NDIR für CO und CO_2

2. Meßprinzip

Die beim BINOS® 1000 - Analysator angewandte Methode zur Bestimmung der Gaskonzentration in einem Gasgemisch ist die photometrische Messung der selektiven Strahlungsabsorption in einer Gassäule.
Der Wellenlängenbereich der Strahlungsabsorption ist gasartabhängig und liegt im ultravioletten, im sichtbaren oder im infraroten Teil des elektromagnetischen Spektrums.

Der aus dieser Strahlungsabsorption abgeleitete Meßeffekt ermöglicht Meßbereiche für die Gaskonzentration von 100% bis hinab zu einigen ppm. Der kleinste Meßbereich ist abhängig von der Absorptionsstärke des zu messenden Gases.

2.1 IR - Messung

Gase, die elektromagnetische Strahlung in Rotationsschwingungsenergie umwandeln können, sind infrarotaktiv und absorbieren Wärmestrahlung in einem gasspezifischen Wellenlängenbereich.

Der prinzipielle Photometeraufbau ist in Bild 2.1 dargestellt.

Für die Messung erzeugt eine Heizwendel die nötige IR - Strahlung [1]. Diese durchläuft das Chopperrad (Lichtzerhackerrad) [2].

Durch die besondere Chopperradform gelangt die IR - Strahlung, abwechselnd mit gleicher Intensität, durch eine Filterküvette [5] in die Meß- [8] und Vergleichsseite [9] der in der Mitte geteilten Analysenküvette [7].
Die Filterküvette siebt störende Strahlungsbereiche aus dem Strahlungsspektrum heraus.

Hinter der Analysenküvette gelangt die Strahlung über eine weitere Filterküvette [10] zum pneumatischen Detektor [12], der die IR - Strahlungen aus der Meß- und Vergleichsseite erfaßt und diese in intensitätsproportionale Spannungssignale umsetzt.

