

SO₂-Messung mit dem neuen UV-BINOS

SO₂-measurement with the new UV-BINOS

Schlagwörter: SO₂-Messung, UV-Photometer, Rauchgasanalyse

Von G. WIEGLEB, A. RADOW und R. RÖSS

Schwefeldioxid (SO₂) ist eines der wichtigsten industriellen Gase. Die gegenwärtige SO₂-Meßtechnik im Bereich der Prozeßkontrolle und der Abgasbestimmung basiert auf dem IR-Absorptionsprinzip. Dieses Prinzip hat jedoch einige entscheidende Nachteile, wie die Wasserdampfquerempfindlichkeit und ein begrenztes Auflösungsvermögen.

Eine Absorptionsmessung im UV-Bereich um 285 nm mit dem BINOS-System besitzt diese Nachteile nicht, so daß es möglich ist, SO₂-Konzentrationen bis zu 100 ppm, bei einer Auflösung von 0,1 ppm, ohne Wasserdampfquerempfindlichkeiten zu messen.

Sulphurdioxid (SO₂) is one of the most important industrial gases. The present SO₂-measuring technique in the process controlling and exhaust-monitoring based on the IR-absorption principle. This principle has some disadvantages as water vapour interference and resolution limitation.

An absorption measurement in the UV-range around 285 nm with the BINOS-system doesn't have these disadvantages, so that it is possible to measure SO₂-concentrations up to 100 ppm and a resolution of 0,1 ppm without water vapour interference.

1 Einleitung

Schwefeldioxid (SO₂) gehört neben Kohlenmonoxid (CO) und den Stickoxiden (NO_x) zu den wichtigsten technischen Gasen, die meßtechnisch erfaßt werden müssen, da diese Gase einen großen Teil zur Luftverschmutzung und Umweltbelastung liefern. Gerade das Schwefeldioxid führt zu dem bekannten „sauren Regen“, der erhebliche Schäden in unseren Wäldern anrichtet. Die Hauptproduzenten dieses „Abfallstoffes“ sind die (fossilen) Kraftwerke, die chemische Industrie, Kokereien und die privaten Haushalte, die mit fossilen Brennstoffen heizen.

Zur Überwachung dieser Prozesse werden schon seit längerer Zeit im Emissionsbereich Infrarot-Gasanalysatoren

Dipl.-Phys. Gerhard Wiegleb, Ing. (grad.) Albert Randow und Dipl.-Phys. Rudi Röß, Leybold Heraeus GmbH, Geschäftsbereich Analysetechnik, Wilhelm-Rohn-Straße 25, 6450 Hanau 1.

eingesetzt. Die Konzentrationsmeßbereiche, die mit derartigen Verfahren erfaßt werden können, liegen über 200 ppm SO₂. Im Immissionsbereich wird das Prinzip der gepulsten Fluoreszenz angewandt. Dabei regt man die SO₂-Moleküle durch intensive UV-Lichtimpulse zur Fluoreszenz an. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist dabei direkt proportional zu der SO₂-Konzentration. Diese sehr aufwendigen und kostenintensiven Geräte haben allerdings den Nachteil, daß die Fluoreszenzstrahlung durch Quenchingeffekte gestört wird und die Empfindlichkeit nicht stabil ist.

Der Nachteil der Infrarot-Messung liegt zum einen in der hohen Wasserdampfquerempfindlichkeit (20° Taupunkt entsprechen 140 ppm SO₂-Anzeige) und zum anderen in der Erschütterungsempfindlichkeit, die durch die Gasdetektoren hervorgerufen wird. Diese Nachteile lassen sich durch eine Absorptionsmessung im UV-Bereich umgehen, da es dort keine störenden Wasserdampfbanden gibt, und die benutzten Festkörperdetektoren frei von Mikrophonie sind. Diese Argumente führten zu der Entwicklung eines UV-BINOS, mit dem Meßbereiche von 100 ppm-SO₂ ohne jegliche Wasserdampfquerempfindlichkeiten möglich sind.

2 Das BINOS-System

Seit 1976 wurde das bei der Fa. LEYBOLD-HERAEUS [1; 2] entwickelte BINOS-Gerät zu einem kompletten System ausgebaut, mit dem von 120 nm bis 12 µm alle wichtigen Gase gemessen werden können. Zur Zeit sind ca. 50 Gase im Lieferprogramm, das ständig erweitert wird, enthalten.

Der Grundgedanke des BINOS-Systems liegt in der Kompatibilität der einzelnen Baugruppen, wie Strahler, Küvetten, Chopper, Detektor und elektrische Signalverarbeitung für alle lieferbaren Geräteausführungen, wie

- Tischgeräte (unthermostatisiert),
- Tischgeräte (bis 65° C thermostatisiert),
- Feldgehäuse (bis 65° C thermostatisiert),
- Hochtemperaturlösung bis 180° C.

Die einzelnen Komponenten sind dabei so konstruiert, daß sie für alle Geräteausführungen einsetzbar sind, so daß bei

Applikationen auf Standardkomponenten zurückgegriffen werden kann, wodurch aufwendige Optionen vermieden werden.

Bei der Entwicklung des UV-BINOS wurde dieser Grundgedanke konsequent weiterverfolgt, so daß sich dieses Gerät nahtlos in das BINOS-System einreicht. Durch diese Eigenschaften ist es auch erstmals möglich geworden, eine IR- und eine UV-Messung in einem 2-Kanal-Gerät zu kombinieren.

