

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb und Wolf-Rüdiger Marx

## B) Paramagnetische Verfahren

Sauerstoff ist eines der wichtigsten Elemente auf unserer Erde. Nahezu die Hälfte der Erdkruste besteht aus Sauerstoff, der allerdings in gebundener Form von Oxiden und Wasser vorkommt. Die Erdatmosphäre hat einen ca. 23%igen Gewichtsanteil von Sauerstoff, der eine lebenswichtige Rolle bei allen biologischen und chemischen Prozessen spielt. Diese herausragende Eigenschaft führte u. a. dazu, daß eine Vielzahl von Meßverfahren für die Sauerstoffanalyse in Gasgemischen entwickelt wurde [9]. Neben den elektrochemischen Verfahren sind vor allem die magnetischen Meßprinzipien für die Sauerstoffmessung von großer Bedeutung, da sie schnelle, selektive und langzeitstabile Meßergebnisse liefern. Aufgrund der unterschiedlichen Ausführungsformen dieser Meßgeräte unterscheidet man im wesentlichen zwischen drei Kategorien:

- magnetomechanische,
- magnetopneumatische und
- thermomagnetische

Sauerstoffmeßverfahren, die in diesem Kapitel beschrieben werden.

## 1 Grundlagen

### 1.1 Magnetische Suszeptibilität von Gasen

Die paramagnetischen Verfahren zur Sauerstoffmessung basieren auf der ausgeprägten paramagnetischen Suszeptibilität  $\kappa$  des Sauerstoffs. Nur wenige andere Gase wie z. B. die Stickoxide verhalten sich paramagnetisch, während die Mehrzahl aller Gase diamagnetisch sind (s. Bild 1.1).

Der Begriff magnetische Suszeptibilität  $\kappa$  wird von der Wirkung eines magnetischen Feldes  $H$  auf die Materie abgeleitet. Zwischen Feldstärke  $H$  und magnetischer Induktion  $B$  besteht die Beziehung

$$B = \mu_0 H + \mu_0 (\mu_r - 1) H, \quad (1)$$

dabei stellt  $\mu_0$  die absolute und  $\mu_r$  die relative Permeabilität dar. Im Vakuum nimmt der Faktor  $\mu_r$  den Wert 1 an, d. h. der 2. Term der Gl. (1) beschreibt den Anteil zur Induktion, den die Atome (Moleküle) hervorrufen. Das Feld  $H$  wirkt auf das magnetische Bahnmoment  $m$ , das die Elektronen als bewegte Ladung auf ihrer Umlaufbahn um den Atomkern erzeugen, und auf das magnetische Spinnmoment infolge des Elektronen-Eigendrehimpulses. Die vektorielle Summe von magnetischem Bahn- und Spinnmoment ergibt das ma-

gnetische Moment  $m$  eines Atoms bzw. Moleküls. Bezieht man die Summe aller magnetischen Momente von  $N$  Molekülen (Atomen) auf die Volumeneinheit  $V$ , so erhält man die Magnetisierung  $M$ , die im 2. Term von Gl. (1) bis auf den Faktor  $\mu_0$  beschrieben ist:

$$M = \frac{1}{V} \sum_N m_N \quad (2)$$

$$M = (\mu_r - 1) H. \quad (3)$$

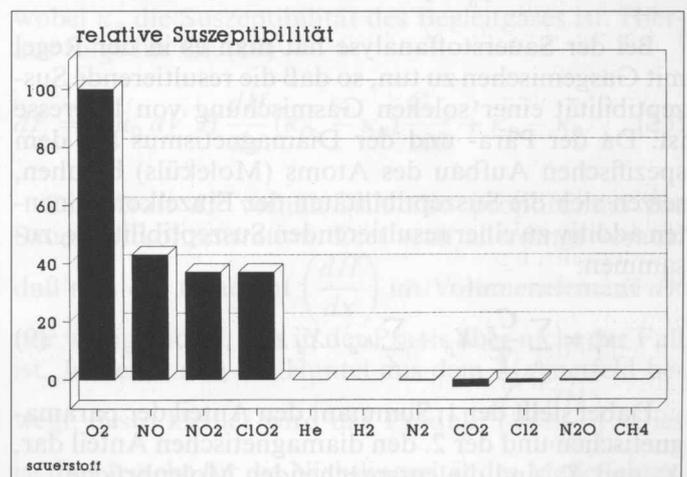
Der Ausdruck  $(\mu_r - 1)$  wird als Suszeptibilität  $\kappa$  definiert:

$$\mu_r - 1 = \kappa. \quad (4)$$

Bei Gasen ist die Magnetisierung  $M$  proportional zur Feldstärke  $H$  (im Gegensatz zu ferromagnetischen Stoffen). Je nachdem, ob  $\kappa > 0$  oder  $< 0$  ist, unterscheidet man zwischen paramagnetischem bzw. diamagnetischem Verhalten der Gase (Materie). Paramagnetische Moleküle erfahren in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraft in Richtung der größten Feldstärke. Bei diamagnetischen Molekülen kehrt sich dieser Effekt um.

Die magnetischen Momente der gasförmigen Sauerstoffmoleküle verteilen sich bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes in einem Gasvolumen  $V$  infolge der Wärmebewegung statistisch über alle Raumachsen. Ein überlagertes Magnetfeld bewirkt eine Ausrichtung, der aber die Wärmebewegung entgegenwirkt, so daß nicht alle Sauerstoffmoleküle zum Gesamt-Moment der eingeschlossenen Sauerstoffmoleküle beitragen.

Bild 1.1: Suszeptibilität technisch wichtiger Gase bei 273 K und 1 bar.



(Bei der Temperatur  $T = 0$  K würden sich dagegen alle magnetischen Momente in Feldrichtung orientieren.) Die Abhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität  $\kappa_p$  von der Temperatur  $T$  beschreibt das Curie'sche Gesetz [6]:

$$\kappa_p = \frac{C}{T}, \tag{5}$$

wobei  $C$  die Curie-Konstante ist. Für die Magnetisierung  $M$  gilt (Gl. (3)) dann

$$M = \frac{C}{T} H. \tag{6}$$

Die Curie-Konstante  $C$  verhält sich proportional zur Anzahl  $N$  Atome (Moleküle) pro Volumeneinheit und dem atomspezifischen Moment. Zur Beschreibung der Curie-Konstante  $C$  – für einen bestimmten Zustand – ist es sinnvoll, den Normzustand eines Gases einzuführen:

$$C = C_o \frac{N}{N_o}. \tag{7}$$

Dabei ist  $N_o$  die Anzahl der Atome (Moleküle) und  $C_o$  die Curie-Konstante im Normzustand. Unter Anwendung der Gaszustandsgleichung erhält die Beziehung der Curie-Konstante den Bezug zum Gasdruck  $p$  und zur absoluten Temperatur  $T$ :

$$C = C_o \frac{p T_o}{p_o T}. \tag{8a}$$

(Der Index  $o$  bezieht sich auf den Normzustand.) Anstelle der auf die Volumeneinheit bezogene Suszeptibilität  $\kappa_p$  verwendet man auch die vom Gasdruck unabhängige Massensuszeptibilität  $\chi$ :

$$\chi = \frac{\kappa_p}{\rho}, \tag{8b}$$

wobei  $\rho$  die Gasdichte ist. Das Curie-Gesetz (Gl. (5)) lautet dann mit Gl. (8a)

$$\kappa_p = \rho C_o \frac{T_o}{p_o} p \frac{1}{T^2}. \tag{8c}$$

Bei der Sauerstoffanalyse hat man es in der Regel mit Gasgemischen zu tun, so daß die resultierende Suszeptibilität einer solchen Gasmischung von Interesse ist. Da der Para- und der Diamagnetismus auf dem spezifischen Aufbau des Atoms (Moleküls) beruhen, setzen sich die Suszeptibilitäten der Einzelkomponenten additiv zu einer resultierenden Suszeptibilität  $\kappa_r$  zusammen:

$$\kappa_r = \sum_p \frac{C_p}{T} X_p + \sum_d \kappa_d \cdot X_d. \tag{9}$$

Dabei stellt der 1. Summant den Anteil der paramagnetischen und der 2. den diamagnetischen Anteil dar,  $X_p$  und  $X_d$  sind die entsprechenden Molenbrüche.

Zum prinzipiellen Verständnis der Meßeffekte ist die Kenntnis der Temperatur- und Druckabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität erforderlich. Die Abhängigkeiten lassen sich aus Gl. (9) unter Einführung des Normzustandes durch Differentiation nach  $dT$  bzw.  $dp$  herleiten [3]. Näherungsweise gilt (bis zu Sauerstoff-Konzentrationen von ca. 2 Vol%):

$$\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \approx - \frac{2 \Delta T}{T} \tag{10}$$

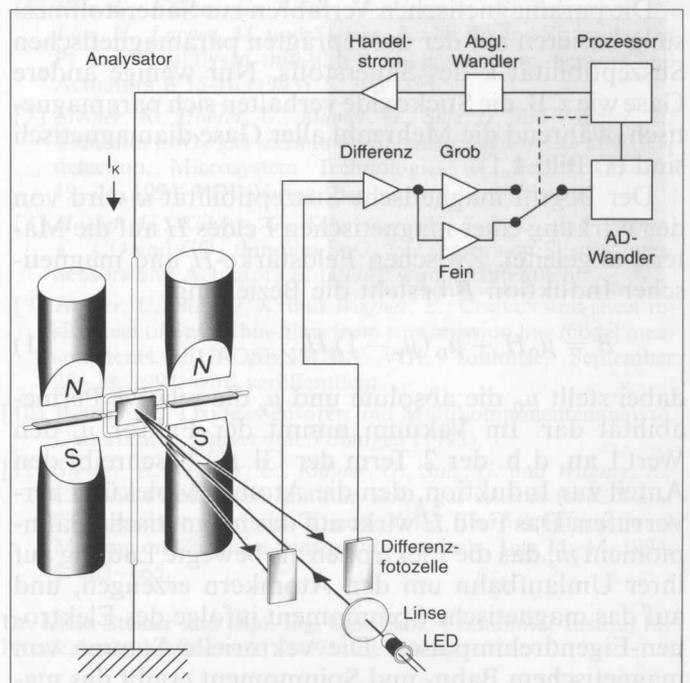
$$\frac{d \left( \frac{\delta \kappa}{\delta T} \right)}{d \left( \frac{\delta \kappa}{\delta T} \right)} \approx - \frac{3 \Delta T}{T} \tag{11}$$

$$\frac{\Delta \kappa}{\kappa} = \frac{\Delta p}{p}. \tag{12}$$

### 1.2 Magnetomechanisches Meßprinzip

Bei diesem Verfahren [4; 5] werden Kräfte gemessen, die von Sauerstoff-Molekülen auf einen z. B. hantelförmigen Verdrängungskörper in einem inhomogenen Magnetfeld ausgeübt werden. Bild 1.2 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer solchen Meßanordnung. Der Verdrängungskörper ist drehbar zwischen zwei Spannbändern aufgehängt. Er besteht aus zwei gegenüberliegenden Hohlkörpern, die mit einem Steg verbunden sind. Die geometrische Gestalt der Hohlkörper kann kugel-, flaschen- oder quaderförmig sein. Ihre Form hat u. a. Einfluß auf die Strömungsabhängigkeit. Wesentlich sind aber deren magnetische Eigenschaften ausgedrückt durch die Suszeptibilität  $\kappa_H$ . Durch die

**Bild 1.2:** Prinzipieller Aufbau eines magnetomechanischen Sauerstoffanalysators mit optischer Positionsmessung und Rückführung (Kompensation) des Hantelstromes ( $I_k$ ).



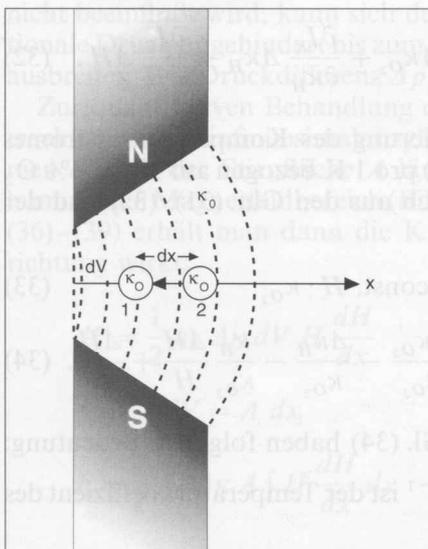
Wahl eines geeigneten Werkstoffes, in der Regel Quarz oder Glas, und eines Füllgases, z. B. Stickstoff [6] oder Luft, kann ein schwaches diamagnetisches Verhalten erreicht werden. Aus der Literatur [4] sind auch Hohlkörper aus dünnen Gold-Palladium-Blechen bekannt. Aufgrund der geringen zu erwartenden Kräfte (s. u.) spielt auch das Gewicht der Hantel eine wesentliche Rolle. Es liegt in der Größenordnung von einigen Milligramm. Die Verdrängungskörper der Hantel befinden sich im inhomogenen Magnetfeld zwischen zwei Polschuhpaaren eines Permanentmagneten. Die Stellung der Hantel wird mit Hilfe eines Spiegels, der mittig auf der Hantel angeordnet ist, und eines Lichtstrahls abgetastet.

Zur Erklärung des ursächlichen Meßeffectes sei die Hantel von einer Stickstoffatmosphäre umgeben. Die Stellung der Hantel sei durch Winkel  $\varphi_0$  definiert. Tauscht man den Stickstoff gegen Sauerstoff aus, so wirken auf die Sauerstoffmoleküle aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften Kräfte  $F$  in Richtung des größten Feldgradienten. Dabei wird an der Hantel ein (Meß-) Drehmoment  $M_M$  erzeugt. Die Winkelstellung  $\varphi_0$  ändert sich solange, bis das Meß-Drehmoment mit dem entgegenwirkenden Rückstellmoment des Spannbandes im Gleichgewicht steht. Die Winkeländerung ( $\phi - \varphi_0$ ) ist ein Maß für die Anzahl der im Meßgas vorhandenen Sauerstoffmoleküle. Allerdings ist in dieser Anordnung, wie die quantitative Betrachtung zeigen wird, der Zusammenhang nicht linear.

Den Zusammenhang zwischen der Kraft  $F$ , dem Magnetfeld  $H$ , der Suszeptibilität  $\kappa_0$  und des sauerstoffhaltigen Meßgases  $\kappa_M$  gewinnt man aus folgenden Überlegungen (s. Bild 1.3): Die Energiedichte des Magnetfeldes ist

$$W = \int_0^B H dB. \quad (13)$$

Die Energiedichte in einem kleinen Volumenelement  $dV$  ist



**Bild 1.3:**  
Kraftwirkungen in einem inhomogenen Magnetfeld.

$$dW = dV \int_0^B H dB. \quad (14)$$

Mit  $B = \mu_0 \mu H$  läßt sich die Integration ausführen:

$$dW = \frac{1}{2} \mu \mu_0 dV H^2. \quad (15)$$

Dabei ist  $\kappa_M$  die Suszeptibilität der Gasatmosphäre außerhalb  $dV$  und  $\kappa_0$  die Suszeptibilität des Stickstoffs. Mit der Beziehung

$$\mu_M - \mu_0 = \kappa_M - \kappa_0 = \Delta\kappa \quad (16)$$

gewinnt man den Ausdruck für die Energiedichte im Volumenelement  $dV$  an der Stelle 1 (Bild 1.3):

$$dW_1 = \frac{1}{2} \mu \Delta\kappa dV H^2. \quad (17)$$

Bei Verschiebung des Volumenelements um  $dx$  (Bild 1.3, Stelle 2) ändert sich die Energiedichte um

$$dW = dF \cdot dx. \quad (18)$$

Hieraus resultiert die Kraft  $dF$  in Richtung der x-Achse:

$$dF = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta\kappa dV H \frac{dH}{dx}. \quad (19)$$

Der Zusammenhang zwischen  $\kappa_M - \kappa_{N_2}$  und der (Volumen-)Sauerstoffkonzentration [Vol%] in einem Gasmisch mit  $K$  Komponenten kann mit einer der Gl. (9) äquivalenten Aussage gefunden werden:

$$\kappa_M = \sum_K \kappa_K \frac{C_K}{100}. \quad (20)$$

Für ein Zweikomponentengemisch gilt

$$\kappa_M = \kappa_{O_2} \cdot \frac{C_{O_2}}{100} + \kappa_B \frac{C_B}{100} \quad (21)$$

und

$$C_B = 100 - C_{O_2}, \quad (22)$$

wobei  $\kappa_B$  die Suszeptibilität des Begleitgases ist. Hieraus folgt für Gl. (19)

$$dF = \frac{1}{2} \mu_0 dV H \frac{dH}{dx} (\kappa_{O_2} - \kappa_B) \frac{C_{O_2}}{100} + \kappa_B - \kappa_0. \quad (23)$$

Die Kraft  $dF$  verhält sich also proportional zur Sauerstoffkonzentration. Dies setzt allerdings voraus, daß sich der Gradient  $\left(\frac{dH}{dx}\right)$  im Volumenelement  $dV$  nur wenig ändert, was in der Praxis aber nicht der Fall ist. Je weiter sich die Hantel aus dem Magnetfeld bewegt, desto kleiner wird das Produkt  $\left(H \frac{dH}{dx}\right)$ . Dies ist die Ursache für die Nichtlinearität des Meßeffectes.

Erst eine Rückführung der Hantel in ihre ursprüngliche Winkellage (Nullpunkt) durch eine elektromagnetische Kompensation des Meß-Drehmomentes beseitigt diesen Nachteil. Zur Drehmomentkompensation fließt ein Strom  $I_K$  durch die Kompensationsschleifen, die um die Hohlkörper der Hantel angeordnet sind. Dabei dienen die Spannbänder als Stromzuführung. Bei entsprechender Dimensionierung des Stromes und seiner Richtung entsteht in den Leiterschleifen ein elektromagnetisches Drehmoment  $M_K$ , das dem Meß-Drehmoment  $M_m$  entgegengerichtet ist. Zur Erzeugung des Kompensationsstromes  $I_K$  wird die Winkelstellung  $\varphi$  der Hantel mit einem auf den Spiegel fokussierten Infrarotstrahl in der Weise erfaßt, daß der reflektierte Strahl auf eine Differenzfotозelle fällt. Die mechanische Nullstellung der Hantel wird in Gegenwart eines Nullpunktgases so gewählt, daß am Ort der Hohlkörper der Ausdruck  $\left(H \frac{dH}{dx}\right)$  ein Maximum annimmt und das Spannbänder-Rückstellmoment  $M_S$  möglichst klein ist. In dieser Stellung liefert die Differenzfotозelle die Ausgangsspannung  $U_F = 0$  Volt.  $U_F$  ist die Eingangsspannung für einen Regelverstärker, dessen Ausgangssignal der Kompensationsstrom  $I_K$  ist. Jede Winkeländerung  $\Delta\varphi$  bewirkt eine Spannungsänderung  $\Delta U_F$ , die eine Rückstellung der Hantel durch ein  $\Delta I_K$  des Kompensationsstromes zur Folge hat. Es gilt

$$I_K = f \cdot \Delta\varphi, \quad (24)$$

wobei  $f$  der Verstärkungsfaktor ist. Im kompensierten Zustand ist  $M_K = M_M$ . Für weitere mathematische Behandlung ist es sinnvoll, in Gl. (23) Polarkoordinaten einzuführen und zu integrieren:

$$F = \mu_0 \int_V H \frac{1}{r} \frac{dH}{d\varphi} \Delta\kappa dV \approx \mu_0 \left(H \frac{dH}{rd\varphi}\right)_0 V \Delta\kappa. \quad (25)$$

Dabei ist  $V$  das Volumen eines Hohlkörpers,  $r$  der Abstand des Massenschwerpunktes vom Spannbänder und  $\left(H \frac{dH}{rd\varphi}\right)_0$  ein mittlerer Wert für das Produkt von Feldstärke und Gradient am Ort des Hohlkörpers. Das Kompensationsmoment  $M_K$  entsteht durch das Kräftepaar  $F_K$ , das am Hebelarm  $2r$  angreift (Bild 1.4):

$$M_K = 2r \cdot F_K. \quad (26)$$

$F_K$  setzt sich aus der Summe der Teilkräfte  $F_{KV}$  zusammen, die der Strom  $I_K$  an den gegenüberliegenden Leiterbahnen in jeder Kompensationsschleife hervorruft. Nimmt man an, daß  $H' > H''$ , dann gilt beispielsweise für die linke Schleife in Bild 1.4

$$F_K = F_{K_1} - F_{K_2} = 0,5 I_K \cdot l \left(\frac{H_1 - H_2}{\Delta\varphi}\right) \quad (27)$$

$$\approx \frac{1}{2} I_K l \left(\frac{\Delta H}{\Delta\varphi}\right) \quad (28)$$

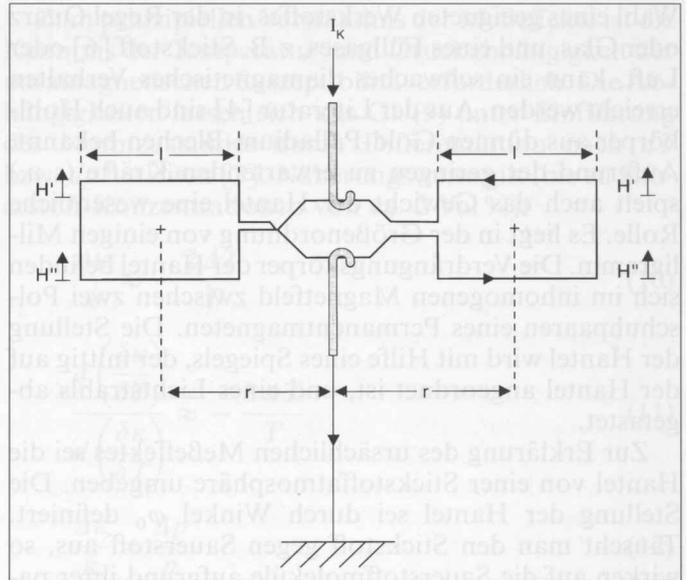


Bild 1.4: Kompensationsschleife um den Hantelkörper eines magnetomechanischen Sauerstoffanalyzers.

$$M \approx r \cdot l I_K \left(\frac{\Delta H}{\Delta\varphi}\right)_0. \quad (29)$$

Unter Vernachlässigung des Rückstellmomentes des Spannbandes (in der Nullstellung der Hantel soll das Spannbänder nicht tordiert sein) gilt

$$I_K \approx \frac{2\mu_0 V H}{r \cdot l} \Delta\kappa. \quad (30)$$

Zwischen dem Kompensationsstrom  $I_K$  und der Sauerstoff-Konzentration besteht also eine lineare Beziehung. In der Praxis werden Linearitätsabweichungen  $< 0,5\%$  vom Meßbereichsendwert erreicht.

Zur Untersuchung der Temperaturunabhängigkeit wird das vollständige Differential von  $I_K$  gebildet (Gl. (30)):

$$I_K = \frac{2\mu_0 V}{r l} H \cdot \Delta\kappa = \text{const.} H (\kappa_{O_2} - \kappa_H) \quad (31)$$

$$\Delta I_K = \frac{\partial I_K}{\partial \kappa_{O_2}} \Delta\kappa_{O_2} + \frac{\partial I_K}{\partial \kappa_H} \Delta\kappa_H + \frac{\partial I_K}{\partial H} \Delta H. \quad (32)$$

Die relative Änderung des Kompensationsstromes  $I_K$  (Ausgangssignal) pro 1 K bezogen auf 100 Vol%  $O_2$  Sauerstoff ergibt sich aus den Gln. (31), (32) und der Beziehung

$$I_K (100\%) = \text{const.} H \cdot \kappa_{O_2} \quad (33)$$

$$\frac{\Delta I_K}{I_K (100)} = \frac{\Delta\kappa_{O_2}}{\kappa_{O_2}} - \frac{\Delta\kappa_H}{\kappa_{O_2}} - \frac{\kappa_H}{\kappa_{O_2}} \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta H}{H}. \quad (34)$$

Die Terme der Gl. (34) haben folgende Bedeutung:  $\frac{\Delta\kappa_{O_2}}{\kappa_{O_2}} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ist der Temperaturkoeffizient des Sauerstoffs.

$$\frac{\Delta\kappa_H}{\kappa_{O_2}} = \frac{\Delta\kappa_H}{\kappa_H} \frac{\kappa_H}{\kappa_{O_2}} \quad (35)$$

Der Ausdruck  $\Delta\kappa_H/\kappa_H$  ist der Temperaturkoeffizient des Werkstoffes der Hantel, der um so mehr den Nullpunkt beeinflusst, je ungünstiger das Verhältnis von  $\kappa_H/\kappa_{O_2} = \varepsilon$  ist.

$-\frac{\kappa_H}{\kappa_{O_2}} \frac{\Delta H}{H}$  ist der Feldstärkeneinfluß, der ebenfalls durch die Verhältniszahl  $\varepsilon$  verstärkt auf den Nullpunkt wirkt.

$\frac{\Delta H}{H}$  ist der Temperaturkoeffizient des Magnetfeldes.

Bei modernen Magnetwerkstoffen (z. B. Cobalt-Samarium) ist  $\frac{\Delta H}{H} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .  $\frac{\Delta H}{H}$  beeinflusst die Empfindlichkeit des Meßeffektes.

Um diese Einflüsse zu unterdrücken, ist eine Thermostatisierung der Meßkammer erforderlich.

### 1.3 Magnetopneumatisches Meßprinzip

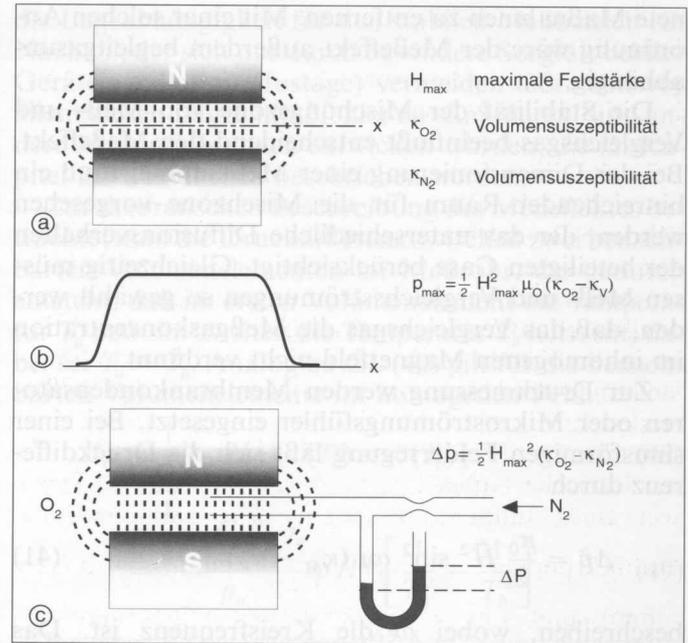
Dieses Meßprinzip [7; 8] basiert auf der direkten Messung des Sauerstoffpartialdruckes, der sich in einem Magnetfeld gegenüber einem feldfreien Raum in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration einstellt. Mißt man den Druckverlauf längs der x-Achse eines ebenen Magnetspaltes (Bild 1.5a), so ergibt sich der in Bild 1.5b dargestellte qualitative Druckverlauf. Die magnetischen Kräfte wirken von allen Seiten des Magnetspaltes in inhomogenes Feld in Richtung des größten Feldgradienten und bewirken den Druckanstieg im homogenen Feldbereich. Würde man versuchen, den Druck mit einem (hinreichend empfindlichen) U-Rohrmanometer gemäß der Anordnung in Bild 1.5c zu messen, dann würde man keinen Differenzdruck  $\Delta p$  ( $\approx 10^{-3} \text{ mmWs/\% O}_2$ ) feststellen, da die Sauerstoffmoleküle an der Meßstelle des U-Rohrmanometers im Bereich des inhomogenen Feldes einen nach innen gerichteten Gegendruck aufbauen. Leitet man dagegen in den homogenen Feldbereich ein nicht paramagnetisches Gas wie z. B. Stickstoff ein, so daß die Sauerstoffkonzentration im inhomogenen Feld nicht beeinflusst wird, kann sich der sauerstoffproportionale Druck ungehindert bis zum U-Rohrmanometer ausbreiten. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  wird ungleich Null.