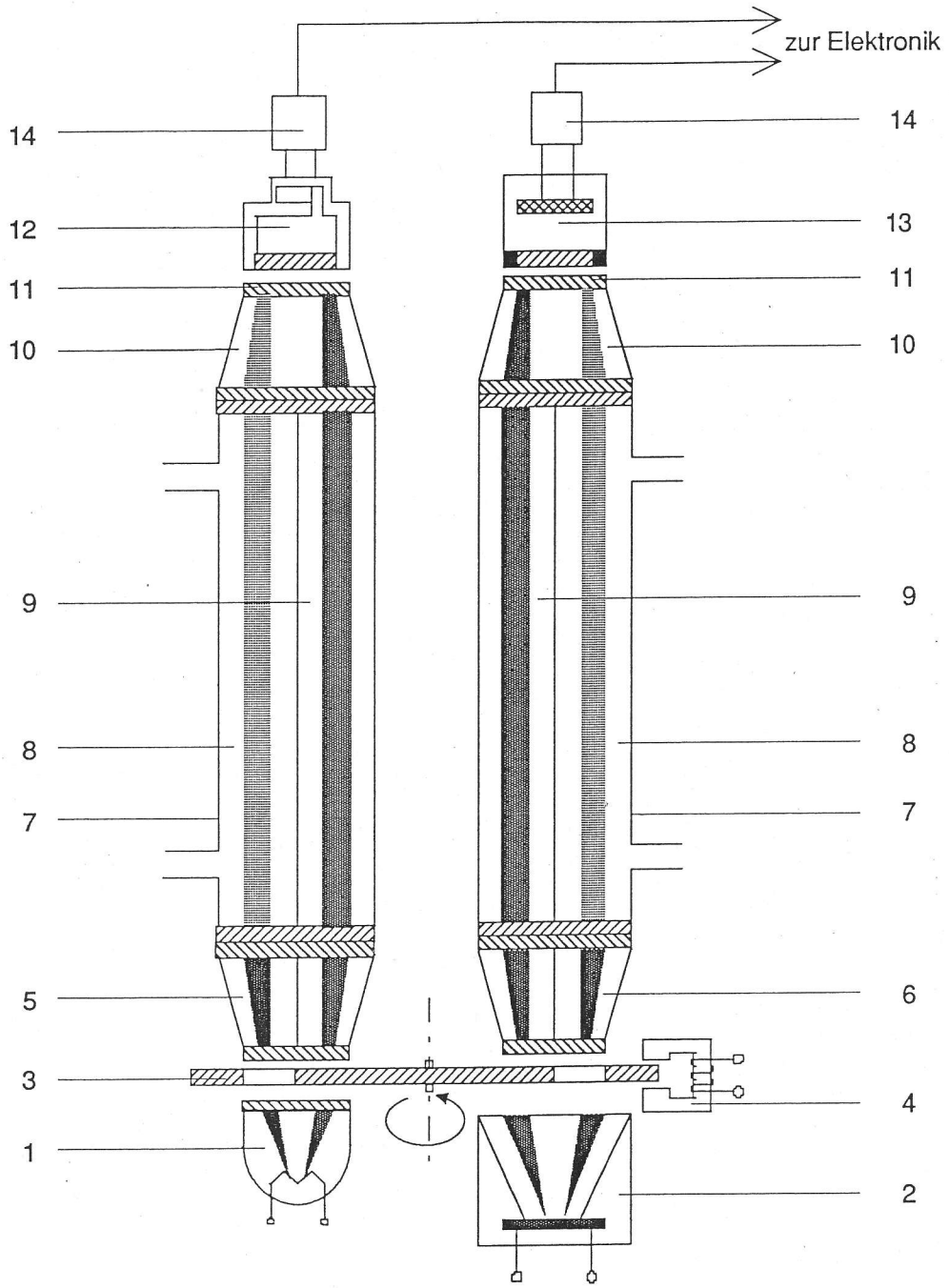


Bild 2.1: Meßprinzip

1	IR - Strahler mit Reflektor	8	Meß - Seite
2	VIS / UV - Strahler mit Reflektor	9	Vergleichs - Seite
3	Chopperrad	10	Filterküvette ohne Trennwand
4	Wirbelstromantrieb	11	Fenster
5	Filterküvette mit Trennwand (IR - Kanal)	12	Pneumatischer IR - Detektor
6	Filterküvette mit Trennwand (UV - Kanal)	13	VIS / UV - Halbleiter - Detektor
7	Analysenküvette	14	Vorverstärker

Der Detektor (Bild 2.2) besteht aus einer mit dem zu messenden infrarotaktiven Gas gefüllten Absorptionskammer und einer Ausgleichskammer, die über einen Strömungskanal miteinander verbunden sind.

Gelangt die IR - Strahlung durch die Meßseite der Analysenküvette in den Detektor, wird je nach vorhandener Meßgaskonzentration ein Teil der Strahlung absorbiert. Das Gas in der Absorptionskammer kühlt ab, zieht sich zusammen und strömt zum Teil von der Ausgleichskammer durch den Strömungskanal in die Absorptionskammer.

Gelangt die IR - Strahlung durch die Vergleichsseite der Analysenküvette zum Detektor, erfolgt keine Absorption der Strahlung. Das Gas in der Absorptionskammer erwärmt sich, dehnt sich aus und strömt zum Teil von der Absorptionskammer durch den Strömungskanal in die Ausgleichskammer.
Der Strömungskanal ist so dimensioniert, daß er die Ausgleichsströmung kaum behindert. Die unterschiedlichen Strahlungsintensitäten führen aufgrund des umlaufenden Chopperrades zu periodisch wiederkehrenden Strömungsvorgängen im Detektor.

Der Mikroströmungsfühler erfaßt diese Strömung und setzt sie in eine elektrische Spannung um.

