

Einführung

Der ultraviolette Spektralbereich eignet sich -wie der IR-Bereich auch- für gasanalytische Messungen und wird daher auch für bestimmte Anwendungen intensiv genutzt. Im Vergleich zum IR-Bereich gibt es allerdings einige Besonderheiten zu beachten. Physikalisch unterscheiden sich die Absorptionsspektren durch zusätzliche elektronische Übergänge, da die Photonen-Energie in diesem Spektralbereich größer ist als im IR-Bereich. Auch sind die Absorptionskoeffizienten im UV-Bereich zumeist größer, was zu einer besseren Auflösung (Nachweisgrenze) führt. Weiterhin sind keine störenden Einflüsse von Luftbestandteilen wie Wasserdampf und Kohlendioxid vorhanden.

Neben diesen Vorteilen gibt es aber auch ein Nachteil. Der für die Gasesstechnik nutzbare Spektralbereich geht nur von $\lambda \approx 200\text{nm}$ bis $\lambda \approx 400\text{nm}$. In diesem, vergleichsweise schmalen Bereich sind Überlappungen zwischen den einzelnen Absorptionsbanden der Gase nicht zu vermeiden. Erhöhte Querempfindlichkeiten sind daher die Folge dieser Einschränkung. In Abb. 1 ist der UV-Bereich im Vergleich mit dem IR-Bereich, anhand eines Transmissionsspektrum in Umgebungsluft zu sehen. Die Wellenlängachse (λ) ist als logarithmische Darstellung aufgetragen und verdeutlicht somit den schmalen UV-Bereich. Die Absorptionslinien im IR-Bereich werden vor allem durch H_2O und CO_2 hervorgerufen, die als feste Bestandteile der Luft anzusehen sind.

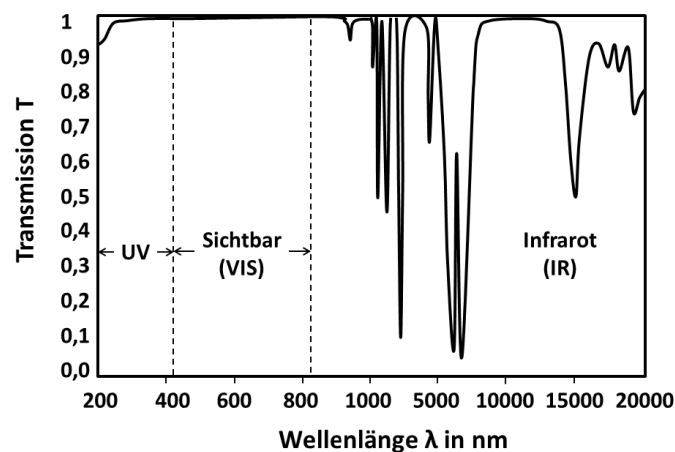


Abb. 1: Transmissionsspektrum von Luft im Spektralbereich zwischen 200nm und 20µm

NDUV-Fotometeraufbau

Erste LED basierte UV-Gassensoren wurden von der Wi.Tec-Sensorik GmbH bereits 2014, zur Messung von Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffdioxid (NO_2), auf den Markt gebracht. Mit diesen UV-LEDs lassen sich sehr kompakte Aufbauten realisieren, die auch zur Messung von mehreren Komponenten ausgelegt werden können. In Abb. 2 ist ein solcher Messaufbau (ULTRA.sens[®]) dargestellt. Die UV-LED 1 wird mit einer Frequenz $f=10\text{ Hz}$ moduliert und hat ein Emissionsmaximum von $\lambda_1=290\text{ nm}$ (SO_2 -Messung). Über einen Strahlenteiler gelangt ein Teil der LED-Strahlung auf einen Referenz-Detektor (D_1). Die restliche Strahlung wird in die Messküvette geleitet und dann auf den Detektor D_2 fokussiert.

