

5 Mehrkomponentenanalyse in der NDIR-Spektroskopie: Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Modellentwicklung zur Mehrkomponentenanalyse mittels NDIR-spektrometrischer Verfahren beschrieben. Nach Vorstellung der verwendeten Datensätze und Softwarepakete erfolgt zunächst die Beschreibung der beiden untersuchten Systeme CO/CO₂ und SO₂/H₂O bevor auf den Einfluß der Chopperfrequenz¹ eingegangen werden soll. Dabei wird zunächst auf das konzentrationsabhängige Verhalten der beiden Meßgrößen (Amplitude und Phase) für die einzelnen Gase eingegangen. In einem zweiten Schritt erfolgt die Berücksichtigung des Einflusses der Alterung des Detektors, die mit einer Abnahme der Füllgaskonzentrationen in den Detektorkammern verbunden ist.

5.1 Verwendete Datensätze und Software

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beruhen auf rechnerischer Simulation. Für die Gerätesimulation stand eine spezielle Software (URAS-Tool) zur Verfügung, die es erlaubte unterschiedliche Geräteparameter wie z.B. Dimensionen und Füllung der Detektorkammern einzustellen. Bei einem digitalen Probenspektrum liefert das URAS-Tool ein entsprechendes Meßsignal mit Phase und Amplitude. Darüber hinaus kann speziell der Phasenschieber des Lock-in Amplifiers variiert werden. Auch die Spektren der „gemessenen“, d.h. in das URAS-Tool eingegebenen Proben werden simuliert. Hierbei wird auf eine Datenbank von Reingasspektren² zurückgegriffen. Durch lineare Superposition der enthaltenen Reingasspektren werden die Spektren von Mischungen berechnet. Die so simulierten Spektren dürften experimentell aufgenommenen Spektren realer Gasmischungen weitgehend entsprechen, da bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen nicht mit nennenswerten Wechselwirkungen zu rechnen ist, die zu deutlichen Abweichungen vom Prinzip der linearen Spektrensuperposition führen würden.

¹Im folgenden Text wird abgekürzt von „Frequenz“ gesprochen.

²Hitran Datenbank von Molspec [65]

5.1.1 Datensätze für die Reingasuntersuchungen

Die Datensätze der MIR-Spektren der einzelnen Gaskomponenten wurden hierzu zunächst mit der Hitran Datenbank von Molspec generiert. Dabei wurden die Konzentrationsbereiche so gewählt, daß sie den meßtechnisch vorkommenden Größenordnungen entsprechen. Als Basisspektren werden dabei die in Tabelle 5.1 aufgeführten Spektren gewählt. Durch Multiplikation mit unterschiedlichen

Tabelle 5.1: Basisspektren.

Gas	ν_{min}	ν_{max}	Datenpunkte N	Konzentration
CO	1000	2499,95	30000	c = 0,01 Vol.% (100 ppm)
CO ₂	1000	2499,95	30000	c = 15,0 Vol.% (150000 ppm)
H ₂ O	1000	2499,95	30000	c = 0,70 Vol.% (7000 ppm)
SO ₂	1000	2499,95	30000	c = 0,01 Vol.% (100 ppm)

Faktoren ergeben sich zunächst die Konzentrationsreihen der Einzelkomponenten, die wiederum durch Addition wechselseitig zu Mischungsspektren zusammengefaßt werden.

5.1.2 Datensätze für die Untersuchungen der Mischungen

Konzentrationsverteilungen für die Mischungsrechnungen

Für Kalibration und Validation der Modelle, die das Verhalten des URAS bei der quantitativen Analyse beschreiben werden Standards benötigt, in denen die einzelnen Komponenten in unterschiedlichen linear voneinander unabhängigen Konzentrationsverhältnissen vorkommen. Im Prinzip ließen sich beliebig viele solcher Standards simulieren. Im Hinblick auf den späteren experimentellen Aufwand bei der realen Kalibration ist es jedoch wünschenswert, mit möglichst wenig Standards auszukommen. Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die Auswahl der Standards für die Zweikomponentensysteme CO/CO₂ und SO₂/H₂O.

Datensätze für das Zweikomponentensystem Kohlenmonoxid/Kohlendioxid

Die prozeßanalytische Aufgabe der Messung von Kohlenmonoxid neben Kohlendioxid ist eine häufig gestellte Aufgabe in verschiedenen industriellen Bereichen. Die hier zu bewältigende Aufgabe ist die Messung von CO in Mengen zwischen 0 bis 5000 ppm neben CO₂, welches in Mengen von wenigen ppm bis zu 15 Vol.% (150000 ppm) auftreten kann. Variiert beim konventionellen URAS die Kohlendioxidkonzentration zu stark, ist eine Kompensation dieser Komponente nicht mehr möglich, wodurch die Messung von Kohlenmonoxid stark beeinträchtigt wird. In diesem Fall ist ein zweiter Meßkanal für die CO₂ Messung nötig. Wünschenswert wäre daher die Möglichkeit einer simultanen Messung von CO und CO₂ mit nur

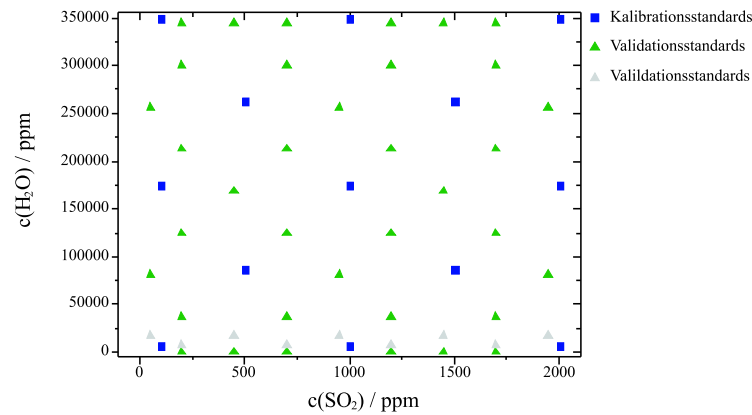


Abbildung 5.1: Standards für das Zweikomponentenproblem SO₂/H₂O.

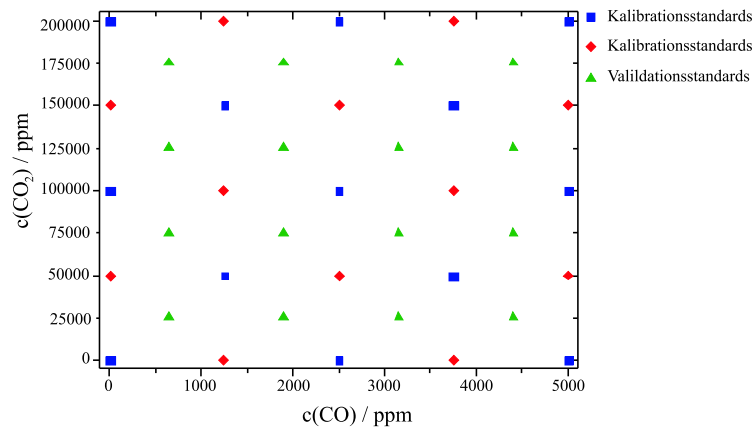


Abbildung 5.2: Standards für das Zweikomponentenproblem CO/CO₂.

einem Detektor. Anhand von simulierten Mischungsspektren (Abb. 5.3) wird daher untersucht, welche Bedingungen für die Machbarkeit einer solchen simultanen CO/CO₂-Bestimmung erfüllt sein müssen.

Datensätze für das Zweikomponentensystem Schwefeldioxid/Wasserdampf

Für dieses System werden die simulierten Mischungsspektren (s. Abb. 5.4) an ein reales Problem aus dem Bereich der Automobilabgasmessung angepaßt, bei dem Spuren von Schwefeldioxid in einer variablen Wasserdampfmatrix zu messen sind. Die Konzentrationsbereiche liegen zwischen 0 und 2000 ppm für SO₂ und 7000 bis 350000 ppm für Wasserdampf. Gerade die sehr stark variierende Konzentration des Wasserdampfes führt hier zu Problemen. Das derzeit eingesetzte Uras-Spektrometer wird auf die nach Gasaufbereitung (Kühlung) vorliegende Konzentration des Wasserdampfes von ca. 7000 ppm hin optimiert. Durch den

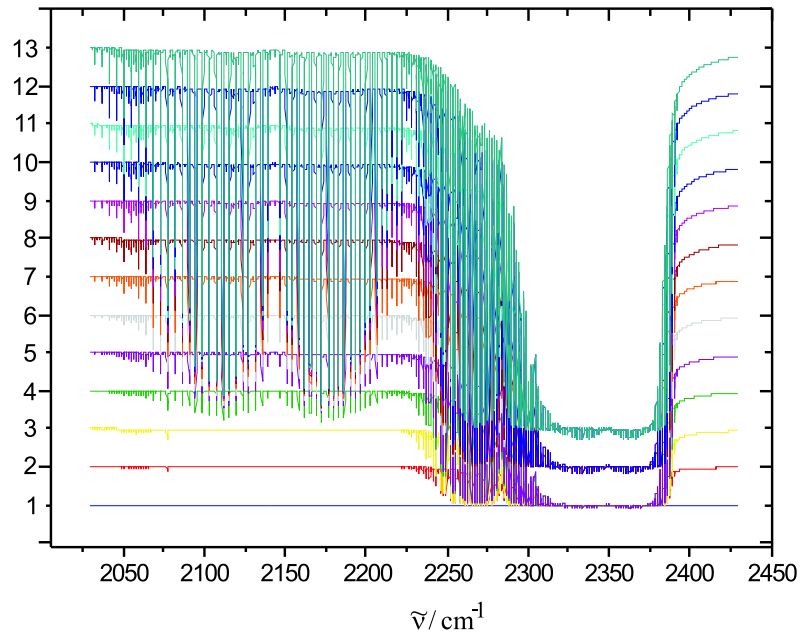


Abbildung 5.3: Auswahl an Mischungsspektren von CO/CO₂ (Konzentrationsbereich CO 0 bis 5000 ppm und CO₂ 0 bis 200000 ppm).

großen Konzentrationsbereich, in dem Wasserdampf vorliegen kann, kommt es zu Fehlern. Auch hier soll anhand der simulierten Mischungsspektren überprüft werden, welche Konfiguration für eine echte Zweikomponentenanalyse von SO₂ und H₂O erforderlich wäre.

5.1.3 Software

Zur Handhabung der Daten und Modellentwicklung wurden zum Teil mit VBA (Visual Basic for Applications) selbst geschriebene Makros (s. Anhang C) und die folgenden Softwarepakete eingesetzt:

- URASTOOL-Version 4

Mit Turbopascal entwickeltes Tool, welches auf der Oberfläche des speziellen Tabellenkalkulationsprogramms (DiaPC) zur Datenerfassung und -verarbeitung großer Datenmengen von der Firma GfS (Gesellschaft für Strukturanalyse GfSmbH Aachen) betrieben werden kann. Mit dem Ura stool (©ABB Automation Products GmbH) wird das Verhalten eines Uras 14 NDIR-Spektrometers simuliert. Durch die Implementierung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten und der entsprechenden mathematischen Beziehungen für Strahlungsverhalten und Detektorempfindlichkeiten kann auf Basis dieses Tools eine Simulation des eigentlichen Spektrometers betrieben

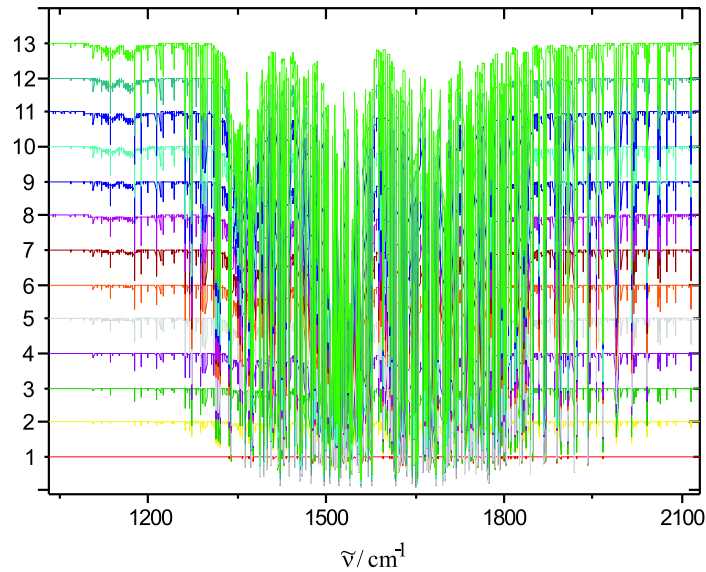


Abbildung 5.4: Mischungsspektren von $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Konzentrationsbereich SO_2 0 bis 2000 ppm und H_2O 7000 bis 350000 ppm).

werden. Der Benutzer hat z.B. die Möglichkeit der Einstellung verschiedener Detektorgeometrien und/oder kann die Einflüsse verschiedener Begleitgase untersuchen. Zusätzlich kann der Einfluß der Chopperfrequenz untersucht werden. Dadurch können viele der real auftretenden Probleme rechnerisch simuliert werden, wodurch zunächst auf eine praktische Messung verzichtet werden kann, um neue Applikationen zu testen.

- CURVEFIT-Version 6.0

Kleines Tool, welches für x/y-Daten Anpassungen entsprechend der in einer Datenbank enthaltenen Regressionsmodelle vornimmt. Die „Bewertung“ der einzelnen Modelle erfolgt über den Regressionskoeffizienten und wird in der Rangfolge steigender Werte angeordnet. Dieses Tool diene im Allgemeinen zur Übersicht und Ermittlung von Startwerten für die eigentliche Regressionsanalyse.

- DATAFIT-Version 6.0

Ähnlich aufgebautes Tool wie Curvefit. Mit Datafit lassen sich jedoch auch 3D-Modelle testen. Die Bewertung erfolgt ebenfalls über den Regressionskoeffizienten. Dieses Tool diene ebenfalls zur ersten Einschätzung und Übersicht. Besonders bei den Response Surface Methoden konnte hier, aus einer Vielzahl von möglichen Funktionen zur Beschreibung von Hyperflächen, eine Vorauswahl getroffen werden, wodurch sich die spätere Arbeit vereinfachte.

- **ORIGIN-Version 6.0**

Das Programm der Firma Microcal Software Inc. dient der Datenerfassung und Datenanalyse. In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem die Möglichkeiten der linearen und nichtlinearen Regression genutzt. Ebenfalls zum Einsatz kam die Krigingfunktion, mit der zufallsverteilte Daten in eine regelmäßige Matrix transformiert werden können (s. Anhang).

- **MATHEMATICA-Version 3.0**

Mit Mathematica von der Firma Wolfram Research Inc. lassen sich von einfachen Rechenoperationen bis hin zu komplexen Programmen alle mathematischen Operationen durchführen. Dazu werden die durchzuführenden Aufgaben in Form von kleinen Programmen definiert; so sind ähnlich anderen Programmiersprachen auch Schleifen oder andere Strukturen möglich. Mit diesem Programm wurden vor allem die 3D-Regressionen (Response Surface Method) durchgeführt.

- **EXCEL 97-Version**

Dieses Tabellenkalkulationsprogramm der Firma Microsoft Corporation wurde zur Verwaltung und Modellierung der Daten sowie zur Aufstellung der entsprechenden Modelle benutzt. Hierzu wurden die angesprochenen Makros mit der implementierten Programmieroberfläche VBA (Visual Basic for Applications) geschrieben (s. Anhang C).

5.2 Das System Kohlenmonoxid / Kohlendioxid

Für die Untersuchungen an den Reingasen von CO und CO₂ und den entsprechenden Mischungen wurde ein Zweikammerdetektor gewählt, bei dem beide Kammern mit CO gefüllt sind. Die vordere Kammer ist hierbei kürzer als die hintere. Die vollständigen Geräteeinstellungen befinden sich in Tab. 5.2.

Tabelle 5.2: Simulationsparameter für das System CO / CO₂

Strahler	Fenster		Spiegel	Leck ⁴					
	Transm.	Reflek. ³	Faktor	l/mm	d/mm				
ir1	CaF ₂	0.05	1	0.006	0.055				
Leck		Chopper	Detektor		Füllgas				
b/(cm ³ /s)		Frequenz	Gas	p-Korr	Isoentrop.	T.leitf.	dyn.Visk.	Druck	
598.9		4 bis 8	CO	1.3	1.29	0.3	20	1	
Detektorgeometrie ⁵									
d _v	d _h	l _v	l _h	Vt _v	Vt _h	dO _v	dO _h	opt-l _v	opt-l _h
1.8	1.8	0.5	1.36	3.1827	2.4	0	0	1	1

Bevor die Mischung dieser beiden Komponenten behandelt werden soll, erfolgt zunächst die Beschreibung der Meßeffekte für eine Einkomponentenanalyse von CO und CO₂, die sich mit den in Tabelle 5.2 angenommenen Geräteparametern aus einer entsprechenden Simulationsrechnung ergeben. Hier wird zunächst auf eine Drehung des Phasenschiebers verzichtet. Der Phasenvektor (SQ) liegt auf dem Gesamtsignal (SIG_{in}) mit $\Theta = \varphi$.

5.2.1 CO-Einkomponentensystem

Bei CO liegt eine polynomische Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentration des Gases in der Meßküvette vor. Das beste Modell zur Anpassung des Verhaltens der Phase des Detektorsignals hingegen ist eher eine Exponentialfunktion. Aus der Simulationsrechnung geht hervor, daß sich die Konzentration von CO mit Hilfe der Signalamplitude ohne weiteres bestimmen läßt. Die Beschreibung des konzentrationsabhängigen Verhaltens der Signalamplitude erfolgt durch Anpassung an eine polynomische Funktion zweiter Ordnung.

$$A = a_0 + a_1 c_{CO} + a_2 c_{CO}^2 \quad (5.1)$$

³Reflek. steht für den Reflektionskoeffizienten des Fenstermaterials

⁴Dieser Parameter beschreibt das Totvolumen des Detektors

⁵Die aufgeführten Parameter beschreiben den Aufbau der Detektorkammern (Längenangaben in cm, Volumenangeben in cm³)

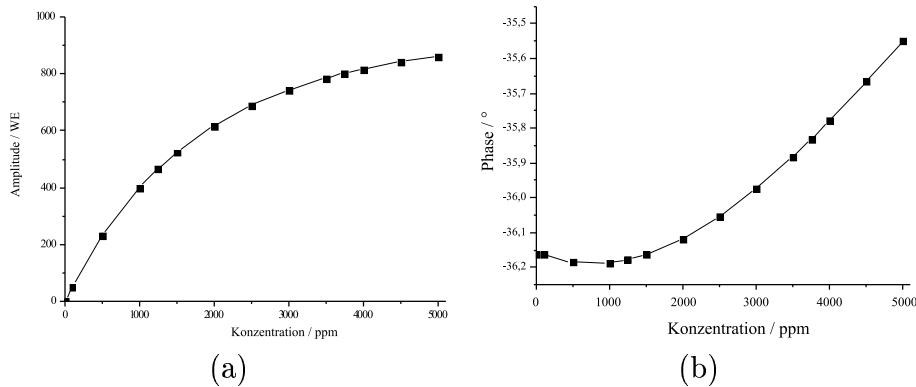


Abbildung 5.5: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) beim CO

Die quadratische Gleichung kann durch Auflösen nach c_{CO} , zur Vorhersage von Konzentrationen herangezogen werden.

$$c(CO)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - A}{a_2}} \quad (5.2)$$

Die Abhängigkeit der Phase eignet sich für eine Konzentrationsbestimmung dagegen weniger, da zum einen der erwartete Meßeffect von $0,6^\circ$ relativ gering ist und zum anderen ein Minimum in der Kalibrationsfunktion bei ca. 1000 ppm auftritt, so daß erst oberhalb dieses Wertes ein eindeutiges Analyseergebnis erzielt werden kann. Als mathematisches Modell zur Beschreibung des konzentrationsabhängigen Verhaltens der Phase des Detektorsignals kann eine Exponentialfunktion herangezogen werden.

$$\varphi = a_0(1 - e^{-a_1 c_{CO}}) \quad (5.3)$$

Würde diese Gleichung nach c_{CO} aufgelöst, könnte sie zur Vorhersage von Konzentrationen herangezogen werden, worauf jedoch aufgrund der beschriebenen Probleme verzichtet wird.

$$c_{CO} = -\frac{\ln\left(-\frac{\varphi - a_0}{a_0}\right)}{a_1} \quad (5.4)$$

5.2.2 CO₂-Einkomponentensystem

Ein etwas überraschendes Verhalten zeigt die Amplitude von CO₂ bei Konzentrationsänderung. Hier liegt bei kleineren Konzentrationen (bis 25000 ppm) eine polynomische, bei höheren Konzentrationen hingegen eine lineare Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentration vor. Der beobachtete Meßeffect ist insgesamt sehr gering. Das beste Modell zum Ansprechverhalten der Signalamplitude

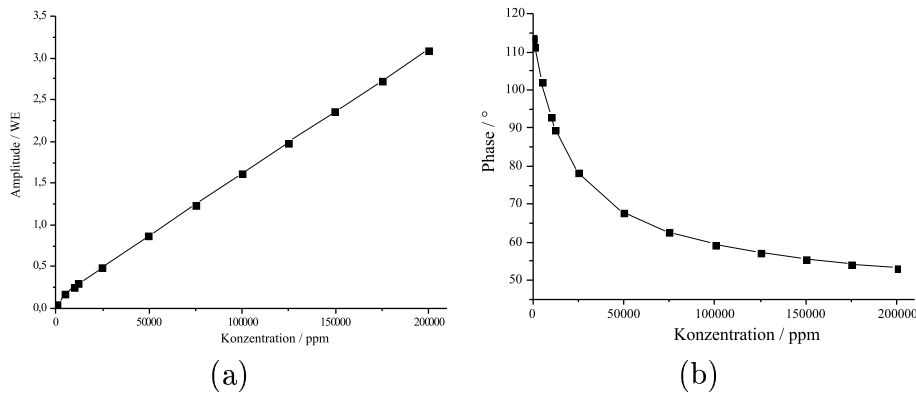


Abbildung 5.6: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) beim CO_2

ist eine quadratische Regressionfunktion.

$$A = a_0 + a_1 c_{\text{CO}_2} + a_2 c_{\text{CO}_2}^2 \quad (5.5)$$

Wird diese Gleichung nach c_{CO_2} aufgelöst, kann sie zur Vorhersage von Konzentrationen herangezogen werden.

$$c(\text{CO}_2)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - A}{a_2}} \quad (5.6)$$

Ein deutlich größerer Meßeffect als beim CO ist bei dem konzentrationsabhängigen Verhalten der Phase von CO_2 zu beobachten. Im untersuchten Konzentrationsbereich konnte eine ausgeprägte Phasenänderung von ca. 60° beobachtet werden. Dies sollte es ermöglichen, die Phase des Meßsignals von CO_2 zur Aufstellung eines Kalibrationsmodells heranzuziehen. Das ausgewählte Modell zur Beschreibung dieses Verhaltens ist eine Exponentialfunktion.

