zur Erfassung der Strahlungsdifferenz einen Mikroströmungsfühler benutzt [34]. Die grundlegenden Arbeiten zu diesen Meßfühlern führte Schunck in der Zeit von 1967 bis 1974 durch. Anschließend promovierte er mit dem Thema: „Schnelle Meßfühler für kleine Gasströme“ an der TH Karlsruhe [35]. Der ULTRAMAT 1 konnte ähnlich wie der URAS mit zwei hintereinanderliegenden Durchstrahlempfängern für die simultane Erfassung von zwei Gaskomponenten ausgestattet werden.

Auch der CO/CO₂-Tester der Firma Hartmann & Braun, der im Jahre 1975 auf den Markt kam, war mit diesen Durchstrahlempfängern ausgerüstet. Diese Tester wurden in der Automobil-Abgasmessung eingesetzt. Die strengen Abgasvorschriften nach amerikanischer Norm führten zur Entwicklung neuer Analysatoren, die gleichzeitig CO, CO₂ und auch NO erfassen konnten [19]. Die japanische Firma Horiba war führend auf diesem Gebiet. Nach seinem Wechsel zu Leybold-Heraeus (Hanau) setzte Schunck seine Erkenntnisse in eine Geräteentwicklung um, aus der 1976 ein neuer Analysator hervorging [36]. Der Empfänger des BINOS 1 bestand nur aus einer Gasschicht, so daß die Selektivität durch zusätzliche Gas- und Interferenzfilter erreicht werden mußte [37]. Der modulare Aufbau des Gerätes führte sehr schnell zu neuen Applikationen für unterschiedliche Spektralbereiche [14] oder erhöhte Prozeßtemperaturen [20]. Besonders hervorzuheben ist eine Anwendung zur kontinuierlichen Messung von NO, die auf die katalyti-

sche Umwandlung des NO_2 zu NO verzichtet. Dabei erfolgt die NO -Messung im ersten Meßkanal im IR-Bereich mittels Negativfilterung, während die NO_2 Messung simultan im zweiten Meßkanal, diesmal aber im UV-Bereich, erfolgt [38]. Nach Ablauf des UNOR-Patents wurde das Zweischichtempfängerprinzip sowohl von Siemens als auch von Hartmann & Braun aufgegriffen. Siemens entwickelte mit dem ULTRAMAT 5 einen durchstrahlten Vierkammerempfänger, der durch einen neuen optischen Koppler auf minimale Querempfindlichkeiten abgeglichen werden konnte [39]. Hartmann & Braun konstruierte für den URAS 3 [16] einen neuen Empfänger. Mit diesem „teilgeschichteten“ Vierkammerempfänger konnten ebenfalls die Querempfindlichkeiten reduziert werden [40].

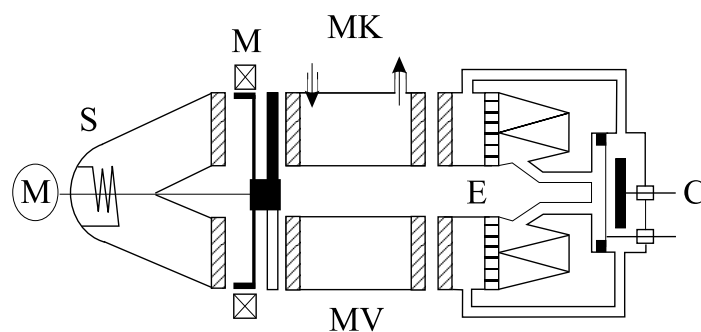


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des URAS 3. (M:Modulationseinheit; S:Strahlungsquelle; MK:Meßküvette; MV:Vergleichsküvette; E:Empfänger; C: Membrankondensator.