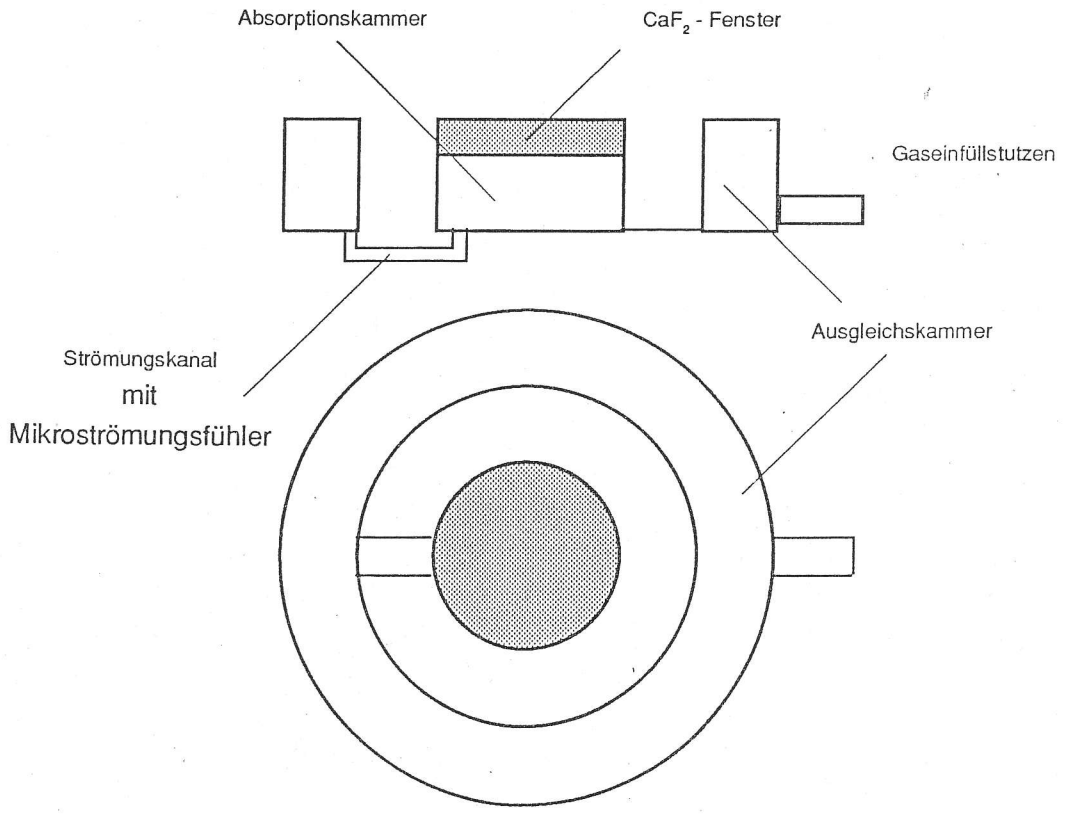


Bild 2 - 2: Prinzipaufbau Gasdetektor

1 Anwendung

Mit dem von PIERBURG entwickelten CLD PM-2000 werden die Anforderungen der Automobilindustrie hinsichtlich eines NO_x-Analysators in hohem Maße erfüllt.

Besondere Vorteile ergeben sich durch den rechnergesteuerten Betrieb und die Systemtauglichkeit. Betriebsparameter wie Drücke und Temperaturen werden ständig überwacht und auftretende Störungen angezeigt.

Sämtliche Funktionen des CLD sind extern über serielle- bzw. optional über parallele Schnittstelle anwählbar (z. B. Kalibrieren, Messen, Spülen, etc.). Dadurch kann der CLD PM-2000 sowohl in einer Abgasmeßanlage (AMA) rechnergesteuert als auch als Einzelgerät betrieben werden.

Der Konverterwirkungsgrad kann über einen vom CLD angesteuerten Konvertertester automatisch überprüft werden.

Optional ist der Betrieb mit einer Prüfgasvorschaltung für max. 4 Prüfgase möglich.

2 Physikalischer Aufbau

Im CLD PM-2000 wurden die wichtigsten Betriebsparameter, wie Temperaturstabilität, Größe und Gestaltung der Reaktionskammer, sowie die Erzeugung einer ausreichenden und homogenen Ozonmenge optimiert. Der größte Teil der angeregten NO_2*-Moleküle gibt seine Energie strahlungslos als kinetische Energie an die Moleküle M gemäß Reaktion (4) ab (siehe Seite 6). Dieser als Quenching bezeichnete Effekt ist vom Reaktionsdruck und -partner abhängig: je geringer der Druck, umso geringer wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein NO_2*-Molekül seine Energie strahlungslos an einen Stoßpartner abgeben kann.

Aus diesem Grund wird der CLD PM-2000 mit einer externen Vakuumpumpe betrieben, die bei hohem Saugvermögen einen geringen Absolutdruck in der Reaktionskammer erzeugt. Damit wird die Strahlungsausbeute der Reaktion (1) vergrößert. Weiterhin werden Störeinflüsse durch Reaktion des Ozons mit anderen Abgaskomponenten (CO, Kohlenwasserstoffe usw.) unter Photoemission, auch als Querempfindlichkeit bezeichnet, auf ein Minimum beschränkt. Zudem werden Kondensatabscheidungen am optischen Filter reduziert.

Die Reaktionskammer ist unter dem Gesichtspunkt konstruiert, daß die Verweilzeit der NO-Moleküle groß im Vergleich zu ihrer Reaktionszeit ist. Sie besteht aus galvanisch poliertem Edelstahl zur optimalen Strahlungsreflexion. Düseninjektoren sorgen für eine schnelle und effektive Durchmischung der Reaktionspartner direkt vor dem Filterfenster. Das optische Filter blendet aus der Chemilumineszenzstrahlung Wellenlängen < 600 nm aus, um die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gaskomponenten im sichtbaren Bereich noch weiter zu reduzieren.