5.2.3 Das CO/CO₂-Zweikomponentensystem

Zur Entwicklung eines Modells zur quantitativen Bestimmung der beiden Komponenten CO und CO₂ in einer entsprechenden Mischung gilt es zu überprüfen, ob sich für die beiden Meßgrößen Amplitude und/oder Phase Kalibrationsmodelle aufstellen lassen, anhand derer eine Konzentrationsbestimmung möglich ist. Dazu werden die zur Simulation der Proben rechnerisch erzeugten Mischungsspektren in das Urastool eingegeben und die resultierenden Phasen- und Amplitudenwerte in Abhängigkeit der Konzentration der beiden Komponenten ermittelt. Der re-

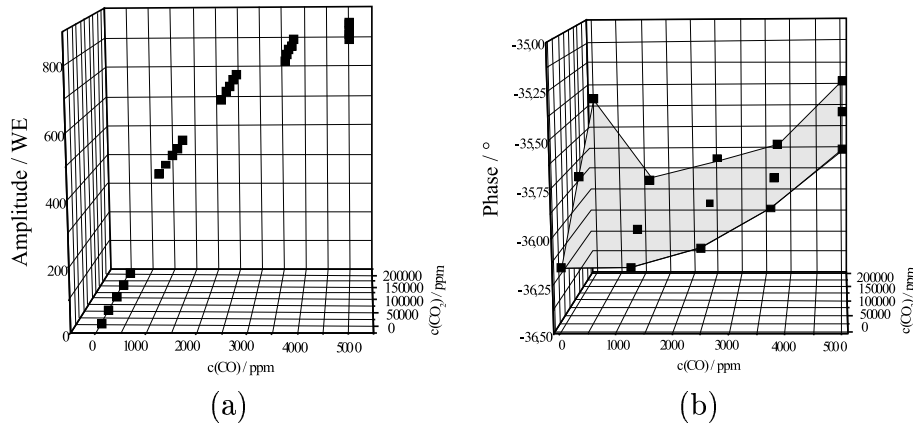


Abbildung 5.7: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) bei Mischungen aus CO/CO₂

gelmäßige Verlauf dieser beiden simulierten Meßwerte in Abhängigkeit von der CO- und CO₂-Konzentration zeigt, daß sich beide Größen (Amplitude und Phase) auf einer regelmäßigen Wirkungsoberfläche befinden (s. Abb. 5.7). Damit kann eine Regression erfolgen, die den Einfluß beider Konzentrationen auf den jeweiligen Meßwert gleichzeitig berücksichtigt. Zunächst wird die Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude genauer untersucht. Hierzu wird mit verschiedenen Ansätzen von Oberflächenfunktionen, die eine mögliche Lösung des Problems darstellen, eine Regressionsanalyse durchgeführt. Die besten Ergebnisse liefert das nachfolgende Modell (y_1 entspricht hierbei der Amplitude des Detektorsignals, x_1 der CO- und x_2 der CO₂-Konzentration):

$$y_1 = b_{01} + b_{11}x_1 + b_{21}x_1^2 + b_{31}x_1^3 + b_{41}x_1^4 + b_{51}x_2 \quad (5.7)$$

Die ermittelten Regressionskoeffizienten sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Mit diesen Koeffizienten lassen sich anhand des gewählten Modells auf Basis der eingesetzten Konzentrationen für CO und CO₂ die Amplituden voraussagen. Die statistischen Parameter für die Güte der Anpassung sind in der Tabelle 5.3 ebenfalls aufgeführt.

Für die Phase kann ähnlich verfahren werden, jedoch muß hier aufgrund des stärkeren Einflusses von CO₂ auf den Meßwert mit einem etwas anderen Modell

Tabelle 5.3: Amplitudenmodell für CO/CO₂

Regressionskoeffizienten	
b ₀₁	= 1,92999
b ₁₁	= 0,52497
b ₂₁	= -0,00015
b ₃₁	= 2,3·10 ⁻⁸
b ₄₁	= -1,5·10 ⁻¹²
b ₅₁	= -1,2·10 ⁻⁵
Statistik für die vorhersage der Amplitude	
RSS :	63,08
SEE :	0,127
r :	0,999988

gearbeitet werden (y_2 entspricht hierbei der Phase des Detektorsignals, x_1 der CO- und x_2 der CO₂-Konzentration).

$$y_2 = b_{02} + \frac{b_{12}}{x_1} + b_{22}x_2 + \frac{b_{32}}{x_1^2} + b_{42}x_2^2 + \frac{b_{52}x_2}{x_1} + \frac{b_{62}}{x_1^3} + b_{72}x_2^3 + \frac{b_{82}x_2^2}{x_1} + \frac{b_{92}x_2}{x_1^2} \quad (5.8)$$

Die ermittelten Koeffizienten und die statistischen Parameter für die Güte der Anpassung sind der Tabelle 5.4 zu entnehmen. Die Kombination der beiden auf-

Tabelle 5.4: Phasenmodell für CO/CO₂

Regressionskoeffizienten	
b ₀₂	-35,8933
b ₁₂	-40,27105
b ₂₂	4,52·10 ⁻⁷
b ₃₂	1053,37821
b ₄₂	-1,31·10 ⁻¹¹
b ₅₂	2,01·10 ⁻³
b ₆₂	-6652,54304
b ₇₂	6,98·10 ⁻⁹
b ₈₂	-1,9952
b ₉₂	-0,0017
Statistik für die vorhersage der Phase	
RSS :	1,58
SEE :	0,21217
r :	0,99907

gestellten Modelle erlaubt die gleichzeitige Bestimmung der Konzentrationen von CO und CO₂ aus den Meßwerten für Amplitude und Phase. Hierzu wird zunächst Gleichung 5.7 nach x_2 (CO₂-Konzentration) hin aufgelöst. Das Ergebnis wird anschließend in Gleichung 5.8 eingesetzt und die daraus resultierende Beziehung wird iterativ (mit Hilfe von Mathematica) nach x_1 (CO-Konzentration) aufgelöst. Dieses Ergebnis wird abschließend wieder in Gleichung 5.7 eingesetzt, um so x_2 (CO₂-Konzentration) zu ermitteln. Die Validierung des Modells erfolgt zunächst

mit Mischungen, die an der Aufstellung des Modells beteiligt waren, und abschließend mit kalibrationsexternen Mischungen. Mit diesem Modell konnte im untersuchten Meßbereich (0-5000 ppm CO und 0-200000 ppm CO₂) die Konzentration von CO mit einem Fehler von 4,3 ppm vorhergesagt werden. Die Vorhersage von CO₂ scheiterte anfänglich, und erst nachdem - wie weiter unten beschrieben - der Phasenschieber auf die Phasenlage für die mittlere CO₂-Konzentration eingestellt worden war (Kompensation von CO), ergab sich ein akzeptabler Fehler von ca. 600 ppm CO₂. Die gute Vorhersage der CO-Konzentration ist durch die geringe Beeinflussung des CO-Signals durch eine Änderung der CO₂-Konzentration zu erklären.

Tabelle 5.5: Ergebnisse Konzentrationsbestimmung von CO und CO₂ für ein Zweikomponentensystem unter Verwendung eines konstanten Detektors.

Detektor- alter	SEA ⁶ CO ppm	rel.Fehler ⁷ % bez. auf MBE	SEA CO ₂ ppm	rel.Fehler ⁸ % bez. auf MBE
1,3	4,384	0,020	606,351	0,151

Die aufgestellten Modelle gelten nur für einen „frischen“ Detektor. Der Detektor altert jedoch, d.h. die anfangs eingefüllte Konzentration des Detektorgases verringert sich mit der Betriebszeit des Spektrometers stetig (aber nicht linear mit der Zeit), was bei gegebener Meßgaskonzentration zu einer Veränderung des Detektorsignals führt. Um dieses Problem zu berücksichtigen, werden Detektoren verschiedener Füllzustände simuliert. Für jeden Detektorzustand erfolgt die

Tabelle 5.6: CO Detektoren.

Detektor	Alterszustand	CO Konzentration
Detek1	1,3	22,00 Vol.%
Detek2	1,2	20,31 Vol.%
Detek3	1,1	18,62 Vol.%
Detek4	1,0	16,92 Vol.%
Detek5	0,9	15,23 Vol.%
Detek6	0,8	13,54 Vol.%
Detek7	0,7	11,85 Vol.%

Bestimmung der Amplitude und der Phase in Abhängigkeit der Konzentrationen von CO und CO₂. Anschließend wird die bereits beschriebene Regressionsanalyse durchgeführt, um für jeden Detektorzustand die Koeffizienten der angenommenen

⁶SEA ist der Analysenfehler für externe Validationsstandards.

⁷Der rel. Fehler wird wie industriemeßtechnisch üblich auf den Meßbereichsendwert (kurz:MBE) den jeweiligen Komponente bezogen. Für die Komponente CO liegt bei dem betrachteten Meßbereich von 0-5000 ppm der Meßbereichsendwert bei 5000 ppm.

⁸Für die Komponente CO₂ liegt bei dem betrachteten Meßbereich von 0-200000 ppm der Meßbereichsendwert(MBE) bei 200000 ppm.

Modelle zu bestimmen. Über eine weitere Regressionsanalyse wird die Abhängigkeit der für die unterschiedlichen Detektorzustände ermittelten Koeffizienten der jeweiligen Kalibrationsmodelle vom Detektoralter bestimmt. In Tabelle 5.7 sind exemplarisch Koeffizienten des Phasenmodells für einen Detektor mit nur noch 16,92 Vol.% Füllung CO einschließlich dem statistischen Fehler dieser Koeffizienten, der sich aus der Regressionsrechnung ergibt, aufgeführt. Die Abnahme des Füllgases auf diesen Betrag entspricht einer Reduzierung um ca. 25 % der ursprünglichen Füllmenge des Detektors. Die Verringerung der Füllgaskonzentra-

Tabelle 5.7: Koeffizienten des Phasenmodells gemäß Gl. 5.8 für einen CO Detektor mit 16,92 Vol.% Füllung.

Koeffizient	Wert	stat. Fehler
b ₀₂	-36,3201	-0,00017
b ₁₂	-94,9288	0,00793
b ₂₂	$2,788 \cdot 10^{-7}$	$-2,46 \cdot 10^{-9}$
b ₃₂	$2,624896 \cdot 10^3$	$-3,14 \cdot 10^{-1}$
b ₄₂	$-6,365 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
b ₅₂	$1,718 \cdot 10^{-3}$	$1,884 \cdot 10^{-7}$
b ₆₂	$-1,749288 \cdot 10^4$	2,41
b ₇₂	$1,346 \cdot 10^{-17}$	$-4,3 \cdot 10^{-20}$
b ₈₂	$-7,722 \cdot 10^{-10}$	$-9,04 \cdot 10^{-13}$
b ₉₂	0,000855	$-2,05 \cdot 10^{-6}$

tion im Detektor bewirkt eine Verringerung der Amplitude des Meßsignals und eine Vergrößerung des Betrags der Phase, die ein negatives Vorzeichen besitzt. Anhand dieses Effektes wird eine weitere Regression durchgeführt, mit der die Abhängigkeit der ermittelten Koeffizienten der aufgestellten Modelle bezüglich des Detektoralters bestimmt wird. Diese Abhängigkeit soll später direkt in ein übergreifendes Modell einbezogen werden. Die Anpassung der einzelnen Koeffizienten (b₀₁ bis b₅₁) des Amplitudenmodells erfolgt dabei durch polynomische Regression dritter Ordnung. b₀₁ ist der in Gleichung 5.7 auf der rechten Seite auftretende Koeffizient und f ist ein Faktor, der in das URAS-Tool eingeht und den Alterungszustand des Detektors beschreibt. f ist proportional der CO-Füllgaskonzentration des Detektors.

$$b_{01} = k_{01} + k_{11}f + k_{21}f^2 + k_{31}f^3 \quad (5.9)$$

Zur Anpassung der Koeffizienten des Phasenmodells (b₀₂ bis b₉₂) gemäß Gleichung 5.8 wird eine polynomische Regression vierter Ordnung herangezogen.

$$b_{n2} = k_{0n} + k_{1n}f + k_{2n}f^2 + k_{3n}f^3 + k_{4n}f^4 \quad (5.10)$$

Die Ergebnisse der so durchgeführten Regressionsrechnung sind in der nachfolgenden Tabelle 5.8 für das Phasenmodell zusammengefaßt und werden am Beispiel der Anpassung des vierten Koeffizienten b₄₂ exemplarisch in Abbildung 5.9 dargestellt. Insgesamt ist die Anpassung sehr gut.

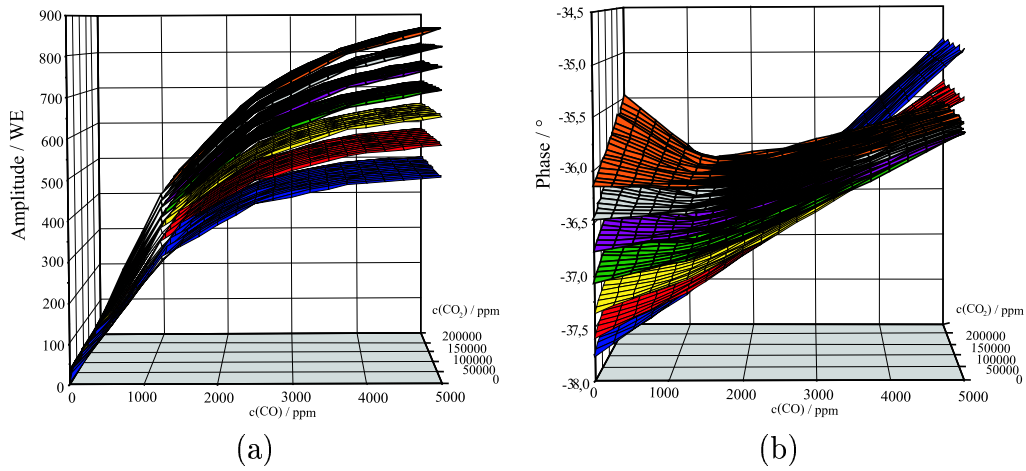


Abbildung 5.8: Altersabhängigkeit der Amplitude und der Phase des Meßsignals. Es werden Ergebnisse für sieben unterschiedliche Altersstufen dargestellt ($f=1.3-0.7$) gemäß Tabelle 5.6.

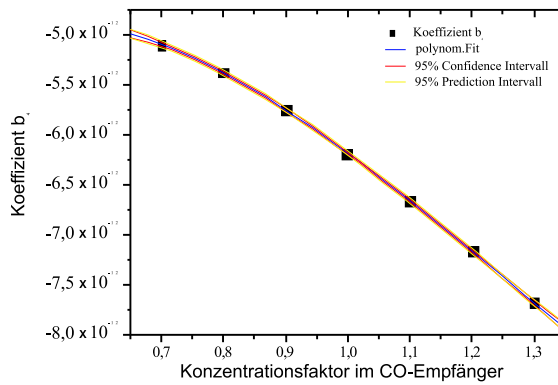


Abbildung 5.9: Regressionsanalyse des Koeffizienten b_{42} des Phasenmodells bezüglich des Detektoralters.

Tabelle 5.8: Abhängigkeit der Koeffizienten des Phasenmodells vom Zustand des CO Detektors.

Koeffizient	Wert	statistischer Fehler
k_{04}	$-9,787570 \cdot 10^{-3}$	$7,178493 \cdot 10^{-4}$
k_{14}	$3,680670 \cdot 10^{-2}$	$3,004847 \cdot 10^{-3}$
k_{24}	$-4,608169 \cdot 10^{-2}$	$4,641882 \cdot 10^{-3}$
k_{34}	$2,658149 \cdot 10^{-2}$	$3,138312 \cdot 10^{-3}$
k_{44}	$-5,801136 \cdot 10^{-3}$	$7,840648 \cdot 10^{-4}$
Statistik für die Vorhersage des Koeffizienten b_{42}		
	R^2	0,999990588
	\bar{R}	0,999971763
	s_y	$1,667998 \cdot 10^{-6}$

Damit läßt sich für die Phase ein übergreifendes Gesamtmodell aufstellen, in dem die Abhängigkeiten von den beiden Meßgas-Konzentrationen (CO und CO₂,) sowie die altersbedingte Änderung der Detektorkonzentration von CO gleichzeitig berücksichtigt werden. Dabei wird das schon bekannte Modell zur Beschreibung der konzentrationsbedingten Phasenänderung gemäß Gleichung 5.8 um die gemäß Gleichung 5.12- 5.14 ermittelten Beziehungen für die Koeffizienten bezüglich ihrer Änderung bei Detektorgaskonzentrationsabnahme hin erweitert.

$$y_2 = b_{02} + \frac{b_{12}}{x_1} + b_{22}x_2 + \frac{b_{32}}{x_1^2} + b_{42}x_2^2 + \frac{b_{52}x_2}{x_1} + \frac{b_{62}}{x_1^3} + b_{72}x_2^3 + \frac{b_{82}x_2^2}{x_1} + \frac{b_{92}x_2}{x_1^2} \quad (5.11)$$

$$b_{02} = k_{00} + k_{10}f + \dots + k_{40}f^4 \quad (5.12)$$

$$b_{12} = k_{01} + k_{11}f + \dots + k_{41}f^4 \quad (5.13)$$

⋮

$$b_{92} = k_{09} + k_{19}f + \dots + k_{49}f^4 \quad (5.14)$$

Auch in das Amplitudenmodell werden, wie zuvor für das Phasenmodell, die ermittelten Abhängigkeiten der Koeffizienten von der Detektoralterung einbezogen.

$$y_1 = b_{01} + b_{11}x_1 + b_{21}x_1^2 + b_{31}x_1^3 + b_{41}x_1^4 + b_{51}x_2 \quad (5.15)$$

$$b_{01} = k_{00} + k_{10}f + k_{20}f^2 + k_{30}f^3 \quad (5.16)$$

$$b_{11} = k_{01} + k_{11}f + k_{21}f^2 + k_{31}f^3 \quad (5.17)$$

⋮

$$b_{51} = k_{05} + k_{15}f + k_{25}f^2 + k_{35}f^3 \quad (5.18)$$

Mit diesen beiden Gesamtmodellen können nun CO-/CO₂-Konzentrationen von Meßgasen anhand von Werten für Amplitude und Phase vorhergesagt werden. Zuerst erfolgt dabei die Validierung des Modells mit den Werten, die zuvor

Grundlage der aufgestellten Beziehungen waren. Anschließend wird das Modell mit kalibrationsexternen Standards getestet. Bei der internen Validation des Modells zeichnet sich ein Trend ab, der bei der Validation mit externen Standards wiedergefunden wird. Obwohl sich die Konzentrationsbestimmung für die Komponente CO sehr gut realisieren läßt, versagt das Modell bei der Bestimmung der zweiten Komponente (CO₂) und läßt nur tendenzielle Aussagen zu. Auch weitere Rechnungen mit anderen Modellen führten zu dem gleichen Ergebnis, obwohl allein aus mathematischer Sicht das zu lösende Gleichungssystem (2 Gleichungen und 2 Unbekannte) keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten sollte, wenn auch die Lösung von Polynomen dieser Ordnung nicht mehr trivial ist. Gemäß Gleichung 5.7 und 5.8 gilt (wobei x_1 die CO-Konzentration und x_2 die CO₂-Konzentration ist):

$$y_1 = b_{01} + b_{11}x_1 + b_{21}x_1^2 + b_{31}x_1^3 + b_{41}x_1^4 + b_{51}x_2 \quad (5.19)$$

$$y_2 = b_{02} + \frac{b_{12}}{x_1} + b_{22}x_2 + \frac{b_{32}}{x_1^2} + b_{42}x_2^2 + \frac{b_{52}x_2}{x_1} + \frac{b_{62}}{x_1^3} + b_{72}x_2^3 + \frac{b_{82}x_2^2}{x_1} + \frac{b_{92}x_2}{x_1^2} \quad (5.20)$$

Zur Lösung der beiden Gleichungen werden diese zunächst nach x_2 aufgelöst, anschließend gleichgesetzt und dann nach x_1 aufgelöst. Die Lösung dieser Gleichung liefert als Ergebnis die Konzentrationen der ersten Komponente (CO) für gemessene Phasen und Amplituden unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Konzentrationsänderung des Detektors, da anstelle der einzelnen Koeffizienten die entsprechenden Regressionsgleichungen 5.16-5.18 und 5.12-5.14 verwendet worden waren. Mit den vorhergesagten Konzentrationen für CO kann nun die Vorhersage der Konzentrationen von CO₂ erfolgen. Dies geschieht über eine der beiden Gleichungen (5.19 oder 5.20). Der Fehler bei der externen Validierung fällt mit 4,2 ppm erwartungsgemäß etwas größer aus als der zuvor mit 1,9 ppm ermittelte Fehler der internen Validierung. Die Tabelle 5.9 faßt die Ergebnisse zusammen. Die schlechten Ergebnisse bei der Konzentrationsbestimmung von CO₂ hängen damit zusammen, daß Konzentrationsänderungen von CO₂ im Vergleich zum CO nur einen sehr geringen Einfluß sowohl auf die Amplitude als auch auf die Phase des Meßsignals haben. Auch Versuche mit einer Füllung der Detektorkammern mit einem Gasgemisch aus CO und CO₂ brachten keine Verbesserung.