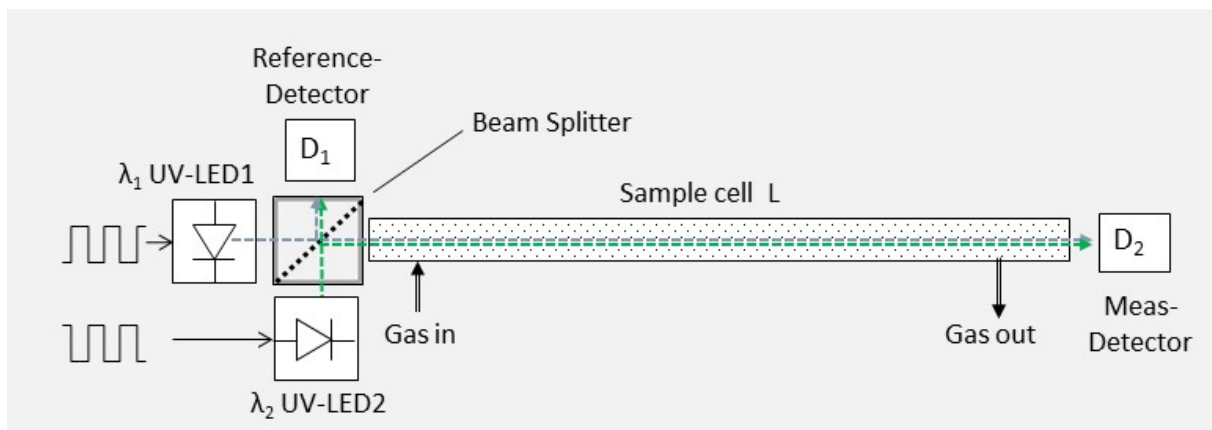


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau eines NDUV-Fotometers der Baureihe ULTRA.sens mit zwei UVLEDs

Die UV-LED2 wird ebenfalls mit einer Frequenz von $f=10\text{ Hz}$ angesteuert, wobei diese Ansteuerung gegenphasig zur UV-LED1 erfolgt. Die Emissionswellenlänge dieser UVLED ist auf ein anderes Gas (z.B. NO_2) mit $\lambda_2=395\text{ nm}$ abgestimmt. Der Strahlengang im Fotometer verläuft parallel zu dem der UV-LED1.

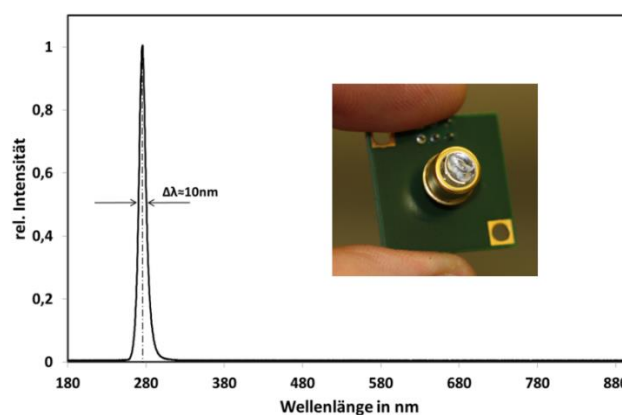


Abb. 3.: Emissionsspektrum einer UV-LED

Ein wesentlicher Vorteil der UV-LED-Technologie ist die schmalbandige Emission der UV-Strahlung. In Abb. 3 ist das Emissionsspektrum dieser UV-LED zu sehen. Die Bandbreite beträgt nur $\Delta\lambda\approx 10\text{ nm}$. Eine zusätzliche optische Filterung entfällt somit vollständig. Die elektrische Leistung P , die für den sicheren Betrieb der UV-LED erforderlich wird, liegt bei $P_{\text{elek.}} < 100\text{ mW}$. Bedingt durch die geringe Baugröße und die geringe Leistungsaufnahme lassen sich sehr kompakte Aufbauten realisieren.

In Abb. 4 ist ein solches Modul (*ULTRA.sens*) dargestellt. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einer Europakarte, auf der die Signalverarbeitung und Ansteuerung der UV-LED Platz findet. Als Ausgänge steht ein CAN-Interface, eine RS 232-Schnittstelle zur Verfügung. Optional gibt es auch einen Modbus Interface und ein 0-10V Analogausgang.