Zur quantitativen Behandlung des Meßeffektes betrachtet man ein infinitesimales zylinderförmiges Volumen  $dV$  mit der Stirnfläche  $A$  längs der x-Achse im homogenen Magnetfeldbereich (Bild 1.6). Mit den Gln. (36)–(39) erhält man dann die Kraft  $F$ , die in Feldrichtung wirkt:

$$dF = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta\kappa dV H \frac{dH}{dx} \quad (36)$$

$$dV = A dx \quad (37)$$

$$F = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta\kappa A \int H \frac{dH}{dx} dx \quad (38)$$



**Bild 1.5:** Funktionsweise des magnetomechanischen Sauerstoffanalysators.

a) Feldlinienverlauf; b) qualitativer Druckverlauf in Gegenwart von Sauerstoff; c) Messung der Druckdifferenz innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes

$$F = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta\kappa H^2 \cdot A \quad (39)$$

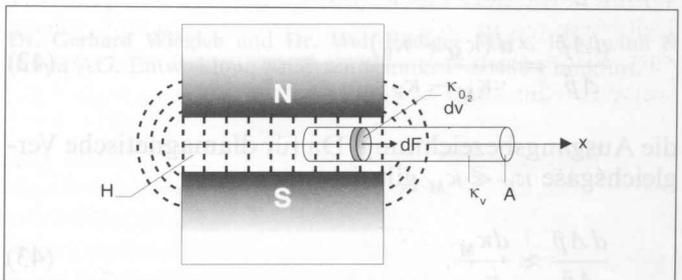
Die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen der Eingangs- und Ausgangsöffnung der Röhre ist dann

$$\Delta p = \frac{F}{A} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 (\kappa_{O_2} - \kappa_V), \quad (40)$$

wobei  $\kappa_V$ , die Suszeptibilität des Vergleichsgases ist.

Gl. (40) zeigt, daß der Meßeffekt bei gegebenem Magnetfeld nur von der Differenz der Suszeptibilitäten von Meß- und Vergleichgas abhängt. Die Einschränkung, daß das Vergleichsgas nicht paramagnetisch sein soll, kann also entfallen. Für die Realisierung unterdrückter Meßbereiche ist dies vorteilhaft, da durch die Wahl des Vergleichsgases der Nullpunkt des betreffenden Meßbereichs definiert werden kann. In besonderen Fällen kann das Meßgas selbst als Vergleichsgas dienen, wenn es gelingt, den Sauerstoffanteil durch geeig-

**Bild 1.6:** Kraftwirkung in einem homogenen Magnetfeld.



nete Maßnahmen zu entfernen. Mit einer solchen Anordnung wäre der Meßeffect außerdem begleitgasunabhängig.

Die Stabilität der Mischungszone von Meß- und Vergleichsgas beeinflusst entscheidend den Meßeffect. Bei der Dimensionierung einer Meßkammer muß ein hinreichender Raum für die Mischzone vorgesehen werden, der das unterschiedliche Diffusionsverhalten der beteiligten Gase berücksichtigt. Gleichzeitig müssen Meß- und Vergleichsströmungen so gewählt werden, daß das Vergleichsgas die Meßgaskonzentration im inhomogenen Magnetfeld nicht verdünnt.

Zur Druckmessung werden Membrankondensatoren oder Mikroströmungsfühler eingesetzt. Bei einer sinusförmigen Felderregung läßt sich die Druckdifferenz durch

$$\Delta \tilde{p} = \frac{\mu_0}{2} \tilde{H}^2 \sin^2 \omega t (\kappa_M - \kappa_V) \quad (41)$$

beschreiben, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz ist. Das druckproportionale Ausgangssignal des Membrankondensators wird analog bzw. digital zum Standard-Stromsignal 0 ... 20 mA weiterverarbeitet. Wegen seiner hohen Empfindlichkeit zeigt der Membrankondensator unerwünschte Mikrofonieeffekte, die den eigentlichen Meßeffect überlagern. Zur Störeffektunterdrückung werden Maßnahmen wie z. B. elastische Aufhängung der Meßkammer oder Symmetrierung der Gasmassen auf beiden Seiten der Membrane ergriffen. Beim Einsatz eines Mikroströmungsfühlers wird die modulierte Druckdifferenz  $\Delta \tilde{p}$  über eine modulierte Volumenströmung  $\dot{v}(\omega)$  detektiert, die im Vergleichsgasweg entsteht. Der Mikroströmungsfühler besteht aus zwei elektrisch beheizten, nahe beieinanderliegenden Gittern, deren Widerstände in einer Wheatstoneschen Brücke angeordnet sind. Beim Durchströmen der beiden Gitter ändert sich das thermische Gleichgewicht und somit die elektrischen Widerstände. Die Brückenverstimmung  $U_B$  ist ein Maß für die Volumenströmung und damit für den Meßeffect.

Da mechanische Erschütterungen auf die Gasmassen im Vergleichsgasweg beschleunigend wirken, ist der Meßeffect ohne weitere Maßnahmen ebenfalls wie beim Membrankondensator mikrofonieempfindlich. Allerdings ist es gelungen, durch eine besondere Formgebung des Vergleichsgasweges die Schwerpunkte der Gasmassen auf beiden Seiten des Strömungsfehlers annähernd in einem Punkt zu vereinen, so daß sich die Beschleunigungskräfte kompensieren.

Einflußeffecte auf den Meßeffect  $\Delta \tilde{p}$ :  
Bezüglich der Suszeptibilität ist

$$\frac{d\Delta \tilde{p}}{\Delta \tilde{p}} = \frac{d(\kappa_M - \kappa_V)}{\kappa_M - \kappa_V} \quad (42)$$

die Ausgangsbezeichnung. Da für diamagnetische Vergleichsgase  $\kappa_V \ll \kappa_M$  gilt, ist

$$\frac{d\Delta \tilde{p}}{\Delta \tilde{p}} \approx \frac{d\kappa_M}{\kappa_M} \quad (43)$$

Das bedeutet im Fall eines paramagnetischen Vergleichsgases (zur Realisierung eines unterdrückten Meßbereiches) Temperatur- und Druckunabhängigkeit am Nullpunkt. Für Meß- und Vergleichsgas gilt nach Gl. (12)

$$\frac{d\kappa_M}{\kappa_M} = \frac{dp}{p} \text{ bzw. } \frac{d\kappa_V}{\kappa_V} = \frac{dp}{p} \quad (44)$$

D.h., die relative Meßeffectänderung ist der relativen Druckänderung proportional. Die Temperaturabhängigkeit des Meßeffectes wird im wesentlichen durch

$$\frac{d\kappa_M}{\kappa_M} = 2 \frac{dT}{T} \quad (45)$$

bestimmt. Hinzu kommen gerätespezifische Temperaturabhängigkeiten, die von der Wahl der Drucksensoren bestimmt werden.

Die Stabilitätsanforderung an den Magnet-Erregerstrom  $I_e$  ergibt sich aus

$$\Delta \tilde{p} \sim H^2 \sim I_e^2 \quad (46)$$

und

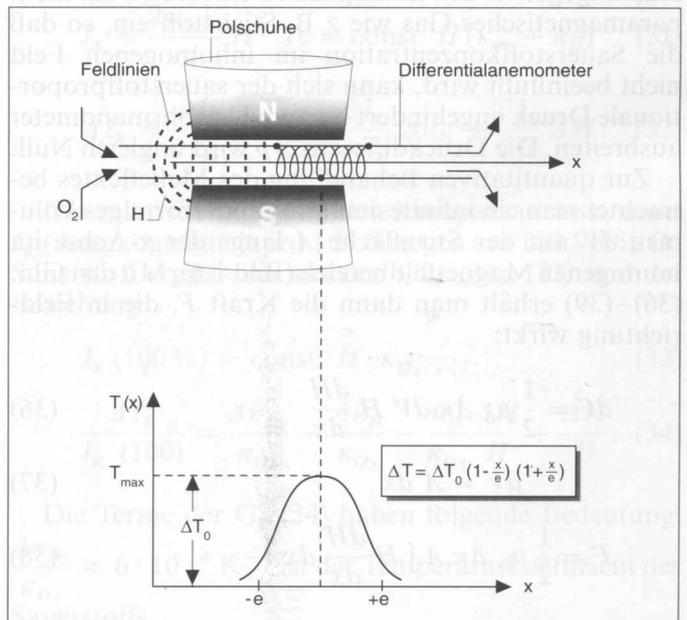
$$\frac{d\Delta \tilde{p}}{\Delta \tilde{p}} = 2 \frac{dI_e}{I_e} \quad (47)$$

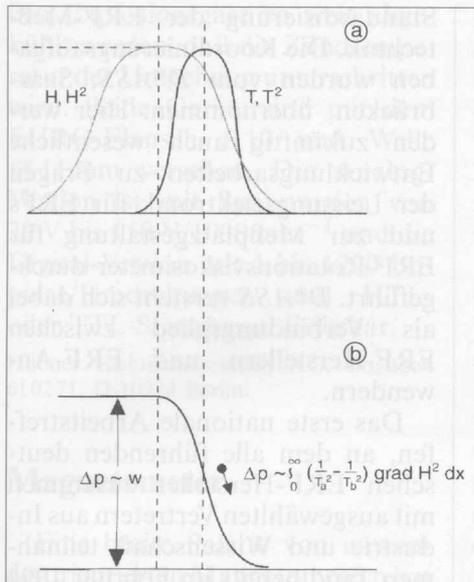
D.h., um den Einfluß des Wechselmagnetfeldes zu unterdrücken, muß auf elektronische Weise der Erregerstrom  $I_e$  hochkonstant gehalten werden.

#### 1.4 Thermomagnetisches Meßprinzip

Dieses Meßprinzip [1; 2] nutzt die Temperaturunabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Sauerstoff aus. In einer Meßanordnung, wie sie in Bild 1.7 dargestellt ist, durchquert ein dünnwandiges Meßrohr die homogenen und inhomogenen Magnetfelder eines

Bild 1.7: Prinzipieller Aufbau eines thermomagnetischen Sauerstoffanalysators.





**Bild 1.8a:**  
Feld- und  
Temperatur-  
verlauf im  
Magnetspalt.

**Bild 1.8b:**  
Druckverlauf  
im Magnet-  
spalt.

Magnetspaltes. Auf dem Meßrohr sind zwei gleichgroße Heizwiderstände gewickelt, die längs der Meßrohrachse ein parabelförmiges Temperaturprofil  $T(x)$  erzeugen (Bild 1.7b). Das Maximum der Übertemperatur  $T_{\max}$  befindet sich in der Grenzzone zwischen homogenem und inhomogenem Feld (siehe Bild 1.8). Entsprechend dem Curie-Gesetz entsteht über der Temperaturverteilung ein Suszeptibilitätsprofil. Die hierdurch entstehende Suszeptibilitätsdifferenz verursacht unterschiedliche magnetische Kräfte im „heißen“ bzw. „kalten“ Bereich des inhomogenen Feldes. In Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen entsteht im Meßrohr eine Druckdifferenz, die eine Gasströmung erzeugt. Aufgrund ihrer Entstehung bezeichnet man sie auch anschaulich als magnetischen Wind. Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit verwendet man die Temperaturabhängigkeit der Heizwiderstände, die in einer Wheatstone-Bridge angeordnet sind. Unter dem Einfluß der Strömung verlagert sich das parabelförmige Temperaturprofil. Die mit einem diamagnetischen Nullpunktgas abgegliche Brücke wird verstimmt. Die Brückendiagonalspannung  $U_a$  ist eine Funktion der Sauerstoffkonzentration. In der vollständigen Meßanordnung (Ringkammer) liegt das Meßrohr quer in einem ringförmigen Gaskanal. Bei horizontaler Lage des Meßrohres ist der Einfluß der Meßgasströmung auf den Meßeffect (magnetischer Wind) gering. Bildet dagegen die Meßrohrachse mit horizontaler Stellung einen Winkel, so entsteht durch Wärmekonvektion eine zusätzliche Strömung, die sich je nach Winkelstellung in beiden Richtungen dem magnetischen Wind überlagern kann. Diesen Effekt kann man zur Verschiebung des Nullpunktes für unterdrückte Meßbereiche nutzen. Andererseits ist

die Lageabhängigkeit für den stabilen Meßbetrieb ein Nachteil, der sich nur durch besondere Sorgfalt bei der Geräteinstallation (Justage) vermeiden läßt. Um vor allem diesen Lageeinflußfehler zu eliminieren, sind andere Meßanordnungen entwickelt worden, die im Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben werden.

Zur theoretischen Beschreibung des Meßeffectes betrachtet man die Druckdifferenz zwischen zwei benachbarten Volumenelementen im Meßrohr, die dadurch entsteht, daß im ersten Volumenelement die Temperatur  $T_a$  bzw. im zweiten die Temperatur  $T_b$  herrscht, dabei sei  $T_a > T_b$ . Analog zu Gl. (40) gilt für die benachbarten Volumenelemente im homogenen Feld:

$$\Delta p = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 [\kappa(T_a) - \kappa(T_b)] \quad (48)$$

$$= \frac{1}{2} \mu_0 C_o T_o \varrho_o \left[ \frac{1}{T_a^2} - \frac{1}{T_b^2} \right] p H^2 \quad (49)$$

Bei einer Feldstärke von  $10^5 \text{ A m}^{-1}$  und einer mittleren Übertemperatur  $T = 50^\circ\text{C}$  ergibt sich für 100 Vol% Sauerstoff ein  $\Delta p \approx 10^{-8} \text{ hpa}$  [3]. Nach einer theoretischen Abschätzung [2] verursacht 1 Vol% Sauerstoff in Stickstoff im horizontalen Meßrohr eine Strömungsgeschwindigkeit von ca.  $0,8 \text{ mm s}^{-1}$ .

#### Literatur

- [1] Lehrer, E., und Ebbinghaus, Z.: Ein Apparat zur Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen und magnetischer Grundlage. Zeitschrift für angewandte Physik 2 (1950), S. 20–24.
- [2] Krupp, H.: Theorie der thermomagnetischen Sauerstoffmessung. Dissertation, TH Karlsruhe (1952).
- [3] Kronmüller, H. und Zehner, B.: Prinzipien der Prozeßmeßtechnik. Band 2, Schnäcker Verlag, Karlsruhe (1980).
- [4] Twisselmann, L.: Schnelle paramagnetische Sauerstoffbestimmung mit erzwungenem Gasaustausch an den Verdrängungskörpern. Dissertation, TU Berlin (1975).
- [5] Hengstenberg, J., Schmitt, K.H., Sturm, B. und Winkler, O.: Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik. Band II, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [6] Muday, C.W.: A precision oxygen analyzer for chemical plants. Soc. Instr. Technol. Conf. (1957).
- [7] Aidam, E., und Kanneberger, R.: Vorrichtung zur Analyse von Gasen auf Komponenten mit paramagnetischer Suszeptibilität. Offenlegungsschrift 1926 510 (1969).
- [8] Luft, K.F., und Mohrmann, D.: Ein neues Gerät zur paramagnetischen Sauerstoffmessung. Chemie-Ing.-Techn. 39 (1967), S. 575–578.
- [9] Kocache, R.: The measurement of oxygen in gasmixtures. J. Phys. E., Sci. Instrum. 19 (1986), S. 401–412.

(wird fortgesetzt)

**Dr. Gerhard Wiegleb** und **Dr. Wolf-Rüdiger Marx**, Hartmann & Braun AG, Entwicklung Analysentechnik, D-60488 Frankfurt.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb und Wolf-Rüdiger Marx

## B) Paramagnetische Verfahren

### 2 Paramagnetische Sauerstoffmeßgeräte

(Fortsetzung von Heft 1/1995)

Wie bei der Behandlung der theoretischen Grundlagen der paramagnetischen Sauerstoffmessung, wird auch in diesem Kapitel zwischen den drei Kategorien:

- magnetomechanische,
- magnetopneumatische und
- thermomagnetische

Meßgeräte unterschieden. Es werden die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Verfahren anhand der verschiedenen Geräteausführungen der wichtigsten Gerätehersteller beschrieben. Am Schluß dieses Kapitel werden die einzelnen Verfahren gegenübergestellt und hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit für industrielle Anwendungen miteinander verglichen.

#### 2.1 Magnetomechanische Sauerstoffmeßgeräte

Das magnetomechanische Meßverfahren geht auf die ersten realisierten Sauerstoffmeßgeräte von *Pauling* [14] im Jahre 1940 zurück. Kommerzielle Geräte wurden zunächst von Beckman Instruments (USA) und später auch von Servomex (England) sowie Hartmann & Braun (Deutschland) gebaut. Aufgrund der präzisen Meßergebnisse, die das Verfahren liefert, fand diese Gerätetechnik weite Verbreitung, insbesondere für Anwendungen in der Rauchgasanalyse.

##### 1100A/H Servomex

Die Servomex-Zelle zeichnet sich durch einen sehr einfachen konstruktiven Aufbau aus. Die Abmessungen der Zelle, ohne den Magnetkreis, betragen ca.  $30 \times 30 \times 25 \text{ mm}^3$  und sind damit in der gleichen Größenordnung wie alle anderen auf dem Markt befindlichen Produkte dieser Art. Je nach Anwendungsfall bietet Servomex verschiedene Ausführungsformen in Edelstahl und Kunststoff an. Die Edelstahlausführung zielt dabei mehr in Richtung der chemischen Verfahrenstechnik und der stationären Rauchgasanalyse, während die Kunststoffausführung mehr für einfache Überwachungsfunktionen und transportable Geräte gedacht ist. Vorteilhaft bei beiden Ausführungsformen ist die Zerlegbarkeit mit relativ einfachen Mitteln. Diese Eigenschaft ermöglicht auch einen effizienten Service der Geräte.

Die Geräteausführung 1100A/H besteht aus zwei getrennten Gehäusen, in denen jeweils die Meßeinheit

(Meßzelle) und die Kontrolleinheit (Elektronik) untergebracht sind. Im Bild 2.1 ist die Kontrolleinheit mit dem Bedien- und Anzeigekonzept dargestellt. Der Analysator (Meßzelle) befindet sich in einem identischen Gehäuse, allerdings ohne jegliche Bedienfunktionen. Beide Gehäuse sind nach der Schutzartklasse IP 54 konzipiert und eignen sich somit auch für den rauen Prozeßeinsatz [15].

Die Meßeinheit und die Kontrolleinheit lassen sich sowohl zusammenhängend in einer Einheit als auch getrennt über maximal 600 m betreiben. Im Bild 2.2 sind die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten (Aufbauvarianten) dargestellt, mit denen man die unterschiedlichen Anwendungen realisieren kann. Der Aufbau A ist die Standardversion, in der beide Einheiten zusammengefaßt wurden und für Anwendungen in Ex-freien Bereichen gedacht sind. Für eine räumliche Trennung ist ab 100 m ein zusätzliches Interface erforderlich, um Distanzen bis zu 500 m überbrücken zu können (Aufbau B). Insbesondere für explosionsgefährdete Bereiche lassen sich die Konzepte D und E sehr vorteilhaft ausnutzen, da die Kontrolleinheit dann in eine Ex-freie Zone (Zone 2) installiert werden kann, während sich die Meßeinheit – vor Ort – im Ex-Bereich befindet.

Für Anwendungen, bei denen Taupunktunterschreitungen zu befürchten sind, läßt sich die komplette Meßzelle (Typ 364) auf eine Temperatur von  $105^\circ\text{C}$  beheizen. Diese Meßzelle ist gleichzeitig gegenüber organischen Lösungsmitteln beständig.



**Bild 2.1:** Elektronikeinheit des Sauerstoffanalysators SERVOMEX Series 1100.

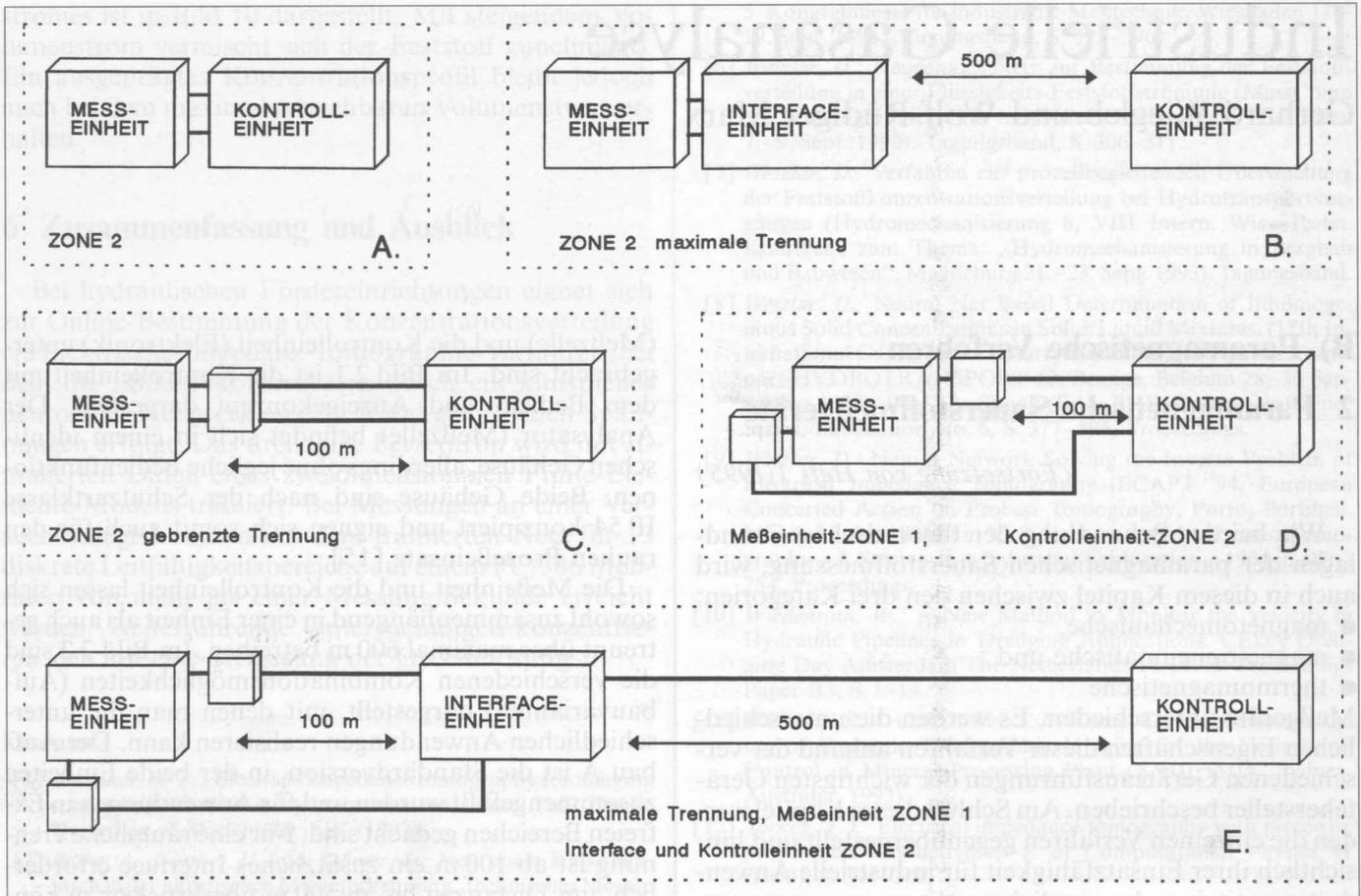


Bild 2.2: Kombinationsmöglichkeiten der Meß- und Kontrolleinheit für verschiedene Anwendungen in der Zone 1 und 2.

**MAGNOS 6 Hartmann & Braun**

Dieser Analysator läßt sich für viele Anwendungen in der Umwelt- und Verfahrenstechnik einsetzen. Dies kommt vor allem durch den robusten, zuverlässigen Aufbau der Meßzelle (siehe Bild 2.3) zustande. Bild 2.4 zeigt den Aufbau des Meßelementes (Hantel), die im MAGNOS 6 eingesetzt wird. In der Mitte ist der Spiegel zu erkennen, mit dem die Position der Hantel detektiert und geregelt wird. Über das dünne Torsionsband, das von oben und unten gehalten wird, fließt der Kompensationsstrom  $I_K$  in das Meßsystem. Im Ge-

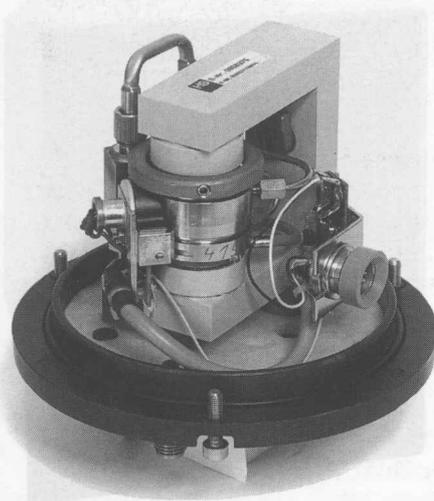
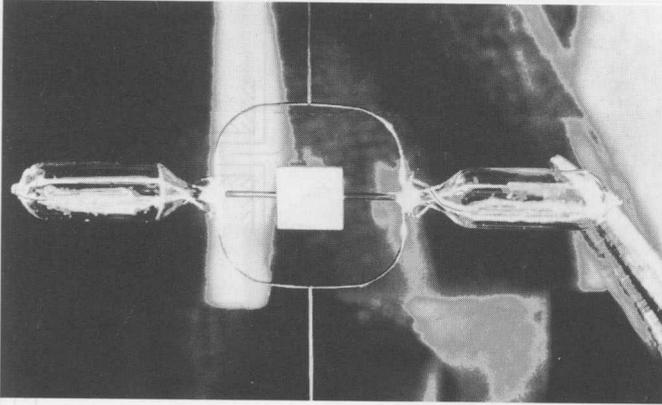


Bild 2.3: MAGNOS 6 – Analysator (Meßzelle mit optischer Abtastung und Magnetkreis).

gensatz zum Servomex 1100A/H sind beim MAGNOS 6 der Analysator und die Auswerteelektronik in einem Gehäuse untergebracht. Die gasdichte Trennung zwischen der Meßzelle und der Elektronik wird hierbei durch eine interne Kapselung der Meßzelle realisiert, die gleichzeitig für die Thermostatisierung der Meßzelle auf ca. 60 °C sorgt. Der Analysatorinnenraum und die Kapselung sind separat spülbar. Aufgrund der linearen Kennlinie der Meßzelle und der leistungsfähigen  $\mu P$ -Elektronik des MAGNOS 6 sind die Meßbereiche 0 ... 1 Vol.-% bis 0 ... 100 Vol.-% frei einstellbar, so daß das Gerät vom Hersteller auf keinen bestimmten Meßbereich eingestellt werden muß. Die Umschaltung kann optional extern oder intern (automatisch) erfolgen. Interessant ist bei diesem Analysator die Möglichkeit, unterdrückte Meßbereiche von 99–100 Vol.-% zu realisieren, wobei für die Genauigkeit in diesem Meßbereich keine Einbußen zu erwarten sind. Realisiert wird diese Möglichkeit u. a. durch eine effiziente Korrektur der barometrischen Luftdruckschwankungen mit einem präzisen Drucksensor, der im Gerät integriert ist.

Für Anwendungen im Ex-Bereich gibt es zwei Varianten. Die spülbare Ausführung (MAGNOS 6 G-Ex p) und die druckfeste Kapselung (MAGNOS 6 G-Ex d). Die p-Ausführung darf nicht zur Messung von betriebsmäßig zündfähigen Gas/Luft-Gemischen eingesetzt werden. Außerhalb der explosionsgefährde-



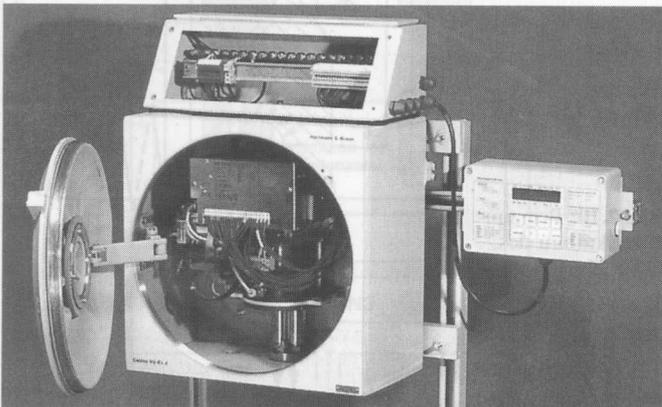
**Bild 2.4:** Hantelaufbau mit Torsionsband und Abtastspiegel (MAGNOS 6).

ten Bereiche sind bei der Messung von brennbaren Gasen, die in Verbindung mit Luft ein zündfähiges Gemisch bilden kann, besondere Maßnahmen zur Vermeidung einer Explosionsgefahr zu treffen [22] (z. B. Gehäusespülung, Einsatz von Zündsperrn u. a.). Diese Geräteausführung ist typgeprüft von FM/CSA (nordamerikanischer Standard) für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen nach Class I, Division 2, Groups A, B, C und D. Weiterhin werden die europäischen Normen zum Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen der Zone 1 und 2 erfüllt. Die d-Version (Analysator+Elektronik) ist in einem gasdichten Stahlgehäuse untergebracht. Das Bedien- und Anzeigeteil ist von dieser Einheit getrennt angeordnet (siehe Bild 2.5). Der Vorteil dieses Aufbaues ist, daß kein Spülgas für den Betrieb erforderlich ist. Auch mit diesem Gerät werden die gültigen europäischen Normen erfüllt.