3 Physikalischer Aufbau

In Bild 1 ist der prinzipielle Aufbau der Meßanordnung dargestellt. Er besteht aus einer UV-Lichtquelle (1), deren Strahlung durch eine geeignete Blenden-Linsenanordnung (2-4) in die Küvette (5) geleitet wird. Hinter der Analysenküvette befindet sich eine zweite Linse (6), in deren Brennpunkt sich der Detektor (10) befindet. Die Choppung (7) erfolgt zwischen der Analysenküvette und dem Detektor. Das Meßsignal, das durch den Vorverstärker (W) aufbereitet wird, gelangt dann zur elektrischen Signalverarbeitung, wo es in ein Gleichspannungssignal umgewandelt und zur Anzeige gebracht wird.

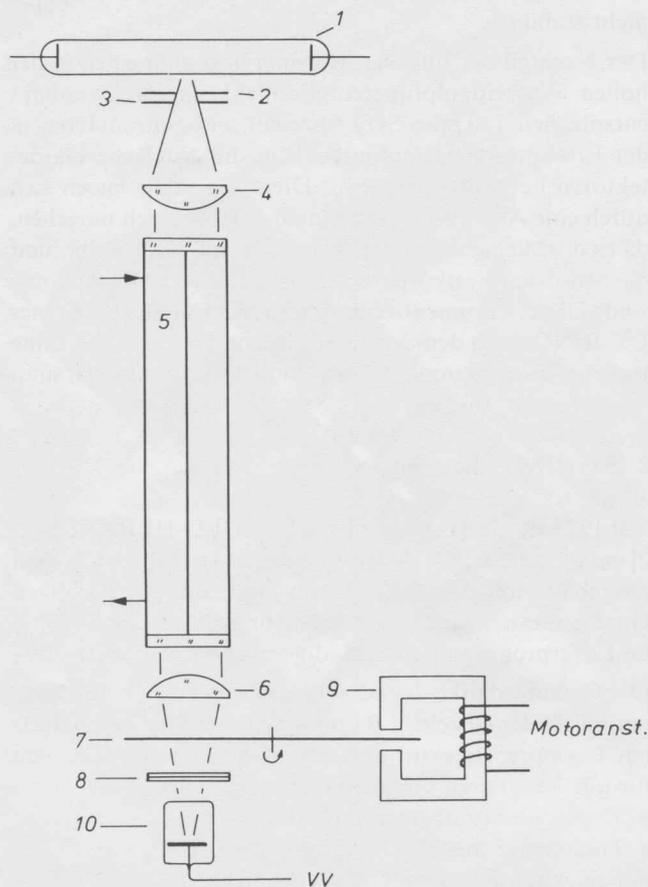


Bild 1. Physikalischer Aufbau des Analysators, 1 Gasentladungslampe, 2 Nullpunktblende, 3 Lochblende, 4 Kollimatorlinse, 5 Küvette, 6 Fokussierungslinse, 7 Chopperrad, 8 Interferenzfilter, 9 Wirbelstromantrieb, 10 UV-Detektor.

3.1 Die Strahlungsquelle

Bei der benutzten Strahlungsquelle handelt es sich um eine Gasentladungslampe, die einige für die SO_2 -Messung wichtige Besonderheiten aufweist.

Bekanntlich sind die Messungen von UV-Photometern in einem ganz erheblichen Maße durch die Eigenschaften der benutzten Strahlungsquelle bestimmt. Diese Eigenschaften sind durch die

- Langzeitstabilität (Alterung),
 - Kurzzeitstabilität (Fluktuation),
 - Spektrale Verteilung,
 - Lebensdauer,
 - mech. Abmessung
- gekennzeichnet.

Die Langzeitstabilität der Strahlungsquelle, d. h. die Abnahme der Strahlungsleistung in Abhängigkeit von der Zeit, liegt bei ca. 30% nach 2 Jahren. Durch die elektronische Signalverarbeitung wird diese Abnahme jedoch vollständig kompensiert, so daß dieser Effekt keinen Einfluß auf die Messung hat.

Kurzzeinstabilitäten oder Fluktuationen der Gasentladung, wie sie durch Plasmainstabilitäten und Wechselwirkungen des angeregten Plasmas mit der Wand immer auftreten [3], werden durch die Signalverarbeitung herausgeregelt, solange diese Fluktuationen länger als 0,02 s andauern.

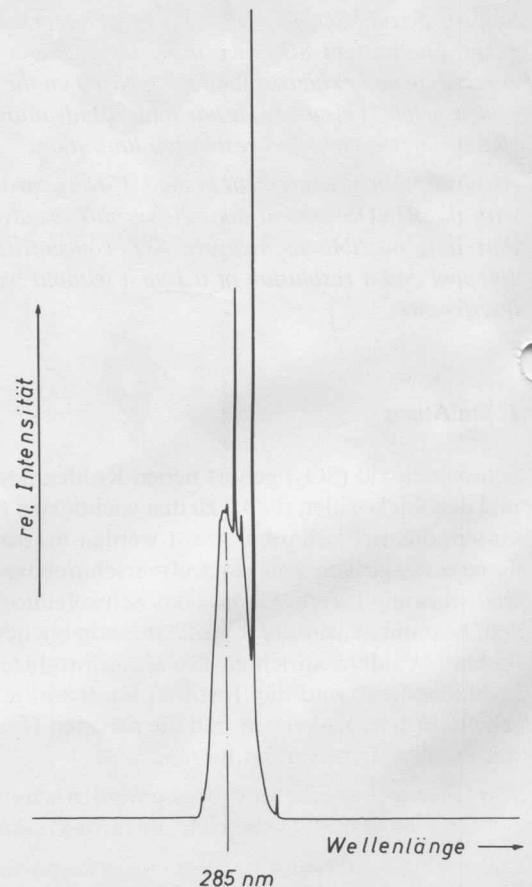


Bild 2. Emissionsspektrum der SO_2 -Strahlungsquelle.