Als weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Situation wurde gemäß Abschnitt 3.2.1 mit unterschiedlichen Einstellungen des Phasenschiebers des Lock-in Amplifiers experimentiert. Bei der Auslegung des Detektors mit dem URAS-Tool wurde darauf geachtet, daß (für die mittleren zu erwartenden Konzentrationen von CO und CO₂) die Meßsignale orthogonal zueinander sind.

Wird bei der Signalverarbeitung der Phasenschieber des Lock-in Verstärkers auf die Phasenlage des CO-Vektors eingestellt (s. Abb. 5.10(b)), so enthält man das CO-Signal. Damit müßte sich bei dieser Phasenlage auf einfache Weise eine Kalibration mit reinem CO durchführen lassen. Allerdings ist zu berücksichtigen,

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Konzentrationsbestimmung von CO (SEA ist der Analysenfehler für externe Validationsstandards).

Detektor- alter	SEA CO ppm	rel.Fehler % bez. auf MBE	SEA CO ₂ ppm	rel.Fehler % bez. auf MBE
1,3	4,384	0,088	9497,929	4,749
1,2	3,958	0,079	10565,688	5,283
1,1	3,958	0,079	11421,826	5,711
1,0	3,147	0,063	13442,321	6,721
0,9	4,384	0,088	17781,161	8,891
0,8	5,000	0,100	23941,491	11,971
0,7	4,378	0,088	34779,588	17,390
Mittelwert	4,173	0,0835	17347,144	8,674

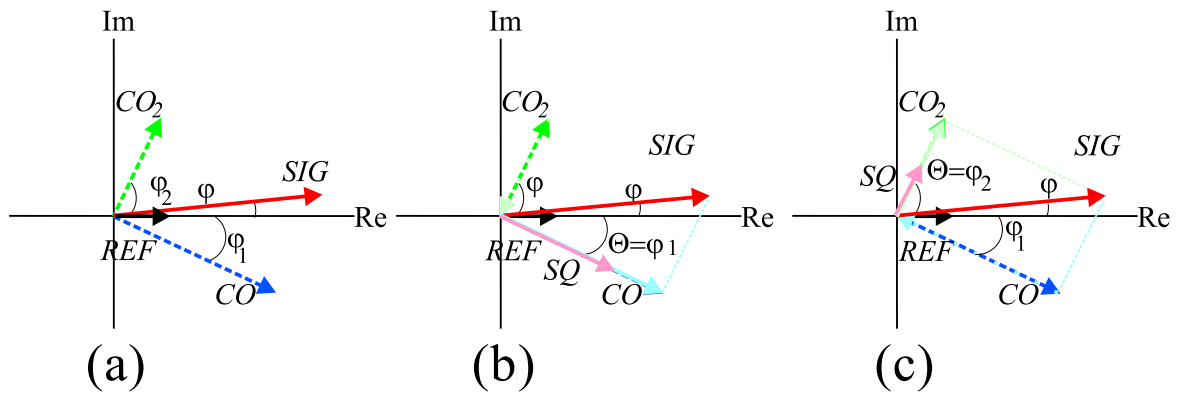


Abbildung 5.10: Lock-in Einstellungen in Form von Vektordiagrammen.

daß sich die Phase ändert, wenn die Konzentration des CO im Detektor Schwankungen unterworfen ist. Die Alterung eines Detektors stellt daher ein ernstes Problem dar und erfordert die Bestimmung der Konzentration des Füllgases im Detektor. Hierzu kann eine in den Geräten eingebaute Kalibrierküvette herangezogen werden, die mit einer definierten Konzentration von reinem CO gefüllt wird. Diese Kalibrierküvette wird in den Strahlengang geführt und bei mit Stickstoff gefüllter Meßküvette vermessen. Zur Gesamtkalibration wird die Amplitude und Phase des Meßsignals für verschiedene Konzentrationen des Meßgases und Detektoren unterschiedlicher Füllkonzentrationen aufgenommen. Zuerst wird nun die Abhängigkeit der Phase und der Amplitude von der Meßgaskonzentration untersucht, um dann in einem zweiten Schritt die Abhängigkeit von der Detektorfüllgaskonzentration zu kalibrieren. Prinzipiell könnten sowohl die Phase als auch die Amplitude zur Altersbestimmung des Detektors herangezogen werden. Nachfolgend soll das Verfahren beschrieben werden über die Phase des CO-Signals die Füllkonzentration des Detektors zu bestimmen.

Hierzu wird die Phasenlage des Meßsignals von CO mit den in Tabelle 5.6 aufgeführten Detektoren bestimmt. Für jeden Detektor ergibt sich ein Kalibrationsmodell (Polynom dritter Ordnung), mit dem die Abhängigkeit der Phasenlage des Meßsignals von der CO-Konzentration beschrieben werden kann. Die jeweils gleichartigen Koeffizienten der einzelnen Kalibrationsmodelle werden in einem zweiten Schritt auf ihre Abhängigkeit von der Füllkonzentration des Detektors hin untersucht. Die sich daraus ergebenden Modelle (Polynome vierter Ordnung) dienen der Beschreibung des Alterungseffekts des Detektors. Zusammengesetzt ergibt sich ein Kalibrationsmodell mit dem anhand der gemessenen Phasenlage von Kalibrierküvetten bekannter CO-Konzentrationen sich die jeweilige Detektorfüllgaskonzentration bestimmen läßt. Die mathematische Beschreibung des Modells sei:

$$\varphi_{CO} = a_0 + a_1 \cdot c_{CO} + a_2 \cdot c_{CO}^2 + a_3 \cdot c_{CO}^3 \quad (5.21)$$

Mit

$$a_0 = a_{01} + a_{02}f + \dots + a_{05}f^4 \quad (5.22)$$

$$a_1 = a_{11} + a_{12}f + \dots + a_{15}f^4 \quad (5.23)$$

⋮

$$a_3 = a_{31} + a_{32}f + \dots + a_{35}f^4 \quad (5.24)$$

Gleichung 5.21 beschreibt die Abhängigkeit der Phase des Meßsignals von der CO-Konzentration für einen Detektorzustand. Die einzelnen Koeffizienten a_0 bis a_3 sind zusätzlich vom Detektorzustand abhängig, was durch die Gleichungen 5.22- 5.24 beschrieben wird. Werden beide Zusammenhänge durch eine Gleichung beschrieben, ergibt sich folgendes Polynom vierter Ordnung in f:

$$\varphi_{CO} = (a_{01} + a_{02}f + \dots + a_{05}f^4) + \dots + (a_{31} + a_{32}f + \dots + a_{35}f^4)c_{CO}^3 \quad (5.25)$$

Mit den so ermittelten Füllgaskonzentrationen des Detektors und den zuvor über das erste Modell bestimmten Konzentrationen von CO kann nun die Bestimmung der CO₂-Konzentrationen erfolgen. Dazu wird der Phasenschieber auf die mittlere Phase von CO₂ eingestellt und die Projektion des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ ermittelt (dadurch erfolgt die Kompensation der Komponente CO). Die Konzentrationsabhängigkeit von CO₂ läßt sich dann mit folgendem Modell beschreiben:

$$SQ_{CO_2} = ab^{c(CO)}c(CO_2)^c \quad (5.26)$$

Auch hier liegt wieder eine polynomische Abhängigkeit der einzelnen Koeffizienten (a, b, c) vom Detektoralter vor.

$$a = a_0 + a_1f + a_2f^2 + a_3f^3 \quad (5.27)$$

$$b = b_0 + b_1f + b_2f^2 + b_3f^3 \quad (5.28)$$

$$c = c_0 + c_1f + c_2f^2 + c_3f^3 \quad (5.29)$$

Mit den so beschriebenen altersabhängigen Koeffizienten kann nun die Bestimmung der Konzentration von CO_2 in den Mischungen erfolgen. Hierzu ist die Gleichung 5.26 nach CO_2 aufzulösen.

$$c(\text{CO}_2) = \left(\frac{b^{-c(\text{CO})} S Q_{\text{CO}_2}}{a} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (5.30)$$

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung von CO₂ in den Mischungen aus CO und CO₂ sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab.5.10) zusammengefaßt.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Konzentrationsbestimmung von CO und CO₂.

Detektor- alter Faktor f	SEA CO ppm	rel.Fehler bez.auf MBM ⁹ %	rel.Fehler bez. auf MBE ¹⁰ (5000 ppm) %	SEA CO ₂ ppm	rel.Fehler bez.auf MBM ¹¹ (100000 ppm) %	rel.Fehler bez. auf MBE ¹² (200000 ppm) %
1,3	4,384	0,175	0,088	527,096	0,528	0,264
1,2	3,958	0,158	0,079	555,953	0,556	0,278
1,1	3,958	0,158	0,079	578,039	0,578	0,289
1,0	3,147	0,126	0,063	627,151	0,628	0,314
0,9	4,384	0,175	0,088	721,299	0,722	0,361
0,8	5,000	0,200	0,100	837,011	0,838	0,419
0,7	4,378	0,175	0,088	1008,861	1,008	0,504
Mittelwert	4,173	0,167	0,0835	693,63	0,694	0,347

Der relative Fehler ist um einen Faktor 4 größer als bei CO, liegt aber immer noch deutlich unter 1% des betrachteten Meßbereichsumfanges von CO₂ und ist somit für diese Anwendung akzeptabel.

⁹MBM ist der Meßbereichsmittelwert. Für CO beträgt dieser 2500 ppm.

¹⁰Für die Komponente CO liegt bei dem betrachteten Meßbereich von 0-5000 ppm der Meßbereichsendwert bei 5000 ppm.

¹¹MBM ist der Meßbereichsmittelwert. Für CO₂ beträgt dieser 100000 ppm.

¹²Für die Komponente CO₂ liegt bei dem betrachteten Meßbereich von 0-200000 ppm der Meßbereichsendwert(MBE) bei 200000 ppm.

5.3 Das System SO₂ / H₂O ohne Berücksichtigung der Detektoralterung

Die Bestimmung des Schwefeldioxidgehaltes in einem Zweikomponentensystem bestehend aus SO₂/H₂O ist eine häufig gestellte Aufgabe, die im Bereich der Automobilabgasmessung und der Überwachung von Rauchgasentschwefelungsanlagen immer wieder auftritt. Zur Messung dieses Stoffgemisches wird ein spezieller Zweikammerdetektor eingesetzt, der mit einer Gasmischung aus Schwefeldioxid (SO₂), Ethen (C₂H₄) und Argon (Ar) gefüllt ist. Ethen dient dabei als „Phasendreher“ (Ersatzgas) um eine Wasserdampfbestimmung erst möglich zu machen. Die prozentualen Anteile an der Detektorfüllung sind wie folgt verteilt: 40 Vol.% SO₂, 40 Vol.% C₂H₄ und 20 Vol. % Ar. Der hier benutzte URAS ist mit einer Gasaufbereitung ausgerüstet, die den Wasserdampfanteil auf 7000 ppm konstant halten soll und die durch das Wasser bedingten Meßeffekte mit einkalibriert. Für ein neues Meßgerät, das in einer Wasserdampfmatrix mit Konzentrationen von bis zu 35 Vol.% (350000 ppm) Messungen vornehmen soll, ergeben sich jedoch bei den üblicherweise gewählten Einstellungen starke Störungen, so daß die Frage nach einer gleichzeitigen Bestimmung des Wasserdampfes aufkam. Hier sollte gerade das sehr stark konzentrationsabhängige Verhalten der Phasenlage des Wasserdampfsignals eine Möglichkeit bieten, den Wasseranteil am Zweikomponentengemisch bestimmen zu können. Aufgrund der Tatsache, daß Wasserdampf sich schlecht mittels Kalibrierküvetten handhaben läßt, sollte ein besonderes Augenmerk auf einen eventuell möglichen Einsatz von Ersatzkalibriermitteln (z.B. Ammoniak(NH₃)- oder Ethen(C₂H₄)-Gasfilter) gelegt werden. Für die Untersuchungen der Reingase und der Mischungen aus SO₂ und H₂O wurden folgende Geräteeinstellungen gewählt:

Tabelle 5.11: Simulationsparameter für das System SO₂ / H₂O

Strahler	Filter		Fenster		Chopper	Spiegel			
	Filter ₁	p-Korr	Transm.	Refelk.	Frequenz	Faktor			
ir ₁	F1 _{SO₂}	1	CaF ₂	0.05	7,3 Hz	1			
Leck			Füllgas						
l/mm	d/mm	b/(cm ³ /s)	Isoentrop.	T.leitf.	dyn.Visk.	Druck			
0.006	0.055	524	1.4	0.19	20	1			
Detektor									
Gas ₁	p-Korr	Gas ₂	p-Korr						
SO ₂	1.3333	C ₂ H ₄	1.0000						
Detektorgeometrie									
d _v	d _h	l _v	l _h	Vt _v	Vt _h	dO _v	dO _h	opt-l _v	opt-l _h
1.8	1.8	0.4	1.66	3.1827	2.45	0	0	1	1

Im Gegensatz zu dem zuvor untersuchten System liegt hier ein Empfänger vor, der nicht nur mit einem einzigen Gas, sondern einem Gemisch aus SO₂, C₂H₄

und Argon gefüllt ist. Die schon am Ende des letzten Abschnitts angesprochenen Probleme der Detektoralterung mit einem solchen Detektor werden detailliert behandelt und abschließend soll die Möglichkeit beschrieben werden, den Alterungszustand des Detektors vorherzusagen. Die Beschreibung der durch die Alterung des Detektors hervorgerufenen Meßeffekte soll für zwei angenommene Alterungen erfolgen. Zunächst soll jedoch ein konstanter Detektor angenommen werden und für diesen erfolgt die Simulation der Meßeffekte für reines H₂O sowie SO₂ und die Beschreibung der Kalibrierung der Konzentrationsabhängigkeiten von Amplitude und Phase des Meßsignals. Anschließend wird das Zweikomponentengemisch H₂O/SO₂ entsprechend behandelt.

5.3.1 SO₂-Einkomponentensystem

Mit steigender Konzentration von SO₂ in der Küvette steigt auch der Wert der Amplitude des Meßsignals.

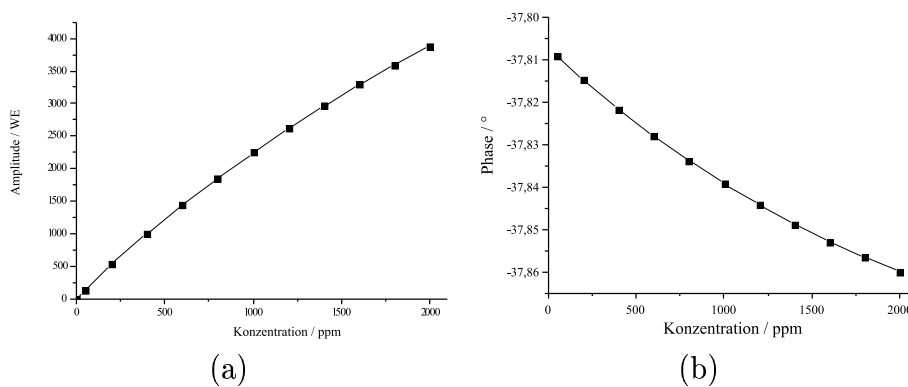


Abbildung 5.11: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) beim SO₂

Abb. 5.11 zeigt die entsprechende Anpassung mit einem Polynom 2. Grades.

$$A = a_0 + a_1 \cdot c_{SO_2} + a_2 \cdot c_{SO_2}^2 \quad (5.31)$$

Mit den über eine Kalibration ermittelten Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 erhält man für die SO₂-Konzentration:

$$c(SO_2)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - A}{a_2}} \quad (5.32)$$

Allerdings ist die Phasenänderung im untersuchten Konzentrationsbereich mit 0,05° so gering, daß sie angesichts einer erwarteten Meßgenauigkeit des derzeit eingesetzten Lock-in Amplifiers von ±3° in der Realität nicht genutzt werden kann. Moderne Analoggeräte haben mittlerweile eine Meßgenauigkeit von ±1°,

Digitalgeräte können sogar Unterschiede von $\pm 0,01^\circ$ noch erfassen. Der konzentrationsabhängige Verlauf der Phase kann ebenfalls über eine gemischt quadratische Gleichung beschrieben werden.

$$\varphi = a_0 + a_1 \cdot c_{SO_2} + a_2 \cdot c_{SO_2}^2 \quad (5.33)$$

$$c(SO_2)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - \varphi}{a_2}} \quad (5.34)$$

5.3.2 H₂O-Einkomponentensystem

Der Meßeffect in dem untersuchten Konzentrationsbereich fällt bezüglich der Amplitude etwa um ein fünftel geringer aus als bei SO₂. Auch beim H₂O kann die

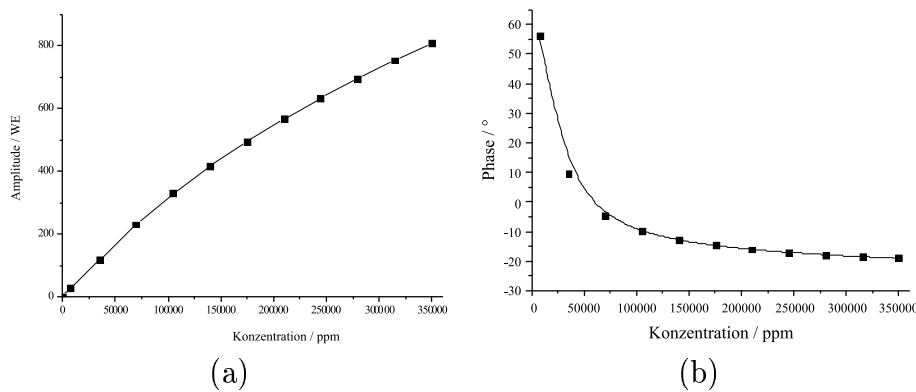


Abbildung 5.12: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) beim H₂O

Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude mittels eines Polynoms beschrieben werden. Abb. 5.12 zeigt die entsprechende Anpassung mit einem Polynom 2. Grades gemäß der Gleichungen 5.31 und 5.32. Die Konzentrationsabhängigkeit der Phase ist um ein Vielfaches stärker ausgeprägt als beim zuvor besprochenen SO₂. Es liegt im untersuchten Konzentrationsbereich von H₂O eine Phasenänderung von ca. 70° vor. Die Anpassung erfolgt mit folgender Exponentialfunktion:

$$\varphi = a(c(H_2O) - b)^c \quad (5.35)$$

Mit den über eine Kalibration ermittelten Koeffizienten a, b und c erhält man für die H₂O-Konzentration:

$$c(H_2O) = b + \frac{\varphi}{a} \quad (5.36)$$

Im Prinzip könnte daher auch die Phase des Meßsignals für die Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Bei der Einkomponentenanalyse ist dies jedoch nicht erforderlich, da die Amplitude des Meßsignals ausreichend genaue Informationen für die H₂O-Bestimmung liefert.