#### Sauerstoffanalysator Typ PMA M&C Products

Die Firma M&C hat eine Baureihe von verschiedenen Sauerstoffanalysatoren im Programm, die sich im wesentlichen durch den Gehäuseaufbau und teilweise durch die Elektronik voneinander unterscheiden. Hervorzuheben sind bei dieser Meßzelle die schnelle Ansprechzeit von  $< 3$  s, bei gleichzeitig geringer Strömungsabhängigkeit des Meßsignals. Diese Eigenschaft wird durch ein geringes Totvolumen (4 ml) in der Meß-

**Bild 2.5:** Aufbau einer explosionsgeschützten Gehäuseausführung für den MAGNOS 6 Ex d.



kammer und durch eine optimierte Anströmung in die Meßzelle realisiert. Im Bild 2.6 ist der Analysator PMA 10 dargestellt, der als tragbares Gerät (kein Batteriebetrieb) ausgelegt ist. Die Version Typ PMA 15 ist dagegen auch für Batteriebetrieb (ca. 10 Betriebsstunden) geeignet. Da dieser Analysator nicht thermostatisiert wird, müssen Taupunktsunterschreitungen von vornherein verhindert werden. Die Version PMA 25 ist als 19"-Einschub aufgebaut und läßt sich auf eine Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  thermostatisieren [18].

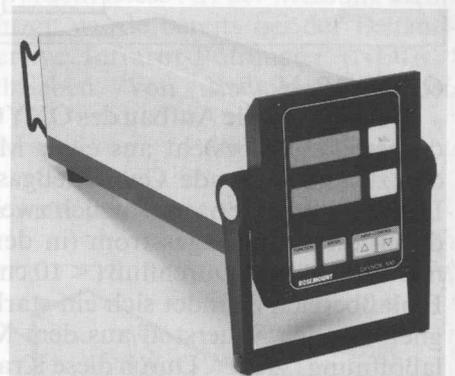
#### OXYNOS 100 Fisher Rosemount

Dieser Analysator ist sowohl für den 19"-Einbau als auch in einer tragbaren (mobilen) Anwendung ohne besondere Umbauten einsetzbar. Neben der raumsparenden Bauweise ( $105 \times 105 \times 369 \text{ mm}^3$ ) von 1/4-19" Breite und 3 Höheneinheiten hat dieser Analysator ebenfalls eine gute Ansprechzeit von  $< 5$  s. Die gesamte Leistungsaufnahme (ohne Thermostatisierung) beträgt nur 4 W, so daß sich dieses Gerät gut für einen mobilen Einsatz (Batteriebetrieb, Gesamtgewicht 4 kg) eignet [16]. Im Bild 2.7 ist der OXYNOS 100 als Tischgerät dargestellt.

**Bild 2.6:** Portables Sauerstoffmeßgerät (PMA 10) von M&C Products.



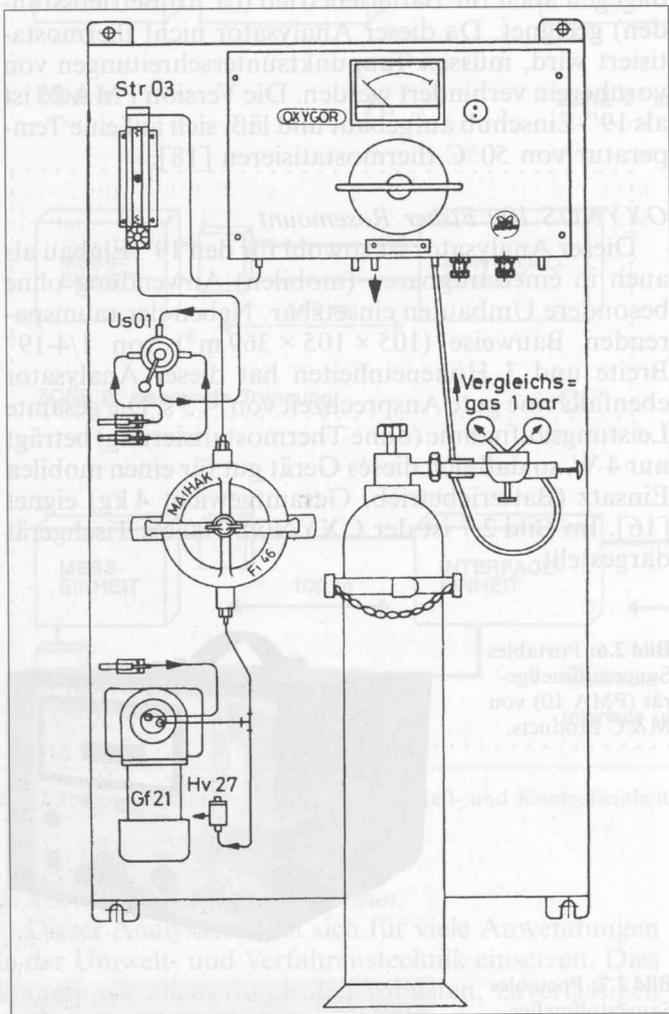
**Bild 2.7:** Portables Sauerstoffmeßgerät (OXYNOS 100) von Rosemount.



## 2.2 Magnetopneumatische Sauerstoffmeßgeräte

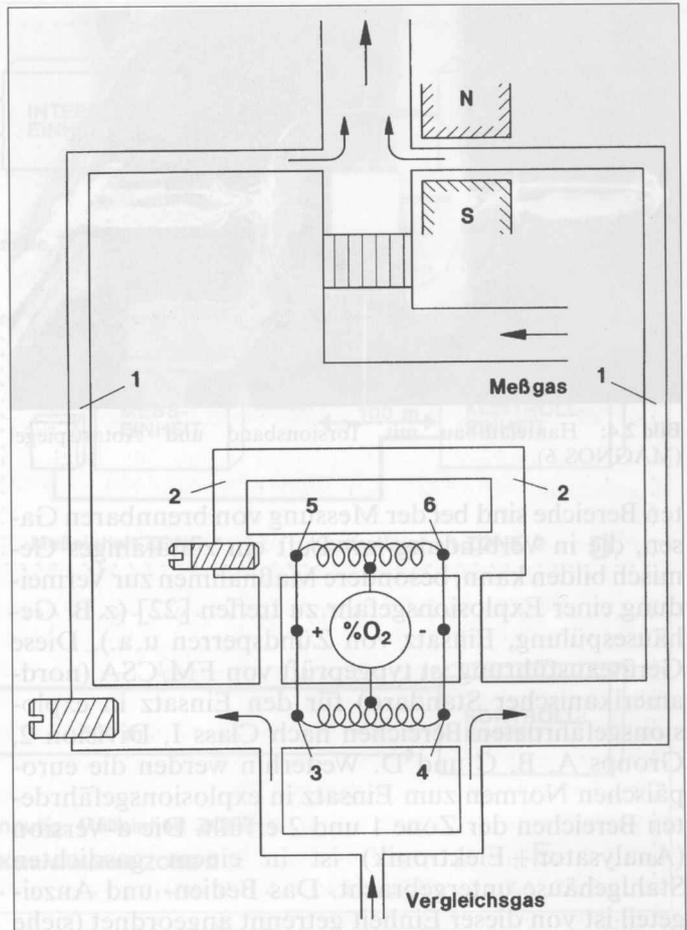
Das magnetopneumatische Meßverfahren etablierte sich im Vergleich zu den anderen Techniken erst relativ spät. Luft und Mohrmann [8] stellten Anfang der 60er Jahre ein erstes industrietaugliches Sauerstoffmeßgerät vor, das nach diesem Prinzip arbeitet. Anwendungsziel für diese Entwicklung war ein Sauerstoffmangel-Warngerät für den Bergbau. Das Gerät wird seit dieser Zeit von der Fa. Maihak produziert und unter dem Namen OXYGOR vertrieben. Eine Geräteinstrumentierung aus dieser Zeit ist im Bild 2.8 als Wandaufbau dargestellt.

**Bild 2.8:** Kompletter Meßaufbau für eine Sauerstoffüberwachung mit einem OXYGOR (Maihak).  
 Str 03: Durchflußüberwachung,  
 Us 01: Meßstellenumschalter (Handbetrieb),  
 Fi: Staubfilter



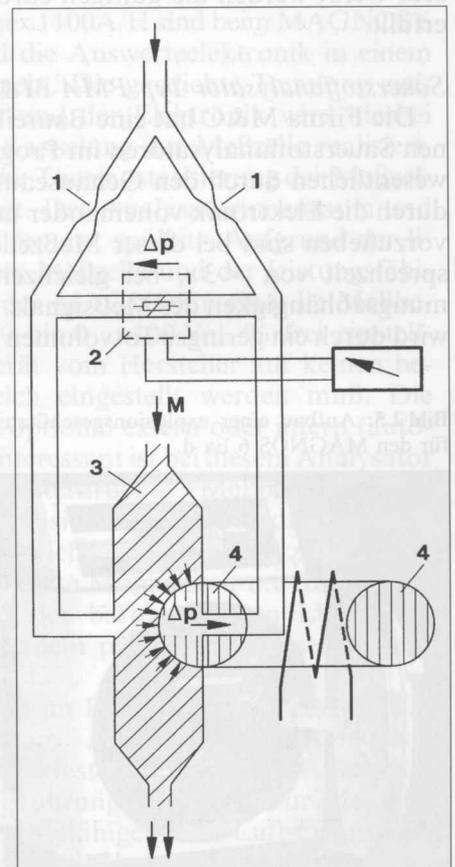
**OXYGOR Maihak**

Der prinzipielle Aufbau des OXYGOR ist in Bild 2.9 dargestellt. Er besteht aus einer Meßkammer, in die das zu analysierende Gas (Meßgas) eingeleitet wird. Die Meßkammer hat zusätzlich zwei seitliche Einlässe, durch die ein Inertgasstrom (in der Regel Stickstoff) mit sehr kleinem Durchfluß ( $< 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) eintritt. Im Einlaßbereich befindet sich ein starker Permanentmagnet, der den Sauerstoff aus dem Meßgas in die Einlaßöffnung „zieht“. Durch diese Kraftwirkung entsteht in dieser Öffnung eine Druckdifferenz gegenüber der anderen Öffnung. Pneumatisch sind beide Einlässe über die Kanäle 1 verbunden. Da der Vergleichsgasstrom symmetrisch in beide Kanäle strömt, wird diese Symmetrie durch die Druckdifferenz gestört. Diese Störung führt zu einer resultierenden Querströmung in Richtung der Punkte 3–4. Zwischen diesen Punkten befindet sich ein Differentialanemometer, mit dem die Querströmung erfaßt wird. Zur Kompensation von Störeinflüssen ist ein zweiter identischer Strömungssensor im Bypass geschaltet, der mit dem Differentialanemometer eine Wheatstone'sche-Meßbrücke bildet. Die Ausgangsspannung ist direkt proportional (linear)



**Bild 2.9:** Prinzipieller Aufbau des OXYGOR.

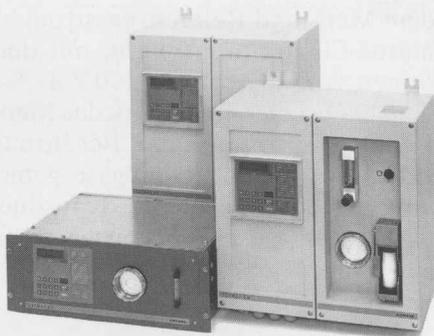
1: Vergleichsgasführung, 2: Referenzzweig, 3–6: Meßpunkte der Brückenschaltung



**Bild 2.10:** Prinzipieller Aufbau des OXYMAT 5.

1: Durchflußkapillare, 2: Mikroströmungsfühler, 3: Meßkammer, 4: Elektromagnet

**Bild 2.11:** Verschiedene Gehäuseausführungen des OXYMAT 5.



zur Sauerstoffkonzentration im Meßgas. Der kleinste Sauerstoffmeßbereich für diese Anordnung liegt bei 0...1 Vol.-%. Durch den Einsatz verschiedener Vergleichsgase lassen sich mit diesem Gerät sehr gut unterdrückte Meßbereiche auf rein physikalischem Weg realisieren, da man hierbei prinzipiell die Sauerstoff-Differenz zwischen dem Meß- und Vergleichsgas als Ergebnis erhält [17]. Mit ca. 15 s ist die  $t_{90\%}$ -Zeit im Vergleich zu anderen magnetopneumatischen Geräteausführungen jedoch relativ hoch.

#### OXYMAT 5 Siemens

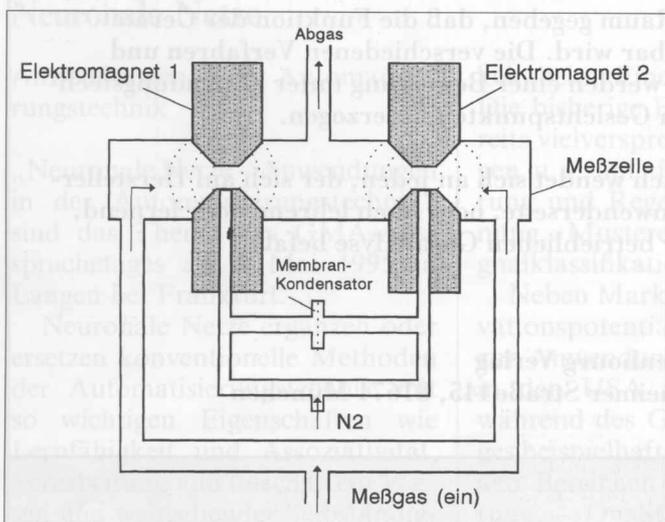
Der OXYMAT von Siemens ist ähnlich aufgebaut wie der OXYGOR. Wesentlicher Unterschied zwischen beiden Geräten ist der Einsatz eines Elektromagneten beim OXYMAT, während der OXYGOR einen Permanentmagneten besitzt. Der Aufbau des OXYMAT 5 ist in Bild 2.10 zu sehen. Die Meßkammer (3) ist flach und sehr dünn (1 mm) aufgebaut. Durch den Einsatz von korrosionsbeständigen Materialien (z. B. V4A oder Tantal) läßt sich die Meßkammer auch für extreme Anwendungen in der chemischen Verfahrenstechnik einsetzen. Ein weiterer Vorteil dieser Geräteausführung ist die Möglichkeit, die Meßzelle auf 130°C aufzuheizen, um so Kondensationen von Prozeßgasbestandteilen zu verhindern. Im Bild 2.11 sind verschie-

dene Gehäuseausführungen dargestellt: als 19"-Einerschub für den Rack-Aufbau, als Feldgerät für die Wandmontage (IP65) in der Prozeßanwendung und als Meßeinrichtung mit einer minimalen Probenaufbereitung, die eine Meßgaspumpe, Grob- und Feinfilter sowie Strömungsmesser mit Strömungsüberwachung beinhaltet [19]. Der kleinste Meßbereich wird vom Hersteller mit 0...0,5 Vol.-%, bei eingeschränkten Spezifikationen bezüglich der Genauigkeit und des Temperaturfehlers, angegeben. Die Messung von Stickstoffmonoxid (NO) wird auf Anfrage ebenfalls angeboten. Für Ex-Anwendungen ist der OXYMAT nach der Schutzart EEx p II C T4 gemäß DIN EN 50014/50016 erhältlich.

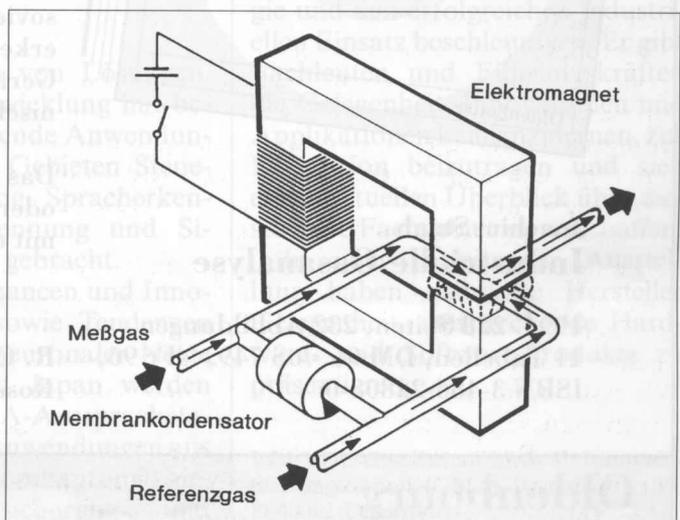
#### MPA-510 Horiba

Horiba (Japan) nutzt eine ähnliche Anordnung wie beim OXYMAT 5 zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen in Luft. Hauptanwendung für diesen Analysator ist die KFZ-Abgaskontrolle (Rollenprüfstand). Der prinzipielle Aufbau ist in Bild 2.12 zu sehen. Das Meßgas kommt hier in eine räumlich ausge dehnte Meßzelle (1) und strömt dann symmetrisch aus der Zelle wieder heraus (2 + 3). Das Besondere an diesem Aufbau sind die zwei Elektromagnete, mit denen der magnetopneumatische Druck erzeugt wird. Durch den Einsatz von zwei Magneten wird die Empfindlichkeit des Verfahrens um den Faktor zwei gesteigert (größerer Meßeffect). Das Referenzgas (z. B. N<sub>2</sub>) strömt durch die beiden Polschuhe der Magnete in die Kammer. Zwischen beiden Gasströmungen (Durchflußrate ca. 6 ml/min) ist ein Membrankondensator angeordnet, mit dem die Druckpulsationen durch das magnetische Wechselfeld und den daraus resultierenden Druckschwankungen an den Einlässen im Bereich der Polschuhe erfaßt werden. Diese Art der Messung kleinster Druckdifferenzen wurde bereits bei der Behandlung „Nichtdispersive Infrarot-Fotometer (NDIR)“ ausführlich beschrieben. Von den Spezifikationen

**Bild 2.12:** Prinzipieller Aufbau des MPA-510 (Horiba) mit Doppelmagneten.



**Bild 2.13:** Prinzipieller Aufbau des Datex OM-101.





(Herstellerangaben) sind keine Besonderheiten dieses Meßverfahrens bekannt. Trotz der doppelten Empfindlichkeit liegt der kleinste Meßbereich nur bei 0 ... 1 Vol.-% O<sub>2</sub>. Das Gerät wird mit einer integrierten Steuerung für die Kalibration und Probenförderung (Pumpe, Filter, Ventile usw.) angeboten.

#### OM-101 Datex

Dieser Analysator wurde speziell für medizinische Anwendungen entwickelt, bei denen extrem schnelle Ansprechzeiten erforderlich sind, um die Atemzyklen von Patienten on-line zu erfassen. Der Aufbau des OM-101 Oxygen Transducer ist im Bild 2.13 dargestellt. Das Meß- und Referenzgas gehen hierbei gleichzeitig in die Meßkammer, die sich zwischen den Polen eines Elektromagneten (Wechselspannung) befindet. Zwischen

dem Meß- und Referenzgasstrom befindet sich ein Miniatur-Elektretmikrophon, mit dem die Druckpulsationen von 30 µbar für 100 Vol.-% O<sub>2</sub> gemessen werden. Da bei diesem Aufbau das Meßgas mit dem Sensor (Elektretmikrophon) in Berührung kommt, können keine korrosiven Prozeßgase gemessen werden. Hervorzuheben ist bei diesem Transducer die Zeitkonstante von nur 150 ms bei einer Strömung von 50 ml/min [25].

*(wird fortgesetzt)*

**Dr. Gerhard Wiegler** und **Dr. Wolf-Rüdiger Marx**, Hartmann & Braun AG, Entwicklung Analysetechnik, D-60484 Frankfurt.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb und Wolf-Rüdiger Marx

## B) Paramagnetische Verfahren

### 2.5 Anwendungen der Sauerstoffmeßtechnik

(Fortsetzung von Heft 3/1995)

#### Rauchgasanalyse

Die wichtigste Anwendung (stückzahlmäßig) für Sauerstoffmeßgeräte auf paramagnetischer Basis ist die Rauchgasanalyse. Die Information über den Sauerstoffgehalt im Rauchgas ist eine wichtige Größe, die zur Optimierung des Verbrennungsprozesses notwendig ist [26]. Weiterhin wird der Sauerstoffgehalt als Bezugsgröße für überwachungspflichtige Anlagen gemäß der gesetzlichen Verordnungen herangezogen [27].

#### Industrielle Gasproduktion

Bei der Sauerstoffproduktion in Luftzerlegungsanlagen muß die Produktionsqualität permanent überwacht werden. Hierbei werden Sauerstoffanalysatoren eingesetzt, die eine hohe Langzeitstabilität aufweisen müssen. Weiterhin werden für diese Anwendung unterdrückte Meßbereiche von 99 Vol.-% ... 100 Vol.-% gefordert, um die Reinheit des Sauerstoffs exakt bestimmen zu können. Man wählt daher für diese Meßaufgabe entweder ein magnetomechanisches oder ein magnetopneumatisches Meßgerät aus, das ggf. noch mit zusätzlichen Druck- und Temperaturkompensationen versehen ist, um die Umwelteinflüsse zu reduzieren.

#### Katalysatorüberwachung

Katalysatoren, die in der Kohlenwasserstoffverarbeitung eingesetzt werden, müssen periodisch regeneriert (Abbrennen von Kohlenstoffbedeckungen) werden. Ein wesentlicher Parameter, der zur Steuerung dieses Vorganges benötigt wird, ist der Sauerstoffgehalt. Ein steiler Anstieg der  $O_2$ -Konzentration signalisiert das Ende des Regenerationsprozesses, so daß eine Katalysatorüberhitzung (Zerstörung) verhindert werden kann. Für diese Anwendung ist ein schnellanzigender Analysator erforderlich, um Zeitverzögerungen durch die Meßtechnik zu vermeiden. Weiterhin muß bei dieser Meßeinrichtung großer Wert auf die Probenaufbereitung gelegt werden, da hohe Staubanteile und z. T. korrosive Komponenten vorhanden sind.

#### Biotechnologie

Viele pharmazeutische und biotechnologische Produkte werden mittels aerober Fermentation hergestellt. Zur Steuerung des Fermentationsprozesses und der Produktqualität ist eine exakte Messung des Sauer-

stoffverbrauches erforderlich. Der  $O_2$ -Gehalt wird dabei direkt über der Reaktionsflüssigkeit gemessen, um die Zudosierung von Luftsauerstoff optimal zu steuern. Da die Gasprobe mit Wasserdampf gesättigt ist, muß vor der Analyse eine Gastrocknung bzw. Taupunktsenkung erfolgen.

#### Chemische Verfahrenstechnik

Die Prozesse in der chemischen Verfahrenstechnik sind sehr unterschiedlich bezüglich der Anforderungen

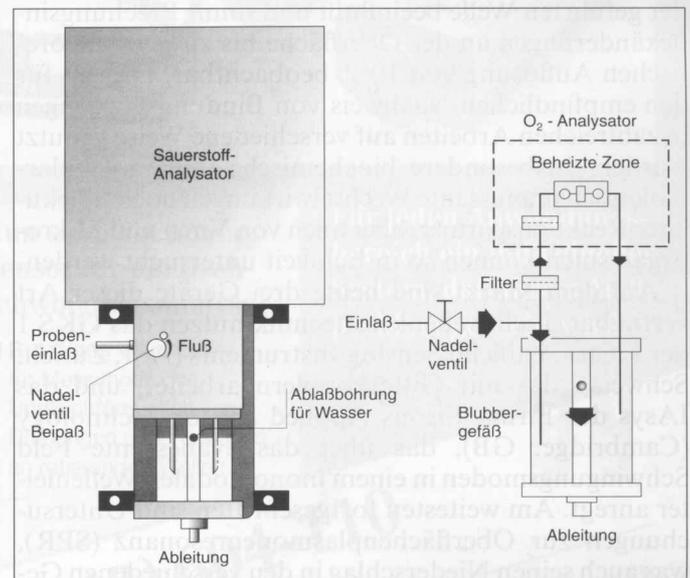


Bild 2.25: Meßaufbau zur Überwachung von Sauerstoffkonzentrationen in trockenem Meßgas.

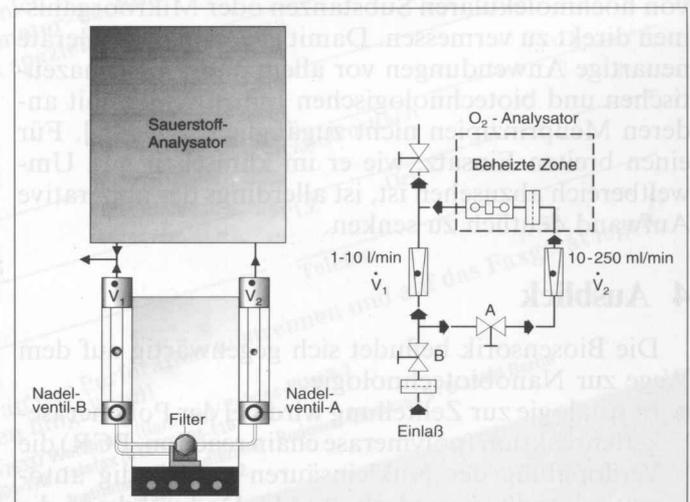


Bild 2.26: Meßaufbau zur Überwachung von Sauerstoffkonzentrationen in feuchtem Meßgas.

an die Sauerstoffmeßtechnik. Eine wichtige Forderung ist vielfach Beständigkeit gegenüber korrosiven Gasen. In Extremfällen (feuchtes Chlorgas) läßt sich diese Forderung nur durch das magnetopneumatische Verfahren mit einer Tantal-Meßzelle realisieren. Für weniger kritische Fälle lassen sich auch die beiden anderen Verfahren einsetzen. Die Lösungsmittelbeständigkeit ist z. B. mit Spezialausführungen der beschriebenen Verfahren durchaus zu erreichen. Wichtig für chemische Kontrollaufgaben ist meistens auch die sichere Durchflußüberwachung des Meßgases durch die Meßzelle. In den Bildern 2.25 und 2.26 sind zwei Möglichkeiten [15] einer solchen Überwachung für unterschiedliche Taupunkte des Meßgases dargestellt. Für Taupunkte, die unterhalb von 10 °C liegen (trockene Gase), eignet sich

eine einfach Durchflußkontrolle mit einem Schwebekörperdurchflußmesser vor oder nach der Meßzelle. Da die Strömung durch die Meßzelle ( $V_2$ ) nicht beliebig groß sein darf, muß der gesamte Probenstrom als Bypass ( $V_1$ ) geführt werden. Für feuchte Gase (Taupunkt bis 45 °C) wird eine andere Ausführungsform gewählt. Das Meßgas wird dabei direkt in die beheizte Zone geleitet. Kondensationen (Tröpfchen) werden vor dem Filter abgeschieden und gelangen mit dem Überschußgas in das Blubbergefäß. Die Luftblasen signalisieren den Durchfluß des Hauptprobenstromes. Der Ausgang der Meßzelle gelangt ebenfalls in das gleiche Gefäß, so daß diese Blasen den Durchfluß durch die Meßzelle anzeigen. In beiden Fällen beträgt der maximale Durchfluß durch die Meßzelle 0 ... 200 ml/min.

**Tabelle 2.1:** Vergleich unterschiedlicher Meßverfahren.

MBU: Meßbereichsumfang, MB: Meßbereich

Bewertungskriterium	Magnetomechanisch	Magnetopneumatisch	Thermomagnetisch
Meßbereiche	Die Meßbereiche sind i. R. bei 0 ... 1 Vol.-% begrenzt. Der max. Meßbereich ist 0 ... 100 Vol.-%. Unterdrückte Meßbereiche lassen sich nur elektronisch, mit Hilfe einer Druckkompensation, realisieren.	Die empfindlichsten Meßbereiche, die von einzelnen Geräteherstellern angegeben werden, sind 0 ... 0,5 Vol.-% (max. 100 Vol.-%). Unterdrückte MB lassen sich relativ einfach durch entsprechende Referenzgase realisieren (physikalischer Abgleich).	Die Meßbereiche sind sehr stark limitiert. Je nach Hersteller werden 0 ... 5 Vol.-% bzw. 0 ... 10 Vol.-% als kleinster MB angegeben. Unterdrückte Meßbereiche sind nur elektronisch, mit großem Aufwand zu realisieren. Ausnahme ist das Ringkammer-Verfahren (MAGNOS 2).
Querempfindlichkeiten	Das Verfahren berücksichtigt ausschließlich die magnetische Suszeptibilität des Gasgemisches und liefert somit die theoretisch zu erwartenden Querempfindlichkeiten anderer paramagnetischer Gase (NO, NO <sub>2</sub> ).	Wie beim magnetomechanischen Verfahren	Das Verfahren liefert ein Meßergebnis, das auch von anderen stoffspezifischen Größen abhängt. Durch den Meßzellenaufbau (Kompensationswiderstände) oder externe Kompensationsmöglichkeiten (Doppelmeßbrücke) läßt sich der Fehler verringern.
Korrosionsbeständigkeit (Robustheit)	Das Meßsystem besteht aus Glas, Platin, Epoxykleber und Edelstahl (teilweise auch Kunststoff). Die Korrosionsbeständigkeit ist daher auf trockene Gase limitiert.	Die Korrosionsbeständigkeit ist bei verschiedenen Ausführungsformen zum Teil extrem hoch. Bei einer Meßzelle, die aus Tantal gefertigt wird, lassen sich nahezu beliebige Gase einleiten.	Da die Meßwiderstände dem Meßgas ausgesetzt werden, ist die Korrosionsbeständigkeit limitiert. Durch Oberflächenbeschichtungen läßt sich die Beständigkeit in gewissen Grenzen verbessern.
Stabilitätsverhalten (Nullpunkt/Empfindlichkeit)	Die Nullpunkt- und Empfindlichkeitsstabilität ist bei diesem Verfahren recht gut. Driften können allerdings, je nach Hersteller, im Bereich von 0–2%/Woche auftreten.	Die Nullpunktstabilität ist bei diesem Verfahren extrem hoch. Theoretisch tritt keine Drift auf. Lediglich die Empfindlichkeit kann einer Drift unterworfen sein. In der Praxis sind diese Werte extrem niedrig.	Driften treten sowohl im Nullpunkt als auch in der Empfindlichkeit auf. Hauptursache sind die Widerstandsdriften der Meßwiderstände.
Temperaturfehler	Der Temperaturfehler beträgt je nach Geräteausführung ca. 0,025 Vol.-% O <sub>2</sub> /10 K. Durch eine optimale Thermostatisierung läßt sich dieser Fehler jedoch verkleinern.	1% MBU pro 10 K	1–2% MBU pro 10 K
Druckfehler (barometrisch)	1% MBU pro 10 mbar Druckänderung	1% MBU pro 10 mbar Druckänderung	ca. 1–2% MBU pro 10 mbar Druckänderung
Durchflußabhängigkeit	ca. 0,1 Vol.-% O <sub>2</sub> /1 lh <sup>-1</sup>	ca. 0,5% MBU im Bereich von 30–90 lh <sup>-1</sup>	1% MBU pro 10 lh <sup>-1</sup>
Sonstige Besonderheiten	Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen	Referenzgas erforderlich!	große Lageabhängigkeit

Eine interessante Anwendung, aus der die Schwierigkeiten der Prozeßanalysenmeßtechnik ersichtlich werden, ist die Sauerstoffüberwachung bei der Caprolactam-Herstellung. Eine Zwischenreaktion ist die Oxydation von Cyclohexan zu Cyclohexanol. Um diese Reaktion optimal ablaufen zu lassen, muß z. B. das Gemisch (Sauerstoff und Cyclohexan) vor dem Reaktoreingang bestimmt werden. Da die Probe u. a. aus hohen Anteilen von Cyclohexan mit einem Taupunkt von ca. 80°C besteht, müßte das Meßgas vor der Analyse gekühlt werden. Dies hätte aber zur Folge, daß das Cyclohexan z. T. auskondensieren würde, wodurch eine genaue Analyse nicht mehr möglich wäre. Für diesen Anwendungsfall wird die Meßzelle auf über 100°C beheizt, um eine fehlerfreie Messung zu gewährleisten. Voraussetzung ist hierbei allerdings, daß sämtliche Komponenten in der Probenaufbereitung (Schläuche, Filter, Pumpen usw.) ebenfalls auf diese Temperaturen beheizbar sind.