Das zur Reaktion benötigte Ozon wird in dem integrierten O_3-Generator aus reinem Sauerstoff mittels stiller Entladung in genügend großem Überschuß erzeugt, um eine gute Linearität auch im Meßbereich 10.000 ppm zu garantieren.

Zur NO_x-Bestimmung muß das im Abgas enthaltene NO_2 vorher zu NO reduziert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines thermo-katalytischen Konverters. Er besteht zur Vermeidung von Nebenreaktionen des NO's aus einem Titanblock, der mit einem Konvertermaterial auf Molybdän-Basis gefüllt ist. Der hohe Konverterwirkungsgrad > 95 % gewährleistet eine einwandfreie NO_x-Messung. Zur Bestimmung des Konverterwirkungsgrades kann jederzeit als Option ein Konvertertester angeschlossen werden, der von dem Rechner des CLD PM-2000 gesteuert wird.

Um auch geringe NO/NO_x-Konzentrationen bei relativ hoher Umgebungstemperatur bis + 40 °C bestimmen zu können, wird der Photomultiplier in einer Kammer gekühlt mit dem Ziel, das Signal-Rauschverhältnisses unter allen Betriebsbedingungen klein zu halten. Um bei Rohemissionsmessungen Kondensat-ablagerungen und NO_2 Verluste zu vermeiden, werden die Gasleitungen samt Meßgasfilter, 3/2-Wege-Ventil und Kapillaren bis zum Konverter auf 80°C beheizt.

Um eine Absorption des NO_2 oder eine Konvertierung zu NO zu verhindern, werden als Materialien nur Teflon oder Edelstahl eingesetzt.

Sämtliche unbeheizten pneumatischen Bauteile wie Filter, Magnetventile, Druckregler, Drucksensoren etc. sind auf einem Block zusammengefaßt. Durch diese Modulbauweise werden Reparaturen und Servicearbeiten vereinfacht.

3 Funktion

3.1 Das Meßprinzip der Chemilumineszenz

NO wird von O_3 nach folgenden Reaktionen oxidiert:

$NO + O_3 \dashrightarrow NO_2^* + O_2$ (1)
$NO + O_3 \dashrightarrow NO_2 + O_2$ (2)

Nach Teilreaktion (1) entsteht dabei zu einem bestimmten Anteil angeregtes NO_2^*, das unter Strahlungsemission in den Grundzustand übergeht:

$NO_2^* \dashrightarrow NO_2 + h \cdot \nu$ (3)
$NO_2^* + M \dashrightarrow NO_2 + M$ (4)

Bei diesen Übergängen wird elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von etwa 600 nm bis 3.200 nm mit einem Strahlungsmaximum bei etwa 1.200 nm emittiert.

Die Chemilumineszenzstrahlung, die bei O_3-Überschuß proportional zur NO-Konzentration ist, wird über einen Langpaß-Rotfilter von einem Multialkali-Photomultiplier erfaßt.

3.2 Signalverarbeitung

3.2.1 Analoge Signalaufbereitung

Das Signal des Photomultipliers wird über einen Stromspannungswandler und Filter einem Verstärker zugeführt. Der Verstärker verfügt über vier parallel geschaltete Verstärkerstufen. An den Ausgängen liegt das Signal um die Faktoren 1, 10, 100 und 1000 verstärkt vor. Über einen Multiplexer wählt der Prozessor gemäß der momentanen Konzentration den optimalen Verstärker aus. Das Signal wird danach über ein Filter dem Analog-Digital-Wandler zugeführt. Er wandelt das Signal in digitalisierte Form um, so daß es vom Rechner verarbeitet werden kann.

