

6 Zusammenfassung

Die nichtdispersive Infrarotspektroskopie (kurz „NDIR-Spektroskopie“) ist eine traditionsreiche Technik, die seit ihrer Erfindung durch Luft und Lehrer [1, 2] im Jahre 1938 bis heute in ihrer Anwendung immer weiter entwickelt wurde. In Bezug auf den Aufbau der Geräte und die Entwicklung neuerer und vor allem leistungsfähigerer Detektoren für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete wie Emissions-/Immissionsmessungen, Kraftfahrzeugsabgas-Messungen oder medizinische Anwendungen wurde in der Vergangenheit Erhebliches geleistet. Stand der Technik ist der gasgefüllte Zweikammerdetektor, der durch seine spezifische Füllung auf eine Meßkomponente hin selektiviert wird. Mit diesem Detektor gelingt nach geeigneter Gasaufbereitung die Analyse einer Meßkomponente unter gleichzeitiger Unterdrückung einer Störkomponente.

Auf dieser Technik aufbauend beschäftigt sich diese Arbeit vornehmlich mit der Entwicklung eines neuen Konzeptes zur Analyse von zwei Gasen gleichzeitig mittels nur eines Zweikammerdetektors. Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten rein rechnerisch durch Simulation des URAS-Signals mit Hilfe einer speziellen Software („Urastool“). In diesem Tool werden die angenommenen Spezifikationen des URAS einschließlich des Detektors und die aus der HITRAN-Bibliothek entnommenen IR-Spektren des Meß- und des Detektorfüllgases eingegeben. Die für die unterschiedlichen Bedingungen simulierten Meßsignale werden anschließend für die Berechnung von Kalibrationsmodellen verwendet. Hierbei wurde erstmals neben der Amplitude auch die Phase des Meßsignals explizit in die Kalibrationen miteinbezogen. Auch das in der Praxis auftretende Problem der Detektoralterung (Abnahme der Füllgaskonzentration mit der Zeit) wurde berücksichtigt.

Der Schwerpunkt wurde auf zwei in der kontinuierlichen Gasanalyse besonders wichtige Meßprobleme der Emissionsüberwachung gelegt, nämlich die CO/CO₂- und die SO₂/H₂O-Analyse. Hierbei zeigte sich, daß die Phase des Meßsignals sowohl von der Gaskonzentration in der Meßküvette als auch von der Füllkonzentration des Detektors abhängt.

Die Betrachtungen für das System CO/CO₂ wurden mit einem CO-gefüllten Zweikammerdetektor durchgeführt. Mit diesem Detektortyp wurde zunächst die Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals für die jeweils reinen Komponenten CO und CO₂ untersucht. Mit entsprechenden Regressionsfunktionen erhielt man ein Kalibrationsmodell mit geringen Fehlern (s. Tab. 6.1).

Tabelle 6.1: Bestimmung der Konzentration der Reingase CO und CO₂ mit einem konstanten Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	CO	CO ₂
Analysenfehler (SEA)/ppm	74	595
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	1,48	0,30
*MBE (Meßbereichsendwert)	5000	200000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	222	1785

Die relativen Analysenfehler betragen bei der Bestimmung der Konzentrationen der Reingaskomponenten über die Konzentrationsabhängigkeit der Amplitude des Meßsignals nur 1,48 % für CO bzw. 0,30 % für CO₂ (jeweils bezogen auf die Meßbereichsendwerte der beiden Komponenten).

Tabelle 6.2: Bestimmung der Konzentration der Reingase CO und CO₂ mit einem alternden Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	CO	CO ₂
Analysenfehler (SEP)/ppm	59	2134
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	1,18	1,067
*MBE (Meßbereichsendwert)	5000	200000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	178	6402

Auch unter Berücksichtigung der Detektoralterung konnten Modelle gefunden werden, die eine Bestimmung der Reingase CO und CO₂ ermöglichte. Hierzu war es allerdings erforderlich, neben der Amplitude auch die Phase in das Kalibrationsmodell mit einzubeziehen. Die Fehler für diese Modell sind in s.Tab. 6.2 aufgeführt.