5.3.3 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Zweikomponentenanalyse

Für die Untersuchungen der Mischungen aus SO_2 und H_2O werden die entsprechenden Mischungsspektren simuliert. Diese werden bei den gleichen Geräteeinstellungen (Einstellungen im URAS-Tool) wie zuvor die Reingase untersucht. Gleichzeitig werden auch Proben simuliert, die nur eine der beiden Komponenten SO_2 bzw. H_2O in dem ausgewählten Konzentrationsbereich enthalten und dazu dienen sollen, zu überprüfen ob eine Kalibration mit Reingasen möglich ist. Alle so simulierten Probenspektren werden in das URAS-Tool, das als Gerätesimulator dient, eingegeben und ein entsprechendes Antwort-Signal erzeugt. Die Simulationsrechnungen werden für zwei konkrete Phaseneinstellungen durchgeführt: a: SQ liegt an Phasenwinkel $\bar{\varphi}_{\text{SO}_2}$ - Kompensation des H_2O -Einflusses (s.Abb. 5.13(b)). b: SQ liegt an Phasenwinkel $\bar{\varphi}_{\text{H}_2\text{O}}$ - Kompensation des SO_2 -Einflusses (s.Abb. 5.13(c)). Bei den entsprechenden Phasen müßten daher wie-

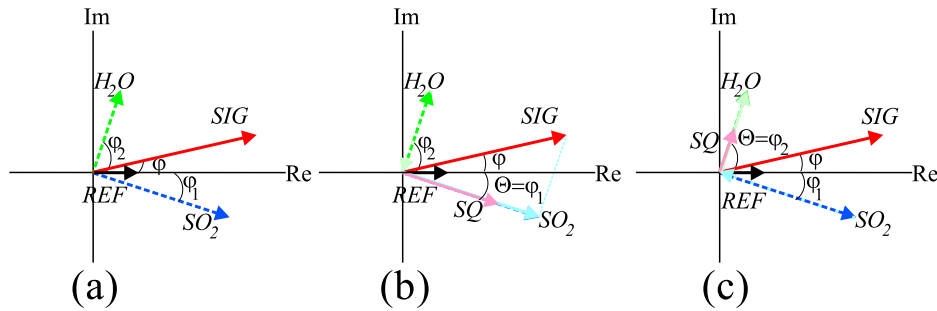


Abbildung 5.13: Lock-in Einstellungen in Form von Vektordiagrammen.

derum Kalibrationen mit den Reingasen SO_2 und H_2O möglich sein. Allerdings stellte sich hierbei heraus, daß in einem Gasgemisch das gemessene Summensignal von $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ nicht der vektoriellen Summe des Signals für die Reingase SO_2 und H_2O bei entsprechender Konzentration entspricht. Die entsprechenden Differenzen $\Delta(\text{SO}_2)$ und $\Delta(\text{H}_2\text{O})$ zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit bezüglich beider Komponenten und liegen auf einer Oberflächenfunktion, die mittels des Kriging-Verfahrens bestimmt werden kann. Zunächst werden jedoch Regressionsfunktionen für die Reingase ermittelt. Im Falle des SO_2 lassen sich Amplitude und Phase des Meßsignals mittels polynomischer Funktionen dritter Ordnung beschreiben.

$$A_{\text{SO}_2} = a_0 + a_1 \cdot \text{SQ}_{\text{SO}_2} + a_2 \cdot \text{SQ}_{\text{SO}_2}^2 + a_3 \cdot \text{SQ}_{\text{SO}_2}^3 \quad (5.37)$$

$$\varphi_{\text{SO}_2} = a_0 + a_1 \cdot c_{\text{SO}_2} + a_2 \cdot c_{\text{SO}_2}^2 + a_3 \cdot c_{\text{SO}_2}^3 \quad (5.38)$$

Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude beim H_2O kann mit Hilfe einer polynomischen Funktion dritter Ordnung beschrieben werden.

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = a_0 + a_1 \cdot \text{SQ}_{\text{H}_2\text{O}} + a_2 \cdot \text{SQ}_{\text{H}_2\text{O}}^2 + a_3 \cdot \text{SQ}_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (5.39)$$

Die Phase bei H₂O läßt sich mit einem solch einfachen Modell nicht beschreiben. Um überhaupt ein Modell zu finden, welches eine genügend gute Anpassung zuläßt, ist zunächst eine Vertikalverschiebung der Daten nötig, damit alle Werte positiv sind. Der als φ_0 bezeichnete Verschiebungs-Wert ist bei der Berechnung der Konzentrationen anschließend wieder zu subtrahieren. Die so modifizierten Daten lassen sich im Anschluß über nicht lineare Regression an ein Modell anpassen. Die nachfolgend aufgeführten Modelle lieferten die besten Ergebnisse bei der Anpassung: Shifted Power, Bleasdale, Harris (s. Anhang). Mit allen drei Modellen ließe sich weiterarbeiten, die späteren Rechnungen wurden jedoch ausschließlich mit dem Shifted Power Modell durchgeführt:

$$\varphi_{H_2O} = a(b - c_{H_2O})^c \quad (5.40)$$

Stellt man den Phasenschieber auf die Phase von reinem SO₂ (bei mittlerer Konzentration) ein, so erhält man für die Amplitude des verschobenen Signals die folgende Funktion:

$$SQ(SO_2) = \frac{c_{SO_2}}{a + b \cdot c_{SO_2} - c \cdot c_{SO_2}^2} \quad (5.41)$$

Die zuletzt genannte Funktion zeichnet sich durch die geringsten Fehler aus und sollte daher bevorzugt behandelt werden. Die Vorgehensweise, mit welcher die Konzentrationen von SO₂ und H₂O ermittelt werden können, soll nun nachfolgend beschrieben werden. Entsprechendes läßt sich auch für H₂O durchführen.

Für eine mittlere Phase von H₂O wird aus dem Meßwert Amplitude und Phase der projizierte Anteil des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ(H₂O) berechnet. Mittels einer aufgestellten Regressionsfunktion wird für diesen berechneten projizierten Anteil des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ(H₂O), die dem Wert entsprechende Konzentration von H₂O vorhergesagt. Für diese Konzentration ergibt sich entsprechend ein Wert für die Phase.

Der projizierte Anteil des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ(SO₂) berechnet sich über die gemittelte Phase von SO₂. Auch hier erfolgt die Vorhersage der Konzentration über die zuvor aufgestellte Regressionsfunktionen. Ebenfalls wird hier die der vorhergesagten Konzentration entsprechende Phasenlage ermittelt. Die Regressionsfunktionen, mit denen die Konzentrationsabhängigkeit der projizierten Anteile des Gesamtsignals auf die Zeiger SQ(SO₂) und SQ(H₂O) beschrieben werden, wurden mit den Daten für die Reingase der beiden Komponenten aufgestellt, da eine Kalibration des Gerätes sowohl mit Kalibrationsküvetten im Falle des SO₂ als auch mittels eines Wasserdampfgenerators im Falle des H₂O möglich ist. Die vorhergesagten Konzentrationen sind alle „fehlerbehaftet“, was sich aus der Tatsache ergibt, daß ihre Vorhersage über eine aus Reingasdaten aufgestellte Regressionsfunktion erfolgte.

Der Unterschied zwischen den projizierten Anteilen des Gesamtsignals auf die Zeiger SQ(SO₂) und SQ(H₂O), welche über die Meßdaten der Mischung bzw.

über die Meßdaten des Reingases berechnet wurden, kann jeweils als eine Funktion von beiden Gasen beschrieben werden. Es wurde jedoch nicht explizit eine Funktionsgleichung aufgestellt, welche diese Zusammenhänge beschreibt, sondern aus den ermittelten Unterschieden, kurz Δ , wird über Kriging eine Matrix aufgestellt, welche die Fehlerfunktion in Form von Datentripeln beschreibt.

Für die beiden berechneten Konzentrationen erfolgt anschließend die Ermittlung des Korrekturwertes Δ . Dazu wurde ein Matrizenfeld mit genügend kleinen Schrittweiten (SO₂ 8,0 ppm Schritte und H₂O 350 ppm Schritte) für die beiden Konzentrationen aufgestellt. Für einen ausreichend groß gewählten Vertrauensbereich erfolgt der Vergleich der zuvor vorhergesagten Konzentrationen von SO₂ und H₂O mit der entsprechenden Konzentration der jeweiligen Komponente im Matrizenfeld. Überall dort, wo eine Übereinstimmung erzielt wird, wird eine „1“, sonst eine „0“ gesetzt. In einem Makro, welches den Suchvorgang steuert, wird nun nach Zahlentripeln gesucht für die gilt:

$$|\hat{c}_{H_2O} - c_{H_2O}| = Min! \quad (5.42)$$

und

$$|\hat{c}_{SO_2} - c_{SO_2}| = Min! \quad (5.43)$$

Mit dem Korrekturwert Δ werden anschließend die Realteile korrigiert und die Berechnung startet von neuem. Diese Iterationsschleife wird nach je fünf Durchläufen abgebrochen, da weitere Schleifendurchgänge gegen den zuletzt ermittelten Wert konvergieren und keine Verbesserungen nach sich ziehen.

Auf diese Weise lassen sich die Konzentrationen von SO₂ und H₂O mit sehr geringen Fehlern vorhersagen. SO₂ kann so mit einem relativen Fehler zwischen $\pm 0,043$ % und H₂O mit einem relativen Fehler zwischen $\pm 0,042$ % vorhergesagt werden.

Tabelle 5.12: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Bestimmung von SO₂ und H₂O.

	SO ₂		H ₂ O	
	<u>abs.Fehler</u> ppm	<u>rel.Fehler</u> ¹³ %	<u>abs.Fehler</u> ppm	<u>rel.Fehler</u> %
min.	-2,838713304	-0,896520968	-236,3811872	-1,2843628
max.	1,049541644	0,617346477	349,7134041	0,750168111
mittl.	-0,063889888	0,017892889	0,363313658	-0,076035008
R²	0,999998501		0,999998828	
r	0,99999925		0,999999414	
S_t	0,777615729		140,6715726	
SEA	0,865242072		147,4289419	
Meßbereichsfehler	0,04326210		0,04212255	

¹³Hier ist wieder der rel. Fehler bezogen auf den Meßbereichsendwert gemeint. 2000 ppm bei SO₂ und 350000 ppm bei H₂O

5.4 Das System SO₂ / H₂O unter Berücksichtigung der Detektoralterung

Bei dem hier vorliegenden SO₂-Empfänger ist zu beachten, daß beide Füllgase des Detektors einem Alterungsprozeß, d.h. einer nicht spezifischen Konzentrationsabnahme unterworfen sind. Um einen genauen Einblick in die möglichen Auswirkungen dieses Alterungsphänomens zu bekommen, wurden zwei sehr verschiedene Simulationsreihen vorgenommen. In der ersten wurden fünf Detektoren untersucht, die bezogen auf die Komponente SO₂ sehr stark altern, und C₂H₄ nur sehr geringen Konzentrationsverlusten unterworfen ist. Die Konzentrationsabnahme bei dem ersten simulierten Alterungsprozeß beträgt 50 % bezüglich SO₂ und nur 5 % bezüglich C₂H₄. In einem zweiten simulierten Alterungsprozeß wurden

Tabelle 5.13: SO₂ Detektoren.

	Alters- zustand	c(SO ₂) Vol. %	Alters- zustand	c(C ₂ H ₄) Vol. %
Detektor 0	1,3333	40	1,0000	40,00
Detektor 1	1,1666	35	0,9688	38,75
Detektor 2	1,0000	30	0,9375	37,50
Detektor 3	0,8333	25	0,9063	36,25
Detektor 4	0,6667	20	0,8750	35,00

elf verschiedene Detektoren untersucht. Die Abnahme der Füllkonzentration sollte bei diesem Fall nicht so stark ausgeprägt sein wie beim ersten. Auch sollten einmal beide Gaskonzentrationen gleichzeitig um dieselben Beträge abnehmen. Für diesen Alterungsvorgang wurde eine Konzentrationsabnahme bezüglich beider Komponenten in Höhe von 25 % angenommen.

Tabelle 5.14: SO₂ Detektoren.

	Alters- zustand	c(SO ₂) Vol. %	Alters- zustand	c(C ₂ H ₄) Vol. %
Detektor 0	1,3333	40	1,0000	40
Detektor 1	1,3000	39	0,9750	39
Detektor 2	1,2666	38	0,9500	38
Detektor 3	1,2333	37	0,9250	37
Detektor 4	1,2000	36	0,9000	36
Detektor 5	1,1666	35	0,8750	35
Detektor 6	1,1333	34	0,8500	34
Detektor 7	1,1000	33	0,8250	33
Detektor 8	1,0666	32	0,8000	32
Detektor 9	1,0333	31	0,7750	31
Detektor 10	1,0000	30	0,7500	30

5.4.1 SO₂-Einkomponentensystem beim ersten angenommenen Alterungsprozeß

Bei SO₂ kann das Verhalten der Amplitude bei Konzentrationsänderung wie zuvor in Form einer quadratischen Gleichungen beschrieben werden.

$$A = a_0 + a_1 \cdot c_{SO_2} + a_2 \cdot c_{SO_2}^2 \quad (5.44)$$

Soll nun gleichzeitig die Detektoralterung berücksichtigt werden, so müssen die ermittelten Koeffizienten a₀, a₁ und a₂ wie zuvor beim System CO / CO₂ auf ihr Verhalten in Bezug auf die Konzentrationsänderung des Detektors hin untersucht werden. Für den ersten angenommenen Alterungsprozeß des Detektors werden die in Tabelle 5.15 aufgeführten Koeffizienten bezüglich der Konzentrationsänderung des Meßgases ermittelt. Deutlich geht aus Tabelle 5.15 hervor, daß die einzelnen

Tabelle 5.15: Ergebnisse der quadratischen Regression der Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals von SO₂ für verschiedene Altersstufen.

c(SO ₂ -Detektor) Vol. %	Parameter				
	a ₀	a ₁	a ₂	r ²	S _t
40,0	6,141	2,538	-3,028·10 ⁻⁴	0,99998	6,4243·10 ⁻⁵
35,0	5,982	2,413	-2,916·10 ⁻⁴	0,99998	6,1453·10 ⁻⁵
30,0	5,702	2,239	-2,745·10 ⁻⁴	0,99998	5,9843·10 ⁻⁵
25,0	5,254	1,995	-2,490·10 ⁻⁴	0,99998	6,6312·10 ⁻⁵
20,0	4,567	1,661	-2,122·10 ⁻⁴	0,99997	6,0334·10 ⁻⁵

Koeffizienten, die sich aus der Regressionsrechnung ergaben mit zunehmender Alterung abnehmen. Die Abhängigkeit der einzelnen Koeffizienten wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben.

$$a_0 = k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 \quad (5.45)$$

$$a_1 = k_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2 \quad (5.46)$$

$$a_2 = k_{21} + k_{22}f + k_{23}f^2 \quad (5.47)$$

Die Koeffizienten k₀₁ bis k₂₃ werden wiederum durch eine Regressionsanalyse ermittelt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 5.16 zusammengefaßt.

Als abschließende Gleichung, welche sowohl die Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentrationsänderung des Meßgases, als auch die Abhängigkeit von der Alterung des Detektors beschreibt ergibt sich folgender Zusammenhang (f steht hierbei für die SO₂-Konzentration in der Detektorkammer):

$$A = (k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2) + (k_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2) \cdot c_{SO_2} + (k_{21} + k_{22}f + k_{23}f^2) \cdot c_{SO_2}^2 \quad (5.48)$$

Tabelle 5.16: Anpassung der Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 bezüglich der Detektoralterung für die SO_2 -Bestimmung.

Koeffizienten	Parameter - a_i		
	a_0	a_1	a_2
k_{i1}	0,2283	-0,3200	$1,3224 \cdot 10^{-5}$
k_{i2}	0,28753	0,1271	$-1,471 \cdot 10^{-5}$
k_{i3}	-0,0035	-0,0014	$1,7059 \cdot 10^{-7}$
r^2	0,99999	0,99990	0,99997
S_t	$6,3142 \cdot 10^{-5}$	$5,2348 \cdot 10^{-5}$	$6,0919 \cdot 10^{-5}$

Um eine Analyse durchführen zu können, d.h um für gemessene Werte der Amplitude die entsprechende Konzentration vorhersagen zu können, muß Gleichung 5.48 nach c_{SO_2} aufgelöst werden.

$$c(\text{SO}_2)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - A}{a_2}} \quad (5.49)$$

Dieses Modell wird zuerst mit den an der Regression beteiligten Datensätzen und anschließend mit davon unabhängigen externen Standards validiert. Bezogen auf den mittleren SEE- und SEA-Wert ergibt sich bei dem gewählten Modell eine Nachweisgrenze von ca. 5 ppm (3 SEA).

Auch die Phase könnte herangezogen werden, um die Konzentration des Meßgases zu ermitteln. Hier liegt gemäß Gleichung (5.50) ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit von der Meßgaskonzentration vor.

$$\varphi = a_0 + a_1 \cdot c_{\text{SO}_2} + a_2 \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \quad (5.50)$$

Die Ergebnisse der Regression der Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals von SO_2 für verschiedene Altersstufen des Detektors sind in Tabelle 5.17 zusammengefaßt. Deutlich ist zu erkennen, daß die ermittelten Koeffizienten mit der Alterung der Detektors ändern. Diese Abhängigkeit kann durch die Gleichungen (5.52-5.53) beschrieben werden:

$$a_0 = k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 + k_{04}f^3 \quad (5.51)$$

$$a_1 = k_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2 \quad (5.52)$$

$$a_2 = k_{21} + k_{22}f + k_{23}f^2 \quad (5.53)$$

Auch hier steht f wieder für die Konzentration in der Detektorkammer. Gleichung 5.50 muß nach c_{SO_2} aufgelöst werden, um für gemessene Werte der Phase die entsprechende Konzentration vorhersagen zu können.

$$c(\text{SO}_2)_{1,2} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - \varphi}{a_2}} \quad (5.54)$$

Tabelle 5.17: Ergebnisse der quadratischen Regression der Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals von SO_2 für verschiedene Altersstufen des Detektors.

c(SO_2 -Detektor) Vol. %	Parameter			
	a	b	c	r^2
40,0	-37,8006	$-3,7295 \cdot 10^{-5}$	$5,5288 \cdot 10^{-9}$	0,99999
35,0	-38,3274	$-1,5391 \cdot 10^{-5}$	$4,6598 \cdot 10^{-9}$	0,99990
30,0	-38,7687	$9,5782 \cdot 10^{-6}$	$3,8705 \cdot 10^{-9}$	0,99997
25,0	-39,059	$4,1254 \cdot 10^{-5}$	$2,8745 \cdot 10^{-9}$	0,999996
20,0	-39,0279	$8,6968 \cdot 10^{-5}$	$1,9119 \cdot 10^{-9}$	0,99999

Die in Tabelle 5.18 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen jedoch, daß sich die Phase nicht so gut eignet, um für die angenommene Detektoralterung die Konzentration von SO_2 vorherzusagen.

Tabelle 5.18: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Bestimmung von SO_2 für einen Meßbereich von 0-2000 ppm und einer mittleren Konzentration von 1000 ppm.

	SEP	SEA
abs.Fehler [ppm]	3,0704	4,833
mit.rel.Fehler [%]	0,5523	0,4833
Meßbereichsfehler [%]	0,2762	0,194
Nachweisgrenze [ppm]	16,569	14,50

5.4.2 H₂O-Einkomponentensystem beim ersten angenommenen Alterungsprozeß

Beim H₂O läßt sich das Verhalten der Amplitude bei Konzentrationsänderung in Form eines Polynoms dritter Ordnung beschreiben.

$$A = a_0 + a_1 \cdot c_{H_2O} + a_2 \cdot c_{H_2O}^2 + a_3 \cdot c_{H_2O}^3 \quad (5.55)$$

Für den angenommenen Alterungsprozeß des Detektors können die in Tabelle 5.19 aufgelisteten Koeffizienten in Bezug auf die Konzentrationsänderung des Detektorfüllgases ermittelt werden: Wie zuvor ergeben sich ebenfalls wieder polynomi-

Tabelle 5.19: Ergebnisse der Regression bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals von H₂O für verschiedene Altersstufen des Detektors.

c(SO ₂ -Detektor) Vol.%	Koeffizienten				Parameter r ²
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
40,0	1,2694	0,00368	-5,3591·10 ⁻⁹	4,4008·10 ⁻¹⁵	0,99997
35,0	3,4819	0,00314	-4,1440·10 ⁻⁹	3,0387·10 ⁻¹⁵	0,99996
30,0	7,9245	0,00250	-2,9129·10 ⁻⁹	1,8694·10 ⁻¹⁵	0,99991
25,0	16,0990	0,0018	-2,4197·10 ⁻⁹	2,2425·10 ⁻¹⁵	0,99937
20,0	27,0896	0,0016	-5,1639·10 ⁻⁹	7,9700·10 ⁻¹⁵	0,99118

sche Abhängigkeiten der Koeffizienten von der Füllkonzentration des Detektors.

$$a_0 = k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 + k_{04}f^3 + k_{05}f^4 \quad (5.56)$$

$$a_1 = k_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2 + k_{14}f^3 + k_{15}f^4 \quad (5.57)$$

$$a_2 = k_{21} + k_{22}f + k_{23}f^2 + k_{24}f^3 + k_{25}f^4 \quad (5.58)$$

$$a_3 = k_{31} + k_{32}f + k_{33}f^2 + k_{34}f^3 + k_{35}f^4 \quad (5.59)$$

Die Regression liefert die in Tabelle 5.20 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 5.20: Korrektur der Parameter der Regression (Altersabhängigkeit der Amplitude beim H₂O).