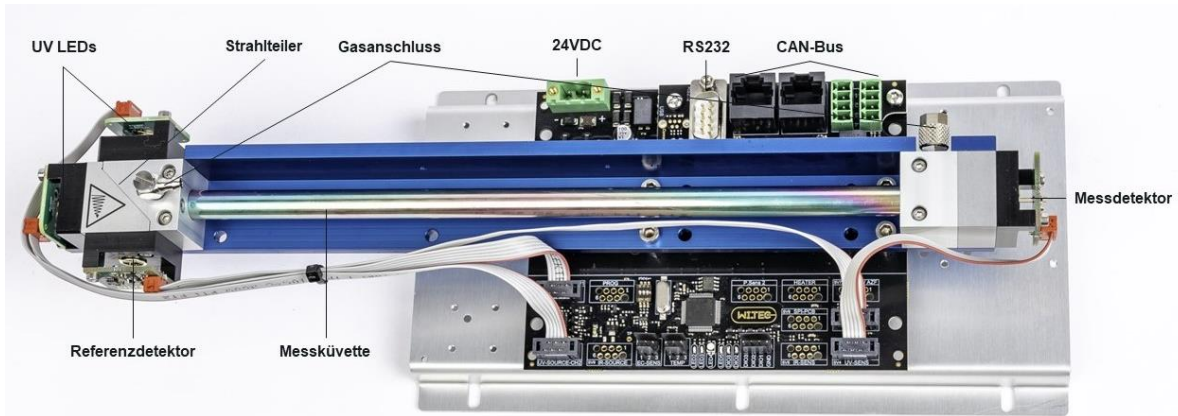


Abb. 4: NDUV-Fotometer der Baureihe *ULTRA.sens*[®] mit einer 25cm Messküvette (AK 250) und simultaner SO_2 und NO_2 -Messung

Die Strahlungsabsorption erfolgt, wie im IR-Bereich, nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Auch hier gilt das Lambert-Beersche-Gesetz.

$$I(c) = I_0 \exp \left[-\alpha(\lambda) \cdot \frac{p_G T_0}{p_0 T_G} \cdot c \cdot L \right] \quad [1]$$

mit

$I(c)$ = Mess.-Signal (normiert auf 1 für $c=0$)

I_0 = Ref.-Signal (normiert auf 1 für $c=0$)

$\alpha(\lambda)$ = Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] in Abhängigkeit von der Wellenlänge

T_G = Temperatur während der Messung

T_0 = Temperatur während der Kalibrierung

p_G = Druck während der Messung

p_0 = Druck während der Kalibration

L = Länge der Analysenküvette [cm]

c = Konzentration [$1\text{ppm}=10^{-6}$]

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ ist im UV-Bereich höher als im IR-Bereich, da wir es hier mit elektronischen Anregungsniveaus zu tun haben. Weiterhin sind die daraus resultierenden Absorptionsbanden recht breit, sodass es zu spektralen Überlappungen kommt. Durch die schmalbandige Emission der UVLEDs können die einzelnen Gaskomponenten allerdings nahezu selektiv gemessen werden. In Abb. 5 ist das Absorptionsspektrum von NO , NO_2 und SO_2 dargestellt. Die NO_2 -Messung ist vollkommen frei von Querempfindlichkeiten. Die SO_2 -Messung hat hingegen eine kleine Querempfindlichkeit zu NO_2 . Diese kann durch eine simultane NO_2 -Messung vollständig kompensiert werden. In Abb. 6 ist eine derartige Messung aufgezeichnet worden. Die Querempfindlichkeit konnte mit dieser Verrechnung auf unter 1 ppm reduziert werden. In der Messung wurde auch der Einfluss von Wasserdampf erfasst, der ebenfalls unter 1ppm liegt. Die NO -Messung wird hingegen von beiden Komponenten gestört und muss daher auch entsprechend kompensiert werden, wenn diese beiden Komponenten im Messgas vorliegen.