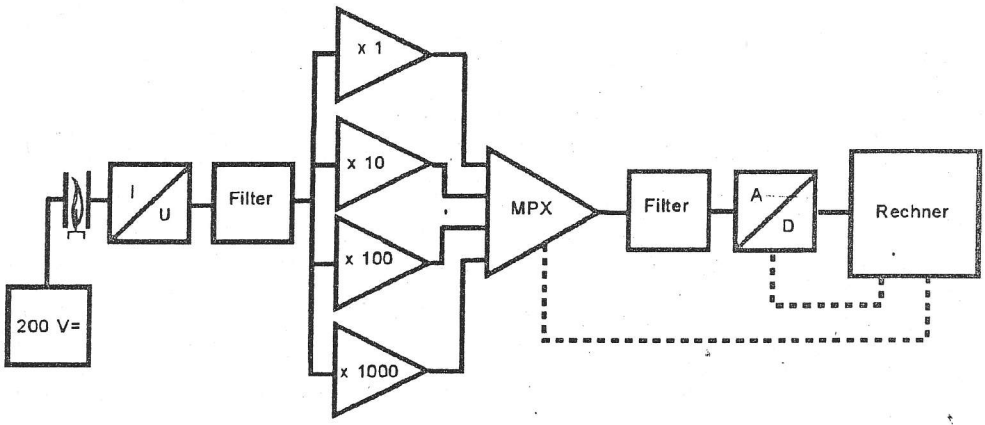


Bild: analoge Signalaufbereitung

Durch die Verwendung von 4 getrennten Verstärkerstufen ist es möglich, über den großen Bereich von 10 ppm bei 0.01 ppm Auflösung bis zu 20000 ppm zu messen, bei gleichbleibender Genauigkeit über den gesamten Bereich. Die Umschaltfehler zwischen den einzelnen Stufen sind bei dieser Methode vernachlässigbar. Nur wenn sich die Verhältnisse der Verstärkung zwischen den einzelnen Verstärkerstufen ändern, kann dies einen Fehler bewirken. Eventuelle minimale Verstärkungsänderungen sind aufgrund des Aufbaus für alle Verstärker gleich, so daß kein Umschaltfehler entstehen kann. Ebenso wirken sich Offsetverschiebungen nicht aus. Selbst wenn diese bei den einzelnen Verstärkern unterschiedlich sein sollten, werden die Offsets allein durch die Nullkalibrierung kompensiert.

3.2.2 Berechnung der Konzentration

Der AT-kompatible Rechner ermittelt den Konzentrationswert in nachfolgenden Schritten:

- Erfassung des Rohsignals alle 2 Millisekunden. Es liegt als Spannungswert im Bereich 0 - 10 Volt vor, zusammen mit der Information über die verwendete Verstärkerstufe.

- Abhängig vom Rohwert wird die optimale Verstärkerstufe ausgewählt. Dies entspricht einem internen Autoranging.

- Offset-Korrektur des Nullpunktes: Der Korrekturwert wird für jede Verstärkerstufe bei der Nullkalibrierung ermittelt.

1 Anwendung

Mit dem von Pierburg neu entwickelten FID PM-2000 werden die Anforderungen der Automobilindustrie hinsichtlich eines Kohlenwasserstoff-Analysators (Driftverhalten, Strukturlinearität, Sauerstoffquerempflindlichkeit, Eingangsdruckunempfindlichkeit) in hohem Maße erfüllt.

Besondere Vorteile ergeben sich durch den mikroprozessorgesteuerten Betrieb und die Systemtauglichkeit. Betriebsparameter wie Druck und Temperatur werden kontinuierlich überwacht und auftretende Störungen angezeigt.

Sämtliche Funktionen des FID sind extern über eine RS 232 Schnittstelle anwählbar (z.B. Spülen, Kalibrieren, Messen etc.). Dadurch kann der FID PM-2000 sowohl in einer Abgasmeßanlage (AMA) als auch als Einzelgerät rechnergesteuert betrieben werden.

Als Optionen sind verfügbar:

- Parallele Ansteuerung
- Meßwertintegration oder Beutelintegration bei Ansteuerung durch eine CVS-Anlage
- Eine Prüfgasvorschaltung für 4 Prüfgase
- Drei Heizungsregelkreise sind als externe Optionen vorgesehen und werden vom FID angesteuert.
- Otto-Diesel-Umschaltung

2 Physikalischer Aufbau

Im FID PM-2000 wurden die wichtigsten Betriebsparameter, die die Detektorempfindlichkeit wesentlich beeinflussen - Probendurchfluß, Brenngas-, Brennluftdurchfluß, Temperaturregelung der beheizten Systeme, Größe und Gestaltung des Detektors - optimiert.

Der FID PM-2000 ist als "Druck-FID" konzipiert, d.h., eine Pumpe drückt das Meßgas durch das System. Lediglich der Meßgasfilter und ein Ventil sind saugseitig angebracht.