Die sehr stark im Immissions- und Kfz-Bereich vertretene Firma Horiba ging einen anderen Weg die Geräteeigenschaften zu verbessern, um die immer kleiner werdenden Meßbereiche erfassen zu können. Hier wurde auf den mechanischen Zerkacker (Chopper) verzichtet und dieser durch das „Cross-Flow-Verfahren“ ersetzt. Die Modulation wird durch eine pneumatische Umschaltung zwischen Meß- und Referenzgasstrom mit einer Frequenz von 1 Hz erreicht. Stabiles Nullpunktverhalten ohne jeglichen Drift zeichnen dieses Verfahren aus, mit dem ein Meßbereich von 0-1 ppm CO realisiert werden konnte [23]. In der zweiten Hälfte der 80er Jahre gab es einen deutlichen Wandel in der Gerätetechnik. Ausgehend von den immer leistungsfähigeren mikroelektronischen Schaltungen und Prozessoren entstanden Geräte mit höherer Funktionalität. Die Firma Siemens präsentierte als erste einen solchen Analysator der neuen Generation. Er basierte auf dem Einstrahlverfahren und war mit einem Zwei-Schichtempfänger ausgestattet. Als Einsatzgebiet eignete sich die Überwachung von Verbrennungsprozessen. In abgewandelter Form kam unter dem Namen ALCOMAT [23] ein modifiziertes Gerät auf den Markt, das von der Verkehrspolizei zur Kontrolle von Verkehrsteilnehmern auf Blutalkoholwerte eingesetzt wurde, da mit ihm der Alkoholgehalt der Atemluft analysiert werden konnte.

Auch Leybold-Heraeus nutzte die neuen Prozessoren aus und brachte 1987/88 mit dem BINOS 1000 den Nachfolger des BINOS 1 auf den Markt, welcher sich durch eine leistungsfähige 16-bit-Prozessortechnik auszeichnete. Das bisher um-

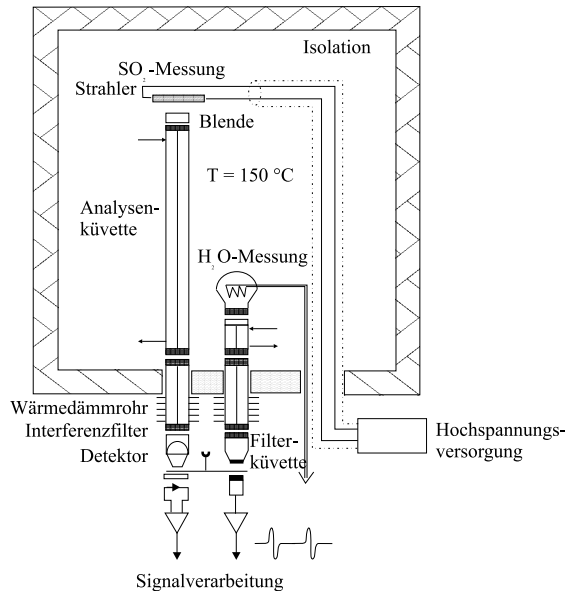


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des BINOS.

fangreichste NDIR-Analysengerät wurde von Hartmann & Braun entwickelt und unter dem Namen URAS 10 eingeführt. Das photometrische Konzept lehnte sich hierbei an das bereits beschriebene UNOR-Konzept an [23]. Ähnlich wie beim BINOS wurde mit zwei Meßkanälen gearbeitet, jedoch wurde von Hartmann & Braun ein Empfänger eingesetzt, der auf der Zwei-Schicht-Technik mit Durchstrahlempfängern basierte, so daß pro Meßkanal bei zwei hintereinander geschalteten Empfängern vier Komponenten gleichzeitig erfaßt werden konnten [41]. Ebenfalls neu im URAS 10 war die eingebaute Kalibrierküvette, die sich in den Strahlengang schieben läßt und bei mit Nullgas (meistens Stickstoff) gefüllter Meßküvette zur Kalibrierung des Analysators mit der enthaltenen Prüfgaskonzentration herangezogen werden konnte [23, 42].