## 2.6 Vergleich der einzelnen Verfahren

In den Ausführungen zu den einzelnen Verfahren wurde bereits auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Geräteausführungen hingewiesen. Ein direkter Vergleich der verfahrensbedingten Eigenschaften (nicht der herstellerabhängigen Geräteausführungen) lassen sich nur sehr global durchführen. In Tabelle 2.1 wurde eine solche Gegenüberstellung vorgenommen. Die Beurteilungskriterien richten sich dabei nach praxisrelevanten Forderungen der Anwender. Hier zeigen sich schon deutliche Unterschiede, die bei der Auswahl und Anpassung an die Meßaufgabe zu berücksichtigen sind.

### Literatur

- [10] *Ebbinghaus, E.*: Sauerstoffmessung auf der magnetischen Grundlage mit stark unterdrücktem Nullpunkt. Zeitschrift für angewandte Physik 5 (1953), S. 294–297.
- [11] *Luft, K.F.*: Über eine neue Methode der magnetischen Sauerstoffanalyse. Zeitschrift für angewandte Physik 3 (1951), S. 300–303.
- [12] *Engelhardt, H.*: Neue Sauerstoff-Registriergeräte. DECHEMA-Monographien 35 (1959), S. 154–169.

- [13] *Engelhardt, H.*: Fortschritte in der technischen Gas- und Flüssigkeitsanalyse. Transactions of Instruments and Measurements Conference, Stockholm (1952), S. 357–366.
- [14] *Pauling, L., Wood, R.E. und Sturdivant, J.H.*: An Instrument for Determining the Partial Pressure of Oxygen in a Gas. J. Amer. Soc. 68.1 (1946), S. 795–789.
- [15] Firmenschrift Servomex (UK) Ltd.: 1100 A/H Paramagnetischer Sauerstoffanalysator.
- [16] Firmenschrift Fisher Rosemount (Hanau): OXYNOS 100 Sauerstoffanalysator.
- [17] Firmenschrift Nr. 1637 Maihak AG (Hamburg): OXYGOR Paramagnetischer Sauerstoffanalysator.
- [18] Firmenschrift M&C-Instruments B.V. (NL): Sauerstoffanalysator TYP PMA 25, 20, 30.
- [19] Firmenschrift: Siemens AG (Karlsruhe): Ultramat 5 – Oxymat 5 Gasanalysengeräte.
- [20] Firmenschrift 07/10/89 Panametrics GmbH (Hofheim): Modell TMO2 Sauerstoffanalysator.
- [21] Technische Information 30/21-105 Hartmann & Braun AG (Frankfurt a. M.): Mikroprozessorgesteuerte Gasanalysatoren CALDOS 5G und MAGNOS/G.
- [22] Listenblatt 21-1.17 Hartmann & Braun AG (Frankfurt a. M.): Magnetomechanischer Sauerstoffanalysator MAGNOS 6 G-Ex d.
- [23] Listenblatt 21-1.25 Hartmann & Braun AG (Frankfurt a. M.): Thermomagnetischer Sauerstoffanalysator MAGNOS 7 G.
- [24] *Clevett, K.J.*: Process Analyzer Technology. John Wiley + Sons, New York (1986).
- [25] *Moseley, P.T., Norris, J. und Williams, D.E.*: Techniques and Mechanisms in Gas Sensing. Adam Hilger, Bristol (1991).
- [26] *Fabinski, W. und Eckmann, F.*: Combustion Optimization of an Industrial Boiler for Oil-based Gaseous Fuels by Means of Cyclical Single Burner Coadjustment. VGB Kraftwerkstechnik 67 (1987), S. 143–149.
- [27] *Brandl, A. und Fabinski, W.*: Schadgase kontinuierlich messen. BWK/TÜ/UMWELT-Special 3 (1993), S. L61–L68.
- [28] *von Czapiewski, U., Otten, J. und Pauly, T.*: A Paramagnetic Oxygen Sensor (ParaO) for the European Space Station Columbus. Bericht Nr. 932274, Drägerwerk AG, Lübeck (1993).

(wird fortgesetzt)

**Dr. Gerhard Wiegler und Dr. Wolf-Rüdiger Marx,** Hartmann & Braun AG, Entwicklung Analysetechnik, D-60484 Frankfurt.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb

## C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren

(Fortsetzung von Heft 5/1995)

Die industrielle Gasanalyse mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitszellen geht bis in das vorige Jahrhundert zurück und ist damit die älteste physikalische Methode auf diesem Gebiet. Diese Tatsache ist vor allem durch den einfachen Aufbau dieser Meßzellen begründet, die ohne zusätzlichen elektrischen Aufwand eine direkte Konzentrationsanzeige ermöglichen. Die Messung der absoluten Wärmeleitfähigkeit als physikalische Stoffgröße konnte zuerst von *Schleiermacher* [1] im Jahre 1888 ermittelt werden. Seit dieser Zeit wurden sehr viele Untersuchungen durchgeführt [6; 11], die das Verhalten der absoluten Wärmeleitfähigkeit unter verschiedensten Bedingungen (Druck [20], Temperatur [17], Magnetfeld [12; 13; 14], Gemische [23; 30; 32; 39]) charakterisieren. Die phänomenologische Beobachtung dieser Stoffeigenschaft wurde allerdings von *Andrews* [2] bereits im Jahre 1840 durchgeführt, als er feststellte, daß ein geheizter Draht bei einem Gaswechsel von Luft auf Wasserstoff seine Rotglut infolge der besseren Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs verliert.

Die ersten technischen Anwendungen von Wärmeleitfähigkeits-Meßgeräten lagen in der Reinheitskontrolle und Leckageüberwachung des Füllgases (Wasserstoff/Helium) im Zeppelin. In den ersten U-Booten wurde diese Meßmethode dann auch für die Klimaregelung unter Wasser eingesetzt, die sich auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt als Regelgröße bezog. *Skakespear* [3] erhielt im Jahre 1915 das erste Patent für ein Wärmeleitfähigkeitsmeßverfahren. In diesem Patent wird eine Differenzmessung der Wärmeleitfähigkeit beschrieben, die vom Grundsatz her auch heute noch in verschiedenen Geräteausführungen angewandt wird.

In der Rauchgasanalyse (Emissionen aus Verbrennungsanlagen) wurde diese Meßmethode noch bis in die 50er und 60er Jahre mit Erfolg für die Feuerungs-optimierung eingesetzt [5], aber dann von anderen, empfindlicheren Meßtechniken (z. B. Fotometrie) abgelöst. In Bild 1.1 ist eine solche stationäre Meßeinrichtung für die Rauchgasanalyse dargestellt, im Bild 1.2 ein tragbares Gerät (Caldos 6) für den mobilen Einsatz.

Eine ähnliche Entwicklung konnte man auf dem Gebiet der Kfz-Abgasanalyse [33] beobachten, da die zu analysierenden Gasgemische auf immer mehr Komponenten (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, ...) hin untersucht werden mußten, so daß eine einfache Wärmeleitfähigkeitsmessung nicht mehr ausreichte.

Heute wird die Gasanalyse nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren vor allem in der chemischen Verfahrenstechnik (z. B. Chlorgasanalyse) und der Gaschromatographie [4] eingesetzt, wo ausschließlich binäre oder ternäre Gemische vorliegen. Durch neue technologische Ansatzpunkte (Silizium-Mikromechanik) wurden in jüngster Zeit miniaturisierte Meßzellen realisiert, die eine Renaissance dieser Meßtechnik für bestimmte Anwendungen (z. B. Medizintechnik) erwarten lassen [7].

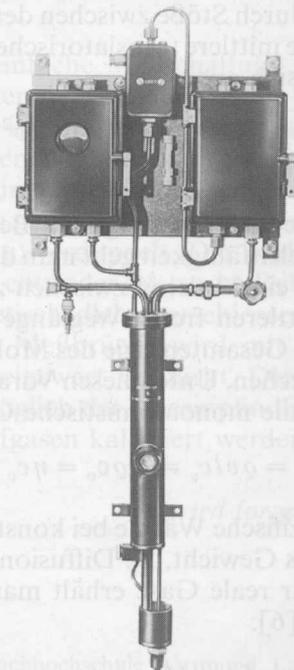
## 1 Theoretische Grundlagen

### 1.1 Definition der Wärmeleitfähigkeit

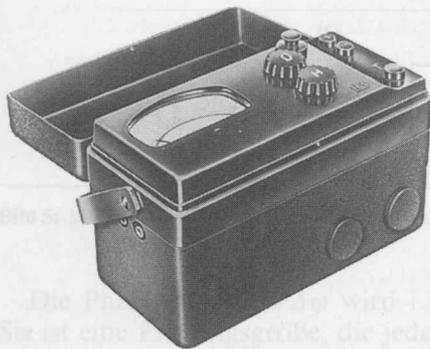
Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases bzw. Gasgemisches wird durch die Energieübertragung pro Zeiteinheit, bezogen auf ein Flächenelement dA über den Temperaturgradienten dT/ds, definiert. Die Berechnung erfolgt dabei über das empirische Gesetz von *Fourier* [40]:

$$dQ/dt = -\lambda \text{ grad } T \cdot dA \quad (1a)$$

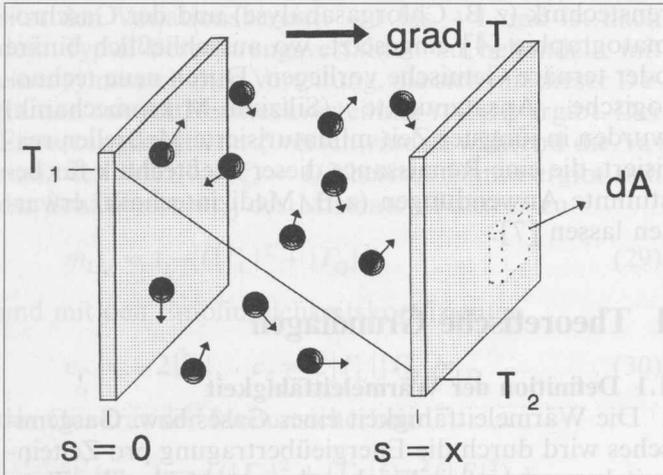
$$= -\lambda \frac{\delta T}{\delta s} dA \quad (1b)$$



**Bild 1.1:** Meßeinrichtung (Rauchgasprüfer) auf der Basis einer Wärmeleitfähigkeitsmessung (Hartmann & Braun AG).



**Bild 1.2:** Tragbarer Wärmeleitfähigkeitsanalysator (CALDOS 6 für den mobilen Einsatz in der Rauchgasanalyse; Hartmann & Braun AG).



**Bild 1.3:** Wärmeleitung zwischen zwei planparallelen Platten durch die dazwischen befindlichen Gasmoleküle.

mit  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit,  $dA$ : Flächenelement,  $T$ : Temperatur,  $s$ : Länge. Die Wärmeübertragung zwischen den Punkten  $s = 0$  und  $s = x$  läßt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie erklären. In Bild 1.3 sind die vereinfachten Verhältnisse für eine solche Betrachtungsweise dargestellt. Die Energieübertragung erfolgt dabei durch Stöße zwischen den einzelnen Gasmolekülen. Die mittlere translatorische Energie eines Moleküls ergibt sich aus

$$E_{\text{Trans}} = 3/2 kT = m/2 v^2 \quad (2)$$

mit  $k$ : Boltzmannkonstante,  $m$ : Molekularmasse,  $v$ : mittlere Geschwindigkeit. Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit geht man davon aus, daß die Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt, der mittleren freien Weglänge  $l$  entspricht. Weiterhin soll die Gesamtenergie des Moleküls der Temperatur  $T$  entsprechen. Unter diesen Voraussetzungen erhält man für ideale monoatomistische Gase [4]

$$\lambda = \rho v l c_v = D \rho c_v = \eta c_v, \quad (3)$$

$c_v$ : spezifische Wärme bei konstantem Volumen,  $\rho$ : spezifisches Gewicht,  $D$ : Diffusionskoeffizient,  $\eta$ : Viskosität. Für reale Gase erhält man dann folgenden Ausdruck [6]:

$$\lambda = f c_v \eta / M \quad (4)$$

**Tabelle 1:** Wärmeleitfähigkeit technisch wichtiger Gase.

SUBSTANZ	spezifische Wärmeleitfähigkeit bei 0°C [ $\mu\text{W/cm K}$ ]	relative Wärmeleitfähigkeit (bezogen auf Luft) [%]
Luft	241	1,000
Aceton	97,8	0,406
Acetylen	186	0,772
Äthan	183	0,759
Äthylen	175	0,726
Äthylenoxid	(93)	(0,390)
Ammoniak	216	0,896
Argon	164,8	0,684
Benzol	(89)	(0,370)
Butadien-(1.3)	(122)	(0,510)
Butan	135	(0,560)
Chlor	77,8	0,323
Distickstoffoxid	153	0,635
Freon	82,9	0,344
Helium	1430	5,933
Hexan	(120)	(0,500)
Kohlendioxid	145	0,602
Kohlenoxid	231	0,959
Krypton	87,8	0,364
Methan	303	1,257
Methylbromid	61,9	0,257
Neon	461	1,913
Pentan	(130)	(0,540)
Propan	151	0,627
Propylen (Propen)	140	0,581
Sauerstoff	245	1,017
Schwefeldioxid	86,2	0,358
Stickstoff	240	0,996
Wasserstoff	1710	7,100

mit  $M$ : Molmasse,  $f$ : Faktor (2,5 für einatomige Gase). Liegen keine Zahlenangaben über die Zähigkeit vor, so läßt sich die Wärmeleitfähigkeit nach *Hirschfelder* [4; 41], in erster Näherung auch aus den molekularen Daten der Gase wie folgt ermitteln:

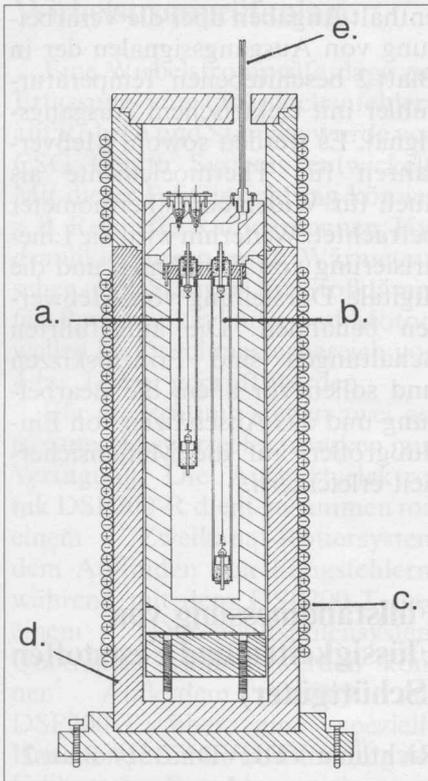
$$\lambda = 1,989 \cdot 10^{-4} \sqrt{T/M} \cdot 1/\delta^2 n \quad (5)$$

mit  $T$ : absolute Temperatur,  $\delta$ : Stoßdurchmesser/Molekülradius.

Umfassende Zahlenwerte der absoluten Wärmeleitfähigkeit von Gasen und auch Gasgemischen finden sich in vielen Tabellenwerken [6; 41; 42]. In Tabelle 1 sind sie für die wichtigsten Gase zusammengestellt.

### 1.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die Messung der absoluten Wärmeleitfähigkeit wird mit sogenannten Katharometern durchgeführt, die aufgrund einer exakt vorgegebenen Geometrie viele Fehlereinflüsse ausschließen [4; 28]. Als günstigste Geometrie hat sich dabei die koaxiale Bauform herauskristallisiert. In [8] ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Ausführungsformen mit den Vor- und Nachteilen aufgelistet. In Bild 1.4 ist eine Meßapparatur aus [23] dargestellt, mit der die absolute Wärmeleitfähigkeit unter verschiedenen Bedingungen (Druck/Temperatur) bestimmbar ist. Diese sogenannte Hitz-



**Bild 1.4:** Meßaufbau zur Bestimmung der absoluten Wärmeleitfähigkeit nach [23].  
 a: Meßdraht 1,  
 b: Meßdraht 2,  
 c: Thermomatisierung,  
 d: Gehäuse,  
 e: elektrische Anschlüsse

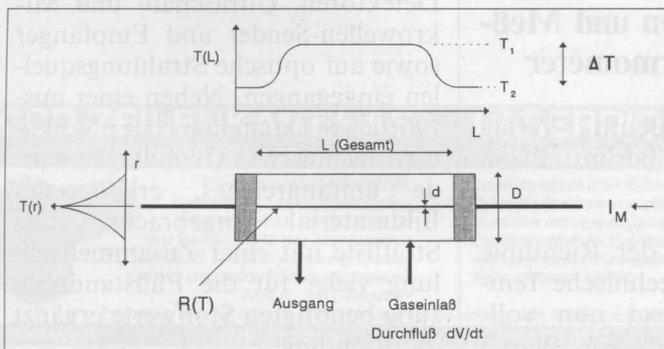
drahtmethode (hot-wire-technique) geht auf *Schleiermacher* [1] zurück. In einem Rohr mit einem Radius  $r_1$  wird koaxial ein dünner Draht (Platin o.ä.) mit einem Radius  $r_2$  gespannt. Infolge der elektrischen Leistung  $P$ , die durch den Strom in dem Draht hervorgerufen wird, entsteht eine Temperaturdifferenz ( $T_2 - T_1$ ) zwischen dem heißen Draht ( $T_2$ ) und der kühleren Rohrwand ( $T_1$ ). Da die Rohrwand durch einen Thermostaten auf eine konstante Temperatur gehalten wird, ist die Drahttemperatur  $T_2$  bei gegebener Geometrie und elektrischer Leistung  $P$  ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases. Mit Gl. (1 a) läßt sich dann folgender Ausdruck ermitteln:

$$P = -\lambda 2\pi L (T_2 - T_1) / (r_1/r_2), \quad (6)$$

wobei  $L$  die Drahtlänge ist.

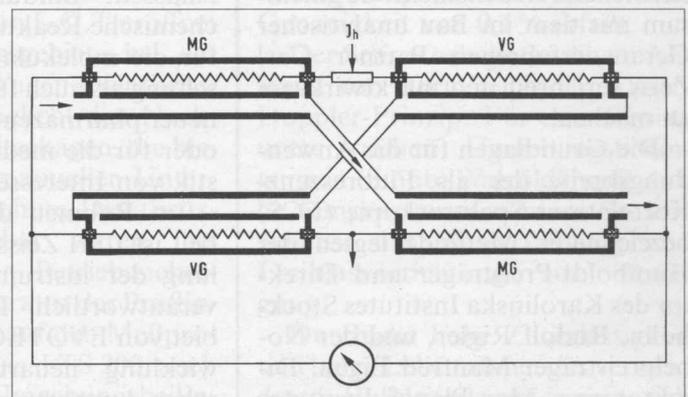
Im Bild 1.5 ist eine vereinfachte Darstellung einer solchen Meßkammer zu sehen. Die Temperaturverteilung  $T(r)$  nimmt dabei exponentiell zur äußeren Rohrwand ab.

**Bild 1.5:** Prinzipieller Aufbau einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (koaxiale Anordnung).



wand ab und erreicht dort den festen Wert  $T_1$  (Thermostattemperatur). Die Temperaturverteilung über die Drahtlänge  $L$  ist nahezu konstant. Lediglich in den Randbereichen fällt die Temperatur  $T$  infolge der Wärmeableitung über die Anschlüsse drastisch ab (ebenfalls auf die Thermostattemperatur  $T_1$ ). Für eine absolute Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit stellt dieser Temperatursprung die größte Fehlerquelle dar. Man setzt daher für diese Aufgabe zwei identische Zellen mit unterschiedlichen Drahtlängen  $L$  ein, um den Meßfehler durch die Anschlußtechnik (zusätzliche Wärmeableitung durch die Anschlußdrähte) zu kompensieren (siehe Aufbau im Bild 1.4). Der Durchfluß  $dV/dt$  durch die Meßzelle muß möglichst klein gehalten werden, damit die Wärmeübertragung ( $dQ/dt = m \cdot c \cdot T$ ) durch die Gasströmung nicht zu einer zusätzlichen Meßwertverfälschung führt.

Um die geometrischen Einflüsse und Toleranzen (siehe Bild 1.7) klein zu halten, werden die äußeren Abmessungen einer solchen Anordnung möglichst groß gewählt. Für praktische Messungen in der industriellen Gasanalyse eignen sich solche Aufbauten daher nicht.



**Bild 1.6:** Einfaches Meßgerät mit vier Wärmeleitfähigkeits-Kammern für Meß- und Vergleichsgasbestromung. VG: Vergleichsgas, MG: Meßgas,  $I_h$ : Heizstrom

Im Bild 1.6 ist eine einfache Meßschaltung dargestellt, die aus vier einzelnen Zellen besteht, in die jeweils ein Platindraht gespannt ist. Alle vier Widerstände sind zu einer Wheatstonschen Meßbrücke zusammengeschaltet. Das Meßgas wird dabei in die beiden gegenüberliegenden Kammern geleitet, so daß sich der Meßeffect (Brückenspannung) verdoppelt. Die beiden anderen Kammern werden entweder mit einem Referenzgas gespült oder hermetisch dicht verschlossen. Die Ausgangsspannung der Meßbrücke wird mit einem Verstärker auf den Anzeigewert verstärkt. Dieses Signal muß allerdings bezüglich der Gasempfindlichkeit mit entsprechenden Prüfgasen kalibriert werden (Anzeige z. B. Vol.-%).

(wird fortgesetzt)

Prof. Dr. Gerhard Wiegleb, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik, D-44139 Dortmund.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb

## C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren

(Fortsetzung von Heft 7/8 1995)

### 1.3 Wärmeleitfähigkeitsverfahren

Die Wärmeleitfähigkeit eines beliebigen Gasgemisches setzt sich in erster Näherung additiv aus den Konzentrationen und Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Komponenten des Gemischs zusammen. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit läßt sich dann mit der Mischungsformel berechnen:

$$\lambda_M = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \dots + \lambda_n x_n \quad (6)$$

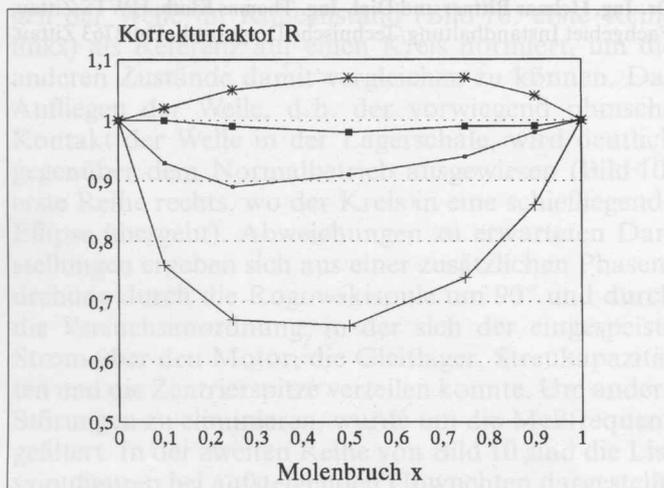
mit  $x_n$ : Konzentration der  $n$ -ten Komponente (Molenbrüche),  $\lambda_M$ : Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches.

Für quantitative Gasanalysen läßt sich in der Regel das Wärmeleitfähigkeitsverfahren nur für binäre Gasgemische einsetzen, da bei Konzentrationsänderungen in einem Mehrkomponentengemisch die eindeutige Zuordnung verlorengeht. Ternäre Gasgemische (z. B. Luft, Wasserstoff, Kohlendioxid) lassen sich z. B. durch ein Zusatzinformation (z. B. CO<sub>2</sub>-Messung mit einem NDIR-Analysator) ebenfalls analysieren.

Bei bestimmten binären Gasgemischen ist der Zusammenhang gemäß Gl. (6) nicht gegeben und muß durch einen Korrekturfaktor  $R$  modifiziert werden. Insbesondere bei Gasgemischen, die aus Komponenten mit unterschiedlicher molekularer Struktur bestehen, ist dieser Faktor z. T. sehr groß [6; 39]. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit muß dann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\lambda_M = R (\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2). \quad (7)$$

**Bild 1.7:** Korrekturfaktor  $R$  für verschiedene binäre Gasgemische.   
 -□- He-Ne; + H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>; \*- Luft-NH<sub>3</sub>; -■- Ar-N<sub>2</sub>



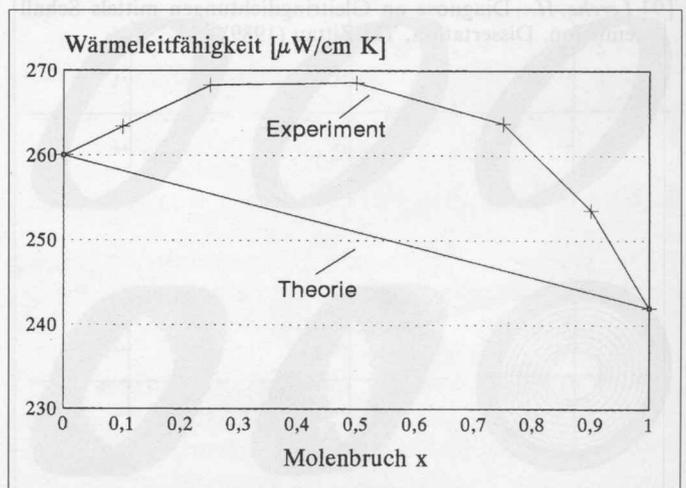
Im Bild 1.7 ist der  $R$ -Faktor für verschiedene Gasgemische in Abhängigkeit von der Gaskonzentration dargestellt. Die Auswirkungen auf das Ausgangssignal einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle für eine NH<sub>3</sub>-Messung in Luft sind in Bild 1.8 dargestellt. Man erkennt an diesem Beispiel, daß die Eindeutigkeit des Meßergebnisses nicht gegeben ist. Für praktische Messungen muß man sich bei dieser Anwendung z. B. auf einen Meßbereich von 0-20 Vol.-% NH<sub>3</sub> in Luft beschränken, um ein eindeutiges Meßergebnis zu erhalten.