Anschließend erfolgte dann die Betrachtung des Zweikomponentensystems, bei dem zunächst die Detektoralterung nicht berücksichtigt wurde (s.Tab. 6.3). Die Betrachtung des Einflusses der gleichzeitigen Änderung der Detektorfüllgaskonzentration (von 22 Vol.% CO auf 11,85 Vol.% CO) erfolgte erst im zweiten Schritt. Dabei wurden alle Kalibrationen so durchgeführt, daß die Phase des Lock-in Verstärkers nacheinander auf die für reines CO bzw. CO₂ erhaltenen Mittelwerte eingestellt wurde.

Tabelle 6.3: Bestimmung der Konzentration von CO und CO₂ aus der Mischung mit einem konstanten Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	CO	CO ₂
Analysenfehler (SEP)/ppm	4	606
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,09	0,30
*MBE (Meßbereichsendwert)	5000	200000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	13	1819

Damit konnte gezeigt werden, daß eine Zweikomponentenanalyse eines Gemisches aus CO und CO₂ einschließlich der Berücksichtigung der Detektoralterung möglich ist, wobei mit relativen Fehlern von 0,09 % für CO und 0,40 % für CO₂ Ergebnisse erzielt werden konnten (s.Tab. 6.4), die den Anforderungen für prozeßtechnische Anwendungen (angestrebter Fehler von ca. 1% des Meßbereiches) standhalten.

Tabelle 6.4: Bestimmung der Konzentration von CO und CO₂ aus der Mischung mit einem alternden Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	CO	CO ₂
Vorhersagefehler (SEP)/ppm	2	694
Analysenfehler (SEP)/ppm	4	798
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,09	0,40
*MBE (Meßbereichsendwert)	5000	200000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	13	2394

Mit dem SO₂/C₂H₄-Empfänger wurde anschließend ein neuer Detektor untersucht. Für diesen Empfänger, der zur Bestimmung von Gemischen aus SO₂ und H₂O herangezogen werden soll, wurde ein Modell aufgestellt, welches ebenfalls die Detektoralterung berücksichtigt. Im ersten Schritt wurden mit diesem neuen Detektortyp, bei dem C₂H₄ als Ersatzgas für die Bestimmung von H₂O dient und bei dem beide Gase einem Alterungsprozeß unterworfen sind, wieder die Konzentrationsabhängigkeiten der Amplitude und der Phase für die reinen Komponenten SO₂ und H₂O untersucht (s. Tab. 6.5).

Tabelle 6.5: Bestimmung der Konzentration der Reingase SO₂ und H₂O mit einem konstanten Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	SO ₂	H ₂ O
Analysenfehler (SEP)/ppm	11	541
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,55	0,15
*MBE (Meßbereichsendwert)	2000	350000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	34	1622

Dabei wurde zunächst die Alterung des Detektors außer Acht gelassen und erst in einem zweiten Schritt mit berücksichtigt. Auch für die Bestimmung der Reingase aus der Mischung konnten Modelle beschrieben werden, die es gestatten beide Meßgrößen durch geeignete Regressionsfunktionen mit geringen Fehlern zu beschreiben (s. Tab. 6.6).

Tabelle 6.6: Bestimmung der Konzentration von SO₂ und H₂O aus der Mischung mit einem konstanten Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	SO ₂	H ₂ O
Analysenfehler (SEP)/ppm	1	155
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,05	0,04
*MBE (Meßbereichsendwert)	2000	350000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	3	465

Im nächsten Schritt erfolgte dann der Übergang auf einen Detektor, dessen Füllgase Konzentrationsänderungen unterworfen sind. Dabei wurde jeweils eine Konzentrationsabnahme von 40 % („frischer“ Detektor) auf 30 % für die beiden im Detektor vorliegenden Gase untersucht.

Die Betrachtung erfolgte zunächst für die Reingase von SO₂ und H₂O und anschließend für die Mischung von SO₂ und H₂O (s. Tab. 6.7).