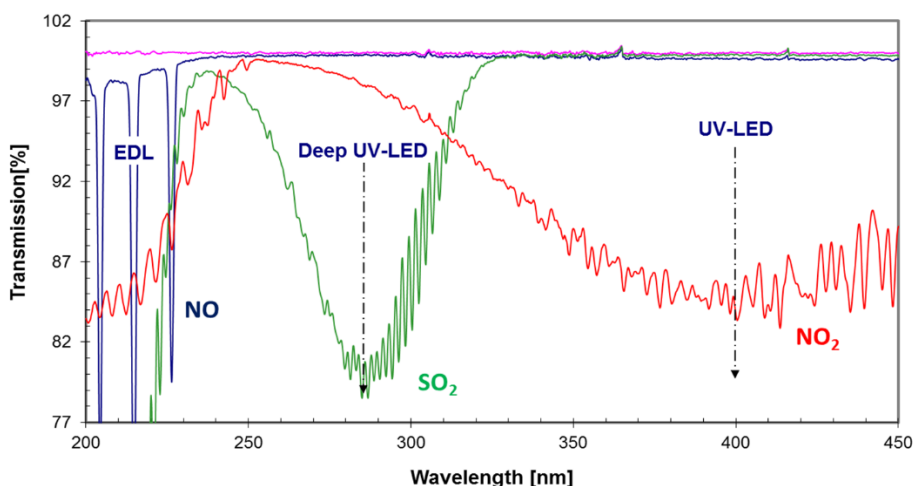


Abb. 5: UV-Spektrum für NO, NO₂ und SO₂ das mit einer 10cm Küvette und ca. 1000 ppm Gaskonzentration aufgenommen wurde

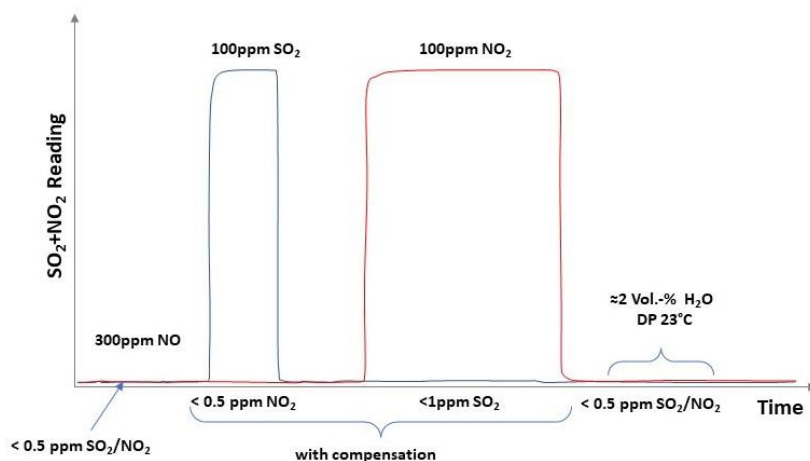


Abb. 6: Konzentrationsanzeige für beide Gas (NO₂ + SO₂) mit integrierter Querempfindlichkeitskompensation

Modulation

Die beiden Signale, für den Messkanal (M) und dem Referenzkanal (R), werden durch eine Quotientenbildung miteinander verrechnet. Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Filterfotometern liegen die beiden Signale (M und R) immer zeitgleich vor, so dass auch kurzzeitige auftretende Gleichtakteffekte (<<1 Sekunde) kompensiert werden. Die Modulation (Mod.) gibt den Strahlungsanteil wieder, der durch das Gas absorbiert wird. Die Modulation ist daher vergleichbar mit der Absorption A.

$$Mod. = \frac{(R-M)}{R} = 1 - \frac{M}{R} \quad [2]$$

Ein wesentlicher Vorteil dieser Berechnungsart liegt in der Kompensation der Strahlerdrift durch Alterungseffekte, sowie der Kompensation von Verschmutzungen in der Küvette. In Abb. 7 ist dieser Einflusseffekt dargestellt.