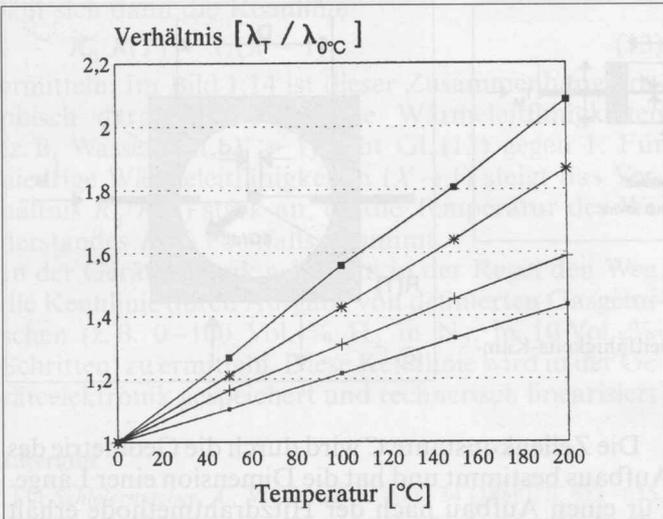
### 1.4 Temperatureinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit

Nach der kinetischen Gastheorie sollte die Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit der mittleren Molekulargeschwindigkeit ansteigen und daher proportional zu  $T^{1/2}$  anwachsen. Dies trifft aber nur für wenige Gase (z. B. Helium) zu, die aufgrund ihrer atomaren bzw. molekularen Struktur einfach aufgebaut sind. Die meisten anderen Gase zeigen eine größere Temperaturabhängigkeit. Es wird vermutet, daß diese Abweichung durch den Temperatureinfluß der gaskinetischen Radien zustande kommt [40]. In Bild 1.9 ist das Temperaturverhalten verschiedener Gase dargestellt. In der Gerätetechnik wird dieser Fehler durch eine entsprechende Thermostatisierung der Meßzelle nahezu vollständig kompensiert.

Durch eine gezielte Temperaturänderung kann bei bestimmten Gasgemischen auch eine Verbesserung der Selektivität erreicht werden, wenn z. B. die Meß- und Störkomponente sehr unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. In miniaturisierten Ausführungsformen kann diese Temperaturänderung sehr schnell erfolgen, so daß eine Modulation dieses Effektes realisiert werden kann.

**Bild 1.8:** Zweideutigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines NH<sub>3</sub>-Luft-Gemisches.



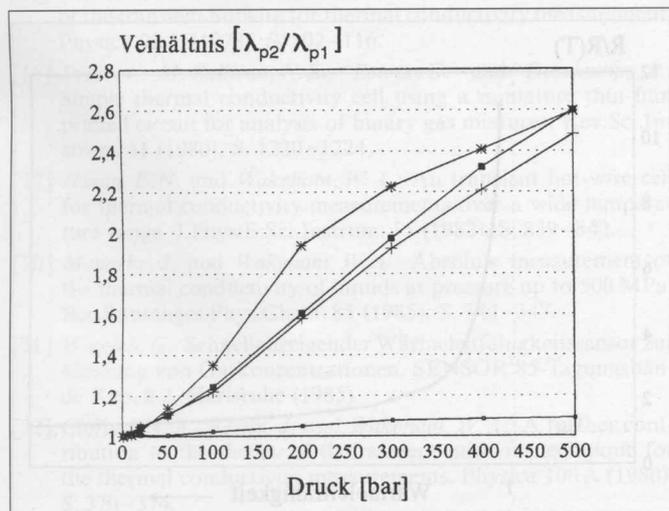


**Bild 1.9:** Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von 0–200°C für verschiedene Gase.  
 -□- He<sub>2</sub>; + O<sub>2</sub>; \*- Cl<sub>2</sub>; -■- CO<sub>2</sub>

**1.5 Druckeinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit**

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases bzw. Gasgemisches ist in weiten Bereichen nahezu unabhängig vom Gasdruck *p*. Dies steht auch im Einklang mit der kinetischen Gastheorie, die eine Druckunabhängigkeit erwarten läßt. Erst wenn die mittlere freie Weglänge *l*, bei einem sehr niedrigen Druck *p*, in die Größenordnung der Zellengeometrie gelangt, läßt sich auch eine Druckabhängigkeit beobachten. Dieser Effekt wird z. B. für Vakuummessungen (Pirani-Effekt) im Grobvakuum ausgenutzt. Im Bild 1.10 ist die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Druckbereiche dargestellt. Atmosphärische Druckschwankungen können daher vernachlässigt werden. Lediglich bei extrem miniaturisierten Aufbauten (Mikromechanik) läßt sich eine atmosphärische Druckabhängigkeit nachweisen.

**Bild 1.10:** Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit über einen großen Druckbereich von 1–500 bar.  
 -□- H<sub>2</sub>; + N<sub>2</sub>; \*- NH<sub>3</sub>; -■- Ar



**1.6 Magnetfeldeinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit**

Paramagnetische Gase wie Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid ändern ihre Wärmeleitfähigkeit in Gegenwart magnetischer Felder [12; 13; 14]. Dieser Einflusseffekt kommt dadurch zustande, daß durch ein äußeres Magnetfeld die mittlere freie Weglänge *l* des paramagnetischen Gases verkleinert und somit die Wärmeleitfähigkeit herabgesetzt wird. Die maximale Änderung  $(\lambda_H - \lambda_0 / \lambda_0)$  der Wärmeleitfähigkeit durch ein Magnetfeld *H* liegt dabei in der Größenordnung von 1%. Diese Änderung hängt u. a. von der Feldstärke *H*, dem Druck *p*, der Temperatur *T* und dem Winkel  $\alpha$  zwischen dem Feld und dem Wärmestrom *dQ/dt* ab. Die Winkelabhängigkeit zwischen dem Magnetfeld und dem Wärmestrom ist in Bild 1.11 zu sehen. Bei einer Winkelstellung von 90° ist der magnetische Einflusseffekt am größten.

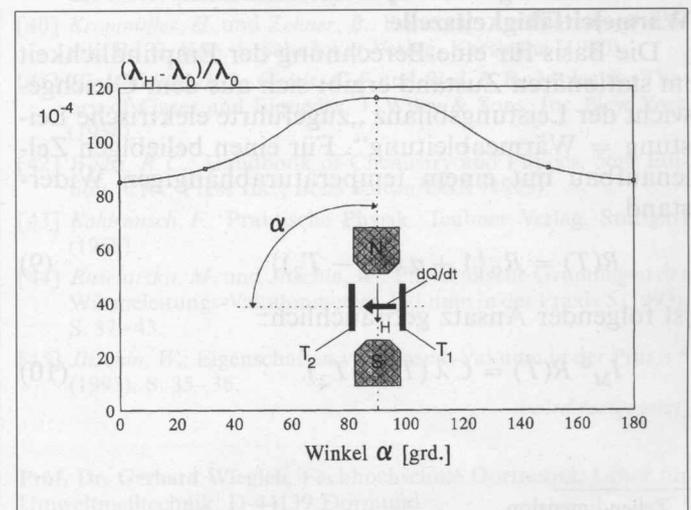
In technischen Geräteausführungen wurde dieser Effekt bisher nicht ausgenutzt, da die zu erwartende Meßspannung sehr gering ist.

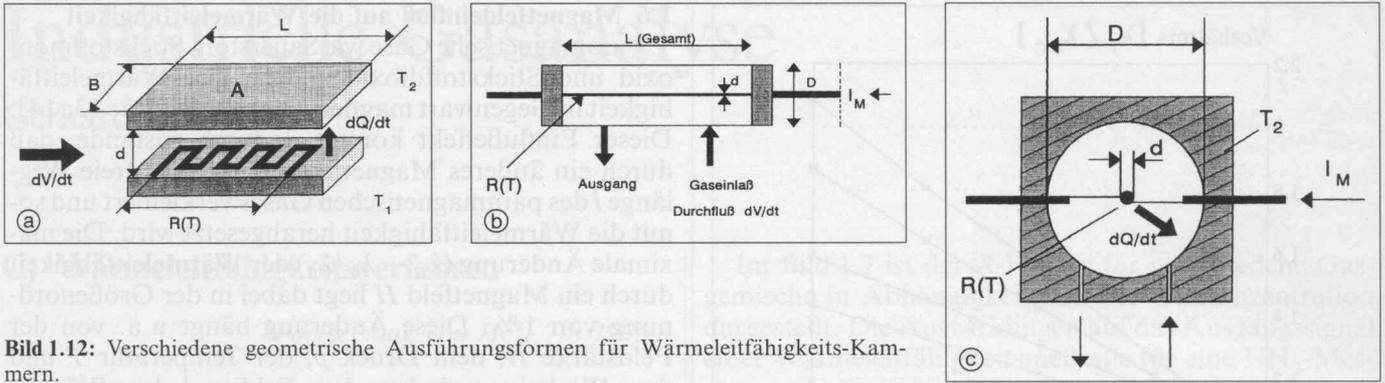
**1.7 Geometrische Einflußgrößen**

Die geometrische Form der Meßzelle bestimmt gemäß Gl. (1a) das Verhalten des Wärmestromes *dQ/dt* und somit auch die Wärmeleitfähigkeitsmessung selbst. Es existieren unterschiedliche Bauformen für eine solche Meßzelle, die im wesentlichen durch die konstruktiven Randbedingungen der Meßwiderstände gegeben sind. Im Bild 1.12 sind drei Bauformen mit den dazugehörigen Widerstandselementen dargestellt. Je nach Aufbau der Zellengeometrie müssen dabei verschiedene Einflußgrößen bei der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung berücksichtigt werden. Dies sind insbesondere:

- Wärmeübertragung durch erzwungene Konvektion *P<sub>S</sub>* (Strömungsabhängigkeit),
- Wärmeübertragung durch freie (natürliche) Konvektion *P<sub>K</sub>*,
- Wärmeübertragung durch die Anschlußdrähte *P<sub>A</sub>*,
- Wärmeübertragung durch Strahlung *P<sub>Str.</sub>*

**Bild 1.11:** Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von einem äußeren Magnetfeld, für verschiedene Winkelstellungen zwischen dem Magnetfeld *H* und dem Wärmestrom *dQ/dt*.





**Bild 1.12:** Verschiedene geometrische Ausführungsformen für Wärmeleitfähigkeits-Kammern.

Die insgesamt transportierte thermische Leistung setzt sich additiv aus allen Einzelbeiträgen inklusive der eigentlichen Wärmeübertragung durch Leitung  $P_{WL}$  wie folgt zusammen:

$$P = P_{WL} + P_S + P_K + P_A + P_{Str.} \quad (8)$$

Den dominierenden Anteil der Wärmeübertragung liefert die Wärmeleitung  $P_{WL}$ . Durch Evakuierung der Meßzelle läßt sich die Wärmeleitung und Konvektion durch das Gas jedoch vollständig eliminieren, so daß die verbleibende Wärmeübertragung  $P_0 = P_A + P_{Str.}$  als ein Maß für die Einflußgrößen der Zellengeometrie/Aufbau angesehen werden kann. Theoretische und experimentelle Ansätze haben gezeigt, daß die Wärmeübertragung durch Strahlung dann den größten Anteil einnimmt [44]. Im Bild 1.13 ist die Wärmeübertragung im Unterdruckbereich ( $< 1000$  mbar) für zwei sehr unterschiedliche Gase (Helium und Argon) dargestellt. In einem definierten Druckbereich nimmt die Wärmeübertragung durch Leitung linear mit dem Druck ab. Dieser Effekt wird z. B. für Vakuummessungen (Pirani-Effekt) ausgenutzt. Der lineare Bereich hängt dabei ganz entscheidend von der Zellengeometrie ab, da die mittlere freie Weglänge dort in der Größenordnung der Zellendimensionen liegt. Bei miniaturisierten Meßzellen ( $d^1 < \text{mm}$ -Bereich) tritt dieser Effekt deshalb bereits bei höheren Drücken auf als bei konventionellen Meßzellen ( $d > \text{mm}$ -Bereich).

### 1.8 Berechnung der Empfindlichkeit einer Wärmeleitfähigkeitszelle

Die Basis für eine Berechnung der Empfindlichkeit im stationären Zustand ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Leistungsbilanz „zugeführte elektrische Leistung = Wärmeableitung“. Für einen beliebigen Zellenaufbau mit einem temperaturabhängigen Widerstand

$$R(T) = R_0 \{1 + \alpha (T_1 - T_2)\} \quad (9)$$

ist folgender Ansatz gebräuchlich:

$$I_M^2 R(T) = C \lambda (T_1 - T_2). \quad (10)$$

<sup>1</sup> Zellendimension

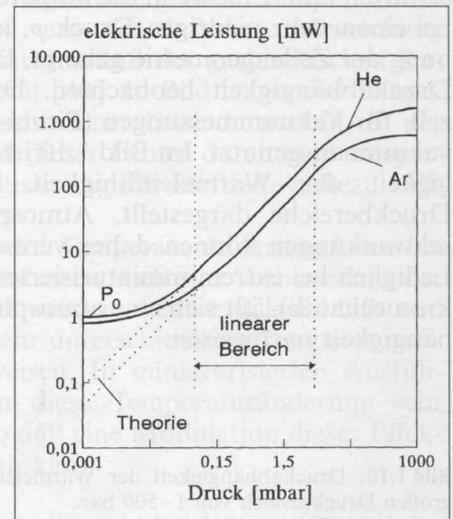
Die Zellenkonstante  $C$  wird durch die Geometrie des Aufbaus bestimmt und hat die Dimension einer Länge. Für einen Aufbau nach der Hitzdrahtmethode erhält man als Zellenkonstante nach [40]:

$$C = 2 \pi l / \ln(r_2/r_1). \quad (11)$$

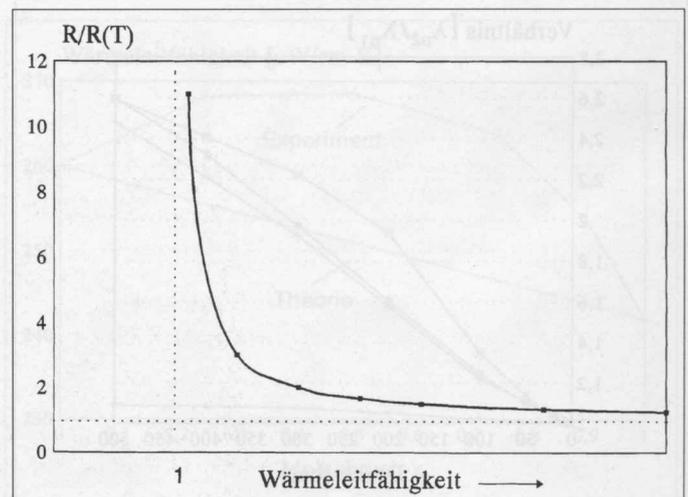
Mit

$$X = C \lambda / \alpha I_M^2 R_0 \quad (12)$$

**Bild 1.13:** Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Vakuumbereich.



**Bild 1.14:** Berechnete Kennlinie  $R_0/R(T)$  einer koaxialen Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle.



läßt sich dann die Kennlinie

$$R_0/R(T) = X/(X - 1) \quad (13)$$

ermitteln. Im Bild 1.14 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Für hohe Wärmeleitfähigkeiten (z. B. Wasserstoff,  $X \gg 1$ ) geht Gl. (13) gegen 1. Für niedrige Wärmeleitfähigkeiten ( $X \rightarrow 1$ ) steigt das Verhältnis  $R_0/R(T)$  stark an, da die Temperatur des Widerstandes  $R(T)$  ebenfalls zunimmt.

In der Gerätetechnik geht man in der Regel den Weg, die Kennlinie durch Aufgabe von definierten Gasgemischen (z. B. 0–100 Vol.-%  $H_2$  in  $N_2$ , in 10 Vol.-%-Schritten) zu ermitteln. Diese Kennlinie wird in der Geräteelektronik gespeichert und rechnerisch linearisiert.

## Literatur

- [1] Schleiermacher, A.: Wiedemanns Ann. 34 (1888), S. 623–635.
- [2] Andrews: Proc.Roy.Irish Acad. 1 (1849), S. 465–469.
- [3] Shakespear, G. A.: Proc.Phys.Soc. 33 (1921), S. 163–166.
- [4] Jentzsch, D. und Otte, E.: Detektoren in der Gaschromatographie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. (1970).
- [5] Engelhardt, H.: Elektrische Rauchgas-Untersuchung. Druckschrift 723 der Hartmann & Braun AG, Frankfurt a. M. (1950).
- [6] Landolt-Börnstein, II. Band, 5. Teil, Kap. 2531: Wärmeleitfähigkeit von Gasen.
- [7] Wiegleb, G.: Einsatz von Mikrosensoren in Analysengeräten.ACHEMA-Bericht 1994 (Kurzfassung der Vortragsgruppe Meß-, Analysen- und Prozeßleittechnik).
- [8] Trautz, M. und Zündel, A.: Die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Gasen-historisch kritischer Bericht über ihren Stand im Jahre 1931. Zeitschrift für technische Physik 12 (1931), S. 273–284.
- [9] Trautz, M. und Zündel, A.: Die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Gasen. Annalen der Physik 17 (1933), S. 345–375.
- [10] Nothdurft, W.: Ein Versuch zur Messung des Wärmeleitvermögens von schweren Wasserstoff. Annalen der Physik 28 (1937), S. 157–158.
- [11] Nothdurft, W.: Zur Absolutmessung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Annalen der Physik 28 (1937), S. 137–156.
- [12] Rieger, E.: Der Einfluß magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von Gasen. Annalen der Physik 31 (1938), S. 453–472.
- [13] Torwegge, H.: Die Einwirkung magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von NO und  $NO_2$ . Annalen der Physik 33 (1938), S. 459–470.
- [14] Laue, M. v.: Der Einfluß eines Magnetfeldes auf Wärmeleitung und Reibung von Gasen. Annalen der Physik 23 (1935), 1–15.
- [15] Kestin, J. und Wakeham, W. A.: A contribution to the theory of the transient hotwire for thermal conductivity measurement. Physica 92A (1978), S. 102–116.
- [16] Devoret, M. Sullivan, N. S., Esteve, D. und Deschamps, P.: Simple thermal conductivity cell using a miniature thin film printed circuit for analysis of binary gas mixtures. Rev.Sci.Instrum. 51 (1980), S. 1220–1224.
- [17] Haran, E. N. und Wakeham, W. A.: An transient hot-wire cell for thermal conductivity measurements over a wide temperature range. J.Phys.E:Sci.Instrum. 15 (1982), S. 839–842.
- [20] Menache, J. und Wakeham, W. A.: Absolute measurement of the thermal conductivity of liquids at pressure up to 500 MPa. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 85 (1985), S. 340–347.
- [21] Wiegleb, G.: Schnellanzeigender Wärmeleitfähigkeitssensor zur Messung von Gaskonzentrationen. SENSOR'85-Tagungsbände Kap. 8.3, Karlsruhe (1985).
- [22] Clifford, A. A., Kestin, J. und Wakeham, W. A.: A further contribution to the theory of the transient hot-wire technique for the thermal conductivity measurements. Physica 100A (1980), S. 370–374.
- [23] Assael, M. J., Dix, M., Lucas, A. und Wakeham, W. A.: Absolute determination of the thermal conductivity of the noble gases and two of their binary mixtures as a function of density. J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 77 (1981), S. 439–464.
- [24] Assael, M. J. und Wakeham, W. A.: Thermal conductivity of four polyatomic gases. J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 77 (1981), S. 697–707.
- [25] Nieto, C. A. und Wakeham, W. A.: Experimental aspects of the transient hot-wire technique for thermal conductivity measurements. THERMAL CONDUCTIVITY 15 (1978), S. 235–243.
- [26] Wiegleb, G.: Funktion und Aufbau eines neuen miniaturisierten Wärmeleitfähigkeitssensors. messen prüfen automatisieren 4 (1986), S. 203–205 und 5 (1986), S. 254–256.
- [27] Wiegleb, G.: Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Deutsche Patentanmeldung DE 3502 440.2 (1985).
- [28] Holland, W. P. J. und Boender, W.: A katharometer bridge circuit with linearising feedback. J.Phys.E:Sci.Instr. 19 (1986), S. 695–696.
- [29] Schirrmeister, H.: Ein schneller und empfindlicher Wärmeleitfähigkeitssensor zur Verwendung mit Kapillarsäulen. Journal of Chromatography 137 (1977), S. 13–18.
- [30] Bradshaw, T. W. und Norris, J. O. W.: Observation on the use of a thermal conductivity cell to measure the para hydrogen concentration in a mixture of para and ortho hydrogen gas. Rev.Sci.Instrum. 58 (1987), S. 83–85.
- [31] Wagner, G. R.: Tetrachlorethenmessung in Luft mit Wärmeleitfähigkeitssensor. m & p (1991), S. 224–228.
- [32] Wakeham, W. A.: The design of an instrument to measure small changes of composition in gas mixtures. J.Phys.E:Sci.Instr. 4 (1971), S. 443–445.
- [33] Gauger, R.: Messung des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses an Ottomotoren mit einem einfachen Abgasanalysator. Motortechnische Zeitschrift 16 (1955), S. 8–10.
- [34] Wiegleb, G.: Gasanalyse nach dem Wärmeleitverfahren mit dem Hydros. Versuchs- und Forschungsingenieur 3 (1987), S. 57–60.
- [35] Gratzfeld-Huesgen, A.: Capillary chromatography with thermal conductivity detection. Hewlett-Packard GmbH Waldbronn, Application Note AN 228-23 (1982).
- [36] Craven, J. S. und Clouser, D. E.: A fresh design for thermal conductivity detectors. Hewlett-Packard Company, Technical Paper No. 80 (1979).
- [37] Thermal conductivity detector elements for gas analysis. Bulletin SB-13, GOW-MAC, N.J./USA (1986).
- [38] Peters, J., Kolloff, D., Messaros, D., Law, G. und Plotcyk, L.: Design improvements of the 5880A modulated flow thermal conductivity detector operating considerations. Hewlett-Packard Company, Technical Paper No. 96 (1982).
- [39] Wiegleb, G.: Gasanalyse nach dem Wärmeleitverfahren. Praxis der Naturwissenschaften – Chemie 9 (1980), S. 272–276.
- [40] Kronmüller, H. und Zehner, B.: Prinzipien der Prozeßmeßtechnik; Bd. 2, Kap. 1. Schnäcker-Verlag, Karlsruhe (1980).
- [41] Hirschfelder, J. O., Curtis, C. F. und Bird, R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquefies. J. Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
- [42] Weast, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics; 56th Edition. CRC Press Inc., Boca Raton/USA (1979).
- [43] Kohlrausch, F.: Praktische Physik. Teubner Verlag, Stuttgart (1968).
- [44] Ruschitzka, M. und Jitschin, W.: Physikalische Grundlagen des Wärmeleitungs-Vakuummeters. Vakuum in der Praxis 5 (1993), S. 37–43.
- [45] Jitschin, W.: Eigenschaften von Gasen. Vakuum in der Praxis 5 (1993), S. 35–36.

(wird fortgesetzt)

Prof. Dr. Gerhard Wiegleb, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik, D-44139 Dortmund.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb

## C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren

### 2 Sensoren und Meßgeräte

(Fortsetzung von Heft 9/1995)

In der Einführung wurde bereits darauf hingewiesen, das Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräte seit nahezu 100 Jahren für gasanalytische Anwendungen in der industriellen Praxis mit großem Erfolg eingesetzt werden. In diesem Kapitel werden nun die wichtigsten Geräteausführungen, die zur Zeit von unterschiedlichen Herstellern produziert werden, vorgestellt. Im Schwerpunkt werden dabei stationäre Meßgeräte beschrieben, die für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet sind.

#### 2.1 Analysengeräte

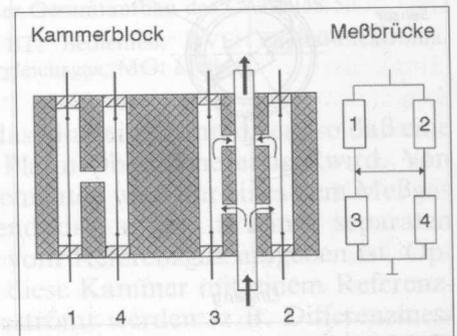
Gasanalysengerät Wlf (Siemens AG)

Der Aufbau der Meßzelle des Wlf entspricht auch heute noch den ursprünglichen, konstruktiven Ausführungsformen, wie sie von verschiedenen Autoren beschrieben worden sind [8; 39; 40; 46]. Die Meßkammer besteht aus einem massiven Metallblock, in dem vier Durchgangsbohrungen die einzelnen Meßkammern bilden. In diesen Kammern sind dünne Platindrähte gespannt, die zusammenschaltet eine Wheatstonsche Meßbrücke bilden (siehe Bild 2.1). Durch den Brückenstrom werden die Drähte auf 80 K (in Luft) bzw. 30 K (für Messungen in Wasserstoff) über der Temperatur des Kammerblocks (ca. 60 °C) aufgeheizt. Jeweils zwei Meßkammern sind durch Querbohrungen miteinander verbunden, so daß ein direkter Gasaustausch stattfinden kann. In der Regel werden die beiden Referenzkammern mit einem Inertgas (z. B. N<sub>2</sub>) gefüllt und gasdicht verschlossen. Für bestimmte Anwendungen (z. B. Differenzmessungen) können die Referenzkammern aber auch mit dem Referenzgas beströmt werden. Je nach Anwendung ist das Gerät als Feldgehäuse oder 19"-Einschub zum Einbau in einen Baugruppenträger erhältlich.

Die empfindlichsten Meßbereiche liegen bei 0,5 Vol.-% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, die Zeitkonstanten bei ca. 35 s. Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß eine druckfeste Ausführung für den Bereich von 0,2 bis 16 bar erhältlich ist. Die Leckrate beträgt bei diesem Gerät  $< 1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar · l/s. Die Durchflußabhängigkeit des Wlf ist aufgrund der Meßkammergeometrie (Bypaßströmung durch die Meßzelle) relativ hoch und beträgt 20–40 % bei einer Durchflußänderung um 1 l/min durch die Meßkammer.

Hauptanwendung dieses Gerätes sind Messungen einer Gaskomponente, z. B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> oder

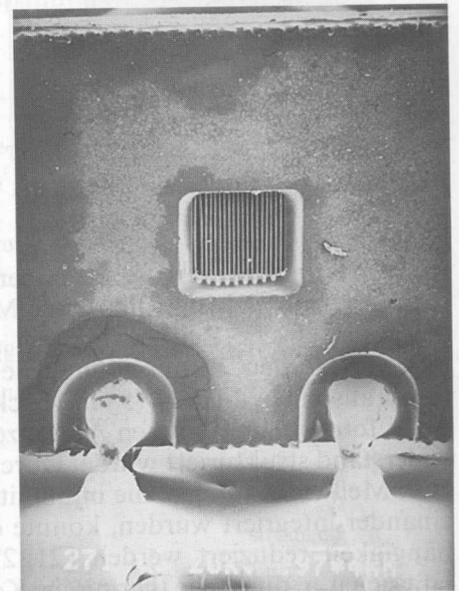
Kohlenwasserstoffe in binären oder quasibinären Gasgemischen. Ein typisches Beispiel aus diesem Anwendungsbereich ist die Messung der H<sub>2</sub>-Konzentration im Gichtgas. Die explosionsgeschützte Ausführung eignet sich vor allem zur Messung von H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oder N<sub>2</sub> in explosionsgefährdeten Räumen. Das Gerät darf allerdings nicht für Messungen explosiver Gasgemische sowie von Gemischen brennbarer Stoffe mit Sauerstoff oder Luft eingesetzt werden. Weiterhin darf der Überdruck des Meßgases bei Ex-Anwendungen 0,3 bar nicht überschreiten.



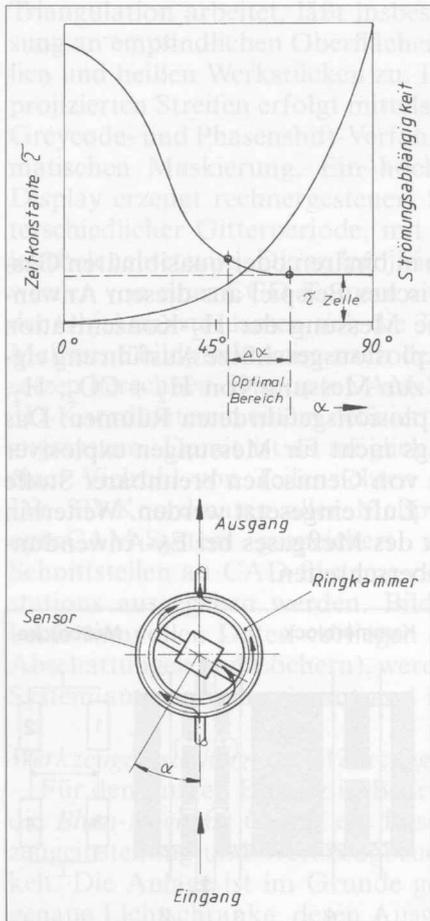
**Bild 2.1:** Aufbau des Kammerblocks und der dazugehörigen Beschaltung der Meßbrücke des Wlf.