Koeffizienten k _{in}	Parameter - a _i			
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃
k _{i1}	-3,7127	0,0279	-1,5958·10 ⁻⁷	2,4686·10 ⁻¹³
k _{i2}	10,379	-0,0035	1,8906·10 ⁻⁸	-2,846·10 ⁻¹⁴
k _{i3}	-0,7565	1,6891·10 ⁻⁴	-8,3532·10 ⁻¹⁰	1,223·10 ⁻¹⁵
k _{i4}	0,0189	-3,4075·10 ⁻⁶	1,6131·10 ⁻¹¹	-2,3142·10 ⁻¹⁷
k _{i5}	-1,6116·10 ⁻⁴	2,5331·10 ⁻⁸	-1,1635·10 ⁻¹³	1,6417·10 ⁻¹⁹
r ²	0,99989	0,99980	0,99987	0,99986
S _t	7,4312·10 ⁻⁵	6,4567·10 ⁻⁵	7,0659·10 ⁻⁵	6,9543·10 ⁻⁵

5.4 Das System $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ unter Berücksichtigung der Detektoralterung

$$A = (k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 + k_{04}f^3 + k_{05}f^4) + \dots + (k_{31} + k_{32}f + k_{33}f^2 + k_{34}f^3 + k_{35}f^4) \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (5.60)$$

Als abschließende Gleichung, welche sowohl die Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentrationsänderung des Meßgases, als auch die Abhängigkeit von der Alterung des Detektors beschreibt, ergibt sich (f steht hierbei für die SO_2 -Konzentration in der Detektorkammer) die Gleichung 5.60, welche nach c_{SO_2} aufgelöst werden muß, um für gemessene Werte der Amplitude die entsprechende Konzentration vorhersagen zu können. Da es sich um eine kubische Gleichung handelt, ist die Lösung in diesem Falle etwas komplexer und soll daher am Beispiel für die Amplitude näher erläutert werden. Gleichung 5.61

$$A = a_0 + a_1 \cdot c_{\text{SO}_2} + a_2 \cdot c_{\text{SO}_2}^2 + a_3 \cdot c_{\text{SO}_2}^3 \quad (5.61)$$

wird dazu zunächst in eine etwas allgemeinere Form gebracht.

$$0 = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (5.62)$$

Anschließend wird diese Gleichung durch den Koeffizienten a dividiert. Dadurch geht die Gleichung der allgemeinen Form in die *Normalenform* über.

$$0 = x^3 + rx^2 + sx + t \quad (5.63)$$

Hierbei sind: $r = \frac{b}{a}$, $s = \frac{c}{a}$, $t = \frac{d}{a}$. Durch die anschließende Substitution $x = y - \frac{r}{3}$ gelangt man zur sogenannten *reduzierten Gleichung*

$$0 = y^3 + py + q \quad (5.64)$$

mit

$$p = \frac{3s - r^2}{3} \quad (5.65)$$

und

$$q = \frac{2r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t. \quad (5.66)$$

Zur Lösung der reduzierten kubischen Gleichung (5.64) wird die *Cardanische Lösungsformel* herangezogen. Die einzelnen drei Lösungsansätze dabei lauten:

$$y_1 = u + v \quad (5.67)$$

$$y_2 = -\frac{u+v}{2} + \frac{u-v}{2} = \varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v \quad (5.68)$$

$$y_3 = -\frac{u+v}{2} - \frac{u-v}{2} = \varepsilon_2 u + \varepsilon_1 v \quad (5.69)$$

$$(5.70)$$

Hierbei sind:

$$u = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}} \quad (5.71)$$

$$v = -\frac{p}{3u} \quad (5.72)$$

$$D = \left(\frac{p^3}{3}\right) + \left(\frac{q^2}{2}\right) \quad (5.73)$$

und

$$\varepsilon_{1,2} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (5.74)$$

Die abschließende Gleichung (5.55), welche sowohl die Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentrationsänderung des Meßgases, als auch die Abhängigkeit von der Alterung des Detektors beschreibt, setzt sich aus den vier letztgenannten Gleichungen zusammen, die aufzulösen und anschließend in Gleichung (5.67) und (5.64) einzusetzen sind.

Bei der anschließenden internen und externen Validierung des Modells wurde ein SEE-/SEA-Wert von ca. 3200 ppm bzw. ca. 1300 ppm erzielt, so daß nicht von einer guten Anpassung gesprochen werden kann. Bei diesen Fehlern ergibt sich eine Nachweisgrenze von ca. 9600 ppm (3 SEA) bzw. 3900 ppm. Die Phase von

Tabelle 5.21: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Bestimmung von H₂O für einen Meßbereich von 0-350000 ppm und einer mittleren Konzentration von 175000 ppm.

	SEP	SEA
abs.Fehler [ppm]	1301,86	3260,04
mittl.rel.Fehler [%]	0,744	1,863
Meßbereichsfehler [%]	0,372	0,9314
Nachweisgrenze	3905,566	9780,113

H₂O hingegen ist nicht über lineare Regression an ein Modell anzupassen. Hier werden nichtlineare Ansätze benötigt. Als mögliche Modelle zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Phase kommen folgende Typen in Betracht:

$$a) \text{ ShiftedPowerModell } y = a(x - b)^c \quad (5.75)$$

$$b) \text{ BleasdaleModell } y = (a + bx)^{-\frac{1}{c}} \quad (5.76)$$

$$c) \text{ HarrisModell } y = \frac{1}{a + bx^c} \quad (5.77)$$

Hierbei ist y das gemessene Signal und x die Konzentration von H_2O . Hauptaugenmerk in den Ausführungen wird auf das Shifted Power Modell gelegt. Die einzelnen Koeffizienten (a , b und c) unterliegen auch hier wieder dem Alterungsprozeß. Die Anpassung der einzelnen Koeffizienten ist hier jedoch nur unter Zuhilfenahme verschiedener Anpassungsmodelle möglich.

$$a = a_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 + k_{04}f^3 + k_{05}f^4 \quad (5.78)$$

$$b = b_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2 + k_{14}f^3 \quad (5.79)$$

$$c = c_0 + c_1f + \frac{c_2}{f^2} \quad (5.80)$$

Um für gemessene Phasenlagen Konzentrationen vorherzusagen ist die Gleichung 5.76 nun nach x aufzulösen.

$$c_{H_2O} = b + \left(\frac{\varphi_{H_2O}}{a} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (5.81)$$

Es zeigt sich, daß für gemessene Phasenlagen bei diesem angenommenen Alterungsmodell keine ausreichend genaue Vorhersage der Konzentration von H_2O möglich ist. Mit relativen Fehlern bezogen auf den Meßbereichsendwert von bis zu 10 % und einem SEA-Wert von 35000 ppm scheidet die Phase ganz deutlich aus, wenn es um die Bestimmung der Konzentration geht.

5.4.3 SO₂-Einkomponentensystem beim zweiten angenommenen Alterungsprozeß

Auch beim zweiten angenommenen Alterungsprozeß lassen sich die Amplitude und die Phase sehr gut mit Regressionsmodellen beschreiben. Hier ist es ebenfalls nur möglich die Konzentrationen über den gemessenen Amplitudenwert vorherzusagen. Es ergeben sich leicht geänderte Modelle. So kann die Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude und der Phase als ein Polynom dritter Ordnung beschrieben werden. Auch bei diesem Alterungsprozeß ist die Anpassung der Koeffizienten an die Konzentrationsänderung des Detektors genauer unter Zuhilfenahme eines Polynoms dritter Ordnung möglich.

$$A = a_0 + a_1 \cdot c_{SO_2} + a_2 \cdot c_{SO_2}^2 + a_3 \cdot c_{SO_2}^3 \quad (5.82)$$

$$\varphi = a_1 \cdot c_{SO_2} + a_2 \cdot c_{SO_2}^2 + a_3 \cdot c_{SO_2}^3 \quad (5.83)$$

$$a_0 = k_{01} + k_{02}f + k_{03}f^2 + k_{04}f^3 \quad (5.84)$$

$$a_1 = k_{11} + k_{12}f + k_{13}f^2 + k_{14}f^3 \quad (5.85)$$

$$a_2 = k_{21} + k_{22}f + k_{23}f^2 + k_{24}f^3 \quad (5.86)$$

$$a_3 = k_{31} + k_{32}f + k_{33}f^2 + k_{34}f^3 \quad (5.87)$$

Auch hier steht f wieder für die Konzentration in der Detektorkammer. Gleichung

Tabelle 5.22: Ergebnisse der Regression bezüglich der Altersabhängigkeit der Koeffizienten des SO₂-Amplitudenmodells.

	Parameter			
	a	b	c	d
a ₀	-2,8965	1,2601	9,6831·10 ⁻⁵	6,4689·10 ⁻⁸
a ₁	0,03454	-0,0539	-5,2787·10 ⁻⁶	-4,0943·10 ⁻⁹
a ₂	1,6127·10 ⁻⁷	0,0011	1,1834·10 ⁻⁷	9,5026·10 ⁻¹¹
a ₃	-3,8116·10 ⁻⁶	-8,5923·10 ⁻⁶	-9,2235·10 ⁻¹⁰	-7,615·10 ⁻¹³
R ²	0,99997	0,99999	0,99999	0,99999
r	0,99997	0,99999	0,99999	0,99999
S _t	4,0068·10 ⁻⁴	2,2509·10 ⁻⁵	2,7517·10 ⁻⁹	2,8337·10 ⁻¹²

5.83 muß nach c_{SO_2} aufgelöst werden, um für gemessene Werte der Amplitude die entsprechende Konzentration vorhersagen zu können.

Zur Lösung einer kubischen Gleichung wird die zuvor näher besprochene *Cardanische Lösungsformel* herangezogen. Das Verfahren wurde zuvor für die Lösung der Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude von H₂O im ersten angenommenen Alterungsprozeß beschrieben, deshalb werden hier nur noch die Lösungen der anschließenden externen Validierung des Modells aufgeführt. Es wurde ein SEA-Wert von ca. 3 ppm erzielt, so daß von einer guten Anpassung gesprochen werden kann. Bei diesem SEA-Wert ergibt sich damit eine Nachweisgrenze von ca. 10 ppm (3 SEA).

Tabelle 5.23: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Bestimmung von SO_2 für einen Meßbereich von 0-2000 ppm und einer mittleren Konzentration von 1000 ppm.

	SEP	SEA
abs.Fehler [ppm]	0,78	3,66
mit.rel.Fehler [%]	0,078	0,366
Meßbereichsfehler [%]	0,039	0,183
Nachweisgrenze [ppm]	2,34	10,98

5.4.4 H_2O -Einkomponentensystem beim zweiten angenommenen Alterungsprozeß

Auch für das zweite Alterungsmodell lassen sich entsprechende Kalibrationsfunktionen aufstellen. Für die Amplitude bietet sich wieder die Wahl einer polynomischen Funktion dritter Ordnung an. Die Aufstellung des Modells verläuft genau wie zuvor beim ersten angenommenen Alterungsprozeß. Auch hier ist eine Berücksichtigung der Detektorkonzentration wichtig, da die einzelnen Koeffizienten des Amplitudenmodells eine ausgeprägte Abhängigkeit bezüglich der SO_2 -Konzentration des Detektors aufweisen. Die Lösungsformel zur Konzentrationsbestimmung bei einem Polynom dritter Ordnung wurde zuvor ausgiebig vorgestellt, so daß auch an dieser Stelle darauf verzichtet werden kann und lediglich die Koeffizienten aufgeführt werden. Über das Modell erfolgt zuerst eine Vorhersage der

Tabelle 5.24: Ergebnisse der Regression bezüglich der Altersabhängigkeit der Koeffizienten des H_2O -Amplitudenmodells.

	Parameter			
	a	b	c	d
a_0	-14079,8153	1430,2369	0,6723	0,003
a_1	1157,79999	-75,3290	-0,0364	$-2,0112 \cdot 10^{-4}$
a_2	-30,2064	1,7033	$7,8049 \cdot 10^{-4}$	$4,8206 \cdot 10^{-6}$
a_3	0,2511	-0,01355	$-5,7545 \cdot 10^{-6}$	$-3,9696 \cdot 10^{-8}$
R^2	0,99989	0,99999	0,99999	0,99998
r	0,99984	0,99999	0,99998	0,99997
S_t	1,31948	0,05129	$3,87192 \cdot 10^{-5}$	$1,98473 \cdot 10^{-7}$

Konzentrationen für die kalibrationsinternen und anschließend für die kalibrationsexternen Standards. Auch für den zweiten Alterungsprozeß gelingt eine sehr gute Konzentrationsbestimmung über das Amplitudenmodell. Bei SEE-Werten von ca. 700 ppm für die Vorhersage über die Amplitude von kalibrationsinternen Standards und SEA-Werten von ca. 450 ppm bei der entsprechenden Vorhersage kalibrationsexternen Standards ergeben sich die daraus abgeleiteten Nachweisgrenzen von 2100 ppm bzw. 1300 ppm (3 SEA). Eine Konzentrationsbestimmung über die gemessenen Werte der Phase und die aufgestellten Modelle scheitert

Tabelle 5.25: Ergebnisse der Validierung des Modells zur Bestimmung von H₂O für einen Meßbereich von 0-350000 ppm und einer mittleren Konzentration von 175000 ppm.

	SEP	SEA
abs.Fehler [ppm]	687,653	432,360
mit.rel.Fehler [%]	0,3929	0,2471
Meßbereichsfehler [%]	0,1965	0,1235
Nachweisgrenze [ppm]	2063	1297

für H₂O wie zuvor. Bei SEA-Werten von ca. 400 ppm für die Vorhersage über das Phasenmodell sollte auf eine Konzentrationsbestimmung über dieses Modell verzichtet werden.

Sowohl für die Konzentrationsbestimmung von SO₂ als auch für die Konzentrationsbestimmung von H₂O über die Amplitudenmodelle ist es zwingend erforderlich, den genauen Zustand des Detektors zu erfassen, da ohne eine genaue Beschreibung der Füllzustände eine Kalibrierung der Konzentrationsabhängigkeit der beiden Meßwerte (Amplitude und Phase) nicht möglich ist.

5.4.5 Bestimmung des Detektorzustands über Ersatzgasmessungen

Da sich im letzten Abschnitt gezeigt hat, daß es zwingend erforderlich ist, den genauen Zustand des Detektors zu kennen, erfolgt an dieser Stelle eine Beschreibung der möglichen Bestimmung des Detektorzustandes über Messungen mit Ersatzkalibriermittel, bevor es mit der Diskussion der Ergebnisse für die Mischung aus SO₂ und H₂O unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung der Detektorfüllgase weitergeht. Als mögliche Ersatzkalibriermittel wurden NH₃, C₂H₄ und Graufilter auf ihre Eignung hin untersucht. Die beiden gasförmigen Kalibriermittel könnten in Form von Kalibrierküvetten auf einem Drehteller installiert werden und in festen Zeitintervallen in den Strahlengang gedreht werden, um eine Messung durchzuführen. Unter Graufiltern sind Filter zu verstehen, die den Strahl der Strahlungsquelle unselektiv um einen definierten Betrag abschwächen. Hierzu sind Kalibrationsmodelle nötig, mit denen die beiden Füllgase des Detektors (SO₂ und C₂H₄) beschrieben werden können.

NH₃-Gasfilter als Ersatzkalibriermittel

Es zeigt sich für beide angenommenen Alterungsprozesse ein lineares Verhalten der Amplitude in Abhängigkeit von der Konzentration dieses gewählten Gasfilters. Zur Ermittlung der Kalibrationsfunktion wurden fünf Gasfilter unterschiedlicher Füllkonzentration (100, 200, 300, 400 und 500 ppm) untersucht.

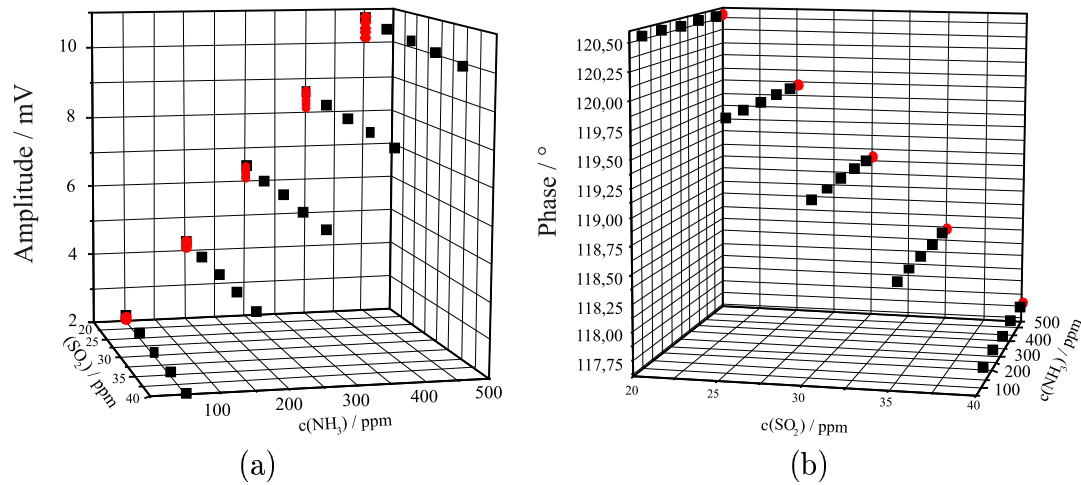


Abbildung 5.14: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene NH_3 -Gasfilter als Funktion des Detektoralters (erster Alterungsprozess)

In den nachfolgenden Tabellen sind nur die Mittelwerte der Messungen mit den dazugehörigen Standardabweichungen aufgeführt. Die gesamten Meßdaten sind im Anhang auf den Seiten 230 bis 232 aufgeführt. Aufgrund der Tatsache, daß eine Änderung der Detektorkonzentration auf die Amplitude nahezu keine Auswirkungen nach sich zieht, wird für die Konzentrationsbestimmung der Detektorgase der Einfluß auf die Phase herangezogen. An den Fehlern ist der geringe Einfluß der Konzentration des Ersatzgases auf die Phase deutlich zu erkennen, so daß eine Auswertung über Mittelwerte vertreten werden kann.

Tabelle 5.26: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für einen NH_3 -Gasfilter während der ersten Alterung.

$c(\text{NH}_3)$	Mittelwert			Regression	
	\bar{A}	S_t	SEE	\hat{A}	Residien
100	2,10	0,036	0,0398	2,16	0,060
200	4,14	0,071	0,0790	4,11	-0,031
300	6,11	0,105	0,1174	6,05	-0,059
400	8,02	0,139	0,1555	7,99	-0,027
500	9,88	0,172	0,1929	9,93	0,058
				a_0	0,221
				a_1	0,019
				R^2	0,99967961
				r	0,999839792
				S_t	0,0653
				SEE	0,05498

Für die Praxis bedeutet dies, daß durch geringe Änderungen der Füllgaskonzentration in der Kalibrierküvette keine allzu großen Fehler bei der Altersbestimmung verursacht werden. Dem gegenüber steht ein deutlicher Einfluß, der durch die Konzentrationsänderung des Empfängergerates hervorgerufen wird. Dieser Effekt tritt bei der Phase von NH_3 nicht auf. Hier kann neben der Unabhängigkeit des Meßwertes von der Konzentration des Ersatzgases ebenfalls eine sehr deutliche Unempfindlichkeit gegenüber den Änderungen der Empfängergerätekonzentrationen beobachtet werden. Damit könnte die Phasenlage von NH_3 zur Bestimmung der Detektorkonzentration herangezogen werden.

Tabelle 5.27: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für einen NH_3 -Gasfilter während der ersten Alterung.