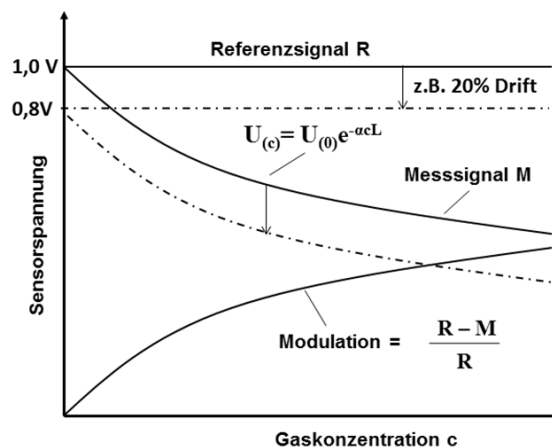


Abb.7: Verlauf der Mess- und Referenzsignale im Falle einer Alterung der UVLED.

Zu Beginn der Messung ist das Mess- und Referenzsignal ≈ 1 Volt. Die Modulation ergibt sich dann aus:

$$Mod. = 1 - \frac{1V \cdot e^{-\alpha c L}}{1V} = 1 - e^{-\alpha c L} \quad [3]$$

Ändert sich nun die Strahlungsintensität, durch Alterungseffekte oder durch eine Verschmutzung, so wirkt sich diese Änderung auf beide Kanäle gleichermaßen aus. Im konkreten Beispiel sollen 20% der Strahlung durch diese Einflüsse verlorengehen und die Sensorspannung sinkt dadurch auf 0,8 Volt. Es gilt daher:

$$Mod. = 1 - \frac{0,8V \cdot e^{-\alpha c L}}{0,8V} = 1 - e^{-\alpha c L} \quad [4]$$

Eine gleichmäßige Änderung der Strahlungsintensitäten an den beiden Detektoren wird also durch diese Auswertung vollständig kompensiert. In der Praxis gibt es aber Abweichung von diesem Idealfall, so dass durchaus messbare Änderungen der Modulation über einen längeren Zeitraum beobachtet werden können.

Die Modulationsberechnung führt weiterhin zu einer Kompensation von äußeren Einflüssen, wie z.B. schnelle Temperaturänderungen. Die Rohsignale ändern sich im Idealfall in beiden Kanälen gleichermaßen, so dass die Modulationsberechnung nahezu fehlerfrei Ergebnisse liefert. Änderungen der statischen Temperatur (z.B. 5-45°C) können durch eine Messung der Detektortemperatur (T_U) elektronisch kompensiert werden.

Nachweisgrenze

Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften lassen sich mit der NDUV-Technik sehr niedrige Nachweisgrenzen erzielen. In Abb.8 ist das Nullpunktsignal eines SO₂-ULTRA.sens in einem Messbereich von 0-100ppm dargestellt. Die Messung wurde über einen Zeitraum von mehreren Stunden aufgezeichnet. Daraus ergibt sich eine Nachweisgrenze von 125ppb. Mit einer Mittelwertbildung über n=20 Werte reduziert sich die Nachweisgrenze auf 60ppb. Diese niedrigen Werte lassen sich mit der NDIR-Technik nicht erzielen. Im Regelfall ist hier ein Faktor von 10 zu berücksichtigen. Ein weiterer Vorteil der NDUV-Technik ist die nicht vorhandene Querempfindlichkeit zu Wasserdampf.