#### HYDROS 100 (Fisher-Rosemount)

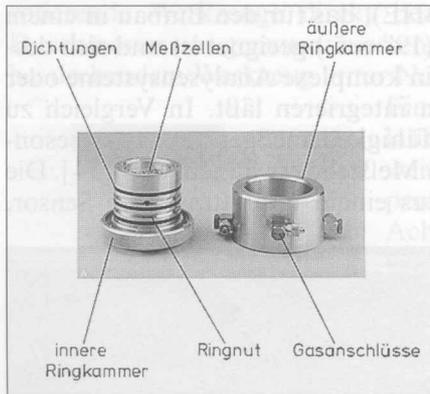
Der HYDROS 100 ist ein sehr kompaktes Analysengerät (1/4-19", 3HE), das für den Einbau in einem Baugruppenträger (19" o. ä.) geeignet ist und sich deshalb auch sehr gut in komplexe Analysensysteme oder Analysenautomaten integrieren läßt. In Vergleich zu anderen Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräten ist insbesondere der Aufbau der Meßzelle erwähnenswert [34]. Die Meßzelle besteht aus einem miniaturisierten Sensor,



**Bild 2.2:** Aufnahme eines miniaturisierten Meßwiderstandes des HYDROS 100 mit einem Rasterelektronenmikroskop [34]. Der zentrale quadratische Bereich mit der Nickelfolie nur 1 mm × 1 mm.

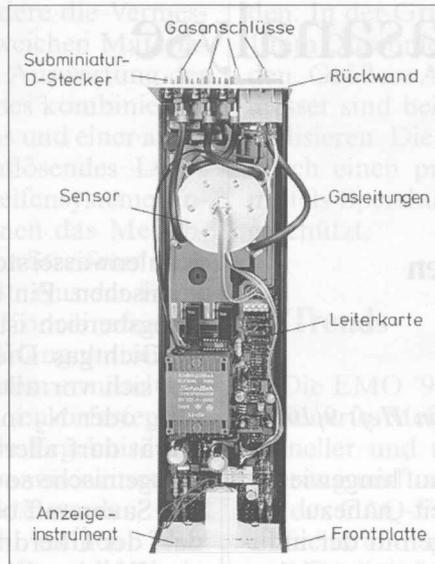


**Bild 2.3:** Wirkungsweise der drehbaren Ringkammer auf die Zeitkonstante und die Strömungsabhängigkeit beim HYDROS 100.

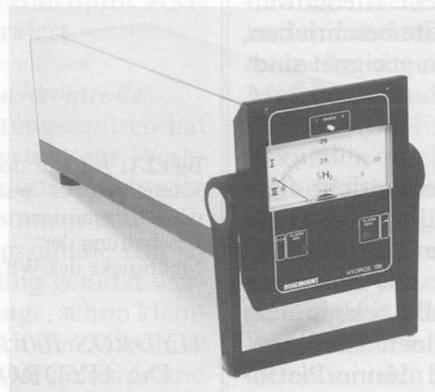


**Bild 2.4:** Zerlegter Ringkammeraufbau des HYDROS 100.

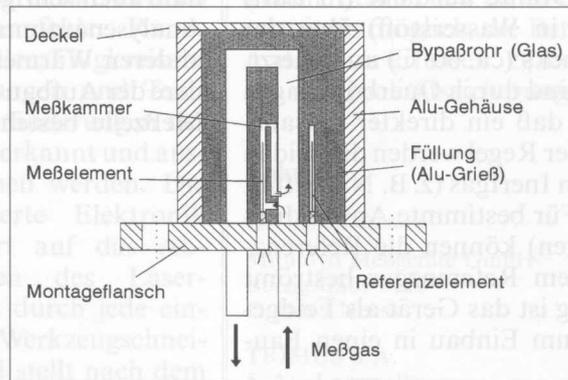
mit dem ein extrem geringes Kammervolumen (ca. 2  $\mu$ l) realisiert wurde. Mit Hilfe dieser Maßnahme konnte die physikalische Zeitkonstante ( $t_{90\%}$ -Zeit) drastisch reduziert werden. Der ursprüngliche Sensoraufbau bestand aus einer dünnen (5  $\mu$ m) Nickelfolie, die durch einen fotolithographischen Ätzprozeß zu einem Meßwiderstand strukturiert wurde. Durch den Einsatz von zwei Meßwiderständen, die in unmittelbarer Nähe zueinander integriert wurden, konnte die Strömungsabhängigkeit reduziert werden [21; 27]. Dieser Effekt läßt sich u. a. durch die thermische Kopplung der Meß-



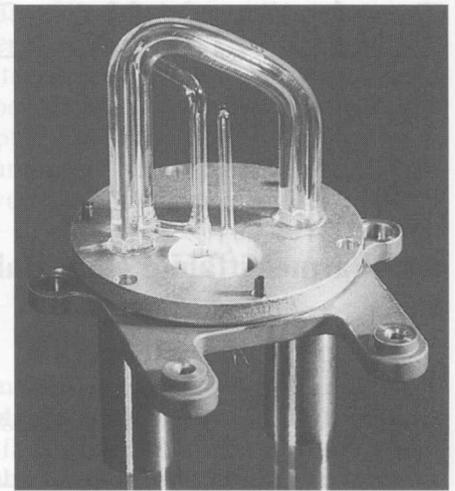
**Bild 2.5:** Anordnung der Ringkammer im Analysengerät HYDROS 100.



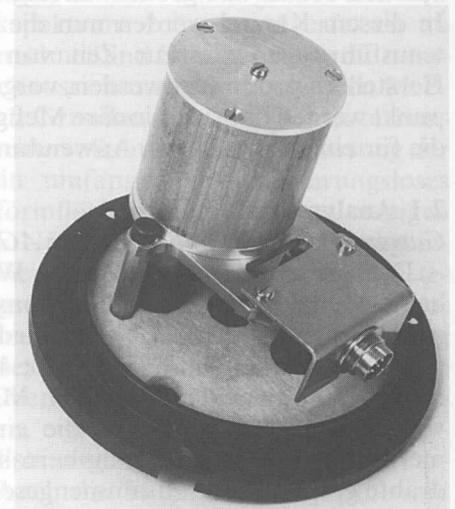
**Bild 2.6:** Gesamtansicht des HYDROS 100.



**Bild 2.7:** Querschnitt durch die CALDOS 5-Meßzelle.



**Bild 2.8:** Ansicht der CALDOS 5-Meßzelle mit Glaskörper und Edelstahlflansch.



**Bild 2.9:** Komplett montierte CALDOS 5-Meßzelle mit elektrischer Anschlußtechnik.

widerstände erklären. Im Bild 2.2 ist eine stark vergrößerte Aufnahme dieses Sensorelements zu sehen. Als Herstellungsprozeß wird heute die Dünnschichttechnik (Sputtern von Platin auf ein Glassubstrat) eingesetzt.

Ein weiteres Novum dieses Meßgerätes ist die einstellbare Ringkammer [47]. Die Kammer ist so konstruiert (siehe Bild 2.3), daß sich das beschriebene Sensorelement in Zentrum der Anordnung (innere Ringkammer) befindet. Durch Verdrehen der inneren Ringkammer zu der äußeren Ringkammer, in der sich die Gasanschlüsse befinden, kann die Strömung durch die

innere Ringkammer auf ein Minimum eingestellt werden. Die Strömungsabhängigkeit ist in diesem Fall auch extrem gering. In dieser Position ist das Ansprechverhalten (Zeitkonstante) allerdings sehr langsam, da der Gasaustausch quasi durch Diffusion erfolgt. Vergrößert man die Winkelstellung, so erhöht sich auch die Durchflußrate durch die innere Ringkammer, wodurch sich das Ansprechverhalten wesentlich verbessert. Gleichzeitig wird aber auch die Strömungsabhängigkeit erhöht, so daß man, je nach Anwendung, die optimale Position ermitteln muß. Der Aufbau der kompletten Ringkammer (zerlegt) ist in Bild 2.4 dargestellt. Aufgrund des kompakten Aufbaus der Ringkammer läßt sich diese Anordnung sehr einfach in dem Elektronikbereich des Meßgerätes integrieren (siehe Bild 2.5).

Die meßtechnischen Anwendungen sind bei diesem Gerät (siehe Bild 2.6) allerdings auf nichtkorrosive Gas (Wasserstoff, Stickstoff, Helium usw.) beschränkt. Der kleinste Meßbereich liegt bei 0–2 Vol.-% H<sub>2</sub> in Luft. Die Spannungsversorgung des Gerätes kann mit Niederspannung (20–28 VDC, z. B. Batteriebetrieb) oder alternativ mit Netzspannung (220/110 V – 50/60 Hz) erfolgen.

#### CALDOS 5 (Hartmann & Braun AG)

Der CALDOS 5 zählt zu den am häufigsten eingesetzten Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräten in der industriellen Praxis. Diese Tatsache kommt vor allem durch den extrem robusten Aufbau des Gerätes, einschließlich der Meßkammer, zustande. Weiterhin existiert zu diesem Gerät eine Vielzahl von realisierten Applikationen, die im Kapitel 3 näher beschrieben werden. Der gesamte Aufbau des CALDOS 5 ist in einem dichten Kunststoffgehäuse integriert, das speziell für Anwendungen in der chemischen Verfahrenstechnik konzipiert wurde. Die Meßkammer besteht vollständig aus einem säurebeständigem Glas, in der auch die Meßelemente integriert sind. Im Bild 2.7 ist der Zellaufbau mit den beiden Meßelementen zu sehen. Diese bestehen aus einer dünnen Glaskapillare, um die jeweils zwei Platindrähte gewickelt sind. Die Platindrähte wer-

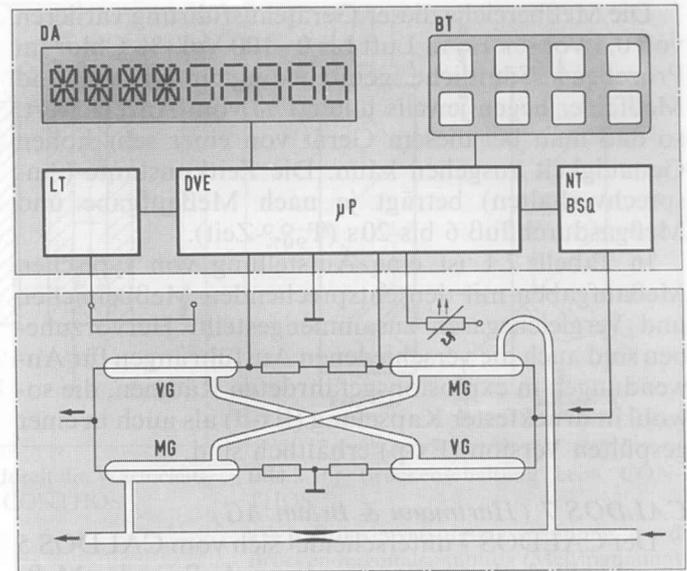


Bild 2.10: Schematischer Gesamtaufbau des CALDOS 5.

DA: Digitalanzeige, BT: Bedienteil, DVE: Digital-Elektronik, NT: Netzteil, VG: Vergleichsgas, MG: Meßgas

den zusätzlich in das Glas eingeschmolzen, so daß eine Passivierung der Platin-Oberfläche erzielt wird. Von den beiden Meßelementen wird nur eines dem Meßgas ausgesetzt, während das andere in einer separaten Glaskammer nur vom Referenzgas umgeben ist. Optional kann auch diese Kammer mit einem Referenz- oder Trägergas beströmt werden (z. B. Differenzmessung). Im Bild 2.8 ist eine geöffnete CALDOS 5 Meßkammer mit dem internen Bypass dargestellt. Zur besseren thermischen Anpassung wird der gesamte Glasaufbau mit einer gut wärmeleitenden Mischung aus Aluminiumpulver und Bindemittel ausgegossen. Die komplette Meßkammer ist in Bild 2.9 dargestellt. Alle vier Meßwiderstände sind zu einer Wheatstoneschen Meßbrücke zusammengeschaltet, die im unteren Teil von Bild 2.10 zu sehen ist. Die Verarbeitung der Meßsignale erfolgt mit einer leistungsfähigen Mikroprozessorelektronik, die auch eine optimale Anpassung der Brückendiagonalspannung ermöglicht [48].

Tabelle 2.1: Tyische Meßaufgaben, Meßbereiche und Vergleichsgase des CALDOS 5.

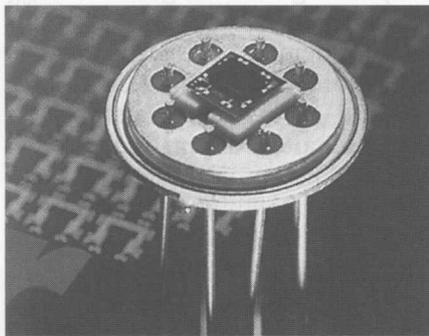
Meßkomponente/Begleitgas	typischer Meßbereich	Anwendung	Vergleichsgas
Ar in O <sub>2</sub>	0...1 Vol. % Ar	Luftzerleger	Luft
H <sub>2</sub> in Ar	0...0,2 Vol. % H <sub>2</sub>	Luftzerleger	Ar
H <sub>2</sub> in N <sub>2</sub> oder Luft	0...0,3 Vol. % H <sub>2</sub>	Batterieaderraum-Überwachung	Luft
H <sub>2</sub> in Gichtgas	0...0,5 Vol. % H <sub>2</sub>	Gichtgasmessung (mit CO/CO <sub>2</sub> -Korrektur)	Luft
CH <sub>4</sub> in Luft/N <sub>2</sub>	0...1 Vol. % CH <sub>4</sub>	Grubengasüberwachung	Luft
CO <sub>2</sub> in Luft	0...100 Vol. % CO <sub>2</sub>	Turbogenerator-Überwachung	Wasserstoff
H <sub>2</sub> in CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> in Luft	0...100 Vol. % H <sub>2</sub>	Turbogenerator-Überwachung	Wasserstoff
SO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub> oder Luft	0...1,5 Vol. % SO <sub>2</sub>	Röstgas	Luft
NH <sub>3</sub> in N <sub>2</sub> oder Luft	0...1 Vol. % NH <sub>3</sub>	Düngmittelfabrikation	Luft
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> in N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0...15 Vol. % C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Petrochemie	Luft
H <sub>2</sub> in Cl <sub>2</sub>	0...0,5 Vol. % H <sub>2</sub>	Chloralkalielektrolyse	strömend
H <sub>2</sub> in NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	0...1 Vol. % H <sub>2</sub>	Ammoniaksynthese	Luft

Die Meßbereiche dieser Geräteausführung variieren von 0,5 Vol.-% H<sub>2</sub> in Luft bis 0–100 Vol.-% Chlor im Prozeßgas. Sämtliche gerätebedingten Driften und Meßfehler liegen jeweils unter 1% vom Anzeigewert, so daß man bei diesem Gerät von einer sehr hohen Genauigkeit ausgehen kann. Die Zeitkonstante (Ansprechverhalten) beträgt je nach Meßaufgabe und Meßgasdurchfluß 6 bis 20s (T<sub>90%</sub>-Zeit).

In Tabelle 2.1 ist eine Aufstellung von typischen Meßaufgaben mit den entsprechenden Meßbereichen und Vergleichsgasen zusammengestellt. Hervorzuheben sind auch die verschiedenen Ausführungen für Anwendungen in explosionsgefährdeten Räumen, die sowohl in druckfester Kapselung (Ex-d) als auch in einer gespülten Version (Ex-p) erhältlich sind.

**CALDOS 7 (Hartmann & Braun AG)**

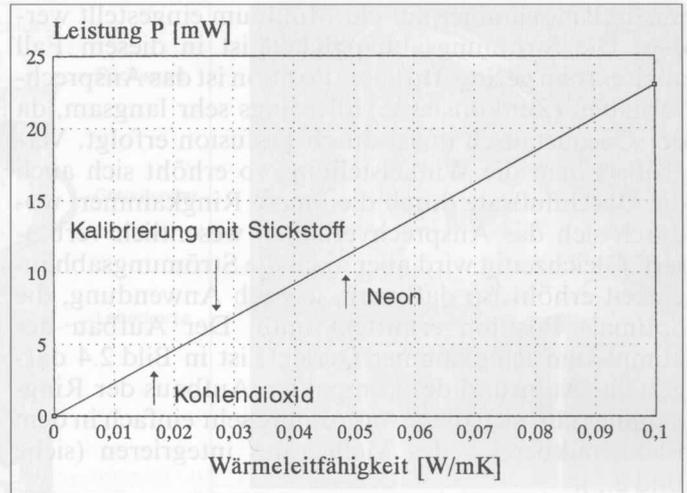
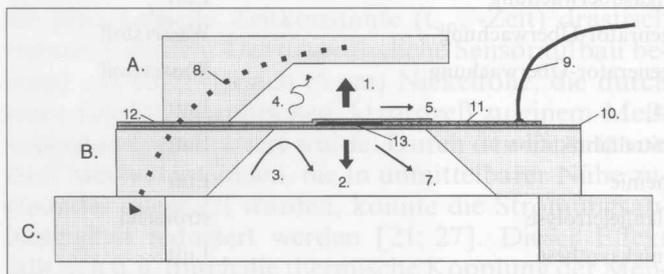
Der CALDOS 7 unterscheidet sich vom CALDOS 5 ausschließlich durch einen anderen Aufbau der Meßzelle. Als Meßwiderstand wurde bei dieser Geräteausführung erstmalig ein mikromechanischer Wärmeleitfähigkeitsensor eingesetzt. Im Bild 2.11 ist ein solcher Sensor dargestellt. Durch den miniaturisierten Aufbau des Sensors erhält man, wie beim HYDROS 100, eine sehr schnelle Meßwertanzeige, die insbesondere bei On-line-Regelprozessen von großer Wichtigkeit ist. Im Bild 2.12 ist das Sensorelement im Querschnitt zu sehen. Der Aufbau besteht aus drei Teilen: Sockel (C.), dem Sensorchip (B.) und dem Deckel (A.). Der Sensorchip hat im Zentrum einen trapezförmigen Ausbruch, der durch einen anisotropen Ätzprozeß erzeugt wird, so daß eine dünne (< 1 µm) Silizium-Nitrid-



◁ Bild 2.11: Ansicht des mikromechanischen Wärmeleitfähigkeitsensors TCS 208.

**Bild 2.12:** Querschnitt durch den mikromechanischen Wärmeleitfähigkeitsensor TCS 208.

A: Deckteil, B: Sensorchip, C: Bodenteil; 1 + 2: Wärmeleitung (Gas), 3: Konvektion (Strömung), 4: thermische Konvektion, 5: laterale Wärmeleitung (Membrane), 7: Wärmestrahlung, 8: Wärmeableitung vom Deckel zum Sockel, 9: Bonddraht, 10: Siliziumnitrid-Schicht (Membrane), 12: Passivierungsschicht, 13: Sensorwiderstand (Nickel)



**Bild 2.13:** Kennlinie des TCS 208.

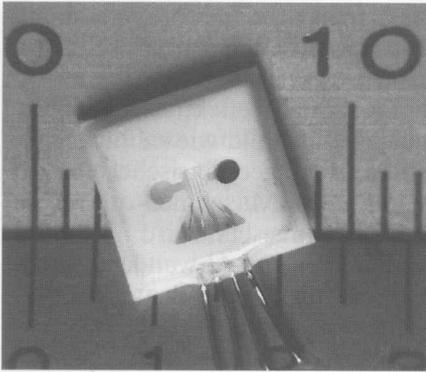
Membrane (10) als Träger für den Meßwiderstand (13) stehen bleibt. Der Meßwiderstand (Nickel) wird auch in diesem Fall mit einer zusätzlichen Passivierungsschicht (12) aus SiO<sub>2</sub> geschützt. Der Meßwiderstand (13) ist über die Leiterbahn (11) an den Bond-Draht (9) angeschlossen, über den das Meßsignal (Widerstandsänderung) abgegriffen wird. Wesentlicher Unterschied zu allen bisher behandelten Geräteausführungen ist bei diesem Sensor, daß der Meßwiderstand auf eine konstante Temperatur stabilisiert wird. Die zugeführte elektrische Leistung P ist dann ein direktes Maß für die Wärmeleitung und damit für die Konzentration in der Mikrozelle. Im Bild 2.13 ist die zugeführte elektrische Leistung für unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten der Gase bei einer konstanten Übertemperatur der Membrane dargestellt. Die Wärmeübertragungsanteile sind im Bild 2.12 angegeben. Der Hauptanteil ist die Wärmeleitung durch das Gas zum Deckel (1) bzw. Sockel (2). Die laterale Wärmeleitung (5) über die Membrane und die Konvektion (4) können vernachlässigt werden. Dies gilt bis zu einem gewissen Maß auch für die Strahlung (7). Da der Gasaustausch in der Mikrozelle nur durch Diffusion erfolgt, ist der Anteil der erzwungenen Konvektion (3) ebenfalls zu vernachlässigen.

Die Kalibration der Sensor-Kennlinie (Bild 2.13) kann mit einem beliebigen Gas durchgeführt werden, da der Nullpunkt definiert ist und alle weiteren Punkte auf einer Geraden liegen. In der Praxis bietet sich Stickstoff als Kalibriergas an.

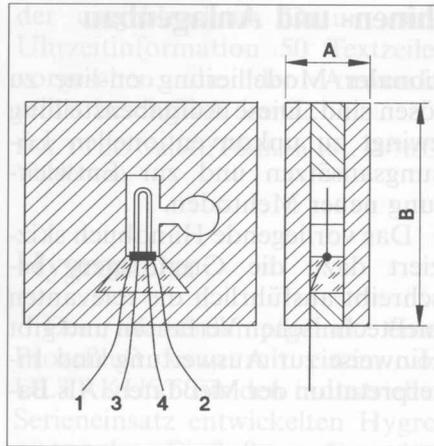
Die Zeitkonstante des gesamten Aufbaus wird mit T<sub>90</sub> < 2s angegeben. Die meisten Einflüsseffekte (Temperatur, Druck, Drift, ...) sind bei diesem Aufbau um den Faktor 2 größer als beim CALDOS 5.

**CONTHOS (LFE-Maintal)**

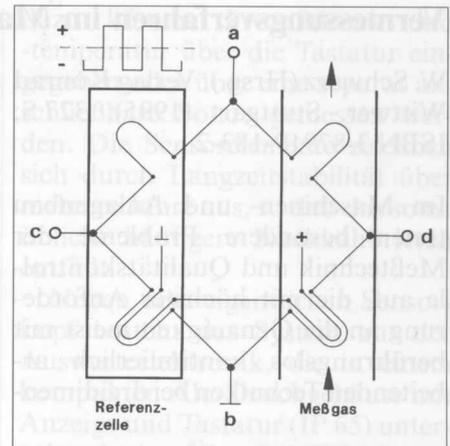
Dieses Gerät hat ebenfalls einen miniaturisierten Sensor, der allerdings nicht mit einer aufwendigen Technologie, sondern manuell hergestellt wird. Im Bild 2.14 ist diese miniaturisierte Zelle abgebildet. Sie besteht aus mehreren Keramikeilen, die miteinander über ein Hochtemperatur – Glaslot verschmolzen sind.



**Bild 2.14:** Ansicht des miniaturisierten Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle des CONTHOS.



**Bild 2.15:** Querschnitt durch die Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle des CONTHOS.



**Bild 2.16:** Brückenschaltung beim CONTHOS.

a → b Brückenversorgungsspannung, c → d Brückendiagonalspannung (Meßspannung)

In der Mikrozeile (siehe Bild 2.15) befinden sich zwei Drahtschleifen, die U-förmig gebogen sind. Die innere Schleife (3 → 4) wird durch einen Strom aufgeheizt, während die zweite äußere Schleife (1 → 2) im Temperaturgradienten der inneren Schleifen die Temperatur erfährt. Durch eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit in der Mikrozeile ändert sich auch der Gradient, so daß sich die Temperatur der äußeren Schleife ändert. Diese Änderung wird durch eine Wheatstone'sche Meßbrücke (siehe Bild 2.16) in ein Spannungssignal umgewandelt und in einem Trägerfrequenzverstärker weiterverarbeitet. Die einzelnen Widerstände bestehen aus dünnem Platindraht, der für bestimmte Anwendungen zusätzlich mit einer dünnen Glasurschicht (Siliziumoxid/aufgedampft) versehen werden kann. Die Kontaktierung der Platindrähte erfolgt mit einem Gold-Hartlot. Der beschriebene Zellaufbau mit den zwei Schleifen garantiert in gewissen Grenzen auch eine Strömungsabhängigkeit, da eine Querströmung über der Sensoranordnung kompensiert wird [49].

Die wesentlichen Vorteile dieses Meßgerätes sind:

- kurze Ansprechzeit < 1,5 s,
- hohe Arbeitstemperatur der Meßzelle bis 200 °C,
- Unabhängigkeit vom Gasdurchfluß,
- hochkorrosionsfeste Meßzelle,
- Kompensation der Gaskonvention in der Meßzelle,
- hohe Langzeitstabilität für Nullpunkt und Empfindlichkeit.

Die Hauptanwendungen für dieses Gerät liegen in der chemischen Verfahrenstechnik, wo mit korrosiven Bestandteilen (z. B. feuchter Chlorwasserstoff) zu rechnen ist und deshalb eine Zellentemperatur von 100 °C bis 200 °C erforderlich wird. Das schnelle Ansprechverhalten wird vor allem bei Meßaufgaben in der Eisen- und Stahlindustrie sowie der Medizintechnik verlangt.

(wird fortgesetzt)

**Prof. Dr. Gerhard Wiegleb**, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik, D-44139 Dortmund.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegler

## C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren

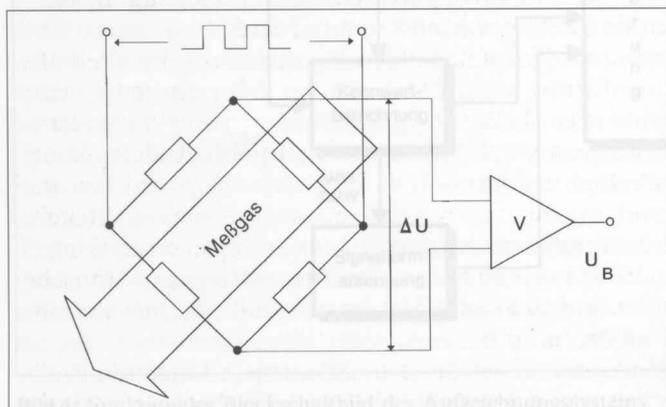
(Fortsetzung von Heft 12/1995)

### THERMOR 6N (Maihak AG)

Die Meßkammer des THERMOR 6N unterscheidet sich nicht wesentlich von den bereits vorgestellten Geräten. Ähnlich wie beim CALDOS 5 sind die Platinmeßdrähte in einer Glaskapillaren eingeschmolzen und zu einer Wheatstonschen Meßbrücke zusammengeschaltet. Das gesamte Glassystem ist in einem massiven Meßkammerblock eingesetzt und wird auf 55°C thermostatisiert. Die Signalverarbeitung erfolgt mit einem driftfreien Trägerfrequenzverfahren (Bild 2.17). Der Trärgaseinfluß läßt sich nach Angaben des Herstellers bei geringen Änderungen einkalibrieren. Störende Komponenten können auch durch Verbrennung oder Absorption mit einem zusätzlichen Reaktor vor dem Analysator entfernt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch eine simultane Parallelbestimmung der Störkomponente (z. B. mit einem NDIR-Analysator) und eine Korrekturschaltung den Einflußeffect rechnerisch zu kompensieren. Der kleinste Meßbereich wird mit 0...1 Vol.-% H<sub>2</sub> angegeben. Für Reinheitsüberwachungen in der Prozeßkontrolle sind unterdrückte Meßbereiche von 95...100 Vol.-% H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> erhältlich.

Der THERMOR 6N ist standardmäßig als 19"-Einschub mit 3HE ausgeführt. Das Gerät kann aber auch als Tischgerät mit einem tragbaren Übergehäuse (Schutzart IP 53) oder in einem Übergehäuse für die Wandmontage (Schutzart IP 55) installiert werden. Weiterhin existiert eine Doppelgehäuseausführung (TWIN-Gehäuse), in der eine gasdichte Trennung zwischen dem Analysator (Meßkammer) und der Auswertelektronik möglich ist. Diese Ausführungsform

Bild 2.17: Brückenschaltung beim THERMOR.



eignet sich besonders für Anwendungen in der chemischen Verfahrenstechnik unter rauen Umgebungsbedingungen.

### THERMATRON ANALYZER (M.S.A. USA)

Der Aufbau der Meßkammer unterscheidet sich beim THERMATRON ANALYZER wesentlich von den bisher vorgestellten geometrischen Ausführungsformen. Neben der Wärmeleitfähigkeit wird hierbei zusätzlich die Konvektion in unterschiedlichen Meßzellen mitefaßt. Durch diese Zusatzinformation kann die Konzentration einer spezifischen Komponente in einem Mehrkomponentengemisch mit einer höheren Genauigkeit (Selektivität) erfaßt werden als mit den bekannten Aufbauten. Im Bild 2.18 ist der Meßkammeraufbau (Typ M) dargestellt. Der Probengasstrom wird über eine poröse Sintermetallfritte zu einem laminaren Durchfluß gezwungen, um Turbulenzen, die zu einer Störung der natürlichen Konvektion und damit zu einer Meßwertverfälschung führen, zu verhindern.