Durch eine spezielle Steuerluftregelung wird erreicht, daß bei sich änderndem Meßgaseingangsdruck (± 0,3 bar) der Vordruck vor der Probenkapillare nahezu konstant bleibt und somit eine gleichbleibende Probenmenge in den Detektor strömt. Die

3 Funktion

3.1 Meßprinzip: Flammenionisation

Der FID nutzt als Meßeffekt die Ionisation organisch gebundener Kohlenstoffatome in einer Wasserstoffflamme.

Im FID-Detektor wird einer Wasserstoff-Helium-Flamme, die unter Zuführung von Kohlenwasserstoff-freier Brennluft unterhalten wird, Meßgas zugeführt.

In der Flamme erfolgt die Ionisation der Kohlenstoffatome. Das ionisierte Meßgas läßt einen geringen Strom zwischen zwei Elektroden mit einer Potentialdifferenz, die im Detektor angebracht sind, fließen. Dieser Meßstrom, der annähernd proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome ist, wird verstärkt und zur Anzeige gebracht.

Das analysierte Meßgas strömt aus dem Detektor drucklos gegen Atmosphäre aus.

3.2 Signalverarbeitung

3.2.1 Analoge Signalaufbereitung

Der Elektrodenstrom wird über einen Stromspannungswandler und Filter einem Verstärker zugeführt. Der Verstärker verfügt über vier parallel geschaltete Verstärkerstufen. An den Ausgängen liegt das Signal um die Faktoren 1, 10, 100 und 1000 verstärkt vor. Über einen Multiplexer wählt der Prozessor gemäß der momentanen Konzentration den optimalen Verstärker aus. Das Signal wird danach über ein Filter dem Analog-Digital-Wandler zugeführt. Er wandelt das Signal in digitalisierte Form um, so daß es vom Rechner verarbeitet werden kann.

restliche überschüssige Meßgasmenge fließt über eine Bypassleitung ab.

Der FID PM-2000 kann mit verschiedenen Brenngasgemischen betrieben werden.
Diese sind im einzelnen neben der immer benötigten kohlenwasserstofffreien Brennluft

a) ein Gasgemisch aus 40 % Wasserstoff und 60 % Helium oder
b) 100 % Wasserstoff und 100 % Helium, wobei aus diesen geräteintern Brenngas mit einem Mischungsverhältnis von 40/60 % erzeugt wird.

Um Kondensatablagerungen zu vermeiden, werden die Gasleitungen samt Meßgasfilter, 3/2-Wegeventil, Pumpe, Probenkapillare und Detektor beheizt.

Für die verschiedenen Anwendungsfälle können dabei Arbeits-Temperaturen von 60°C bis 200°C über die Eingabetastatur eingestellt werden.

Für die drei externen Regelkreise, die zusätzlich am FID angeschlossen werden können, wird die Solltemperatur ebenfalls über die Eingabetastatur vorgegeben.

Um bei den verschiedenen Arbeitstemperaturen eine konstante Zuführung der Brennluft bzw. des Brenngases zu gewährleisten, wurden die dazu benötigten Kapillare auf einem separaten und auf 60°C beheizten Kapillar-Block zusammengefaßt.

Unbeheizte pneumatische Bauteile wie Filter, Magnetventile, Drucksensoren sind auf verschiedenen Blöcken zusammengefaßt. Durch diese modulare Bauweise werden Servicearbeiten und Reparaturen vereinfacht.

Um Diffusion und Adsorption von Kohlenwasserstoffen zu verhindern, wurden im Meßgasweg als Materialien nur Teflon, Viton und Edelstahl eingesetzt. Sicherheitseinrichtungen wie Brenngasabsperrung bei Störungen (Flammenüberwachung) sind vorhanden.

O_2

7 Technische Beschreibung

7.1 Arbeitsweise

Sauerstoffmoleküle werden aufgrund ihres Paramagnetismus in einem inhomogenen Magnetfeld in Richtung höherer Feldstärke angezogen. Treffen zwei Gase mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt in einem Magnetfeld zusammen, so entsteht zwischen ihnen ein Druckunterschied (1, Bild 7.1).

Das eine Gas ist das Meßgas, das andere ein Vergleichsgas (N_2 reinst, O_2 oder Luft). Das Vergleichsgas wird der Meßkammer durch zwei Kanäle zugeführt (2, 2'). Einer dieser Vergleichsgasströme trifft im Bereich des Magnetfeldes mit dem Meßgas zusammen. Da die Kanäle miteinander verbunden sind, bewirkt der dem Sauerstoffgehalt des Meßgases proportionale Druck eine Strömung, die von einem Mikroströmungsfühler (4) in ein elektrisches Signal umgeformt wird.