Durch eine spezielle Fluoreszenzschicht auf der Innenseite des Glaskolbens wird eine zusätzliche Filterung von räumlichen Instabilitäten der Gasentladung erreicht, da diese Fluoreszenzschicht als Sekundärstrahler wirkt und somit eine gleichmäßig strahlende Fläche darstellt. Die wichtigste Eigenschaft der Fluoreszenzschicht ist allerdings die Umwandlung von kurzwelliger, für die SO₂-Messung unbrauchbarer Strahlung, in langwelligere Strahlung, die vollständig mit der SO₂-Bande bei 285 nm überlappt (s. Bild 2 und 3).

Die Lebensdauer der Entladungslampe, die allerdings von der Umgebungstemperatur abhängig ist, liegt bei ca. 20000 Stunden. Im thermostatisierten Gerät liegt die Umgebungstemperatur bei 60 °C. Bei Hochtemperatur-Messungen (HT-BINOS) zwischen 100 °C und 150 °C reduziert sich die Lebensdauer um einen entsprechenden Betrag.

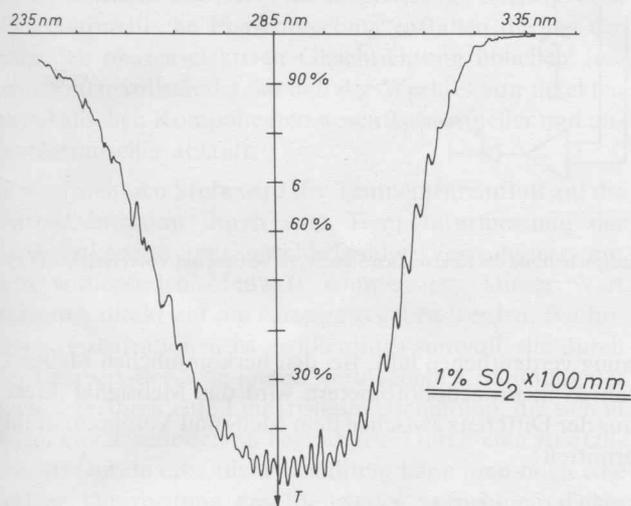


Bild 3. Absorptionsspektrum einer SO₂-Gasmischung (1% SO₂, Rest N₂) in einer 100 mm-Küvette im Bereich von 235 nm bis 335 nm.

3.2 Die Küvette

Als Küvette läßt sich jede im BINOS-Programm befindliche Ausführung einsetzen, da die Fenstermaterialien (BaF₂, CaF₂) bis ins Vakuum-UV transparent sind. Für die Rauchgasanalyse wird eine 200 mm-Edelstahlküvette eingesetzt, die von innen mit einer speziell behandelten Goldschicht versehen ist. Durch diese Schicht ist die Küvette für die meisten Anwendungsfälle hinsichtlich der Korrosionsanfälligkeit einsetzbar. Die CaF₂-Fenster werden durch eine spezielle Glaslottechnik mit der Edelstahlküvette verbunden, wodurch eine hohe Dichtigkeit von Meß- und Referenzseite erzielt wird. Für Anwendungsfälle mit stark korrosiven Gasen, wie Säuredämpfe und Chlor, sind Sonderversionen aus Glas, Quarz, Nickel oder Tantal möglich.

3.3 Der Chopper

Der Chopper besteht aus einer dünnen Aluminiumscheibe, in der das Modulationsprogramm enthalten ist (Bild 4).

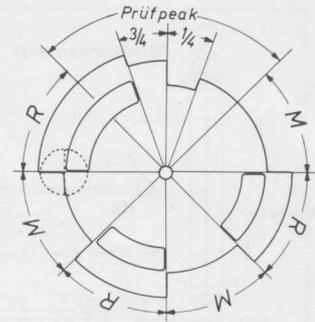


Bild 4. Chopperrad mit Modulationsprogramm.

Das Programm besteht aus 3 Meß- und Vergleichszyklen und einem Kalibrierzyklus (Prüfpeak), in dem die Empfindlichkeit der Messung, die Phase und die Frequenz der Chopperdrehung ermittelt werden.

Die Achse der Scheibe ist in zwei speziellen Lagern gehalten, die für die hohe Drehzahl der Scheibe von 1650 U/min geeignet sind. Der Antrieb der Chopperscheibe erfolgt über ein extern erzeugtes, magnetisches Wirbelfeld, das durch die Motoransteuerung für eine konstante Drehzahl sorgt.

3.4 Der Signalempfänger

Die Umwandlung des modulierten, optischen Signals in ein Spannungssignal von ca. 1 V erfolgt im Signalempfänger. Er besteht aus einem UV-Detektor mit einem vorgeschalteten, schmalbandigen Interferenzfilter, das nur die für die Messung erforderliche Strahlung durchläßt. Im Signalempfänger ist außerdem noch ein rauscharmer Vorverstärker (VV) enthalten, der die Strom-Spannungswandlung vornimmt. Diese Meßspannung gelangt dann zur Signalverarbeitung im Elektronik-Teil.

4 Die elektronische Signalverarbeitung, Bild 5

Das in dem UV-Detektor produzierte elektrische Signal, in dem die gesamte Information der Messung enthalten ist, liegt in Form eines Stromes von ca. 10⁻⁸ A vor. Dieser Strom entspricht einer empfangenen optischen Leistung von 10⁻⁵ Watt.