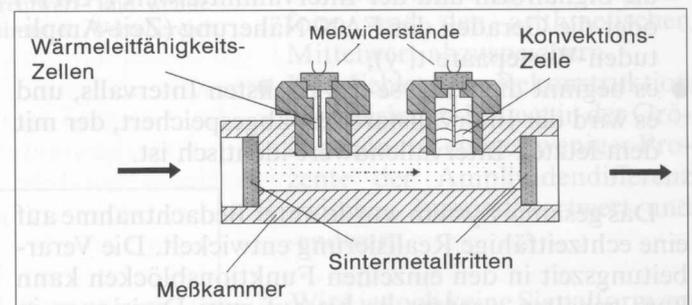


Bild 2.18: Querschnitt durch die Meßzelle beim THERMATRON (Typ M).

Weiterhin dienen diese Fritten (im Eingang und Ausgang der Meßkammer) als Flammensperren für Ex-Anwendungen. Die beiden Meßwiderstände befinden sich tangential zum laminaren Probenstrom in Meßzellen mit unterschiedlichem Innendurchmesser. Der Gasaustausch zwischen der Meßzelle und dem laminaren Probenstrom erfolgt daher ausschließlich durch Diffusion. In der Meßzelle mit dem kleinen Durchmesser wird hauptsächlich die Wärmeleitfähigkeit erfaßt, während in der größeren zusätzlich die natürliche Konvektion vorhanden ist. Da die Konvektion von anderen physikalischen Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität,...) hervorgerufen wird, erhält man zusätzliche stoffspezifische Größen, die eine Selektivierung bei bestimmten Meßaufgaben ermöglichen. Im Bild 2.19 ist die Meßbrücke mit den unterschiedlichen Zellengeometrien (Typ TC) dargestellt. Da der optimale Durchmesser für die einzelnen Gase variiert, kann man, nach Angaben des Herstellers, durch Auswahl und Kombi-

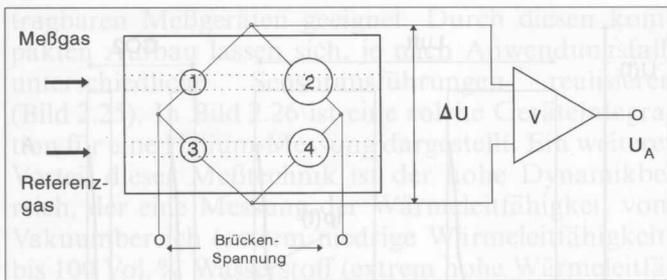


Bild 2.19: Brückenschaltung beim THERMATRON (Typ TC).

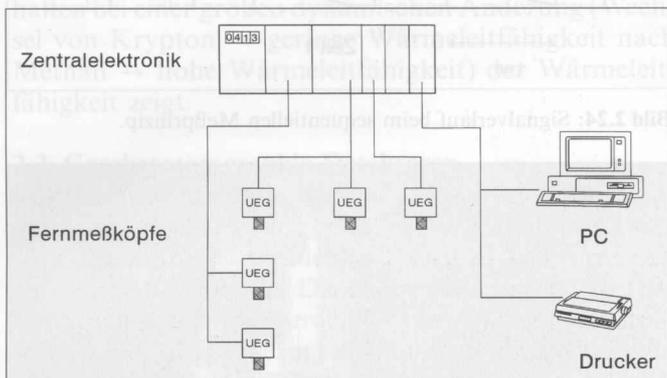


Bild 2.20: Verteilte Anordnung von Fernmeßköpfen mit einer zentralen Elektronik und PC-Auswertung.

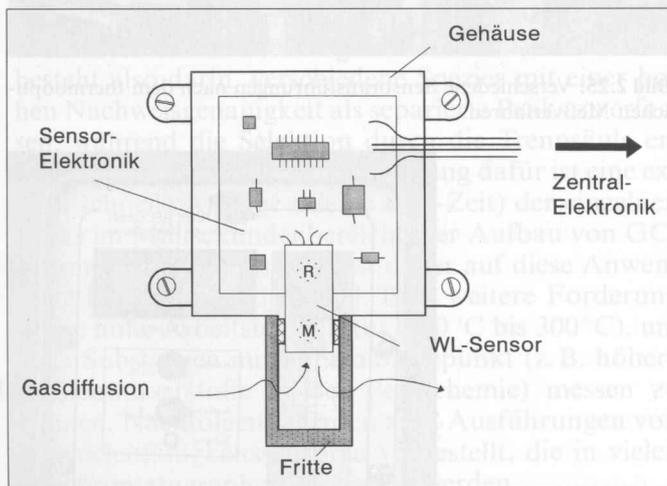


Bild 2.21: Typischer Aufbau eines Fernmeßkopfes mit einem Wärmeleitfähigkeitssensor.

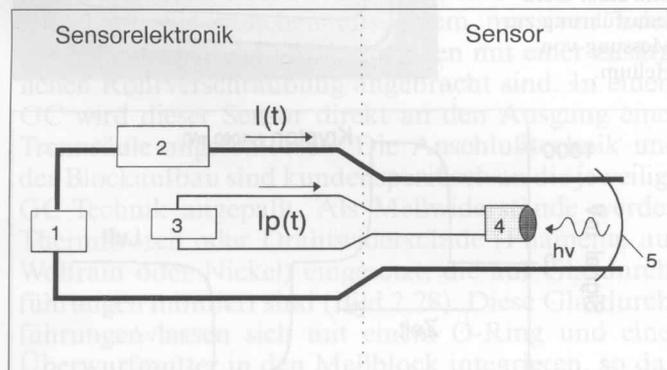


Bild 2.22: Funktionsweise des neuartigen Sensors (thermooptisches Meßverfahren) zur Bestimmung von Gaskonzentrationen über Messung der Wärmeleitfähigkeit.

nation der Zellengeometrien den Trägergaseinfluß in vielen Anwendungsfällen kompensieren. Als Beispiel für eine gelöste Applikation wird die selektive  $\text{CO}_2$ -Messung in Wasserstoff und Kohlenmonoxid angegeben. Der kleinste Meßbereich beträgt  $0..1 \text{ Vol.-% H}_2$  in  $\text{N}_2$ . Die Zeitkonstante ist bei diesem Meßverfahren relativ hoch ( $T_{90\%}$ -Zeit = 60 s), da der Durchfluß durch die Meßkammer niedrig gehalten werden muß, um die natürliche Konvektion nicht zu stören.

## 2.2 Fernmeßköpfe

Für Überwachungsfunktionen in Gebäuden und Anlagen werden ebenfalls Wärmeleitfähigkeitsverfahren zur Messung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  usw. eingesetzt. Da bei dieser Anwendung in der Regel mehrere verteilte Meßstellen erforderlich sind, erfolgt die Auswertung der Meßergebnisse in einer zentralen Überwachungsaufgabe niedrig zu halten, müssen die Fernmeßköpfe preiswert und kompakt aufgebaut sein. Wärmeleitfähigkeitssensoren bieten dafür eine ideale Voraussetzung. Der Sensor wird dazu in einem dichten Kunststoff- oder Metallgehäuse integriert, das für eine Wandmontage geeignet ist. Der Gasaustausch erfolgt meistens über Sintermetalfritten, die direkt der Umgebungsluft ausgesetzt sind, um eine kurze Ansprechzeit zu realisieren. Je nach Gerätehersteller werden die Sensorsignale als Widerstandsänderung (ohne zusätzliche Elektronik) oder aufbereitet als Stromausgang ( $0,2..1 \text{ mA}$ , o. ä.) übertragen. In jüngster Zeit kommt allerdings auch der Übertragung über einen standardisierten Bus große Bedeutung zu, da die Störanfälligkeit und Diagnosemöglichkeiten wesentlich günstiger sind. Weiterhin wird bei Bus-Systemen die Verkabelung, auch bei größeren Übertragungsstrecken, vereinfacht. Die Meßbereiche orientieren sich für diese Anwendungen zumeist an der unteren Explosionsgrenze (UEG) und liegen deshalb zwischen 3 und 5 Vol.-%  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$ . Da die Fernmeßköpfe zur Überwachung der UEG in den gefährdeten Räumen installiert werden, müssen diese Sensoren auch einen entsprechenden Ex-Schutz aufweisen, um nicht selbst eine Explosion auszulösen. Viele Gerätehersteller qualifizieren daher ihre Meßköpfe in einer eigensicheren Ausführungsform. In Bild 2.21 ist der schematische Aufbau eines solchen Fernmeßkopfes dargestellt. Die Aufbauten der einzelnen Anbieter unterscheiden sich nicht wesentlich. Lediglich die Konzepte für die Datenübertragung bzw. den Systemaufbau sind unterschiedlich.

Eine vollkommen neue Meßtechnik, die ebenfalls nach dem Wärmeleitfähigkeitsverfahren arbeitet, wurde von der Ritschel GmbH für Fernmeßköpfe bzw. OEM-Sensormodulen eingeführt [51]. Anders als bei allen bisher vorgestellten Meßtechniken wird hier die Temperaturänderung, infolge der Wärmeleitfähigkeit, nicht durch eine Widerstandsänderung in einer Wheatstonschen Meßbrücke, sondern durch eine optische Detektion mit einer Fozelle ermittelt (thermooptisches Verfahren).

In Bild 2.22 ist das Prinzip dieses neuartigen Meßverfahrens dargestellt. Ein metallischer Sensordraht

(ca. 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser, 7 mm Länge) wird mit einer definierten Spannung  $U(t)$  angesteuert. Dadurch heizt sich der Sensordraht auf. Mit Hilfe eines Fotoelements wird dann die von der Drahtoberfläche emittierte Strahlung erfaßt. Nach Erreichen einer vorgegebenen Strahlungsintensität (A), die nach dem Planckschen Strahlungsgesetz einer definierten Temperatur entspricht, erfolgt automatisch eine Abschaltung des Aufheizvorganges. Sowohl das zeitliche Verhalten der Aufheizphase als auch die nun einsetzende Abkühlungsphase des Sensordrahtes hängen von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases ab. Durch eine zweite untere Fotoschwelle (B) wird der Aufheizvorgang erneut gestartet, so daß sich ein selbstschwingender Vorgang (oszillierendes Meßprinzip) [52] einstellt. Diese gemessene Frequenz  $f$  ist dabei direkt proportional zu der Gaskonzentration  $c$ . Im Bild 2.23 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

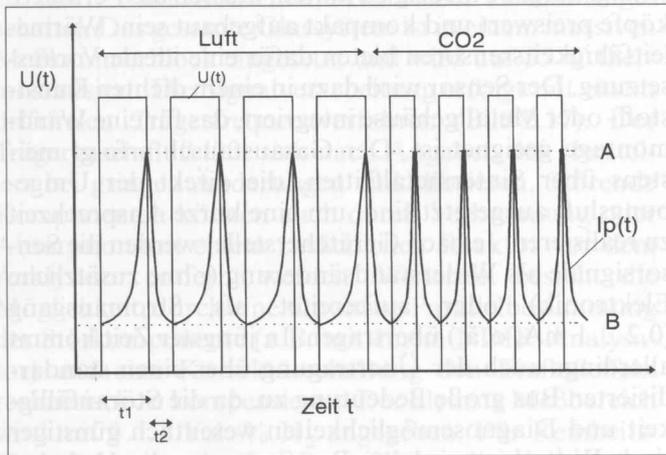


Bild 2.23: Signalverlauf des oszillierenden Meßprinzips.

Eine andere Möglichkeit der Signalverarbeitung ist das sequentielle Meßprinzip. In diesem Fall wird nur der Heizekt des Sensordrahtes zur Meßsignalbildung herangezogen. Die gasanalytische Information steckt hierbei in der zeitlichen Differenz ( $t_{an} - t'_{an}$ ) der Aufheizzeiten für die unterschiedlichen Gasgemische. Nach dieser Messung kann eine bis zu hundertfach längere Auszeit (Ruhezeit) eingestellt werden, um z. B. bei batteriebetriebenen Meßgeräten eine niedrigere Leistungsaufnahme (bis zu 70%) zu erreichen. Auf die Ansprechzeit des Sensors hat dieses Verfahren, im Vergleich zu den geschwindigkeitsbestimmenden Gasaustauschvorgängen, nur einen sehr geringen Einfluß, der i. a. dann auch vernachlässigt werden kann. Im Bild 2.24 ist der zeitliche Ablauf des sequentiellen Verfahrens dargestellt.

Die Vorteile dieses neuen dynamischen Meßverfahrens liegen vor allem in der hohen Empfindlichkeit sowie der geringen Leistungsaufnahme, die vom Hersteller mit 200 mW für das oszillierende Meßverfahren und 50 mW für die sequentielle Ausführung (incl. Meßelektronik) angegeben wird. Der gesamte Sensoraufbau paßt in einen zylindrischen Meßkopf mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 10 mm und ist somit besonders gut für den Einsatz in

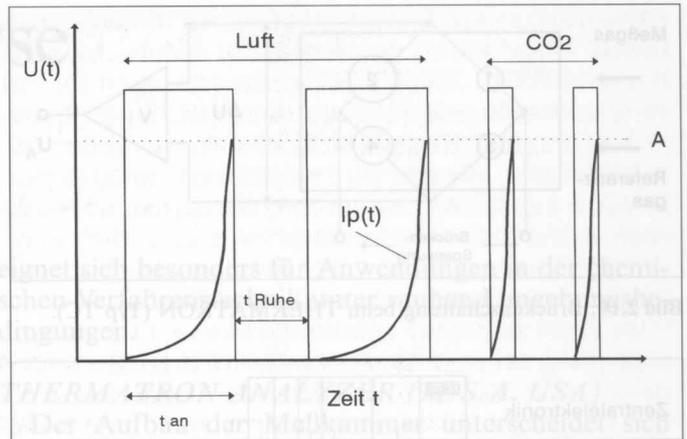


Bild 2.24: Signalverlauf beim sequentiellen Meßprinzip.

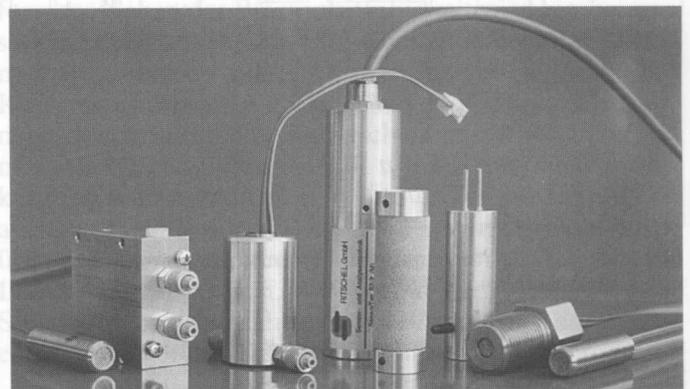


Bild 2.25: Verschiedene Sensorausführungen nach dem thermooptischen Meßverfahren.

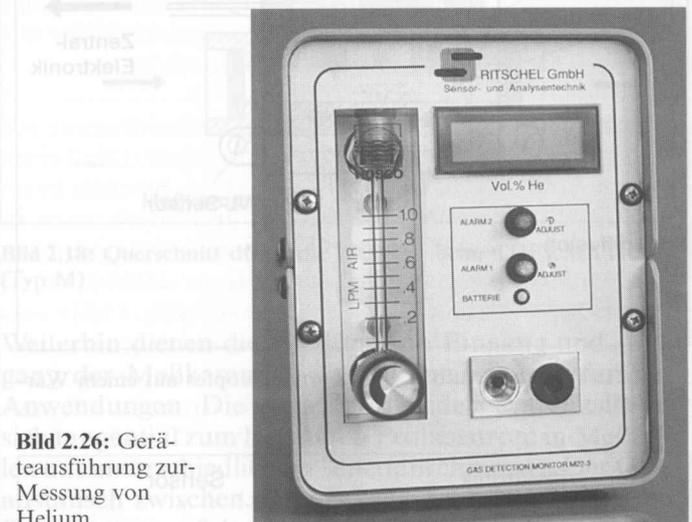


Bild 2.26: Geräteausführung zur Messung von Helium.

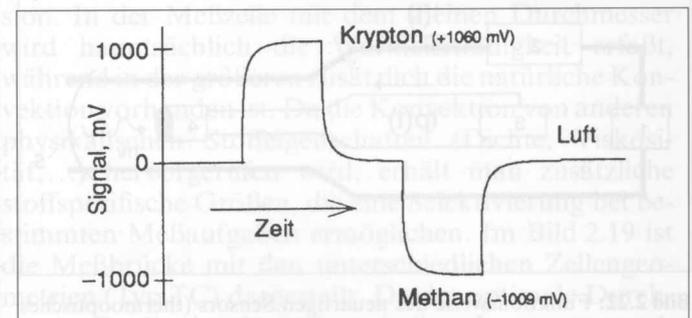


Bild 2.27: Dynamik-Verhalten des Sensormoduls SM3.

tragbaren Meßgeräten geeignet. Durch diesen kompakten Aufbau lassen sich, je nach Anwendungsfall, unterschiedliche Sensorausführungen realisieren (Bild 2.25). In Bild 2.26 ist eine solche Geräteintegration für eine Helium-Messung dargestellt. Ein weiterer Vorteil dieser Meßtechnik ist der hohe Dynamikbereich, der eine Messung der Wärmeleitfähigkeit vom Vakuumbereich (extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit) bis 100 Vol. % Wasserstoff (extrem hohe Wärmeleitfähigkeit) ermöglicht.

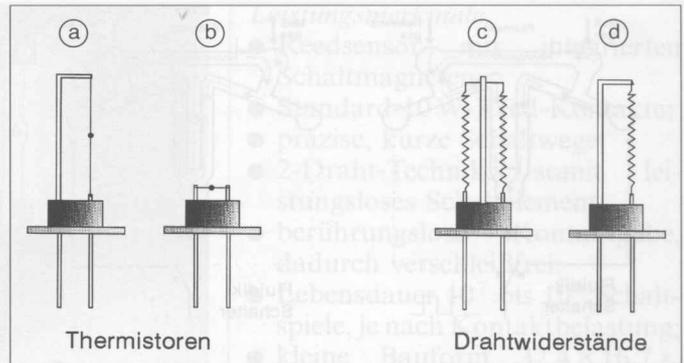
Im Bild 2.27 ist ein Ergebnis dargestellt, das das Verhalten bei einer großen dynamischen Änderung (Wechsel von Krypton  $\rightarrow$  geringe Wärmeleitfähigkeit nach Methan  $\rightarrow$  hohe Wärmeleitfähigkeit) der Wärmeleitfähigkeit zeigt.

### 2.3 Gaschromatographie-Detektoren

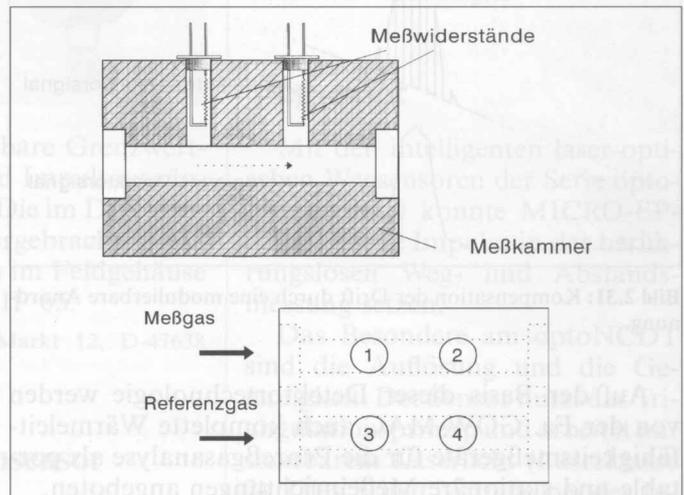
In der Gaschromatographie (GC) haben Wärmeleitfähigkeitszellen eine ausgesprochen große Bedeutung [50], da hierbei wesentliche Vorteile dieser Meßzellen zum Tragen kommen. Die Nachteile, wie mangelnde Selektivität, werden durch die GC-Technik kompensiert. In einem GC werden die unterschiedlichen Komponenten durch eine sogenannte Trennsäule separiert. Da diese Trennung diskontinuierlich durch eine Injektion der Probe (Gas) zu einem Trägergasstrom erfolgt, können die verschiedenen Komponenten zeitlich nacheinander mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) detektiert werden. Die Aufgabe des WLD in einem GC besteht also darin, verschiedene Spezies mit einer hohen Nachweisgenauigkeit als separierte Peaks zu erfassen, während die Selektion durch die Trennsäule erfolgt. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist eine extrem schnelle Anzeige (kleine  $t_{90\%}$ -Zeit) der einzelnen Peaks im Millisekundenbereich. Der Aufbau von GC-Wärmeleitfähigkeitszellen ist daher auf diese Anwendung hin optimiert [29; 50]. Eine weitere Forderung ist ein hohe Arbeitstemperatur (200 °C bis 300 °C), um auch Substanzen mit hohem Siedepunkt (z. B. höhere Kohlenwasserstoffe in der Petrochemie) messen zu können. Nachfolgend werden zwei Ausführungen von Wärmeleitfähigkeitssensoren vorgestellt, die in vielen Gaschromatographen eingesetzt werden.

#### GOW-MAC Instrument

Die Detektoren der Fa. GOW – MAC sind modular aufgebaut. Sie bestehen aus einem massiven Edelstahlblock, in dem Längsbohrungen mit einer zusätzlichen Rohrverschraubung angebracht sind. In einem GC wird dieser Sensor direkt an den Ausgang einer Trennsäule angeschlossen. Die Anschlußtechnik und der Blockaufbau sind kundenspezifisch an die jeweilige GC-Technik angepaßt. Als Meßwiderstände werden Thermistoren oder Drahtwiderstände (Filamente aus Wolfram oder Nickel) eingesetzt, die auf Glasdurchführungen montiert sind (Bild 2.28). Diese Glasdurchführungen lassen sich mit einem O-Ring und einer Überwurfmutter in den Meßblock integrieren, so daß beliebige Kombinationen aus Meßwiderständen, Meßblock und Anschlußtechnik möglich sind. Insgesamt befinden sich immer vier gleiche Meßwiderstände (zwei



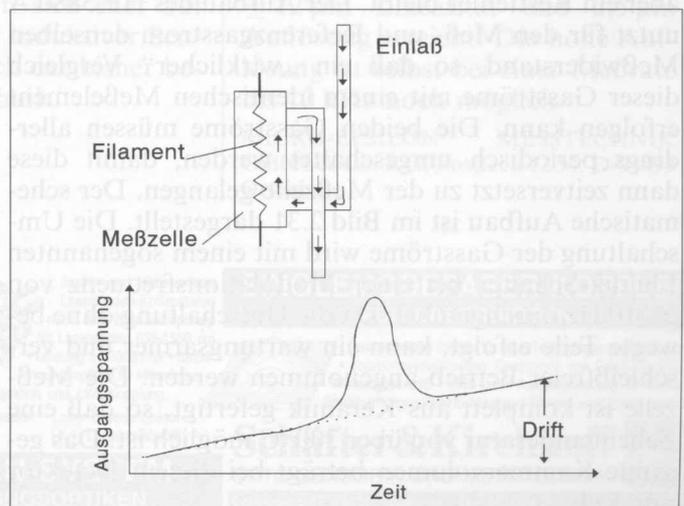
**Bild 2.28:** Verschiedene Ausführungsformen für montierte Meßwiderstände.

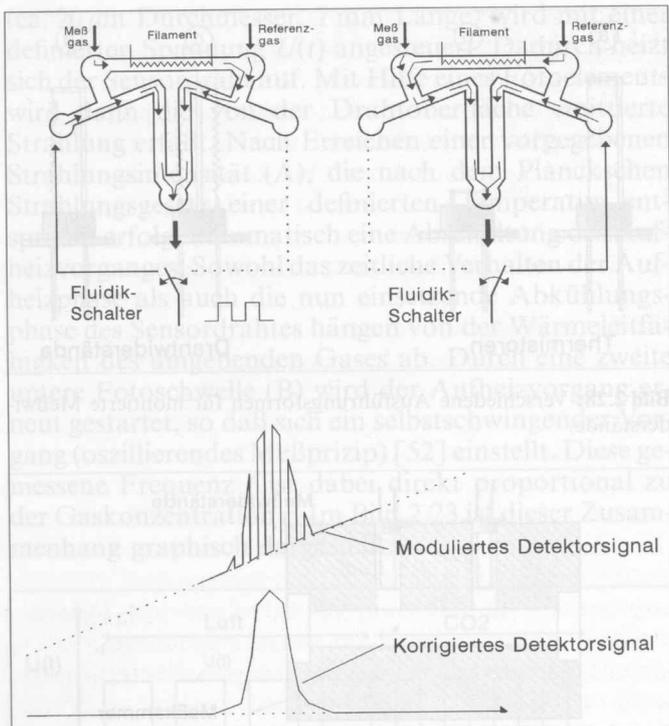


**Bild 2.29:** Querschnitt durch eine Meßkammer für die Gaschromatographie mit Meßwiderständen vom Typ D.

im Meßgasstrom und zwei im Referenzgasstrom) in einem Block, die zu einer Wheatstonschen Meßbrücke verschaltet werden (Bild 2.29). Für Anwendungen in der Kapillarsäulen-Gaschromatographie gibt es eine Spezialausführung (Modell 10-955 MICRO-TCD) mit extrem kleiner Zeitkonstanten, bedingt durch das geringe Kammervolumen von 20  $\mu$ l.

**Bild 2.30:** Driftverhalten einer einfachen Meßzelle mit einem Meßwiderstand ohne Kompensation.





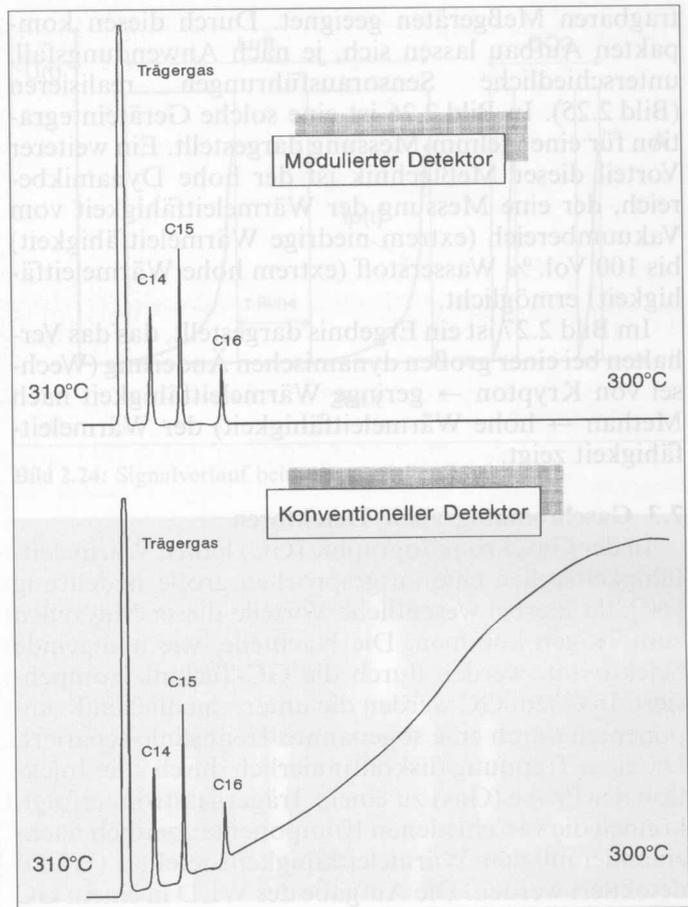
**Bild 2.31:** Kompensation der Drift durch eine modulierbare Anordnung.

Auf der Basis dieser Detektortechnologie werden von der Fa. GOW-MAC auch komplette Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräte für die Prozeßgasanalyse als portable und stationäre Meßeinrichtungen angeboten.

**Hewlett-Packard**

Speziell für die GC-Technik (Kapillar-Gaschromatographie) wurde auch der Wärmeleitfähigkeitsdetektor vom Typ HP 5880 A entwickelt. Dieser Detektor hat eine bessere Meßstabilität und ein günstigeres Ansprechverhalten als vergleichbare Aufbauten.

Im Bild 2.30 ist eine einfache Meßzelle mit nur einem Meßwiderstand dargestellt. Driften, die durch die Gasströmung oder Temperaturänderungen der Umgebung zustandekommen, gehen direkt in das Meßergebnis ein. Kompensationen durch eine Vollbrücke mit 4 Meßwiderständen verbessern zwar diese Situation, aber ein Restfehler bleibt. Der Aufbau des HP 5880 A nutzt für den Meß- und Referenzgasstrom denselben Meßwiderstand, so daß ein „wirklicher“ Vergleich dieser Gasströme mit einem identischen Meßelement erfolgen kann. Die beiden Gasströme müssen allerdings periodisch umgeschaltet werden, damit diese dann zeitversetzt zu der Meßzelle gelangen. Der schematische Aufbau ist im Bild 2.31 dargestellt. Die Umschaltung der Gasströme wird mit einem sogenannten Fluidik-Schalter bei einer Modulationsfrequenz von ca. 10 Hz durchgeführt. Da die Umschaltung ohne bewegte Teile erfolgt, kann ein wartungsarmer und verschleißfreier Betrieb angenommen werden. Die Meßzelle ist komplett aus Keramik gefertigt, so daß eine Zellentemperatur von über 300°C möglich ist. Das gesamte Kammervolumen beträgt bei diesem Detektor nur 5 µl.