$c(\text{SO}_2)$	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S_t	SEE	\hat{p}	Residien
40	117,47	0,011	0,0119	117,47	0,0009
35	118,29	0,013	0,0142	118,29	-0,0021
30	118,96	0,014	0,0155	118,96	0,0009
25	119,48	0,014	0,0158	119,48	0,0008
20	119,86	0,014	0,0157	119,86	-0,0006
				a_0	119,961
				a_1	0,0525
				a_2	-0,0029
				R^2	0,999995989
				r	0,999997995
				S_t	0,0019
				SEE	0,00135

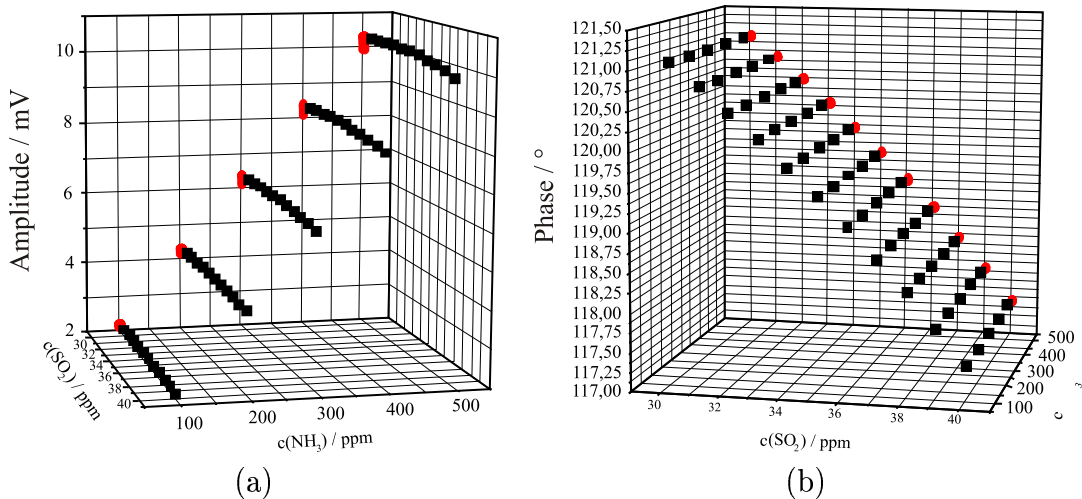


Abbildung 5.15: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene NH_3 -Gasfilter als Funktion des Detektoralters (zweiter Alterungsprozess)

Die beobachteten Effekte werden beim zweiten angenommenen Alterungsprozeß wiedergefunden. Hier sind jedoch sowohl die Amplitude als auch die Phase nahezu unabhängig von der Konzentrationsänderung des Empfänger-gases. Die

Tabelle 5.28: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für einen NH_3 -Gasfilter während der zweiten Alterung.

c(NH_3)	Mittelwert			Regression	
	\bar{A}	S_t	SEE	\hat{A}	Residien
100	2,18	0,028	0,0289	2,24	0,0615
200	4,28	0,054	0,0568	4,25	-0,0324
300	6,32	0,080	0,0839	6,26	-0,0603
400	8,30	0,105	0,1099	8,27	-0,0283
500	10,22	0,129	0,1354	10,28	0,0595
				a_0	0,227
				a_1	0,020
				R^2	0,99968
				r	0,99984
				S_t	0,0653
				SEE	0,0800

zuvor schon gefundene Unabhängigkeit der Phase von der Konzentration des Ersatzgases tritt hier wieder zu Tage. Dies verdeutlichen zum einen die tabellarisch aufgeführten Ergebnisse und zum anderen die grafischen Auftrugungen.

Tabelle 5.29: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für einen NH_3 -Gasfilter während der zweiten Alterung.

c(SO_2)	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S_t	SEE	\hat{p}	Residien
40	117,47	0,011	0,0076	117,48	0,0068
39	117,92	0,010	0,0072	117,92	-0,0015
38	118,34	0,010	0,0069	118,34	-0,0052
37	118,74	0,009	0,0067	118,74	-0,0049
36	119,13	0,009	0,0064	119,12	-0,0028
35	119,49	0,009	0,0061	119,49	0,0002
34	119,85	0,008	0,0058	119,84	0,0032
33	120,17	0,008	0,0055	120,18	0,0049
32	120,49	0,008	0,0054	120,50	0,0045
31	120,80	0,007	0,0052	120,80	0,0011
30	121,09	0,007	0,0051	121,08	-0,0062
				a_0	121,744
				a_1	0,232
				a_2	-0,0085
				R^2	0,999982
				r	0,999986
				S_t	0,0050
				SEE	0,01005

C₂H₄-Gasfilter als Ersatzkalibriermittel

Auch Ethen würde sich anbieten, um die Konzentration der Empfängergase zu ermitteln. Ethen zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie beim zuvor besprochenen Ammoniak. Es ist nur eine geringe Abhängigkeit der Amplitude von der Empfängergaskonzentration auszumachen, jedoch unterliegt die Phasenlage einer deutlichen Beeinflussung durch die Empfängergaskonzentration. Dies gilt sowohl für den ersten als auch für den zweiten angenommenen Alterungsprozeß und ist gut den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen. Die zuvor aufgeführten An-

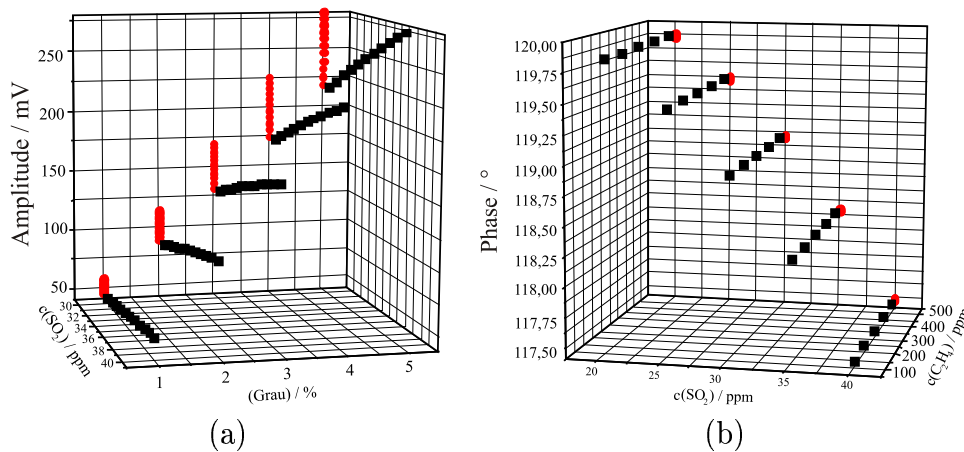


Abbildung 5.16: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene C₂H₄-Gasfilter als Funktion des Detektoralters (erster Alterungsprozess)

gaben der Mittelwerte und Standardabweichungen beziehen sich auch hier wieder auf Messungen bei fünf unterschiedlichen Füllgaskonzentrationen (100-500 ppm). Die Einzelwerte sind im Anhang auf den Seiten 233 bis 235 aufgeführt.

Tabelle 5.30: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für einen C₂H₄-Gasfilter während der ersten Alterung.

c(C ₂ H ₄)	Mittelwert			Regression	
	\bar{A}	S _t	SEE	\bar{A}	Residien
100	2,10	0,043	0,0476	2,10	0,00249
200	4,20	0,085	0,0951	4,20	-0,00125
300	6,30	0,128	0,1426	6,29	-0,00251
400	8,39	0,170	0,1899	8,39	-0,00121
500	10,48	0,212	0,2371	10,48	0,00247
				a ₀	0,008852
				a ₁	0,020948
				R ²	0,9999995
				r	0,9999997
				S _t	0,0027
				SEE	0,002325

Tabelle 5.31: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für einen C_2H_4 -Gasfilter während der ersten Alterung.

$c(\text{SO}_2)$	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S_t	SEE	\hat{p}	Residien
40	117,79	0,0047	0,00522	117,80	0,00113
35	118,49	0,0045	0,00498	118,49	-0,00228
30	119,17	0,0043	0,00476	119,17	0,00007
25	119,85	0,0041	0,00460	119,86	0,00219
20	120,54	0,0039	0,00436	120,54	-0,00110
				a_0	123,21
				a_1	-0,132
				a_2	-7,78E-05
				R^2	0,999995
				r	0,999997
				S_t	0,0025
				SEE	0,00177

Als nachteilig muß allerdings erwähnt werden, daß die Meßeffecte von Amplitude und Phase bei beiden in Betracht kommenden Ersatzgasen sehr gering ausfallen. Dies erfordert eine sehr genaue Meßleistung des Lock-in Verstärkers gerade in Bezug auf die im Vergleich zum H_2O beobachteten Phasenänderungen. Da jedoch schon zuvor bei der Diskussion der Meßeffecte des SO_2 darauf aufmerksam gemacht wurde, möglicherweise einen digitalen Lock-in einzusetzen, soll dies zunächst nur am Rande erwähnt werden.

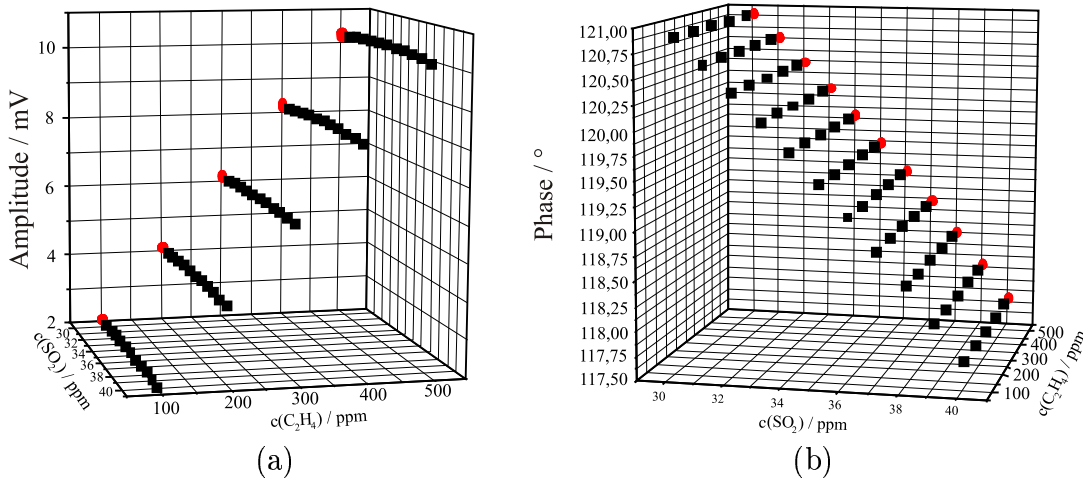


Abbildung 5.17: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene C_2H_4 -Gasfilter als Funktion des Detektoralters (zweiter Alterungsprozess)

Tabelle 5.32: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für einen C₂H₄-Gasfilter während der zweiten Alterung.

c(C ₂ H ₄)	Mittelwert			Regression	
	\bar{A}	S _t	SEE	\hat{A}	Residien
100	2,07	0,010	0,0109	2,07	0,00261
200	4,13	0,021	0,0218	4,13	-0,00132
300	6,19	0,031	0,0326	6,18	-0,00262
400	8,24	0,041	0,0433	8,24	-0,00125
500	10,30	0,051	0,0540	10,30	0,00257
				a ₀	0,00918
				a ₁	0,02058
				R ²	0,9999994
				r	0,9999997
				S _t	0,00281
				SEE	0,00344

Tabelle 5.33: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für einen C₂H₄-Gasfilter während der zweiten Alterung.

c(SO ₂)	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S _t	SEE	\hat{p}	Residien
40	117,80	0,005	0,0033	117,80	0,00380
39	118,16	0,004	0,0031	118,16	-0,00077
38	118,51	0,004	0,0029	118,51	-0,00291
37	118,85	0,004	0,0027	118,85	-0,00289
36	119,18	0,004	0,0026	119,18	-0,00158
35	119,49	0,003	0,0023	119,49	0,00003
34	119,80	0,003	0,0021	119,80	0,00179
33	120,09	0,003	0,0020	120,09	0,00297
32	120,37	0,003	0,0018	120,37	0,00256
31	120,64	0,002	0,0016	120,64	0,00056
30	120,90	0,002	0,0015	120,90	-0,00356
				a ₀	123,23
				a ₁	0,0963
				a ₂	-0,0058
				R ²	0,999992
				r	0,999994
				S _t	0,0029
				SEE	0,005743

Graufilter als Ersatzkalibriermittel

Ebenfalls wurde ein Beispiel für eine nichtselektive Vorabsorption untersucht. Die als Grauteil eingeführte „Komponente“ erzeugt ebenfalls eine Anzeige für Amplitude und Phase. Der über verschieden große Transmissionsverluste definierte Grauteil bewirkt eine stetig linear ansteigende Amplitude. Die Werte für die Phase zeigen kein kontinuierliches Verhalten. Vielmehr sieht der Meßeffect für die Phase der simulierten Grauteile wie Rauschen aus, so daß die Phase gemittelt als konstant angenommen werden kann. Mit Graufiltern könnte somit nicht

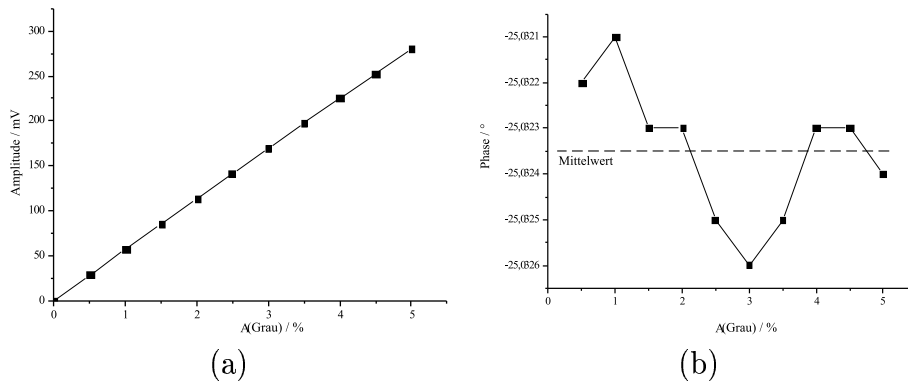


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Amplitude(a) und der Phase(b) bei unterschiedlichen Graufiltern

nur der Zustand des Detektors beschrieben werden, sondern es kann mit ihnen auch eine Art Blindwertmessung durchgeführt werden, die eine Aussage über den Verschmutzungsgrad der Küvette zuläßt. So kann den Graufiltern ein besonderer Stellenwert zugeordnet werden, der eine genaue Betrachtung des einzelnen Meßeffecte erfordert.

Für den Grauteil ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Amplitude und der Konzentration bzw. dem Transmissionsgrad des Filters. Dies läßt eine Beschreibung über eine lineare Regressionsfunktion zu. Die Kalibration erfolgt hierbei mit verschiedenen simulierten Graufiltern. Für einen Bereich von 100% bis 95% Transmission wurden fünf Filter herangezogen, um den Zusammenhang zwischen Grauteil und Amplitude bzw. Phase beschreiben zu können. Die in Abbildung 5.19 dargestellten Simulationsergebnisse für verschiedene Transmissionsgrade lassen einen signifikanten Einfluß sowohl des Graufilters als auch des Detektoralters auf die Amplitude des Meßsignals erkennen. Neben dem einfachen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Amplitude liegt noch ein quadratischer Zusammenhang zwischen dem Alter und der Amplitude vor, der die Kalibration erschwert. Um dennoch ein Kalibrationsmodell berechnen zu können müssen beide Zusammenhänge berücksichtigt werden. In Abbildung 5.19 ist der lineare Zusammenhang zwischen der Amplitude des Meßsignals und dem Transmissionsgrad des Filters bei unterschiedlichen Alterungsstufen dargestellt.

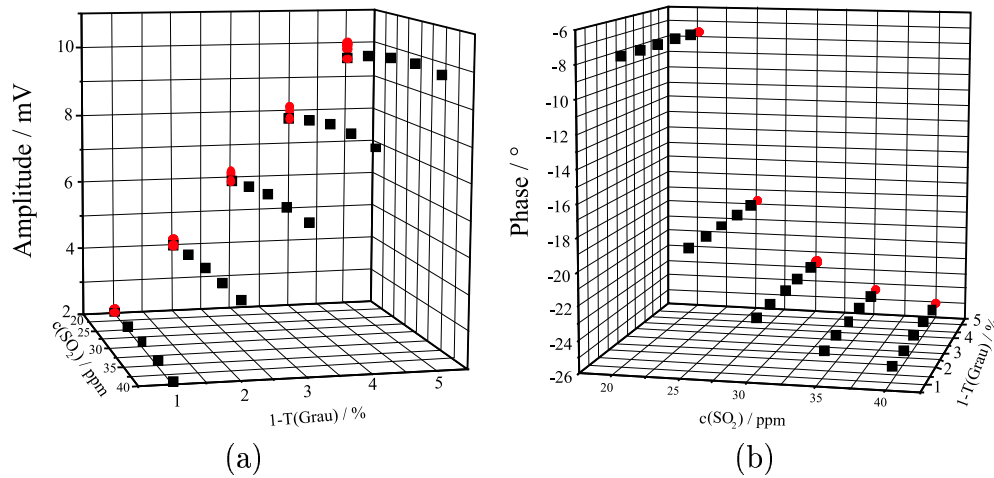


Abbildung 5.19: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene Grau-Gasfilter mit Transmissionsgraden zwischen 100 und 95 % T als Funktion des Detektoralters (erster Alterungsprozess)

Die Ergebnisse der linearen Regression sind in der Tabelle 5.34 aufgeführt.

$$A = a_0 + a_1 \cdot c(\text{Grau}) \quad (5.88)$$

Tabelle 5.34: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für Grau-Filter während der ersten Alterung.

$\frac{T(\text{Grau})}{\%}$	c_{SO_2} im Detektor				
	40	35	30	25	20
1	57,11	50,62	42,80	33,25	21,99
2	113,66	100,74	85,17	66,17	43,77
3	169,64	150,35	127,11	98,76	65,33
4	225,05	199,47	168,64	131,02	86,67
5	279,92	248,09	209,75	162,94	107,80
a₀	1,973	1,754	1,479	1,148	0,762
a₁	55,658	49,464	41,704	32,376	21,482
R ²	0,99998	0,999982	0,99998	0,99998	0,999982
r	0,999965	0,999965	0,999965	0,999965	0,999965
S _t	0,6049	0,5359	0,4536	0,3519	0,2329
SEE	0,5475	0,5881	0,4135	0,3587	0,2327

Anschließend ist für beide Koeffizienten in einer zweiten Regression die quadratische Abhängigkeit vom Alter (t) des Detektors bzw. der Konzentration von SO₂ im Detektor gemäß Gleichung 5.89 und 5.90 zu berücksichtigen.

$$a_0 = b_{10} + b_{20} \cdot t + b_{30} \cdot t^2 \quad (5.89)$$

$$a_1 = b_{11} + b_{21} \cdot t + b_{31} \cdot t^2 \quad (5.90)$$

Damit läßt sich bei einer gegebenen Altersstufe gemäß Gleichung 5.91 ein direkter Zusammenhang zwischen der Amplitude des Meßsignals und dem Grauanteil formulieren. In Tabelle 5.35 sind die Modell-Parameter für die unterschiedlichen Alterstufen aufgelistet.

Tabelle 5.35: Abhängigkeit der Koeffizienten vom Detektorzustand für Grau-Filter während der ersten Alterung.

$c(SO_2)_{Detek.}$	a_0	a_1
40	1,97	55,70
35	1,75	49,37
30	1,48	41,77
25	1,15	32,43
20	0,76	21,45
b_0	-1,339	-37,759
b_1	0,127	3,589
b_2	-0,001	-0,0313
R^2	0,99998	0,99998
r	0,999992	0,999989
S_t	0,00275	0,08906
SEE	0,00194	0,06297

$$A = (a_{10} + a_{20} \cdot t + a_{30} \cdot t^2) + (a_{11} + a_{21} \cdot t + a_{31} \cdot t^2) \cdot c(Grau) \quad (5.91)$$

Während sich wie oben beschrieben die Amplitude des Meßsignals mit dem Grauanteil linear ändert, ist die Phase des Meßsignals unabhängig vom Transmissionsgrad. Allerdings ist letztere deutlich abhängig vom Detektoralter (siehe Abbildung 5.19).

Tabelle 5.36: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für Grau-Filter während der ersten Alterung.

$c(SO_2)$	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S_t	SEE	\hat{p}	Residien
40	-25,03	0,00016	0,000182	-25,12	-0,086
35	-24,31	0,00013	0,000141	-24,24	0,075
30	-22,64	0,00010	0,000110	-22,55	0,085
25	-18,69	0,00024	0,000268	-18,78	-0,084
20	-7,62	0,00033	0,000370	-7,61	0,013
				a_0	-6,5171
				a_1	102,5522
				a_2	1,5015
				R^2	0,99987
				r	0,99993
				S_t	0,11712
				SEE	0,05238

In einer linearen Regression kann dies ausgenutzt werden, um ein Modell aufzustellen, mit dem das Detektoralter über Messungen der Phase eines Graufilters bestimmt werden kann. Ebenfalls ist es möglich, bei bekanntem Detektorzustand einen dem Meßwert „Amplitude“ entsprechenden Blindwert zu ermitteln. Auch für den zweiten angenommenen Alterungsprozeß gelten die zuvor angestellten Überlegungen bezüglich der „Konzentrationsabhängigkeit“ der Amplitude. Es wurden wiederum für unterschiedliche Grauantteile Amplitude und Phase des Meßsignals bei verschiedenen Altersstufen bestimmt. Mit diesen Meßwerten wird

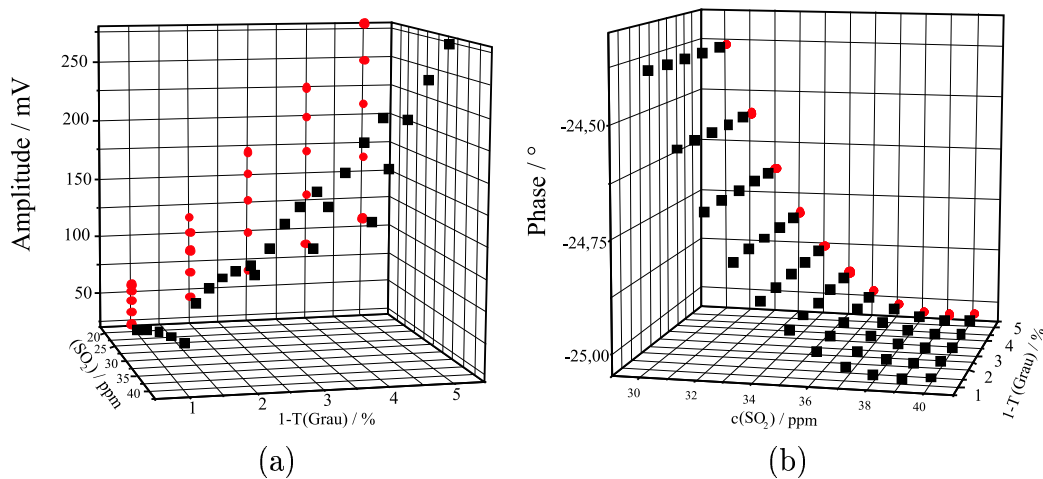


Abbildung 5.20: Amplitude (a) und Phase (b) für verschiedene Grau-Filter mit Transmissionsgraden zwischen 1 und 5 % T als Funktion des Detektoralters (zweiter Alterungsprozess)

eine lineare Regression bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude durchgeführt. Die schon für den Alterungsprozeß I erfolgreich durchgeführte

Tabelle 5.37: Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für Grau-Filter während der zweiten Alterung.