Die direkt beströmte Meßkammer (3) hat ein kleines Volumen und der Mikroströmungsfühler ist verzögerungsarm, so daß sich eine sehr kurze Ansprechzeit ergibt.

Da der Strömungsfühler im Vergleichsgasstrom angeordnet ist, wird die Messung nicht von der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme und der inneren Reibung des Meßgases beeinflußt. Außerdem wird hierdurch ein guter Korrosionsschutz erreicht.

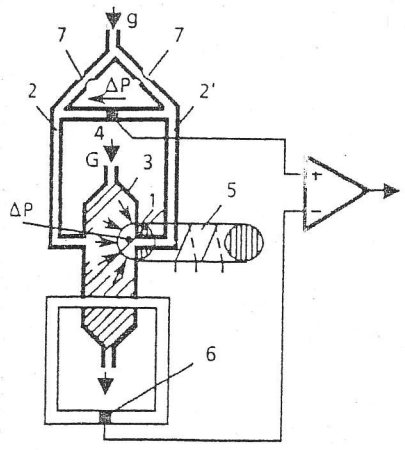
Durch Anwendung eines Magnetfeldes mit wechselnder Flußstärke (5) wird die Grundströmung am Mikroströmungsfühler nicht erfaßt, so daß die Messung unabhängig von der Lage ist.

Häufig treten am Meßort Vibrationen auf. Diese überlagern unter Umständen das Meßsignal. Deshalb wurde ein weiterer, nicht beströmter Mikroströmungsfühler (6) als Vibrationsaufnehmer eingebaut. Dessen Signal wird als Kompensationssignal mit dem Meßsignal zusammengeschaltet.

Wenn Meß- und Vergleichsgas erhebliche Dichteunterschiede aufweisen (z.B. Vergleichsgas N_2 und Meßgas H_2), wirkt diese Kompensation nicht ausreichend.
Abhilfe wird dadurch geschaffen, daß das in Bild 7.1 dargestellte Kompensationsystem (6) wie das Meßsystem (4) mit Vergleichsgas beströmt und an die Meßkammer angeschlossen wird.

Der Mikroströmungsfühler besteht aus zwei im Abstand von etwa 0,15 mm quer zur Strömungsrichtung angeordneten Nickelgittern. Die beiden Gitter sind mit zwei temperaturunabhängigen Widerständen zu einer Wheatstone-Brücke geschaltet, an die eine Spannung angelegt wird. Der elektrische Strom heizt die Nickelgitter auf 100 bis 120 °C auf. Bei ruhender Strömung bildet sich um jedes der Gitter das gleiche Temperaturfeld. Die Widerstände sind gleich, und somit ist die Spannung an der Brückendiagonale Null.

Wird der Mikroströmungsfühler beströmt, so werden die Temperaturfelder derart gestört, daß das erste von der Strömung erfaßte Gitter abkühlt, das andere sich stärker erwärmt. Die entsprechenden Widerstandsänderungen bewirken eine Spannung in der Brückendiagonale, die proportional der Strömungsgeschwindigkeit ist.



G Meßgas
g Vergleichsgas
1 Paramagnetischer Meßeffekt
2 Vergleichsgaskanäle
3 Meßkammer
4 Mikroströmungsfühler im Meßsystem
5 Elektromagnet mit wechselnder Flußstärke
6 Mikroströmungsfühler im Kompensationssystem
7 Drossel