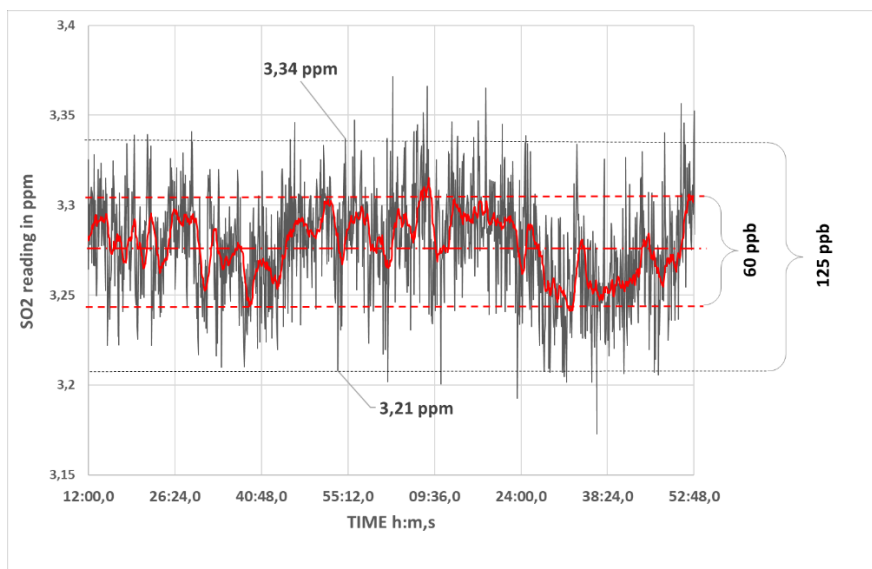


Abb. 8: Aufzeichnung des Nullpunkttrauschens zur Ermittlung der Nachweisgrenze. Die rote Kurve ergibt sich mit einer Mittelwertbildung aus $n=20$ Werten

ULTRA.sens®

In der Abb. 9 sind drei ULTRA.sens Aufbauten zu sehen, die mit unterschiedlichen Analysenküvetten von 100mm und 250mm bestückt sind. Die Auswerteelektronik befindet sich unterhalb des Fotometers. Mit den dargestellten Aufbauten lassen sich Konzentrationsbereiche von 1 ppm bis 10 Vol.-% realisieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit eine Prozessküvette zu integrieren, mit der dann auch korrosive Gase (z.B. Chlor) in einem ULTRA.sens Aufbau gemessen werden können. Weiterhin kann für den Spektralbereich $\lambda < 230\text{nm}$ auch eine Gasentladungslampe zum Einsatz kommen, um NO und H₂S messen zu können.

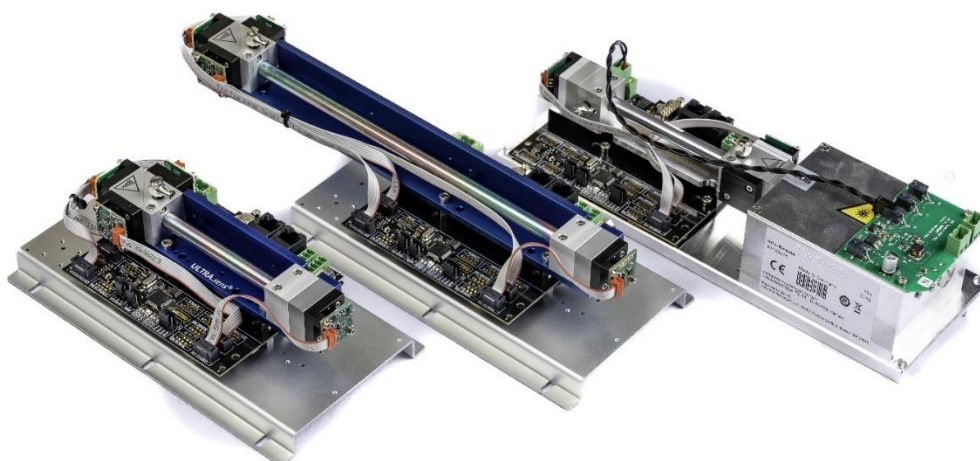


Abb. 9 : ULTRA.sens in drei unterschiedlichen Ausführungsformen mit UVLEDs und Küvettenlängen von 100mm (AK100), 250mm (AK250) und 100mm (AK100) mit einer Gasentladungslampe (EDL) zur H₂S-Messung