Der Vorverstärker wandelt dieses Stromsignal in eine Spannung von ca. 1 V um. Hinter dem Vorverstärker befindet sich dann noch ein Hochpaßfilter, das den durch die Chopper bedingten Gleichspannungsanteil herausfiltert. Das so aufbereitete Spannungssignal wird im Elektronikteil weiterverarbeitet, wobei das Physikteil (+ VV) und die Elektronik bis zu 100 m voneinander getrennt werden können (z. B. Feldgehäuse).

4.1 Die Amplitudenregelung

Der erste Teil der elektrischen Signalverarbeitung besteht aus der Amplitudenregelung. Sie sorgt dafür, daß das Signal am Punkt ③ durch einen variablen Verstärkungsgrad des Amplitudenregelungsverstärkers auf einen konstanten

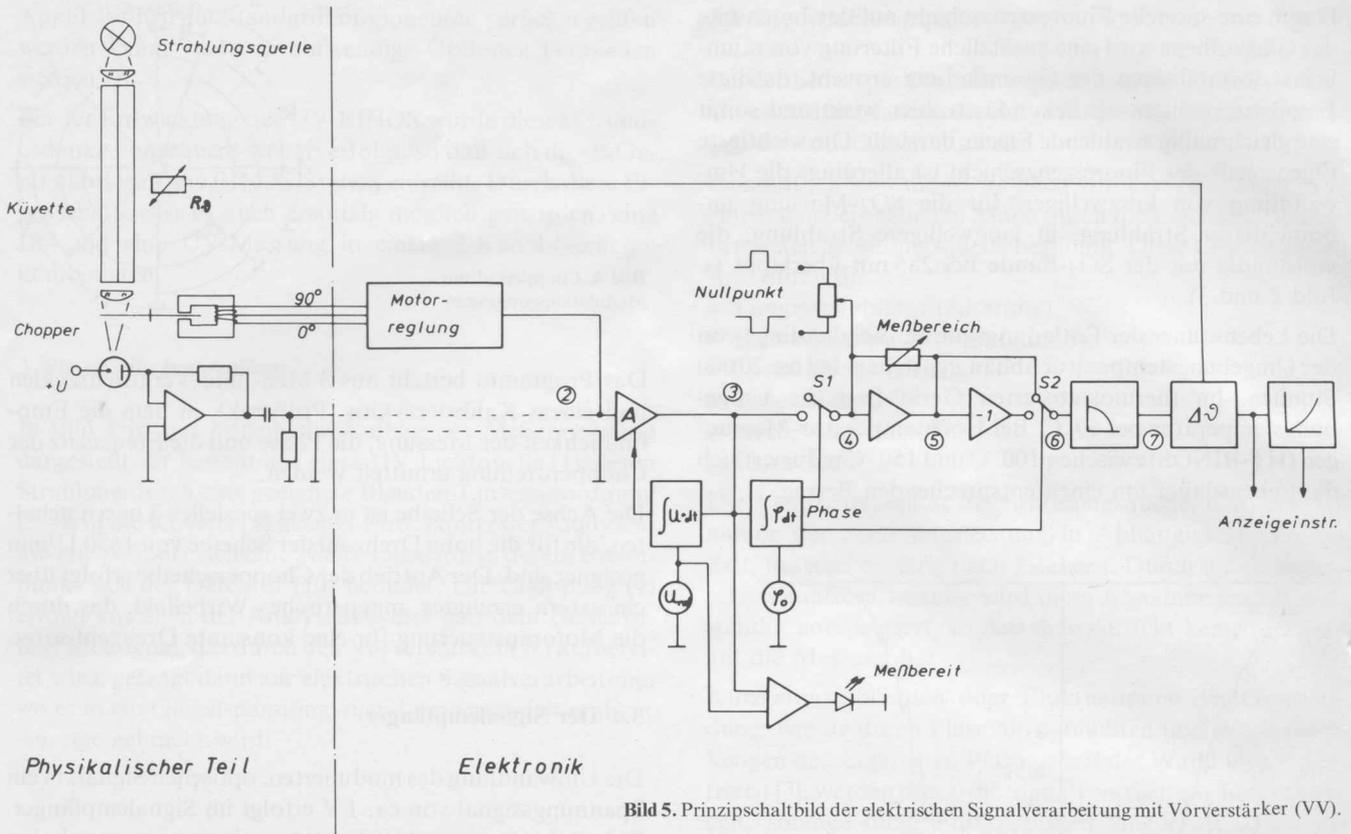


Bild 5. Prinzipschaltbild der elektrischen Signalverarbeitung mit Vorverstärker (VV).

Wert eingestellt wird. Um diesen Zustand zu erreichen, wird der Prüfpeak am Punkt ③ integriert und mit einer Referenzspannungsquelle verglichen. Falls der integrierte Prüfpeak kleiner (größer) als die Referenzquelle ist, wird der Verstärkungsgrad des Amplitudenverstärkers so lange erhöht (verkleinert), bis der Prüfpeak und die Referenzspannungsquelle identisch sind.

Wenn sich nun infolge der unter Punkt ③ beschriebenen Instabilität der Strahlungsquelle oder durch eine Änderung der Empfindlichkeit des UV-Detektors das Signal am Punkt ② ändert, so wird diese Änderung einen entsprechenden Regelungsprozeß einleiten, der für ein konstantes Signal am Punkt ③ sorgt. Dieser Vorgang läuft 3300 mal pro Minute ab, so daß Änderungen der Signalgröße herausgeregelt werden, die langsamer als 0,02 s ablaufen.