Tabelle 6.7: Bestimmung der Konzentration der Reingase SO₂ und H₂O mit einem alternden Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	SO ₂	H ₂ O
Analysenfehler (SEP)/ppm	4	473
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,2	0,14
*MBE (Meßbereichsendwert)	2000	350000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	12	1419

Bei den Modellberechnungen zeigte sich, daß der Zustand des Detektors für die praktische Durchführung einer Analyse sehr genau bekannt sein muß, wenn brauchbare Analysenergebnisse erzielt werden sollen, d.h. es ist zwingend erforderlich, den Zustand des Detektors zu kennen bzw. zu bestimmen. Um diese Aufgabe zu lösen, wurde die Idee entwickelt, auf Gasfilter oder Interferenzfilter zurückzugreifen, die auf einem Filtrerrad montiert bei Bedarf für einen Rekalibrationsschritt in den Strahlengang gefahren werden können.

Hierzu wurden Gasfilter mit den „Ersatzgasen“ NH₃ und C₂H₄ in unterschiedlicher Konzentration und Graufilter unterschiedlicher Durchlässigkeit mit den alternden Detektoren vermessen. Es zeigte sich, daß die für den NH₃-Filter gemessene Phase mit der SO₂-Füllgaskonzentration im Detektor korreliert, während über die Phase, die bei der Messung des Graufilters auftritt, die C₂H₄-Füllgaskonzentration bestimmt werden kann. Sind die Füllgaskonzentrationen im Detektor erst einmal bekannt, so kann mit Hilfe einer entsprechenden Regressionsrechnung ein Kalibrationsmodell für die Zweikomponentenanalyse von SO₂/H₂O aufgestellt werden.

Tabelle 6.8: Bestimmung der Konzentration von SO₂ und H₂O aus der Mischung mit einem alternden Detektor.

Ergebnisse	Meßkomponenten	
	SO ₂	H ₂ O
Analysenfehler (SEP)/ppm	4	238
rel. Analysenfehler (bezügl. MBE*)/%	0,2	0,07
*MBE (Meßbereichsendwert)	2000	350000
Nachweisgrenze ≈ 3 SEA	12	714

Mit mittleren Fehlern von 0,2 % für SO₂ und 0,07 % für H₂O wurde auch hier eine Genauigkeit erzielt, die für die vorgesehenen Anwendungen voll ausreichend ist (s. Tab. 6.8).

Damit konnte in Form von Simulationsrechnungen erstmals aufgezeigt werden, wie durch Berücksichtigung der Amplitude und der Phase des aus einem Zweikammerdetektor resultierende Meßsignals eine echte Zweikomponentenanalyse durchgeführt werden kann.

Auf dieser Basis könnten neue kompakte und preiswerte Geräte für zwei Komponenten entwickelt werden, die im Gegensatz zu den bisherigen URAS-Modellen, die für jede Komponente einen Detektor benötigen, nur noch einen Empfänger enthalten. Dadurch könnten sich z.B. auf den Gebieten der Emissionsmeßtechnik und der KFZ-Abgasmessung neue Einsatzmöglichkeiten ergeben.

Allerdings zeigte sich in dieser Arbeit, daß die Alterung der Detektoren geräteintern durch Kalibrationsfilter (Gas- und Graufilter) kompensiert werden muß, was sowohl bezüglich der Hardware als auch der Software einen erhöhten Aufwand bedeutet. Es wäre daher vorteilhaft, wenn es gelänge, für die URAS-Detektoren neue Herstellungsverfahren zu entwickeln, die zu einer erhöhten Langzeitstabilität führen.

Auch die weitere Erprobung, ob sich die ermittelten Spezifikationen für die untersuchten „Zweikomponenten-URAS-Typen“, die in dieser Arbeit auf Grund von Simulationsrechnungen ermittelt wurden, auch in der Praxis bewähren, muß zukünftigen Entwicklungsprojekten vorbehalten bleiben.