ULTRA.sens ULR-Aufbau

Obwohl die NDUV-Technik eine sehr niedrige Nachweisgrenze ermöglicht, besteht bei bestimmten Anwendungen auch der Bedarf noch kleinere Gaskonzentrationen nachweisen zu können. Wenn die Möglichkeiten der Mittelwertbildung ausgeschöpft sind, kann nur noch eine Verlängerung der optischen Wegstrecke L (=Küvettenlänge) den gewünschten Effekt erzielen. Dazu wurde von der Wi.Tec-Sensorik GmbH eine Umlenkoptik entwickelt, mit der der optische Weg mehr als verdoppelt wird. Man erhält somit eine Gesamtlänge von 550mm (AK550). In Abb. 10 ist der Gesamtaufbau dargestellt. Im Vordergrund ist die Umlenkoptik zu erkennen, die aus zwei Spiegeln mit einer speziellen Oberflächenbeschichtung, zur verlustfreien Reflexion der UV-Strahlung, besteht. Auch dieser Aufbau hat die Möglichkeit SO_2 und NO_2 simultan zu erfassen. Weiterhin befindet sich in dem Aufbau ein INFRA.sens zur CO_2 -Messung im Bereich von 0-20 Vol.-%. Diese NDIR-Messung ist erforderlich, um den CO_2 -Gehalt im Abgas für eine **MARPOL-Anwendung** (Schiffsdiesel) messen zu können.

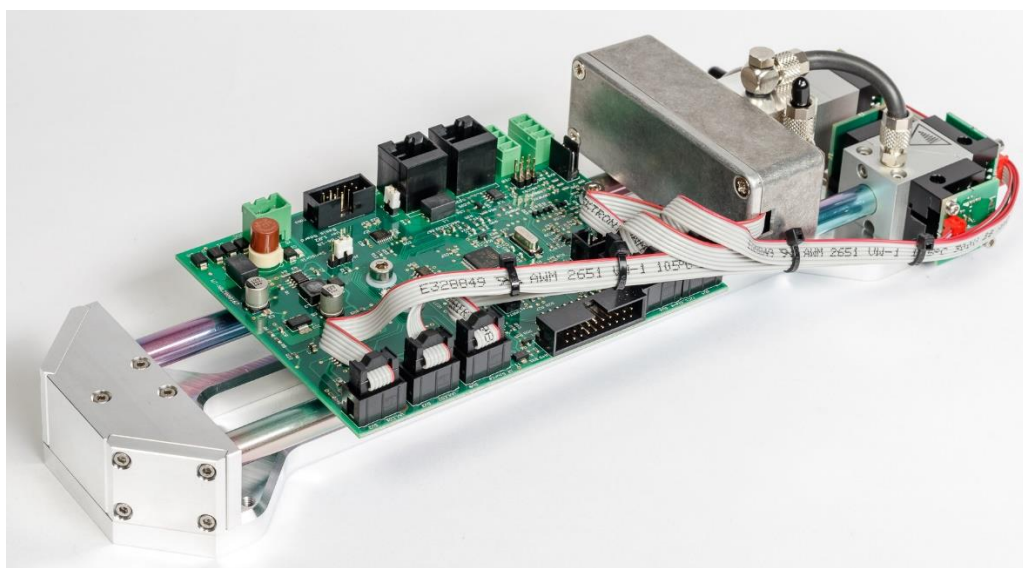


Abb. 10: ULTRA.sens (SO_2+NO_2) in einen ULR-Aufbau mit Umlenkoptik (vorne links) und AK550 ($L=550\text{mm}$). Im hinteren Bereich (rechts) ist der INFRA.sens mit einer AK5 ($L=5\text{mm}$) zur Erfassung der CO_2 Konzentration im Abgas zu erkennen.

Autor

Professor Wiegleb

Geschäftsführer (CEO)
Wi.Tec-Sensorik GmbH



Professor Wiegleb

www.gasmesstechnik-wiegleb.de
www.gassensor-devices.com

Copyright ©2023 by Wi.Tec-Sensorik GmbH
Revision 1.0 03/2023

Any reproduction, whether partial or entire, made of this document, by whatever means, without the prior, written consent of Wi.Tec-Sensorik GmbH is strictly forbidden.

While every effort is made to ensure its correctness, Wi.Tec-Sensorik GmbH assumes no responsibility neither for errors and omissions which may occur in this document nor for damage caused by them.

All mentioned trademarks or registered trademarks are owned by their respective owners.

All rights reserved.

Wi.Tec-Sensorik GmbH
Schepersweg 41
46485 Wesel
GERMANY
+49 (0)281 206578-20
info@witec-sensorik.de
www.witec-sensorik.de