Auch eine Variation der Signalübertragungslänge führt durch einen Spannungsabfall auf den Leitungen zu einer Änderung am Punkt ②, die ebenfalls durch die Amplitudenregelung eliminiert wird. Die Variationsbreite, unter der dieser Regelungsvorgang abläuft, liegt bei 1:5 eines eingestellten Signalwertes.

4.2 Empfindlichkeitsregelung

Die große Bedeutung der Amplitudenregelung liegt in der daraus resultierenden Empfindlichkeitsstabilität der BINOS-Analysatoren, die sich durch die nachfolgende Rech-

nung verdeutlichen läßt. Bei den herkömmlichen Meßverfahren in Prozeßphotometern wird das Meßsignal direkt aus der Differenz zwischen dem Meß- und Vergleichsstrahl ermittelt:

$$M = \Delta I = I - \underbrace{I \exp. - \alpha \cdot c \cdot l}_{\text{Meßsignal}} \quad (1)$$

↓
Referenzsignal

- α Absorptionskoeffizient,
- c Konzentration der Meßkomponente,
- l Küvettenlänge.

Ändert sich nun die Intensität I durch die beschriebenen Instabilitäten um den Betrag Δ , so erhält man folgendes Meßsignal:

$$M^* = (I - \Delta) - (I - \Delta) \exp. - \alpha c l = M + \Delta [\exp. - (\alpha c l) - 1]. \quad (2)$$

Die Intensitätsänderung Δ geht also direkt in das Meßsignal ein, wodurch Langzeitmessungen mit diesem Meßverfahren äußerst kritisch sind.

Anders verhält es sich mit der BINOS-Signalverarbeitung, da das veränderte Signal $(I - \Delta)$ durch die Amplitudenregelung wieder auf den Wert I verstärkt wird und dadurch ein konstantes Meßsignal vorliegt.

Die Stabilität der Amplitudenregelung ist praktisch nur von der Stabilität der Referenzspannungsquelle abhängig, die nur eine Drift von max 2% pro Jahr aufweist.

4.3 Phasenselektive Gleichrichtung und Meßwertbestimmung

Das durch die Amplitudenregelung aufbereitete Signal läßt sich nun für die endgültige Meßwertbestimmung weiterverarbeiten. Dazu wird zunächst einmal der nun überflüssige Prüfpeak durch den elektronischen Schalter *S 1* herausgehakt, so daß nur noch das eigentliche Meßsignal übrigbleibt (siehe Punkt ④). Dieses Meßsignal wird nun, je nach gewünschtem Meßbereich, verstärkt und durch den elektronischen Schalter *S 2* gleichgerichtet (phasenselektive Gleichrichtung). Das gleichgerichtete Meßsignal wird dann noch durch ein Aktivfilter geglättet. Die Ansteuerungsimpulse für die Schalter *S 1* und *S 2* werden in der Phasenreglungsschaltung (2) ermittelt. Dazu wird der Prüfpeak ebenfalls herangezogen, da zwischen ihm und den Meß-/ Vergleichszyklen durch das Modulationsprogramm in der Chopperscheibe eine feste Phasenbeziehung besteht. Durch diese automatische Phasenregelung entfallen die bei der normalen phasenselektiven Gleichrichtung üblichen Justierarbeiten vollständig, so daß der Wechsel von defekten physikalischen Komponenten wesentlich schneller und unproblematischer abläuft.

In einer weiteren Stufe wird der Temperatureinfluß auf die Gaskonzentration durch eine Temperaturmessung der Analysenküvette und anschließender Verrechnung mit dem vorliegenden Meßwert kompensiert. Dieser Wert kann nun direkt auf die Anzeige gegeben werden. Bei hohen Konzentrationen ist es allerdings sinnvoll, die durch das Lambert-Beersche-Gesetz verursachte Krümmung der Kennlinie durch eine Linearisierungsschaltung, die sich in jedem Gerät befindet, zu begradigen. Durch eine zusätzliche, als Option erhältliche Schaltung kann man noch eine weitere Verarbeitung des Meßwertes vornehmen. Diese Optionen sind die

- Kompensation der Druckschwankungen,
- unterdrückte Meßbereiche,
- Meßbereichumschaltung,
- Meßbereichserweiterung,
- Grenzwertkontakte,
- 20 mA-Ausgang,
- 10 s-Dämpfung.

4.4 Die BINOS-Kennlinie

Außer der Auswirkung des Prüfpeaks auf die Empfindlichkeitsstabilität hat der Prüfpeak noch einen positiven Einfluß auf die Kennlinie des Meßausganges, die durch die folgende Rechnung erklärt werden soll.

Wie durch Gl. (1) schon zum Ausdruck gebracht wurde, erhält man das Meßsignal aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz. Dieser Zusammenhang ist allerdings nur dann richtig, wenn man einen sehr schmalen Wellenlängenbereich betrachtet, da der Absorptionskoeffizient α und die Strahlungsintensität I eine Funktion der Wellenlänge darstellen. Genau genommen müßte man deshalb für die Werte in

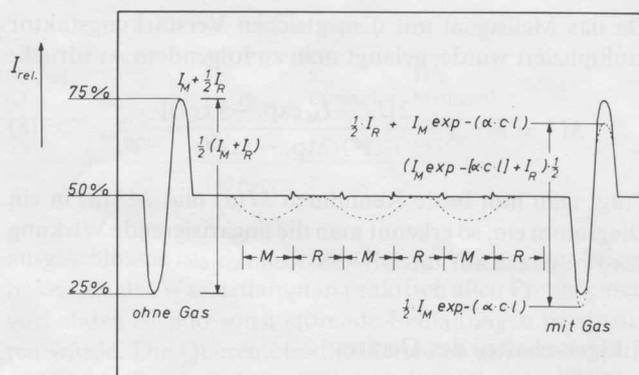


Bild 6. BINOS-Signal am Punkt ① des Vorverstärkers, ohne Amplitudenregelung.