$T(\text{Grau})$ %	c_{SO_2} im Detektor				
	40	39	...	31	30
1	57,11	56,02		45,84	44,36
2	113,66	111,48		91,23	88,28
3	169,64	166,39	...	136,17	131,76
4	225,05	220,75		180,65	174,81
5	279,92	274,56		224,69	217,42
a_0	1,974	1,937		1,585	1,534
a_1	55,688	54,636		44,707	43,277
R^2	0,99998	0,99998		0,99998	0,99998
r	0,99996	0,99996	...	0,99996	0,99996
S_t	0,6049	0,5935		0,4853	0,4699
SEE	0,5262	0,5140		0,4204	0,4099

Regression bezüglich der Abhängigkeit der Regressionskoeffizienten vom Zustand

der Detektors kann auch hier wieder erfolgreich angewendet werden (siehe Tab. 5.38). Hier ist die Phase des Meßsignals wiederum unabhängig von Grauteil.

Tabelle 5.38: Abhängigkeit der Koeffizienten vom Detektorzustand für einen Grau-Filter während der zweiten Alterung.

$c(\text{SO}_2)_{\text{Detek.}}$	a_0	a_1
40	1,97	55,70
39	1,94	54,63
38	1,90	53,53
⋮		
32	1,64	46,10
31	1,58	44,71
30	1,53	43,26
b_0	-0,74160	-19,20622
b_1	0,09972	2,71405
b_2	-0,00080	-0,02104
R^2	0,999993	0,999995
r	0,999996	0,999997
S_t	$4,47 \cdot 10^{-4}$	0,01038889
SEE	0,000632017	0,014692109

Zwischen der Phase des Grauteils und dem Alter des Detektors liegt diesmal allerdings eine quadratische Beziehung vor. Dies verdeutlicht Abbildung 5.20(b), die den gleichzeitigen Einfluß von Konzentration und Detektoralter auf die Amplitude darstellt.

Tabelle 5.39: Konzentrationsabhängigkeit der Phase des Meßsignals für Grau-Filter während der zweiten Alterung.

$c(\text{SO}_2)$	Mittelwert			Regression	
	\bar{p}	S_t	SEE	\hat{p}	Residien
40	-25,03	0,00016	0,000115	-25,03	-0,00124
39	-25,04	0,00014	0,000100	-25,04	0,00121
38	-25,03	0,00013	0,000094	-25,03	0,00119
⋮					
32	-24,69	0,00005	0,000035	-24,69	0,00112
31	-24,55	0,00010	0,000072	-24,55	0,00145
30	-24,39	0,00010	0,000072	-24,39	-0,00136
				a_0	8,638
				a_1	-2,445
				a_2	0,059
				a_3	-0,00047
				R^2	0,999959
				r	0,999972
				S_t	0,00140
				SEE	0,00117

Lösungsalgorithmus zur Bestimmung der Füllgaskonzentrationen im Detektor

Von diesen grundlegenden Ergebnissen ausgehend kann nun ein Modell aufgestellt werden, mit dem der Zustand des Detektors hinreichend genau beschrieben werden kann. Hierzu benötigt werden ein Graufilter mit einem Transmissionsgrad von 5 % und ein Ammoniakgasfilter, der mit 500 ppm NH₃ gefüllt ist. Die Kombination dieser Filter wird benötigt, weil das Meßsignal für die NH₃-Kalibrierküvetten eine Abhängigkeit bezüglich der Füllkonzentration von C₂H₄ zeigt, das Graufilter hingegen eine Abhängigkeit bezüglich der anderen Komponente (SO₂) aufweist. Mit dem richtigen Verfahren kann dieser Effekt ausgenutzt werden, um beide Konzentrationen der Detektorgase, und somit den genauen Zustand des Detektors bestimmen zu können. Kalibriert wird dieses Modell durch Messungen mit diesen beiden Filtern und zwar unter Verwendung unterschiedlich stark gealterter Detektoren. Die korrespondierenden Datentripel ($c(\text{SO}_2)_{\text{Detektor}}$, $c(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{Detektor}}$ und φ_{Grau} bzw. φ_{NH_3}) werden anschließend mit den Kriging-Verfahren in eine Datenmatrix (101x101 Feld) umgewandelt (s.Abb(5.21(1)u.(2))). Das Auswerteverfahren sieht wie folgt aus:

Die zwei eingebauten Filter werden bei mit Stickstoff gefüllter Meßküvette nacheinander in den Strahlengang gebracht und vermessen. Die beiden Meßwerte (Phasenlage) werden ausgelesen und in einer Matrix mit den folgenden Grenzen untersucht:

$$\varphi(\text{NH}_3)_{\text{gemessen}} : \pm 1\% \quad (5.92)$$

$$\varphi(\text{Grau})_{\text{gemessen}} : \pm 25\% \quad (5.93)$$

Die aufgestellten Matrizen werden nun Punkt für Punkt mit den entsprechenden Grenzen für die jeweiligen Meßgrößen verglichen. Für alle die Werte in der Matrix, die außerhalb der Grenzen liegen, wird in einer neuen Matrix eine „0“ gesetzt. Für die anderen, die innerhalb dieser Grenzen liegen, wird die auf „5“ normierte Differenz (D) zwischen dem Wert aus der Matrix und dem gemessenen Wert ermittelt (s.Abb(5.21(3))). Eine Normierung ist nötig, um eindeutige Aussagen zu erhalten. Für den Vergleich beim NH₃ wird folgende Größe ermittelt:

$$D = 5(1 - |\varphi(\text{NH}_3)_{\text{Matrix}} - \varphi(\text{NH}_3)_{\text{gemessen}}|) \quad (5.94)$$

Beim Graufilter wird mit einer etwas geänderten Größe gearbeitet:

$$D = 5 - |\varphi(\text{Grau})_{\text{Matrix}} - \varphi(\text{Grau})_{\text{gemessen}}| \quad (5.95)$$

Anschließend werden die sich daraus ergebenden beiden neuen Matrixfelder Punkt für Punkt addiert (s.Abb(5.21(4))). Die Summe ist in Form von Höhenlinien dargestellt. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren den Grad der Übereinstimmung zwischen den beiden Datenfeldern. Da eine graphische Auswertung

nur bedingt möglich ist, wird das Maximum in der Additionsmatrix ermittelt. In einem sich anschließenden Schritt werden alle Konzentrationswerte, die ihre Lage nahe dem Maximum haben und innerhalb der Grenze von $\pm 1\%$ um das Maximum herum liegen, ausgelesen und durch die Anzahl der ermittelten Werte geteilt (s. Abb(5.21(5))). Dies erfolgt für beide Konzentrationen und führt mit absoluten Fehlern von $0,1\%$ für SO₂ und $0,05\%$ für C₂H₄ zu hervorragenden Ergebnissen.

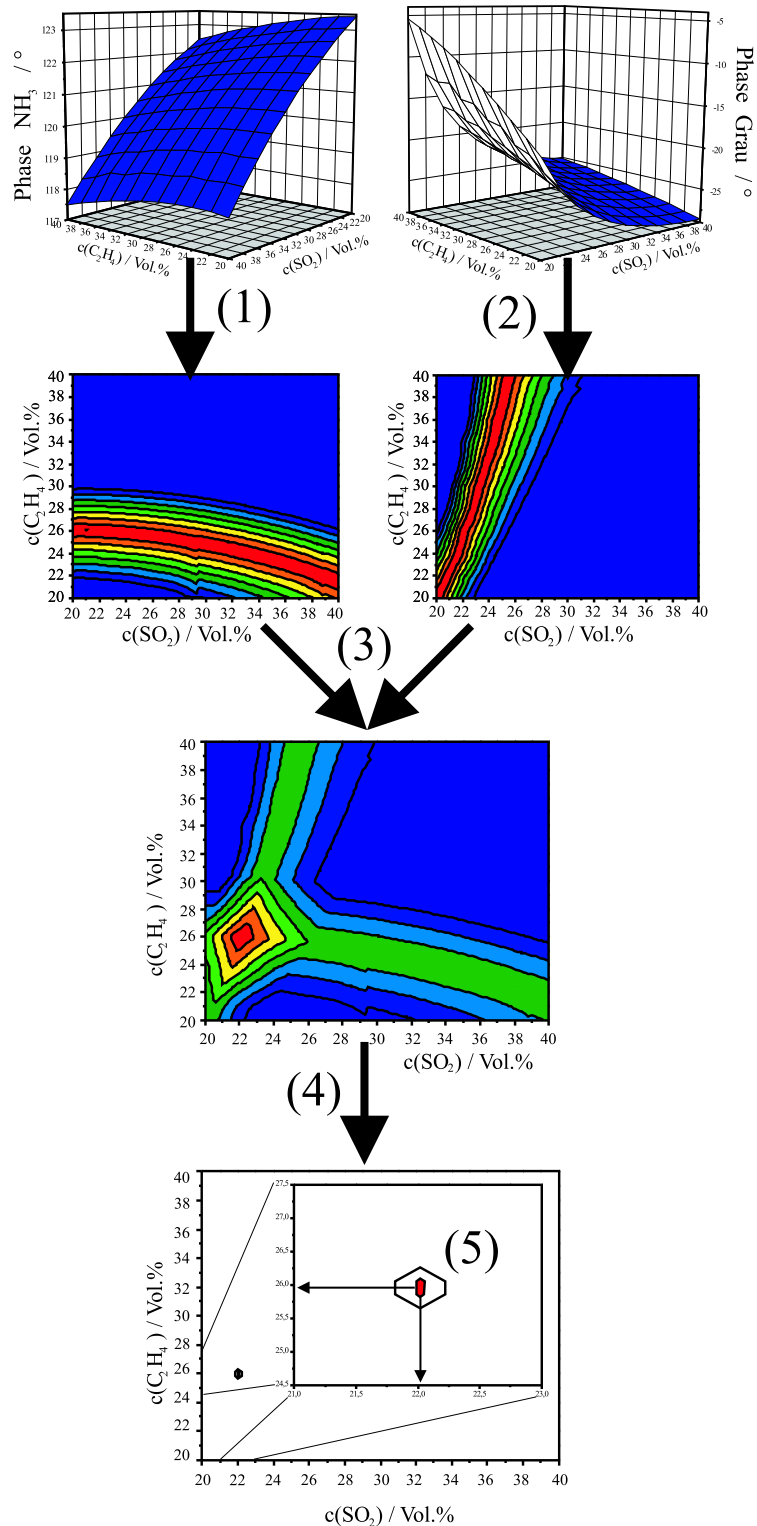


Abbildung 5.21: Lösungsalgorithmus zur Bestimmung der Füllgaskonzentrationen im Detektor ((1) Bilden der Differenzmatrix NH_3 , (2) bilden der Differenzmatrix Graufilter, (3) Addition der beiden Differenzmatizes, (4) Auswerteverfahren, (5) Konzentrationsbestimmung).

5.4.6 Das Zweikomponentensystem

Am Beispiel des zweiten Alterungsmodells soll nun die Beschreibung der beteiligten Kalibrationsfunktionen und des abschließenden Modells erfolgen, die nötig sind, um die Konzentrationen von SO_2 und H_2O bestimmen zu können. Um diese Funktionen aufstellen zu können, sind zuerst die Mischungen aus SO_2 und H_2O , der zuvor generierten Mischungsspektren sowie die Reingase der entsprechenden Konzentrationen mit dem Urastool zu berechnen. Dies erfolgt bei den zuvor erwähnten Einstellungen (s. Tabelle 5.11) und den in Tabelle 5.14 aufgeführten Detektoren. Die sich daraus ergebenden Meßwerte für A und φ werden gespeichert. Wie zuvor werden aus den gemessenen Rohdaten für Amplitude und Phase nun bei den Phasenschiebereinstellungen für die Phasenwinkel von SO_2 und H_2O die Anteile für $\text{SQ}(\text{SO}_2)$ und $\text{SQ}(\text{H}_2\text{O})$ ermittelt. Hier wird genau so verfahren, wie zuvor für den konstanten Detektor. Die Berechnung der projizierten Anteile des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ des Phasenschiebers des Lock-in Amplifiers erfolgt für eine feste Phasenlage, die gerade der mittleren Phasenlage entspricht, die sich, bezogen auf den untersuchten Konzentrationsbereich, als Mittel aus den Phasenlagen der Reingase ergibt. Die Berechnung wird ebenso für die Reingase durchgeführt. Allerdings stellt sich hierbei wieder heraus, daß die Signale der Mischung nicht exakt mit der Summe der Reingassignale übereinstimmen. Der Differenzbetrag Δ zeigt neben der ebenfalls schon angesprochenen Konzentrationsabhängigkeit bezüglich beider Komponenten zusätzlich eine Abhängigkeit hinsichtlich der Konzentration des SO_2 im Detektor. Diese Abhängigkeit kann ausgenutzt werden, um eine Korrektur der projizierten Anteile des Gesamtsignals auf den Zeiger SQ vorzunehmen, die neben den Einflüssen der beiden zu bestimmenden Konzentrationen ebenfalls die Detektoralterung berücksichtigt. Die Korrektur wird dann notwendig, wenn das Modell mittels Reingasdaten kalibriert wird, jedoch Mischungen gemessen werden sollen. Um nun aus den vorhandenen Daten (A , φ , SQ_{SO_2} und $\text{SQ}_{\text{H}_2\text{O}}$) ein Kalibrationsmodell aufstellen zu können, kann zweierlei verfahren werden. Eine Möglichkeit wäre die schon bei der Mischung aus CO und CO_2 verwendete dreidimensionale Regression. Erste Rechnungen zeigten jedoch, daß diese Vorgehensweise nicht zum Erfolg führen würde. Die zur Auswahl stehenden Kalibrationsmodelle wurden noch komplexer als bei der zuvor diskutierten Mischung, und auch die sehr großen Fehler der einzelnen Koeffizienten führten zu der Entscheidung, diese Vorgehensweise zu verwerfen. Daher bleibt man bei dem bewährten Verfahren, jeweils bei der Zeigerstellung für die Phasenwinkel von SO_2 und H_2O die Anteile für $\text{SQ}(\text{SO}_2)$ und $\text{SQ}(\text{H}_2\text{O})$ zu messen.

Es ist zunächst ein Kalibrationsmodell nötig, mit dem die einzelnen Mittelwerte der Phasenlagen für die Reingase berechnet werden können. Hier bietet sich die Abhängigkeit von der SO_2 -Detektorkonzentration an, da diese Konzentration sehr genau bestimmt werden kann. Die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Phase des Meßgases SO_2 von der SO_2 -Detektorkonzentration kann über eine

quadratische Beziehung beschrieben werden.

$$\bar{\varphi}_{SO_2} = a_0 + a_1 \cdot c(SO_2)_{Detektor} + a_2 \cdot c(SO_2)_{Detektor}^2 \quad (5.96)$$

Auch die mittlere Phase des Meßgases H₂O zeigt eine Abhängigkeit von der SO₂-Detektorkonzentration. Die entsprechende Regressionsfunktion mit der diese Beziehung beschrieben werden kann, ist ein Polynom dritter Ordnung bezüglich der Detektorkonzentration von SO₂.

$$\bar{\varphi}_{H_2O} = a_0 + a_1 \cdot c(SO_2)_{Detektor} + a_2 \cdot c(SO_2)_{Detektor}^2 + a_3 \cdot c(SO_2)_{Detektor}^3 \quad (5.97)$$

Beide Modelle weisen nur geringe Fehler hinsichtlich der ermittelten Koeffizienten auf und zeichnen sich durch hohe Korrelationen aus. Dies belegen zum einen die grafischen Auftragungen, als auch die tabellarischen Daten.

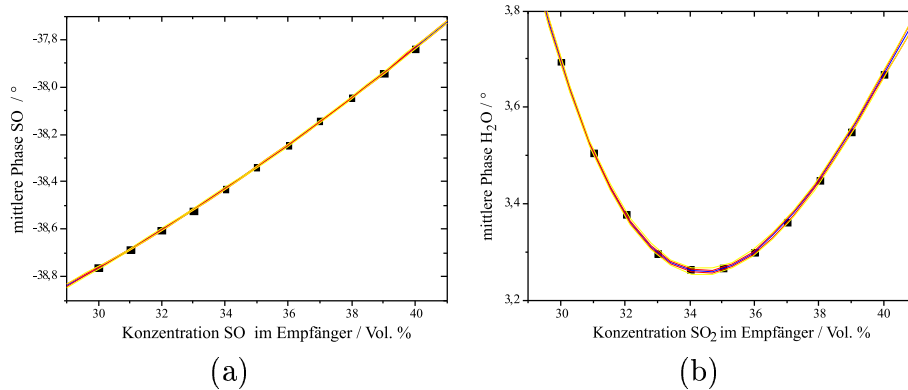


Abbildung 5.22: Regressionsmodelle für die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeiten der mittleren Phasen von SO₂ (a) und H₂O (b)

Tabelle 5.40: Ergebnisse der Regression bezüglich der Konzentrationsabhängigkeiten der mittleren Phasen von SO₂ und H₂O.

mittlere Phase SO ₂			mittlere Phase H ₂ O		
Koeffizient	Wert	Fehler	Koeffizient	Wert	Fehler
a	-39,665	0,0841	a	61,584	1,3094
b	-0,0171	0,00481	b	-4,4566	0,11315
c	0,00157	0,000069	c	0,11126	0,003245
			d	-0,00090	0,000031
R ²	0,999966		R ²	0,999831	
r	0,999957		r	0,999759	
S _t	0,00202		S _t	0,00243	

Für die zuvor ermittelte Konzentration des SO₂ im Detektor können nun über

die aufgestellten Regressionsmodelle die jeweiligen Mittelwerte der Bezugsphasenlagen berechnet werden. Diese mittleren Phasenlagen der Reingase von SO₂ und H₂O sind im nächsten Schritt notwendig, um aus den ermittelten Werten von Amplitude und Phase der Mischungen die Realteile von SO₂ und H₂O bestimmen zu können. Diese wiederum sind nun Ausgangspunkt des Modells zur Bestimmung von SO₂ und H₂O.

Es wird nicht mit Mischungen, sondern mit Reingasen kalibriert, da eine solche Kalibrierung weniger aufwendig ist. Bei beiden Komponenten liegt eine polynomi-sche Abhängigkeit dritter Ordnung zwischen der zu bestimmenden Konzentration und dem projizierten Anteil vor.

$$c_{SO_2} = a_0 + a_1 \cdot SQ_{SO_2} + a_2 \cdot SQ_{SO_2}^2 + a_3 \cdot SQ_{SO_2}^3 \quad (5.98)$$

$$c_{H_2O} = a_0 + a_1 \cdot SQ_{H_2O} + a_2 \cdot SQ_{H_2O}^2 + a_3 \cdot SQ_{H_2O}^3 \quad (5.99)$$

Diese Beziehungen werden bei allen untersuchten Detektoren wiedergefunden. Im anschließenden Schritt wird daher die Abhängigkeit der einzelnen Koeffizien-ten von der SO₂-Konzentration des Detektors untersucht; eine Methode, die schon zuvor mehrfach erfolgreich angewendet werden konnte. Hier ergeben sich für die Koeffizienten des SO₂-Modells quadratische Abhängigkeiten bezüglich der Konzentrationsänderung von SO₂ im Detektor. Für die Koeffizienten des H₂O-

Tabelle 5.41: Ergebnisse der Regression bezüglich der Altersabhängigkeit der Koeffizienten des SO₂-Realteilmodells.

	a	b	c	d
a ₀	-4,63110	1,07204	8,157·10 ⁻⁵	8,716·10 ⁻⁸
a ₁	0,09047	-0,019032	-1,883·10 ⁻⁶	-3,136·10 ⁻⁹
a ₂	-7,676·10 ⁻⁴	1,757·10 ⁻⁴	1,758·10 ⁻⁸	3,319·10 ⁻¹¹
R ²	0,999895	0,999999	0,999987	0,999935
r	0,999869	0,999999	0,999983	0,999919
S _t	0,00140	2,374·10 ⁻⁵	8,83·10 ⁻⁹	2,44·10 ⁻¹¹

Modells hingegen ergeben sich kubische Abhängigkeiten bezüglich der Konzen-trationsänderung von SO₂ im Detektor. So gelingt mit der zuvor ermittelten Kon-zentration des SO₂-Gehaltes im Detektor, neben den Berechnung der mittleren Phasenlagen, ebenfalls eine Anpassung der Anteile für SQ(SO₂) und SQ(H₂O) hinsichtlich der Detektoralterung. Mit den so angepaßten Koeffizienten erfolgt die Berechnung der zugrundeliegenden Konzentration der jeweiligen Komponen-te. Hierzu werden die berechneten Anteile für SQ(SO₂) und SQ(H₂O) und die angepaßten Koeffizienten ausgelesen und in die Modellgleichung der entsprechen-ten Komponente eingesetzt. Die so ermittelten Konzentrationen sind jedoch fehler-behaftet, da den aufgestellten Modellen Reingasdaten zugrundeliegen. Die sich ergebenden Differenzen entsprechen aber gerade dem zuvor angesprochenen Dif-ferenzbetrag Δ.