Bild 7.1 OXYMAT 5, Darstellung des Meßprinzips

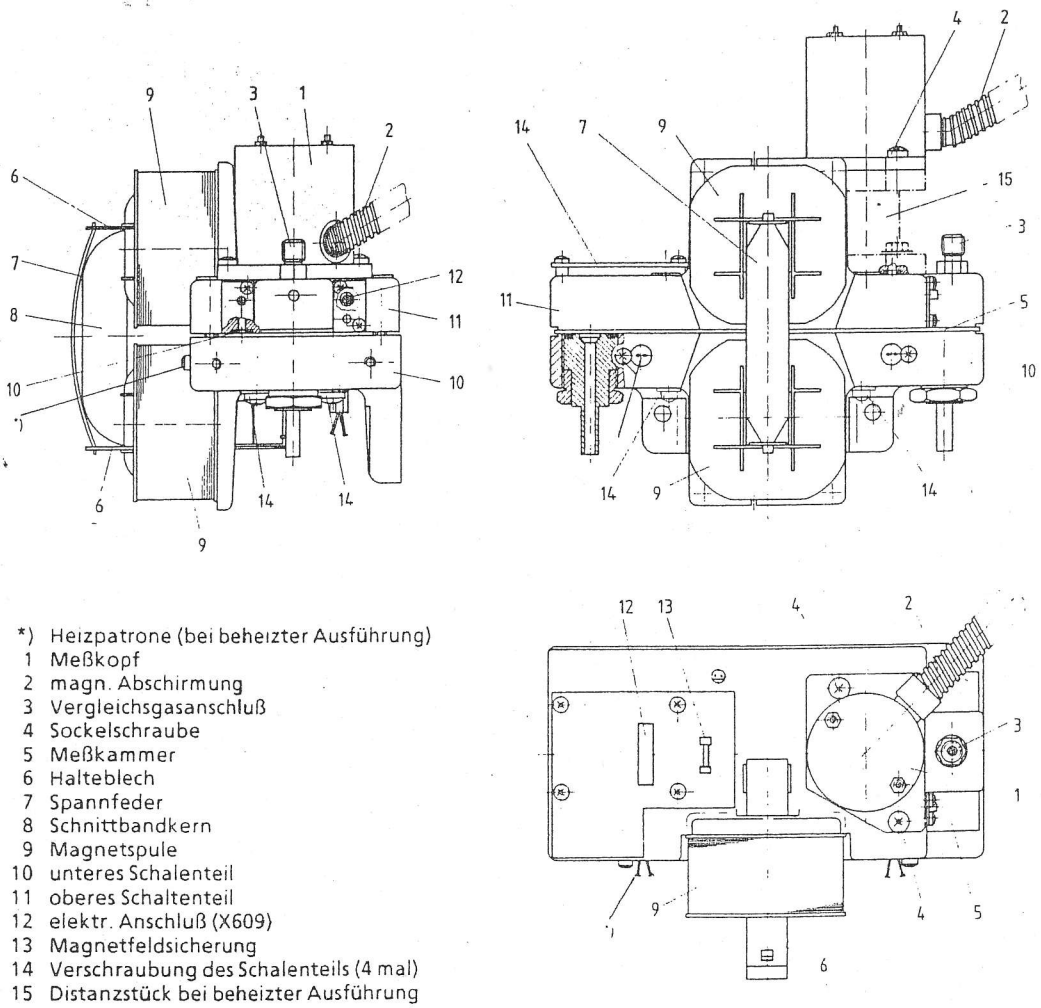
7.2 Aufbau des Analysierteiles
(Bilder 7.2 und 7.3)

7.2.1 Magnetfeld

Zwei Magnetpole (16) sind in zwei Schalenteilen fest eingeklebt. Der darauf aufgesetzte Schnittbandkern (8) wird von einer Spannfeder (7) aufgedrückt. Durch diese Konstruktion werden die Kräfte der Magnetostriktion von der Meßkammer ferngehalten.

7.2.2 Meßkammer

Die Meßkammer (5, Bild 7.2) besteht aus einem 1 mm starken Mittelblech, aus dem der Meßgaskanal ausgestanzt ist, und zwei 0,3 mm dicken Abdeckblechen, die Gaszuführungsöffnungen für Meß- und Vergleichsgas enthalten (siehe auch Bild 7.1). Mit einer Schweißnaht am Rande ist die Meßkammer gasdicht verschlossen. Da das Meßgas nur mit den Kammerblechen in Berührung kommt und diese aus verschiedenen korrosionsbeständigen Materialien hergestellt werden können, ist der OXYMAT 5 für nahezu alle Meßgaszusammensetzungen einsetzbar. Die übrigen Kanäle des Meßsystems werden vom Vergleichsgas bespült. Im kompletten Analysierteil ist die Meßkammer zwischen den beiden Schalenteilen (10, 11, Bild 7.2) eingebaut.



*) Heizpatrone (bei beheizter Ausführung)
1 Meßkopf
2 magn. Abschirmung
3 Vergleichsgasanschluß
4 Sockelschraube
5 Meßkammer
6 Halteblech
7 Spannfeder
8 Schnittbandkern
9 Magnetspule
10 unteres Schalenteil
11 oberes Schaltenteil
12 elektr. Anschluß (X609)
13 Magnetfeldsicherung
14 Verschraubung des Schalenteils (4 mal)
15 Distanzstück bei beheizter Ausführung

Bild 7.2 Analysierteil OXYMAT 5