Gl. (1) die integralen Absorptions- und Intensitätsverteilungen einsetzen:

$$I = \int_{\lambda^1}^{\lambda^2} I(\lambda) d\lambda, \tag{3}$$

$$\alpha = \int_{\lambda^1}^{\lambda^2} d(\lambda) d\lambda. \tag{4}$$

Durch die Choppermodulation ergibt sich, wie in Bild 6 zu sehen ist, für den Prüfpeak ein Intensitätsmaximum von $I = 1/2(I_M + I_R)$.

Leitet man nun eine definierte Gaskonzentration durch die Meßseite, so sinkt dieser Wert auf

$$I^* = [I_M \exp. - (\alpha c l) + I_R] \frac{1}{2}, \tag{5}$$

der durch die Amplitudenregelung mit dem Verstärkungsfaktor x auf den ursprünglichen Wert I verstärkt wird:

$$\frac{1}{2} [I_M \exp. - (\alpha c l) + I_R] \cdot x = \frac{1}{2} (I_M + I_R). \tag{6}$$

Mit $I_M = I_R$ folgt dann für x

$$x = \frac{2}{1 + \exp. - (\alpha c l)}. \tag{7}$$

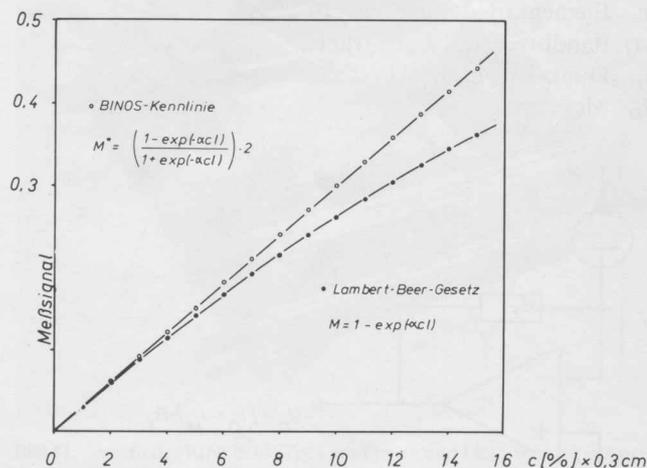


Bild 7. Kennlinie des Meßsignals M nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz und nach Gl. (8) (BINOS-Kennlinie).

Da das Meßsignal mit dem gleichen Verstärkungsfaktor multipliziert wurde, gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$M^* = M \cdot x = \frac{2[I_R - I_M \exp. - (\alpha c l)]}{1 + \exp. - (\alpha c l)} \quad (8)$$

Trägt man nun beide Kennlinien $M(\alpha)$ und $M^*(\alpha)$ in ein Diagramm ein, so erkennt man die linearisierende Wirkung des Prüfpeaks auf die BINOS-Kennlinie.

5 Eigenschaften des Gerätes

Die meßtechnischen Eigenschaften des UV/SO₂-BINOS bezüglich der

- Auflösung (Rauschen),
- Nullpunktstabilität,
- Empfindlichkeitsstabilität,
- Querempfindlichkeiten,
- Erschütterungsempfindlichkeit,

sind den bisher bekannten IR-Gasanalytoren weit überlegen. Zunächst soll erst einmal auf das theoretische Auflösungsvermögen des UV-BINOS eingegangen werden.

5.1 Auflösungsvermögen des UV-BINOS

Das Auflösungsvermögen (A) ist prinzipiell durch das Rauschen am Verstärkerausgang bestimmt. Betrachtet man einmal den Fall, in dem das Meßsignal die gleiche Größe hat wie das Rauschen, so läßt sich das Signal gerade noch von dem Rauschpegel unterscheiden.

Anhand dieser Definition läßt sich nun das theoretische Auflösungsvermögen der beschriebenen Meßanordnung bestimmen. Das Rauschsignal kommt dabei aus mehreren, sehr unterschiedlichen Quellen. Die dominante Rauschquelle des benutzten UV-Detektors ist das Schrotrauschen, das sich durch die einzelnen Ladungsimpulse (Elektronen) des produzierten Photostromes ergibt [4]:

$$\bar{i}_{sh}^2 = 2e(i_D + i_M)\Delta f \quad (9)$$

e Elementarladung $1,602 \cdot 10^{-19}$ As,

Δf Bandbreite des Verstärkers,

i_D Dunkelstrom des UV-Detektors,

i_M Meßstrom.

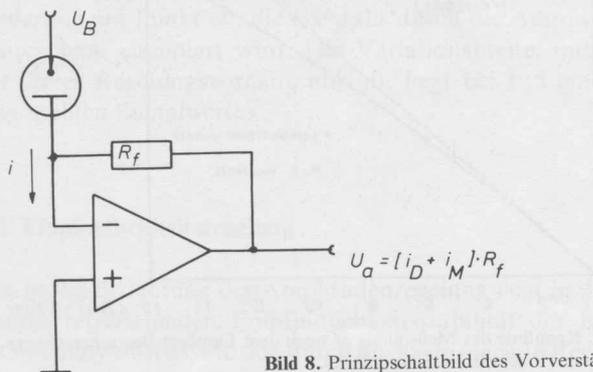


Bild 8. Prinzipschaltbild des Vorverstärkers.