Tabelle 5.42: Ergebnisse der Regression bezüglich der Altersabhängigkeit der Koeffizienten des H₂O-Realteilmodells.

	Parameter			
	a	b	c	d
a ₀	2948,721	-380,024	16,511	-0,101
a ₁	-195,574	7,641	-0,874	0,0052
a ₂	4,725	-0,0670	0,0175	-1,022·10 ⁻⁴
a ₃	-0,0387	5,0134·10 ⁻⁵	-1,26·10 ⁻⁴	7,24·10 ⁻⁷
R ²	0,998049	0,999984	0,999998	0,999999
r	0,997074	0,999976	0,999997	0,999999
S _t	1,1785	0,0452	5,233·10 ⁻⁴	1,114·10 ⁻⁶

Δ zeigt eine Abhängigkeit von den beiden zu bestimmenden Konzentrationen, die auf einer Hyperfläche liegen, was somit eine Bestimmung mittels des Kriging-Verfahrens zuläßt. Ebenfalls zeigt sich, daß auch hier wieder eine Abhängigkeit vom Detektoralter vorliegt. Eine Anpassung wie zuvor scheitert jedoch, da eine Regression bezüglich drei Parametern hinsichtlich ihrer Lösung nicht klar definiert ist. Es gibt keine eindeutige Lösung, sondern einen Lösungsraum. Zur Auswahl einer möglichen Lösung ist es daher notwendig, einen Koeffizienten frei zu wählen, um dann die anderen beiden berechnen zu können. Da dieses Verfahren für den vorliegenden Fall jedoch zu ungenau ist, wird ein anderer Weg gewählt, um die Anpassung von Δ zu optimieren. Mit dem Differenzbetrag Δ , der sich für einen konstanten Detektor ergeben hat, als Startwert, wird die Änderung in Δ , die sich bei Detektoralterung ergibt, untersucht. Für SO₂ liegt für jedes Δ einer

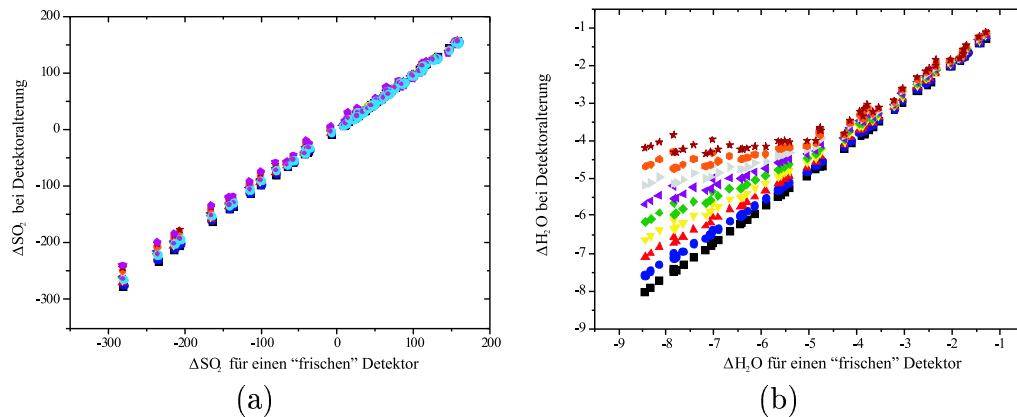


Abbildung 5.23: Altersbedingte Anpassung des Differenzbetrages Δ für SO₂ (a) und H₂O (b)

Alterungsstufe eine lineare Beziehung vor, deren einzelne Koeffizienten mit einem Regressionsmodell beschrieben werden können, welches die Abhängigkeit von der SO₂-Detektorkonzentration zur Grundlage hat. Auch für H₂O kann für Δ eine Beziehung aufgestellt werden, mit der sich die Übergänge zwischen den einzelnen

Tabelle 5.43: Differenzbetrag Δ für SO_2 .

	Koeffizient a		Koeffizient b	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler
a_0	54,89454	0,92982	0,31087	0,00251
a_1	-2,34344	0,05344	0,02476	0,00014
a_2	0,02429	$7,628 \cdot 10^{-4}$	$-1,882 \cdot 10^{-4}$	$2,060 \cdot 10^{-6}$
R^2	0,999913		0,999998	
r	0,999891		0,999998	
S_t	0,022344		$6,033 \cdot 10^{-5}$	

Alterungsstufen beschreiben lassen. Hier liegt jedoch keine lineare, sondern eine quadratische Beziehung vor. Die einzelnen Koeffizienten lassen sich ebenfalls wieder mit einem Regressionsmodell beschreiben, welches die Abhängigkeit von der SO_2 -Detektorkonzentration zur Grundlage hat.

Tabelle 5.44: Differenzbetrag Δ für H_2O .

	Koeffizient a		Koeffizient b		Koeffizient c	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
a_0	3,794	0,0445	3,698	0,0320	0,6110	0,00212
a_1	-0,1396	0,00252	-0,1029	0,00181	-0,0212	0,00012
a_2	0,00112	$3,543 \cdot 10^{-5}$	0,00089	$2,550 \cdot 10^{-5}$	0,00015	$1,690 \cdot 10^{-6}$
R^2	0,999984		0,999982		0,999999	
r	0,999980		0,999977		0,9999986	
S_t	$8,1412 \cdot 10^{-4}$		$5,8589 \cdot 10^{-4}$		$3,8828 \cdot 10^{-5}$	

Für die über das Modell berechneten Konzentrationen der beiden Komponenten SO_2 und H_2O werden nun die entsprechenden Werte von Δ aus den beiden Matrizenfeldern ausgelesen. Die beiden Differenzbeträge des konstanten Detektors werden jetzt entsprechend der ermittelten Detektorkonzentration von SO_2 und den aufgestellten Kalibrationsmodellen hin angepaßt. Die fehlerbehafteten Konzentrationswerte der beiden Komponenten werden mit dem zugehörigen Δ verbessert, und die Berechnung der Konzentration startet von neuem. Diese Iteration wird fünfmal durchlaufen und dann abgebrochen, da keine weiteren Verbesserungen zu erwarten sind. Die Ergebnisse für die Konzentrationsbestimmung der beiden Komponenten sind in den beiden zusammenfassenden Abbildungen und der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

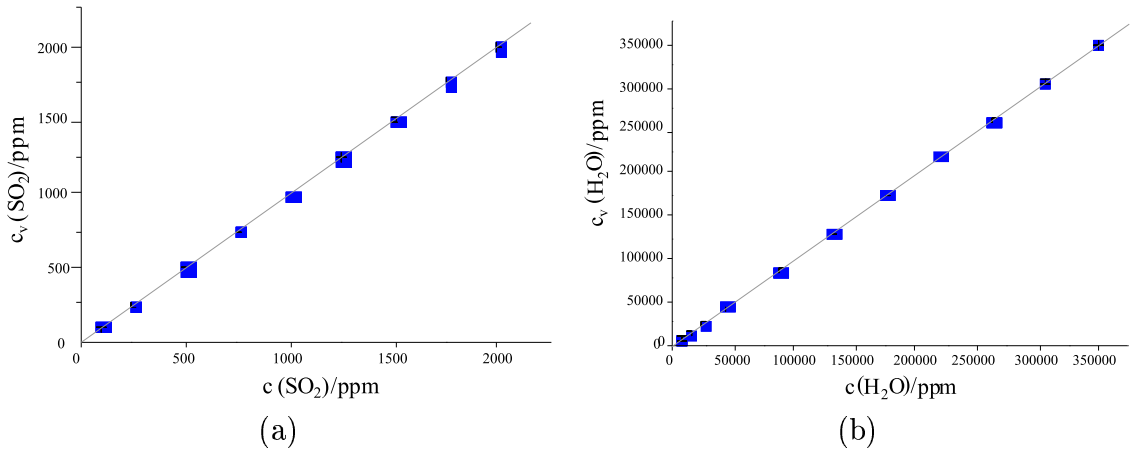


Abbildung 5.24: Exemplarisches Validationsergebnis für die Konzentrationsbestimmung von SO₂ (a) und H₂O (b) bei einem Alterzustand des Detektors, der nur noch mit 35 Vol.% SO₂ und C₂H₄ gefüllt ist

Tabelle 5.45: Ergebnisse der Validation des Modells zur gleichzeitigen Bestimmung von SO₂ und H₂O unter Berücksichtigung der sich ändernden Füllkonzentration des Detektors .

$c(SO_2)_{\text{Detektor}}$ Vol. %	c(SO ₂)		c(H ₂ O)	
	$\frac{SEA}{ppm}$	rel. Fehler ¹⁴ %	$\frac{SEA}{ppm}$	rel. Fehler %
40	0,908	0,0454	154,836	0,1808
39	1,109	0,0554	152,962	0,1244
38	1,656	0,0828	168,320	0,0723
37	2,209	0,1105	183,742	0,0191
36	2,759	0,1380	201,453	0,0369
35	3,378	0,1689	221,809	0,1040
34	4,166	0,2083	247,139	0,1782
33	5,031	0,2515	274,762	0,2651
32	5,830	0,2915	304,583	0,3400
31	6,838	0,3419	337,490	0,4248
30	7,941	0,3971	372,047	0,4907
<u>mittl. Fehler</u> ppm	3,8022		238,104	
<u>mittl. rel. Fehler</u> %	0,1901		0,068	

¹⁴Der relative Fehler wird wieder auf den Meßbereichsendwert bezogen. Bei SO₂ sind das 2000 ppm und bei H₂O sind das 350000 ppm.

5.4.7 Der Einfluß der Frequenz

Abschließend soll noch einem anderen Parameter aus dem URAS-Tool, der Chopperfrequenz (oder kurz Frequenz), Aufmerksamkeit geschenkt werden. Der sich zur Zeit im Einsatz befindende URAS wird mit einer Chopperfrequenz von 7,3 Hz betrieben. Prinzipiell wären auch andere Chopperfrequenzen möglich. Dabei gelten die zuvor beschriebenen Verhaltensweisen der Meßwerte (Amplitude und Phase der Reingase), sowie die Möglichkeit, über die Konzentrationsabhängigkeit dieser beiden Meßgrößen die Konzentrationen der beiden Komponenten SO_2 und H_2O in einer Mischung bestimmen zu können, auch für alle anderen Rotationsfrequenzen. Hier soll untersucht werden, wie sich eine ändernde Rotationsfrequenz des Choppers auf die Meßwerte von Amplitude und Phase auswirkt, und ob es möglich wäre, dies auszunutzen, um Kalibrationsmodelle aufstellen zu können. Die Berechnungen der simulierten Alterungsprozesse für das Zweikomponentensystem $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ wurden dazu bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen des Choppers in zwei Meßreihen durchgeführt. Als Chopperfrequenzen wurden hierzu in einer ersten Meßreihe vier Einstellungen gewählt: 4, 6, 7.3, 8 Hz. In einer zweiten Meßreihe sollten neun verschiedene Einstellungen von Chopperfrequenzen (3, 3.5, 4, 4.5, 6, 7.1416, 7.3, 8, 10.2832 Hz) untersucht werden.

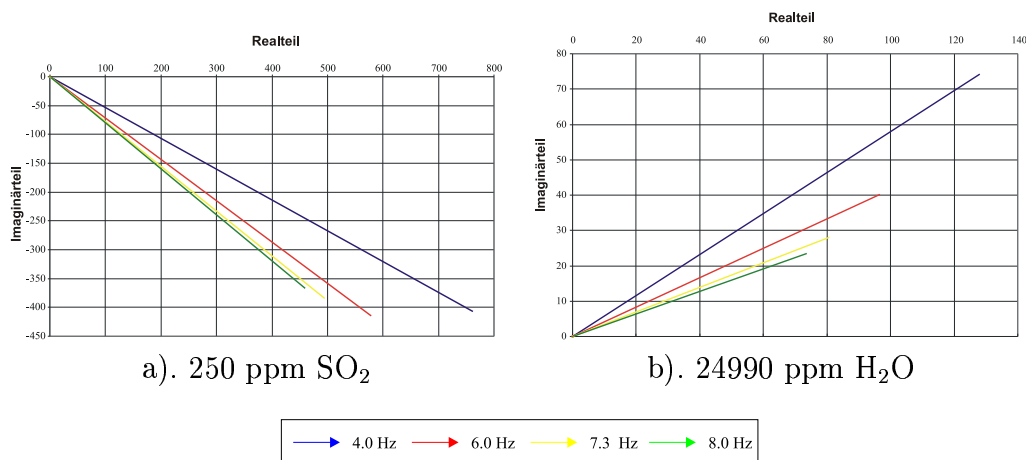


Abbildung 5.25: Vektorielle Darstellung der Änderung des Meßsignals bei Frequenzänderung (4.0 bis 8.0 Hz) für einen frischen Detektor.

Neben der durch die Konzentrationsänderung hervorgerufenen Effekte bei Amplitude und Phase treten deutliche Einflüsse auf, wenn die Rotationsfrequenz des Choppers variiert wird. Durch eine zusätzlich eintretende Detektoralterung werden diese Einflüsse sogar noch verstärkt. In beiden Fällen drehen sich die vektoriell dargestellten Signale deutlich. Der Einfluß der Alterung auf Amplitude und Phase ist beim SO_2 jedoch gering. Dies sollen auch die nachfolgenden Abbildungen (s. Abb. 5.25) verdeutlichen.

Dargestellt sind die Meßsignale für eine SO_2 -Konzentration von 250 ppm bei unterschiedlichen Altersstufen des Detektors. Die Auswirkungen der Detektoral-

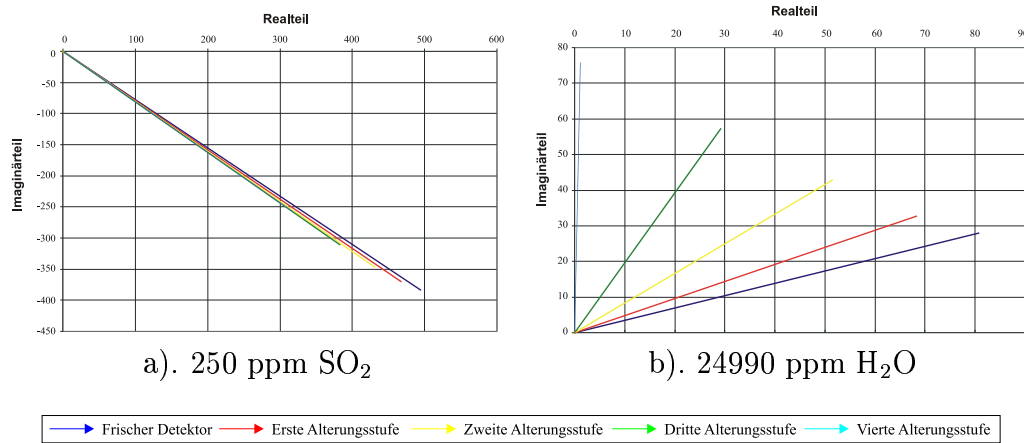


Abbildung 5.26: Vektorielle Darstellung der Änderung des Meßsignals für einen alternden Detektor (5 Stufen) bei einer Frequenz von 7.3 Hz.

terung und der Variation der Chopperfrequenzen führt bei den Meßsignalen von H_2O zu deutlich größeren Änderungen. Dies ist deutlich in den einzelnen Darstellungen der Abbildung 5.26(b) wiederzuerkennen.

Ein ganz ähnliches Bild zeigt sich im zweiten simulierten Alterungsprozeß. Einer Verschiebung des Phasenwinkels zu negativeren Werten geht eine Verringerung der Amplitude einher. Dieses Verhalten soll exemplarisch für SO_2 vorgestellt werden (s.Abb. 5.27). Mit steigender Frequenz des Chopperrades wird sowohl

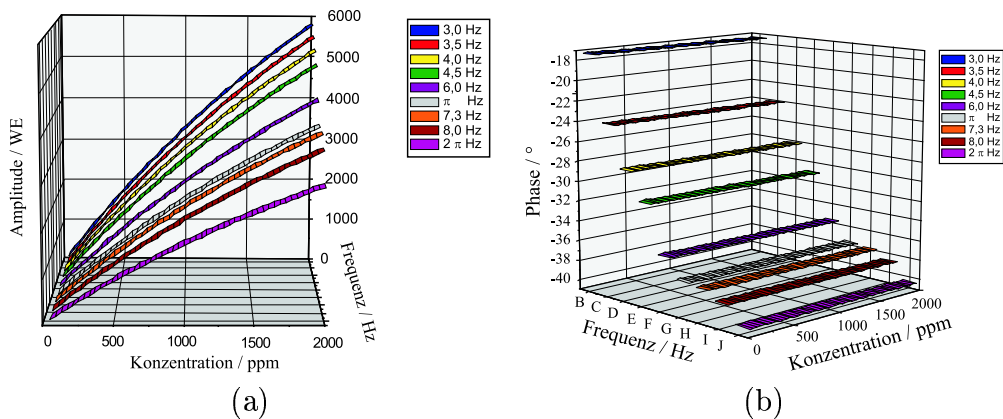


Abbildung 5.27: Frequenzabhängigkeit der Amplitude (a) und der Phase (b) bei SO_2 für verschiedene Konzentrationen

die gemessene Amplitude, als auch die Phase kleiner. Bei der Phase bewirkt die untersuchte Variation der Frequenz eine Änderung von mehr als 20° . Auch die

Amplitude des Meßsignals wird deutlich kleiner: 2000 Einheiten (Das entspricht einer Änderung von über 60 % bezogen auf den untersuchten Meßbereich). Die beschriebenen Änderungen der Meßsignale gelten nicht nur für SO_2 , sondern auch für H_2O .

Die Variation der Rotationsfrequenz des Chopperrades hat somit einen direkten Einfluß auf die Empfindlichkeit des Detektors. Gleichzeitig wirkt sich eine geänderte Frequenz auf das Ansprechverhalten des Detektors aus. Die Ansprechzeit ist direkt proportional zur Rotationsfrequenz des Choppers. Dieses Verhalten ist jedoch genau umgekehrt proportional zum Verhalten der Detektorempfindlichkeit. Je kleiner die Rotationsfrequenz des Choppers, desto größer ist die Empfindlichkeit des Detektors, aber um so geringer ist seine Responsezeit. Für steigende Frequenzen nimmt die Empfindlichkeit des Detektors immer mehr ab, die Responsezeit hingegen steigt. So hat sich eine Frequenz von 7,3 Hz im Laufe der jahrzehntelangen Entwicklungsarbeit an diesem Analysengerät bewährt, so daß alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ausschließlich mit der Frequenz von 7,3 Hz durchgeführt wurden.

Eine Änderung der Rotationsfrequenz zur Verbesserung des Gerätes sollte aber als mögliche Lösung nicht gänzlich verworfen werden, da die Abhängigkeit der Phasenlage von H_2O durch die Chopperfrequenz und die Konzentration beeinflusst wird, was die Möglichkeit eröffnet - falls technisch machbar -, die Chopperfrequenz als Variable in den Kalibrationsprozeß mit einzubeziehen.

$$\varphi = a + b \cdot \ln f \quad (5.100)$$

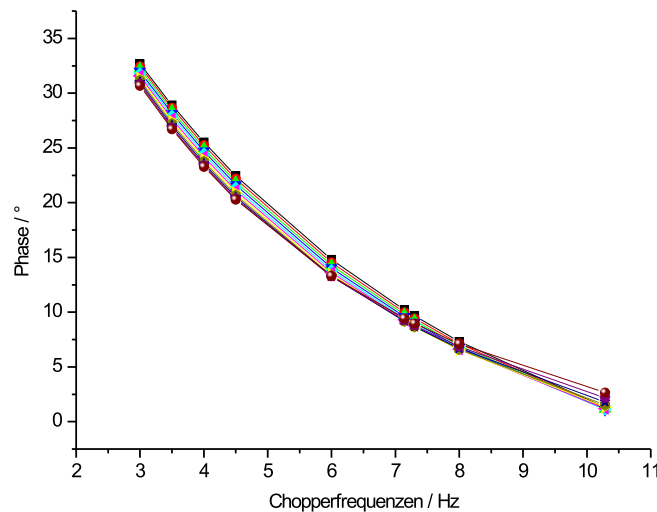


Abbildung 5.28: Abhängigkeit der Phasenlage des Meßsignals für H_2O ($c(\text{H}_2\text{O})=35000$ ppm) von der Chopperfrequenz (für Alterungsprozeß II).