**Bild 2.32:** Vergleichsmessung zwischen einer konventionellen Meßzelle und einer modulierbaren Ausführung [38].

Im Bild 2.32 ist eine Vergleichsmessung zwischen einer konventionellen Meßzelle und der modulierbaren Ausführung dargestellt. Man erkennt hierbei sehr schön, wie der Temperaturfehler durch Änderung der Detektortemperatur von 310°C auf 300°C vollständig kompensiert wird.

**Literatur**

- [46] Hengstenberg, J., Sturm, B. und Winkler, O.: Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik; Band II: Betriebsmeßtechnik II (Physikalische Analytik). Springer-Verlag, Heidelberg (1983).
- [47] Wiegleb, G.: Vorrichtung zur meßtechnischen Auswertung von Gasen mittels einer auf Gasströmungen ansprechende Meßzelle. Deutsche Patentanmeldung 35 17 240 (1985).
- [48] Vogt, R.: Schaltungsanordnung zum Abgleich der Meßdiagonalspannung einer Widerstandsbrückenschaltung. Deutsche Patentanmeldung 36 63 311.
- [49] Schunck, G.: Fühler zur Messung der Wärmeleitung in Gasen. Deutsche Patentanmeldung 29 52 137 (1979).
- [50] Schomburg, G.: Gaschromatographie. VCH Verlagsgesellschaft, 2. Auflage, Weinheim (1987).
- [51] Produktinformation der Ritschel GmbH, Köln: OEM-Sensormodul SM 3 für die Gaßmeßtechnik.
- [52] Ritschel, M.: Private Mitteilung. (wird fortgesetzt)

**Prof. Dr. Gerhard Wiegleb**, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik, D-44139 Dortmund.

# Industrielle Gasanalyse

Gerhard Wiegleb und Gerhard Wagner

## C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren

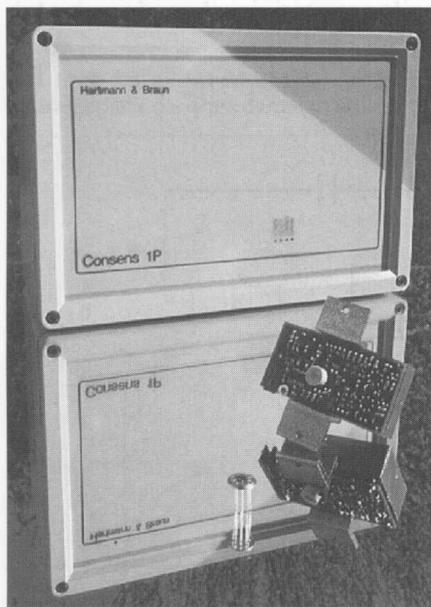
(Fortsetzung von Heft 1/1996)

### 3 Anwendungen

Wärmeleitfähigkeitsanalysatoren eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen in z.T. sehr unterschiedlichen Bereichen. Obwohl die Selektivität dieses Meßverfahrens limitiert ist, lassen sich durch Zusatzmaßnahmen und intelligente Auswertalgorithmen wesentliche Verbesserungen erzielen. Im folgenden werden Applikationen beschrieben, die mit dieser Meßtechnik erschlossen wurden.

#### 3.1 Tetrachlorethen-Monitor

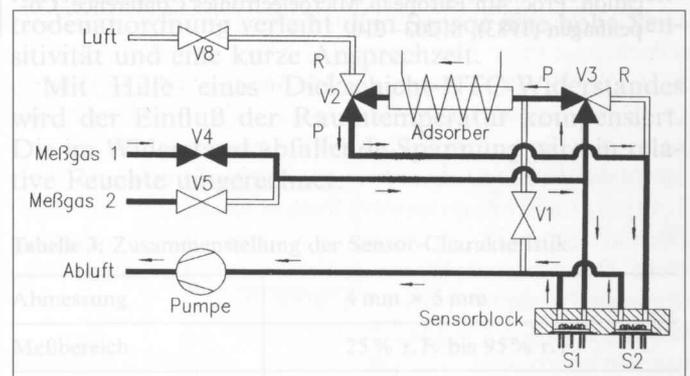
Vom Gesetzgeber wurde im Dezember 1992 eine Umweltschutzverordnung (2.BlmSchV.) mit dem Ziel novelliert, die Emissionen chlorierter Lösemittel aus Reinigungseinrichtungen zu reduzieren. Speziell für die Überwachung des vorgegebenen Grenzwertes wurde ein Gerät (Consens 1P) auf der Basis der Wärmeleitfähigkeitsmessung entwickelt. Das Gerät dient zur Konzentrationsbestimmung von Tetrachlorethen ( $C_2Cl_4$ ) in Chemischreinigungen und Metallentfettungsanlagen. Erst bei Unterschreitungen des vorgegebenen Grenzwertes wird die Freigabe der Tür- bzw. Schleusenverriegelung der Anlagen veranlaßt, um eine Anreicherung von  $C_2Cl_4$  in der Umgebungsluft zu verhindern. Die Meßwerte liegen dabei i.R. zwischen 0–15000 ppm  $C_2Cl_4$  und werden über eine Schnittstelle an eine speicherprogrammierbare Steuerung



**Bild 3.1:** Ansicht des Tetrachlorethen-Monitors CONSENS 1P.

übermittelt. Der Monitor (Bild 3.1) wird in die entsprechenden Reinigungsanlagen integriert und muß deshalb auch robust, stoß- und rüttelfest sein. Weiterhin soll das Meßergebnis in kurzer Zeit (ca. 5s) vorliegen.

Da diese Randbedingungen von konventionellen Sensoren nicht eingehalten werden können, wurde ein miniaturisierter WL-Sensor (Bild 2.11) zum Nachweis der  $C_2Cl_4$ -Konzentration ausgewählt. Um die Genauigkeit von  $\pm 20$  ppm hinsichtlich Drift, Temperaturfehler und Querempfindlichkeiten sicherzustellen, wird die Differenz zwischen dem Meßgas (direkt aus der Reinigungsanlage) und einem Referenzgas gemessen. Das Referenzgas wird im Gerät durch einen Adsorber produziert, der selektiv nur das  $C_2Cl_4$  aus dem Meßgas entfernt. Mit dieser Maßnahme ist im Betriebszustand *Feinmessung* ein Meßbereich von 0–5000 ppm möglich. Der Adsorber wird automatisch regeneriert, sobald die Aufnahmekapazität erschöpft ist. Zusätzlich bietet das Gerät im Betriebszustand *Grobmessung* die Möglichkeit, ohne Adsorber, zeitlich unbegrenzt, Konzentrationen bis 15000 ppm zu messen. Der gesetzlich vorgeschriebene Grenzwert von 290 ppm in Chemischreinigungen (145 ppm für Metallentfettungsanlagen) wird immer im Betriebszustand *Feinmessung*, d.h. mit interner Referenzgasbildung, durchgeführt.



**Bild 3.2:** Pneumatisches Blockschaltbild im Betriebszustand *Feinmessung*.

Im Bild 3.2 ist das Blockschaltbild zur pneumatischen Gasführung des Gerätes im Betriebszustand *Feinmessung* dargestellt. Im Sensorblock sind die Sensorelemente in einer Meßkammer mit geringem Kammervolumen an das Meßgas angekoppelt. Über Heiz- und Temperaturmeßelement werden die Sensoren auf konstanter Temperatur gehalten. In der Meßkammer sind sie außerdem gegen eine direkte Anströmung geschützt. Um das Meßgas zur Referenzbildung von  $C_2Cl_4$  zu befreien, wird es durch den Adsorber geleitet,

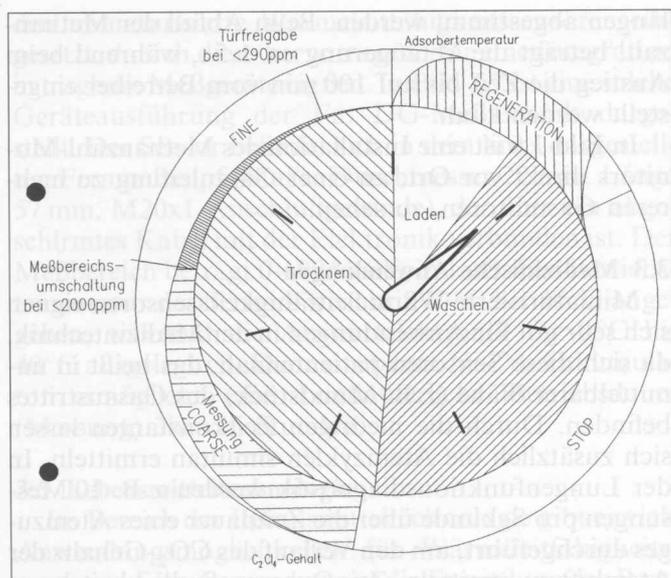
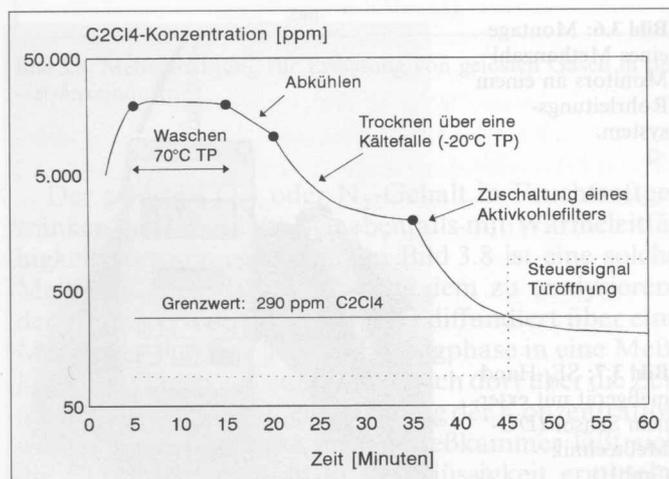


Bild 3.3: Sequenzen des Waschvorgangs.

in dem sich ca.  $1\text{ cm}^3$  eines speziellen Adsorbentmaterials (Sorbathene/Dow Chemical) befinden. Nach einer maximalen Beladung (z. B. 10 min bei  $2000\text{ ppm C}_2\text{Cl}_4$ ) muß der Adsorber für eine definierte Zeit auf  $120^\circ\text{C}$ , bei gleichzeitiger Bestromung mit Luft, aufgeheizt werden. Er ist so ausgelegt, daß die Betriebstemperatur, wenige Minuten nach Beginn der Regeneration, wieder erreicht wird. Die Ventile 4 und 5 ermöglichen die Auswahl eines Meßeinganges. Ventil 8 verhindert die unbeabsichtigte Abgabe von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ -verunreinigtem Gas an die Umgebungsluft. Die Ventile 1..3 führen den Sensoren, in Abhängigkeit vom Betriebszustand, das geeignete Gas zu und erlauben die Regeneration des Adsorbers. Sie sind pneumatisch so verschaltet, daß folgende Betriebszustände möglich sind:

I. Bei der Grobmessung wird das Meßgas (aus Ventil 4 oder 5) auf beide Sensoren geleitet. Dabei sind die Ventile 1 und 8 geschlossen, während sich die Ventile 2 und 3 in Stellung R befinden.

Bild 3.4: Meßwerte des CONSENS 1P während der Wasch- und Trocknungsphase.



II. Bei der Feinmessung wird das Meßgas direkt auf den Sensor S1 geleitet, während der Sensor S2 über den Adsorber angeschlossen ist (Ventil 1 und 8 geschlossen, Ventil 2 und 3 in Stellung P).

III. Während der Regenerationsphase kann zur gleichzeitigen Grobmessung das Meßgas auf beide Sensoren S1 und S2 geleitet werden. Der Adsorber wird während dieser Phase mit Luft beaufschlagt.

Im Bild 3.3 sind die einzelnen Sequenzen eines Waschvorgangs dargestellt, im Bild 3.4 die Meßwerte in der Wasch- und Trocknungsphase.

### 3.2 Methanzahl-Monitor

Der Methanzahl-Monitor dient zur betriebsmäßigen Überwachung des Brenngases für Gasmotoranlagen auf Veränderungen der Methanzahl (MZ) im Winterbetrieb. Die Gasversorgungsunternehmen (GVU) mischen dabei zur Spitzendeckung üblicherweise dem Grundgas (vom Vorlieferanten) Ersatzgase (z. B. Butan/Propan-Luft-Gemische) zu. Die Zumischrate wird so gesteuert, daß die Wobbezahl oder der Brennwert konstant gehalten werden, d. h. Brennereinstellungen bzw. die Abrechnungsgrundlage auf der Verbraucherseite können beibehalten werden. Die für das Klopfverhalten von Gasmotoren bestimmende Größe Methanzahl verschlechtert sich jedoch dabei, so daß zum Schutz der Motoren Veränderungen am Zündzeitpunkt oder anderen Betriebsparametern erforderlich sind. Bei gegebenem Grund- und Zumischgas sind sowohl die Methanzahl als auch die Wärmeleitfähigkeit von der Zumischrate abhängig. Analysen zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit bei der Zumischung von Flüssiggas-Luft-Gemischen zum Erdgas und die Methanzahl gut korrelieren, wenn

- das Grundgas Erdgas (durchaus verschiedene Brennwerte) ist,
- das Zumischgas wobbegleich oder brennwertgleich mit dem Grundgas ist,
- das Zumischgas ein Butan-Luft-Gemisch oder ein Propan-Luft-Gemisch ist,
- das Gasgemisch innerhalb der DVGW-Richtlinie G260 [53] bleibt,
- die Methanzahl bekannt ist,
- bekannt ist, ob ein Butan- oder Propan-Gemisch zumischung wird.

Die Wärmeleitfähigkeit des Gases wird für eine schnelle Regelung direkt in der Zuleitung zum Gasmotor gemessen. Tritt durch Zumischung eine Veränderung der Gaszusammensetzung und damit auch der Methanzahl auf, ändert sich die Wärmeleitfähigkeit. Der Aufnehmerkopf (Bild 3.5) ist so in der Gasleitung angeordnet, daß innerhalb der Anstiegszeit (einige Sekunden) und der Reaktionszeit der Motorsteuerung noch kein verändertes Gas den Motor erreicht hat. Die Steuerung erhält Kenntnis von der Veränderung über ein methanzahlabhängiges  $4\text{...}20\text{-mA}$ -Ausgangssignal. Die Motorsteuerung verändert daraufhin die Betriebsparameter des Motors. Wird die Zumischrate wieder verringert, so sorgt die etwas längere Abfall-

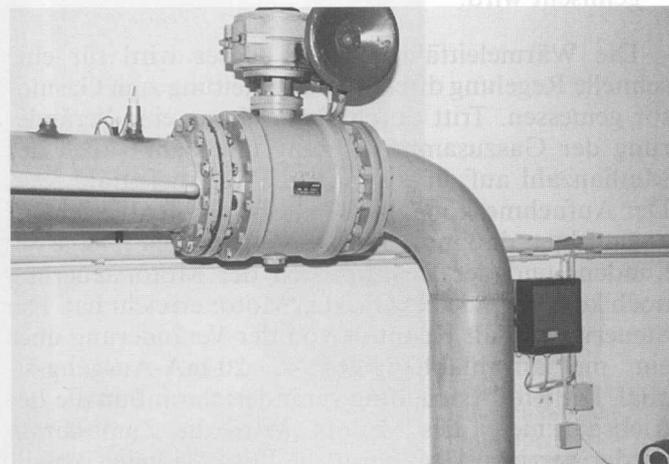


**Bild 3.5:** Methanzahl-Sensor, eingeschraubt in einer Rohrleitung.

Verzögerung dafür, daß die Motoreinstellung erst dann wieder in den Normalzustand zurückgenommen wird, wenn das Gasgemisch aus der Motorzuleitung vollständig verbraucht ist.

Das Gerät ist in einen separaten Aufnehmerkopf und die Elektronikereinheit unterteilt. Der Aufnehmerkopf besteht aus einem Edelstahlgehäuse mit dem miniaturisierten Wärmeleitfähigkeitssensor TCS 208 (Hartmann & Braun AG) und einer davor angeordneten Sintermetall-Fritte (mechanischer Schutz). Der gesamte Meßkopf ist bis 4 bar druckdicht. Der Gasaustausch erfolgt ausschließlich per Diffusion durch die Metallfritte. Die Zeitkonstante für den Gasaustausch liegt bei ca. 1,5 s, während die Zeitkonstante des Sensorelementes nur 100 ms beträgt.

In der Elektronikereinheit (separates Metallgehäuse) sind die Bedienelemente für den Grundgasabgleich und die Propan-Butan-Umschaltung untergebracht. Der Meßwert wird nicht angezeigt, sondern nur über das 4...20-mA-Signal übertragen. Der Meßbereich von 30...100 MZ wird durch eine Polynomverrechnung dritter Ordnung aus der Wärmeleitfähigkeitsmessung ermittelt. Die erforderlichen Schaltschwellen sind frei parametrierbar. Die Reaktionszeiten sind ebenfalls frei einstellbar und können auf die jeweiligen Rohrleitungs-



längen abgestimmt werden. Beim Abfall der Methanzahl beträgt die Verzögerung ca. 1,5 s, während beim Anstieg die Zeit bis auf 100 min vom Betreiber eingestellt werden kann.

In Bild 3.6 ist eine Installation des Methanzahl-Monitors direkt vor Ort, an einer Gaszuleitung zu mehreren Gasmotoren, zu sehen.

### 3.3 Medizinische Anwendungen

Miniaturisierte Wärmeleitfähigkeitssensoren eignen sich sehr gut für Anwendungen in der Medizintechnik, da sich diese Sensoren patientennah, das heißt in unmittelbarer Nähe (z. B. Mundstück) des Gasaustrittes befinden. Durch die niedrigen Zeitkonstanten lassen sich zusätzlich die Atemzyklen simultan ermitteln. In der Lungenfunktionsdiagnostik werden z. B. 10 Messungen pro Sekunde über die Zeitdauer eines Atemzuges durchgeführt, um den Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Gehalts der Atemluft zu ermitteln. Zur Querempfindlichkeitskompensation werden zwei identische Sensorelemente eingesetzt, die sich allerdings auf unterschiedlichen Membrantemperaturen befinden. Mit Hilfe dieser zwei Messungen werden die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit der Gase für eine Selektivierung ausgenutzt.

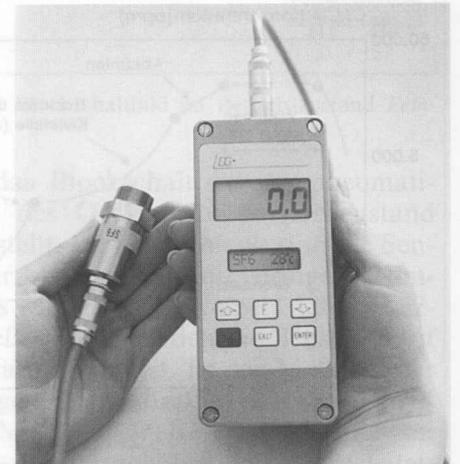
Eine weitere Anwendung von Wärmeleitfähigkeitssensoren findet sich in der Lungen-Kreislauffunktionskontrolle. Dazu atmet der Patient über einen längeren Zeitraum ein  $\text{He-O}_2$ -Gemisch (mit definierten  $\text{CO}_2$ -Spuren zur Anregung des Atemzentrums) ein. Nach dieser Phase wird dem Patienten wieder Luft angeboten und das Abklingverhalten der He-Konzentration in der ausgeatmeten Luft ermittelt. Aus dieser Abklingkurve lassen sich diagnostische Informationen über die Lungen-Kreislauffunktionen ableiten.

### 3.4 $\text{SF}_6$ -Meßgerät

Die Installation und Wartung von metallgekapselten,  $\text{SF}_6$ -isolierten Transformatoren und Hochspannungsanlagen erfordert eine zuverlässige Kontrolle des Isoliergases  $\text{SF}_6$  (Schwefelhexafluorid). Eine weitere Anwendung ist die Bestimmung der  $\text{SF}_6$ -Konzentration in der Umgebungsluft (Innenraum) der entsprechenden Schaltanlagen. Auch für diesen Einsatz wer-

**Bild 3.6:** Montage eines Methanzahl-Monitors an einem Rohrleitungssystem.

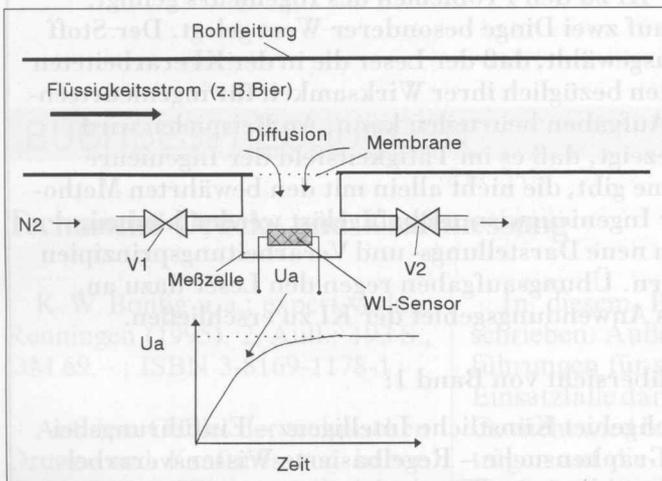
**Bild 3.7:**  $\text{SF}_6$ -Handmeßgerät mit externem Sensor (DG-Meßtechnik GmbH).



den miniaturisierte Wärmeleitfähigkeitssensoren eingesetzt, da sich diese hervorragend für eine Integration in tragbare Meßgeräte eignen. In Bild 3.7 ist eine solche Geräteausführung der Fa. DG-Meßtechnik dargestellt. Der Sensor befindet sich in dem links dargestellten Fernmeßkopf (Maße: Durchmesser 22 mm, Länge 57 mm, M20x1-Anschlußgewinde), der über ein abgeschirmtes Kabel mit der Elektronik verbunden ist. Der Meßbereich beträgt 0-100 % SF<sub>6</sub> in Luft. Die Betriebstemperatur des Sensors wird mit 10 °C bis 40 °C angegeben, während die Auswertelektronik für 0 °C bis 40 °C ausgelegt ist. Der eingebaute Ni-Cd-Akkumulator ermöglicht eine kontinuierliche Betriebsdauer (Messung) über 16 Stunden.

### 3.5 Lebensmitteltechnologie

Im Bereich der Lebensmitteltechnologie gibt es viele Anwendungsmöglichkeiten für Wärmeleitfähigkeitssensoren. Eine Anwendung ist die Ermittlung des Restgasvolumens (Luftanteil/Rest CO<sub>2</sub>) in abgefüllten Flaschen und Dosen. Das Restgasvolumen liegt dabei in der Größenordnung von wenigen Millilitern. Zur Messung dieser geringen Gasvolumina wird ein miniaturisierter Sensor (z.B. Typ S3 Ritschel GmbH, s. Abschnitt 2.2) in eine Injektionspritze eingebaut. Durch Einstechen der Injektionsnadel in den Flaschenverschluß erfolgt die Meßgaszufuhr direkt in den Sensorraum. Da der Sensor ein äußerst geringes Totvolumen besitzt, werden für die Messung lediglich 0,2 ml benötigt.



**Bild 3.8:** Meßeinrichtung zur Erfassung von gelösten Gasen in der Getränkeindustrie.

Der gelöste CO<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Gehalt in Fruchtsaftgetränken oder Bier läßt sich ebenfalls mit Wärmeleitfähigkeitssensoren ermitteln. Im Bild 3.8 ist eine solche Meßanordnung dargestellt. Aus dem zu analysierenden Flüssigkeitsstrom (z.B. Bier) diffundiert über eine Membran das Gas aus der Flüssigphase in eine Meßkammer (Gasphase) und reichert sich dort über die Zeit an. Aus dem exponentiellen Anstieg der Konzentration während der Gasphase in der Meßkammer läßt sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigkeit ermitteln.

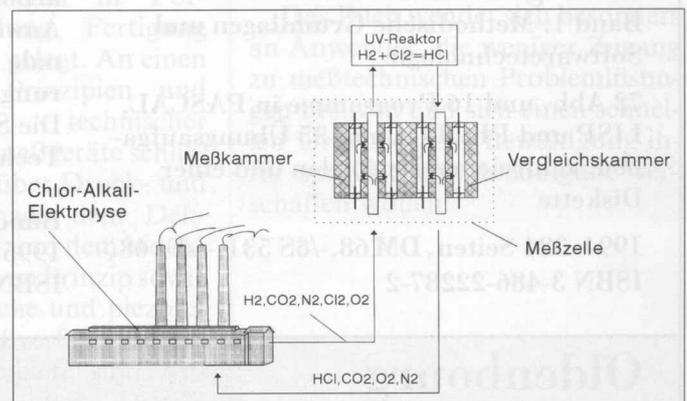
Nach diesem Meßvorgang wird die Meßkammer mit einem Inertgas (z.B. N<sub>2</sub>) gespült, und die Messung kann von vorne beginnen [55].

### 3.6 Prozeßmeßtechnik

In der Prozeßmeßtechnik werden sehr viele unterschiedliche Anwendungen mit Wärmeleitfähigkeitsanalysatoren gelöst. Dabei kommen hauptsächlich Geräteausführungen wie der CALDOS 5 [54] in Frage, da diese Geräte aufgrund konstruktiver Details die besonderen Anforderungen (Robustheit, Korrosionsfestigkeit, Sicherheitstechnik, ...) der Prozeßmeßtechnik erfüllen. Eine typische Anwendung für diese Gerätetechnik ist die Turbogeneratorüberwachung. Diese Meßaufgabe stellt sich u. a. bei der Füllung und dem Betrieb von wasserstoffgekühlten Turbogeneratoren. Zur Verhütung von Knallgasexplosionen und zur Reinheitskontrolle des eingesetzten Wasserstoffs wird eine kontinuierliche Überwachung des gesamten Gaskreislaufes notwendig. Die Kontrollaufgabe läßt sich dabei in drei Bereiche aufteilen:

- I. Überwachung des Füllvorganges: Beim Füllvorgang muß die Verdrängung der Luft durch CO<sub>2</sub> und die Verdrängung von CO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub> überwacht werden. Diese Überwachung ist notwendig, um Explosionen durch unzureichende Spülung zu verhindern und Gasverbrauch zu beschränken. Die Meßbereiche werden folgendermaßen ausgelegt: 0–100 Vol. % CO<sub>2</sub> in Luft und 100–0 Vol. % H<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>.
- II. Überwachung des Betriebszustandes: Während des Betriebes ist eine Reinheitskontrolle des Wasserstoffs erforderlich, damit es durch Undichtigkeiten und damit Eindringen von Luft nicht zu einer Knallgasbildung kommt. Da als „Verunreinigung“ nur Luft in Frage kommt, wird der entsprechende Meßbereich für Wasserstoff mit 100–90 Vol. % H<sub>2</sub> in Luft ausgelegt.
- III. Überwachung des Entleerungsvorganges: Bei der Entleerung ist die Verdrängung von H<sub>2</sub> durch CO<sub>2</sub> und die Verdrängung von CO<sub>2</sub> durch Luft zu überwachen. Die erforderlichen Meßbereiche werden wie beim Füllvorgang ausgelegt [54].

**Bild 3.9:** Meßeinrichtung auf der Basis eines Wärmeleitfähigkeitsmeßgerätes für die Chlor-Alkali-Elektrolyse.





Das einzusetzende Analysengerät muß bei dieser Anwendung für den Betrieb in der Zone 1 ausgelegt sein (z. B. CALDOS 5G-Ex-d).

Bei der Überwachung und Steuerung der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden folgende Stoffe simultan erfaßt:  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Die Chlor- bzw. Wasserstoffkonzentration wird dabei mit einem Wärmeleitfähigkeitsanalysator, der Sauerstoffgehalt mit einem paramagnetischen Verfahren und der  $CO_2$ -Gehalt mit einem IR-Fotometer bestimmt. Zur Erhöhung der Selektivität wird das Meßgas in die Meßkammer einer Wärmeleitfähigkeitmeßzelle geleitet und danach über einen UV-Reaktor (siehe Bild 3.9) umgewandelt. In dem Reaktor verbinden sich das Chlor und der Wasserstoff quantitativ zu Chlorwasserstoff. Der Wärmeleitwert dieses Gasgemisches unterscheidet sich signifikant von dem des Meßgases. Dieses Gas wird dann in die Vergleichskammer der Wärmeleitfähigkeits-

meßzelle geleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten dieser beiden Gasgemische läßt sich der Wasserstoffgehalt des Meßgases exakt ermitteln.

#### Literatur

- [53] Technisches Regelwerk G 260/I DVGW. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, Eschborn (1983).
- [54] Vertriebsmitteilung Nr. 302 der Hartmann & Braun AG, Frankfurt a. M. (1994).
- [55] Halle, J. E., Stehle, R. G. und Bal, I.: Gas measurement and control in industrial processes. *Process Control and Quality* 3 (1992), S. 245–250.

*(wird fortgesetzt)*

**Prof. Dr. Gerhard Wiegler**, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik, D-44139 Dortmund.

**Dipl.-Ing. M.Sc. Gerhard Wagner**, D-61169 Friedberg.