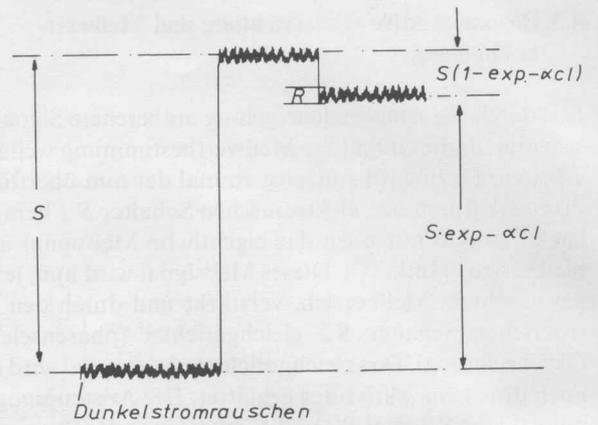


Bild 9. Schematische Darstellung des Signals (S) und Rauschgrößen (R).

Eine weitere Rauschquelle ist das Johnson- oder Nyquist-Rauschen des Rückkopplungswiderstandes R_f (Bild 8), das sich folgendermaßen benennen läßt:

$$\bar{i}_{IN}^2 = \frac{4kT}{R_f} \Delta f \quad (10)$$

k Boltzmannkonstante $1,380662 \cdot 10^{-23} \frac{Ws}{k}$,

T Temperatur von R_f in Kelvin.

Weitere Rauschquellen sind das Verstärkerrauschen und das Rauschen der Strahlungsquelle, die jedoch für die nachfolgende Rechnung außer acht gelassen werden sollen. Das gesamte Rauschsignal erhält man dann aus dem quadratischen Mittel der beschriebenen Rauschquellen

$$R_{rms} = \sqrt{\bar{i}_{sn}^2 + \bar{i}_{IN}^2} \quad (11)$$

Das Meßsignal, das sich nach Gl. (1) aus der Differenz zwischen der Meß- und Vergleichsseite ergibt, soll nun im Fall der Grenzauflösung gleich dem Rauschen sein (s. Bild 9),

$$S[1 - \exp. - (\alpha c l)] = R, \quad (12)$$

wobei $S = i_M$ und damit das Signal-Rauschverhältnis gleich eins ist.

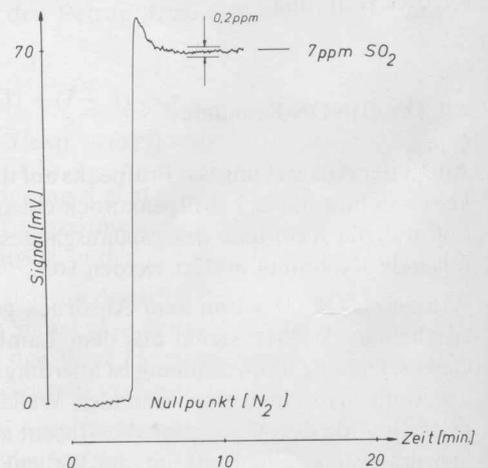


Bild 10. Nullpunktstabilität mit einer Zeitkonstante von 1,8 s.

Tabelle 1. Querempfindlichkeiten der SO₂-Messung in UV und IR.

Methode	100% CH ₄	100% CO	100% CO ₂	100% N ₂ O	100% NO	100% H ₂ S	3% H ₂ O	6% Ethanol	13% Methanol
UV	- ppm	- ppm	- ppm	- ppm	- ppm	10 ppm	- ppm	1 ppm	1 ppm
IR	1,17%	40 ppm	67 ppm	0,68%			140 ppm		

Setzt man nun in Gl. (12) den Ausdruck für das Rauschsignal nach Gl. (11) ein und löst diese Gleichung nach der Konzentration *c* auf, so erhält man die theoretische Nachweisgrenze (Auflösungsvermögen)

$$A = c = \frac{\ln \left[1 - \frac{\sqrt{i_{SN}^2 + i_{IN}^2}}{i_M} \right]}{\alpha \cdot l} \tag{13a}$$

Da $\ln(1 - x)$ für $x \ll 1$ gleich $-x$ ist, erhält man die vereinfachte Form von Gleichung 13a

$$A = \frac{\sqrt{i_{SN}^2 + i_{IN}^2}}{i_M \cdot \alpha \cdot l} \tag{13b}$$

Setzt man nun die realen Werte

- $i_{SN}^2 = 6,63 \cdot 10^{-28}$ A (rms),
- $i_{IN}^2 = 1,5 \cdot 10^{-26}$ A (rms),
- $i_M = 10^{-7}$ A
- $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ (integraler Wert),
- $l = 20 \text{ cm}$,

in Gl. (13b) ein, so erhält man ein Auflösungsvermögen von 5 ppb (bezogen auf *R - rms*).

Die praktische Auflösung liegt zur Zeit in der Größenordnung von 0,1 ppm bei einer Zeitkonstante von 1,8 s (90%-Zeit). Durch eine weitere Dämpfungsmaßnahme läßt sich die Zeitkonstante bis auf 10 s ausdehnen, so daß entsprechend kleinere Auflösungen möglich sind.

5.2 Stabilität

Die Nullpunktstabilität des Gerätes ist von der Reinheit des Meßgases abhängig. Unter Laborbedingungen mit Raumluft als Nullgas konnten Nullpunktstabilitäten von 1 ppm Drift/ Woche erzielt werden.