Auch die Geräte UNOR 610 (Maihak) und BINOS 1004 (Rosemount) nutzten die neuen elektronischen Möglichkeiten aus. Mit dem URAS 10E und dem Nachfolgemodell dem URAS 14 kam 1995 auch ein Gerät für den medizinischen Sektor auf den Markt, mit dem das Isotopenverhältnis von $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ bestimmt werden konnte. Über dieses Isotopenverhältnis kann, nachdem der Patient ein ^{13}C markiertes Harnstoffpräparat eingenommen hat das Vorhandensein des Helicobacter Pylori nachgewiesen werden. Dieses Darmbakterium ist der Hauptverursacher von Magengeschwüren und anderen Störungen der Magen- und Darmflora, wie z.B. Gastritis. Jeder zweite über Vierzigjährige hat das Bakterium Helico-

bacter pylori im Magen. Dieses spiralförmige Bakterium ist resistent gegen die Magensäure und schädigt durch seinen Stoffwechsel die Magenwand. Im British Medical Journal wurde 1997 berichtet, es sei mittlerweile erwiesen, daß *Helicobacter pylori* Krebs verursacht. Auf der Medizinfachmesse Medica in Düsseldorf wurde im selben Jahr ein „Pusteröhrchen“ vorgestellt, mit dem sich die Anwesenheit von *Helicobacter pylori* über die Ammoniak- und Kohlendioxid-Ausscheidungen dieses Bakteriums ermitteln läßt. Ebenfalls wird an ähnlichen Applikationen gearbeitet, mit deren Hilfe eine Schädigung der Leberfunktion vorhergesagt werden könnte.

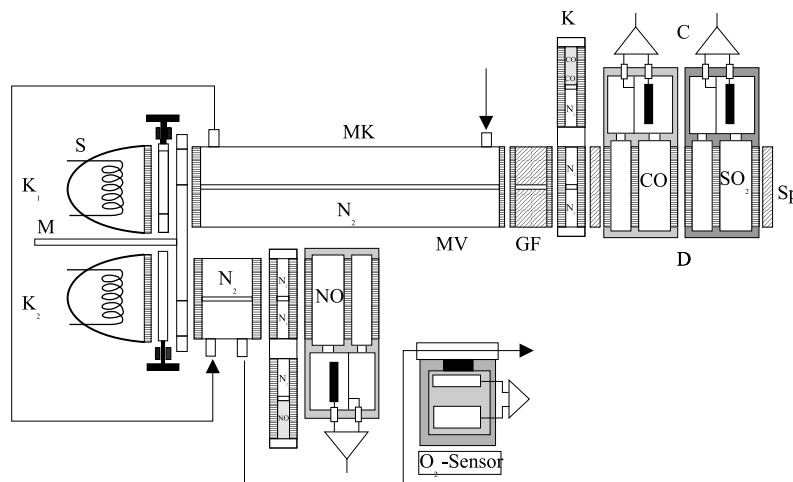


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des URAS 10. (M:Modulationseinheit; S:Strahlungsquelle; K_1 , K_2 :Kanal 1 und 2; MK:Meßküvette; MV:Vergleichsküvette; GF:Gasfilter; K:Kalibrierküvette; D:Empfänger; C: Membrankondensator; Sp:Spiegel).

Das wichtigste Bauteil des heutigen URAS ist der Empfänger. Die Trennung der Kammern voneinander erfolgt durch ein für Infrarot-Strahlung durchlässiges Fenster. Im abgeschlossenen Volumen des Empfängers wird die absorbierte Strahlung durch Stöße der Moleküle in Wärme umgewandelt, was zur Folge hat, daß sich gemäß des idealen Gasgesetzes eine der Temperaturerhöhung proportionale Druckänderung ausbildet [2]. Diese bewirkt das Durchbiegen einer dünnen Membran, die zwischen der vorderen und hinteren Empfängerammer angebracht ist. Das durch die Modulation der Infrarot-Strahlung periodisch auftretende Signal wird kapazitiv gemessen und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Hier sei auf das Kapitel 3.2 verwiesen, in dem die genaue Wirkungsweise und die theoretischen Zusammenhänge eines opto-akustischen Empfängers näher beschrieben werden.