Bei einer mehr monatigen Testmessung (Rauchgasanalyse) in einem Kohlekraftwerk wurde eine Nullpunktstabilität von 1% vom Meßbereich (1250 ppm SO₂) pro Monat erreicht. Die Empfindlichkeitsstabilität, die durch die beschriebene Amplitudenregelung gegeben ist, ist besser als 3‰ pro Woche, so daß eine Empfindlichkeitskontrolle nur bei Messungen notwendig wird, die sich über mehrere Monate erstrecken.

5.3 Querempfindlichkeiten

Wie schon am Anfang dieses Beitrags erklärt wurde, existieren im UV-Bereich von 285 nm keine Wasserdampfbanden, so daß die H₂O-Querempfindlichkeit vollkommen

ausgeschlossen ist. Diese Eigenschaft ist von größter Wichtigkeit, da der Wasserdampf in praktisch allen Prozeßgasen vorhanden ist und sonst störende Fehlanzeigen produzieren würde. Die Querempfindlichkeiten zu anderen wichtigen Gasen sind in Tabelle 1 dargestellt, wobei die IR-SO₂-Messung als Vergleich mit dargestellt ist.

6 Anwendungsfälle

Die bedeutendste Anwendung der SO₂-Messung liegt in der Überwachung von Verbrennungsvorgängen aller Art. Die Gasprobe wird dabei über eine Entnahmesonde einer Trocknungseinheit zugeleitet, in der das Meßgas von dem Wasserdampf teilweise befreit wird. Diese Maßnahme ist notwendig, damit sich kein Wasser in der kälteren Analysenküvette (60° C thermostatisiert) niederschlägt, da dieser Niederschlag eine Fehlanzeige produzieren würde. Will man auf eine Trocknung des Meßgases verzichten, so muß die gesamte physikalische Einheit (Küvette, Schläuche, Filter) auf eine Temperatur von über 100° C thermostatisiert werden.

Über die Hochtemperaturlösung des UV-BINOS soll in einer anderen Arbeit berichtet werden. Weitere wichtige Anwendungen der SO₂-Messung liegen in der chemischen Prozeßkontrolle, wie die Röstgasbestimmung in der Schwefelsäureherstellung und in der petrochemischen Industrie.

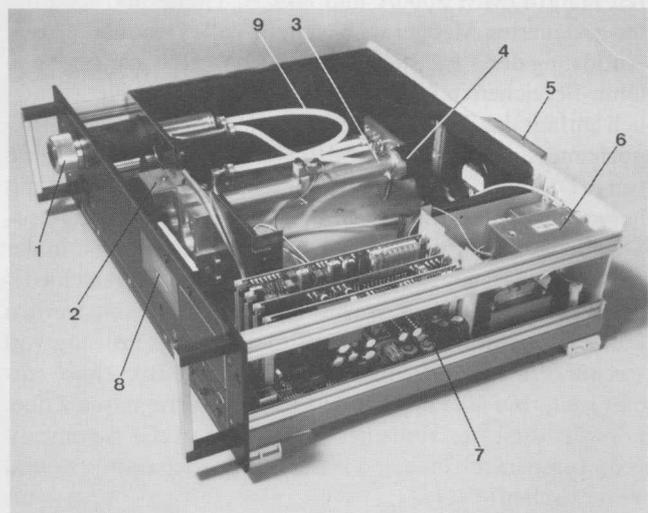


Bild 11. Ansicht des BINOS UV-VIS mit Physik und Elektronikteil in einem Tischgerät. 1 Feinstaubfilter, 2 UV-Signalempfänger, 3 Analysenküvette, 4 Strahlungsquelle, 5 Ventilator, 6 Lampenversorgung (Hochspannung), 7 Elektronik, 8 Digitalanzeige, 9 Teflonverschlauchung.

7 Zusammenfassung

Es wurde die Weiterentwicklung des BINOS-Systems, das man bisher nur im IR und sichtbaren Spektralbereich einsetzte, für den UV-Bereich beschrieben. Als zentrales Problem wurde dabei auf die Eigenschaften der benutzten Strahlungsquelle im Zusammenspiel mit den anderen optischen Komponenten eingegangen. Daraus ergab sich, daß die Empfindlichkeitsstabilität, die durch die Amplitudenregelung garantiert wird, eine wichtige Voraussetzung für eine stabile Prozeßmessung darstellt.

Durch eine theoretische Betrachtung des Signal-Rauschverhältnisses des benutzten UV-Detektors konnte eine Formel für die Grenzauflösung angegeben werden. Die experimentellen Werte lagen infolge der vereinfachten Rechnung oberhalb der theoretischen Grenze bei 0,1 ppm Grenzauflösung.

Die Querempfindlichkeiten der UV-Messung liegen weit unterhalb der im IR gemessenen Werte, so daß dieses Gerät exaktere und durch die Nachweisgrenze von 0,1 ppm besser aufgelöste Messungen erlaubt.

Durch den Einsatz anderer Strahlungsquellen, die zusätzliche Spektralkomponenten liefern, ist es möglich, mit dem beschriebenen Aufbau Messungen bis ins Vakuum-UV (125 nm) vorzunehmen.

Schrifttum

- [1] Schunck, G.: Nichtdispersive Infrarot-Gasanalytoren für Industrieprozesse und Umweltschutz. Dechema-Monographien Bd. 80/2, 1976.
- [2] Schunck, G., Randow, A.: DBP Nr. 26 14 181 C 3.
- [3] Rothardt, L., Jahn, G., Seibt, J.: Zur Erfassung und Beschreibung von Fluktuationserscheinungen in Gasentladungen und Plasmasäulen. Exp. Techn. d. Phys. XXIII, (1975) H. 2, S. 141–151.
- [4] Kingston, R. H.: Detection of Optical and Infrared Radiation, Berlin 1978.