

EDL Entladungszone: Copyright ©2023 by Wi.Tec-Sensorik GmbH

Einleitung

Eine Besonderheit im Bereich der UV-Gasmesstechnik ist das sogenannte UVRAS-Verfahren, das zur Gasanalyse von Stickstoffmonoxid (NO) eingesetzt wird. UVRAS bedeutet *Ultraviolet Resonanz Absorptionsspektroskopie*. Hierbei wird eine selektive Strahlungsquelle eingesetzt, die UV-Strahlung im Bereich der NO-Absorptionsbanden aussendet. Durch diese spezifische Strahlung sind die Querempfindlichkeiten sehr stark reduziert. Das macht diese Methode zu einem sehr leistungsfähigen Messverfahren. Das Messprinzip wurde bereits 1974 von Meinel¹ ausführlich beschrieben und wird heute sehr erfolgreich in verschiedenen am Markt befindlichen Gasanalysatoren eingesetzt. Die Wi.Tec-Sensorik GmbH bietet dazu weltweit das einzig verfügbare OEM-Produkt an.

Insgesamt lassen sich 3 Absorptionsbanden lokalisieren, die bei 204,4nm, 214,6nm sowie 226,5nm liegen und eine Koinzidenz zu dem Emissionsspektrum der selektiven Strahlungsquelle aufweisen.

¹ Meinel, H.: Detection of Nitric Oxide by Resonance Absorption Technique. Zeitschrift für Naturforschung 30a, 323-328 (1975)

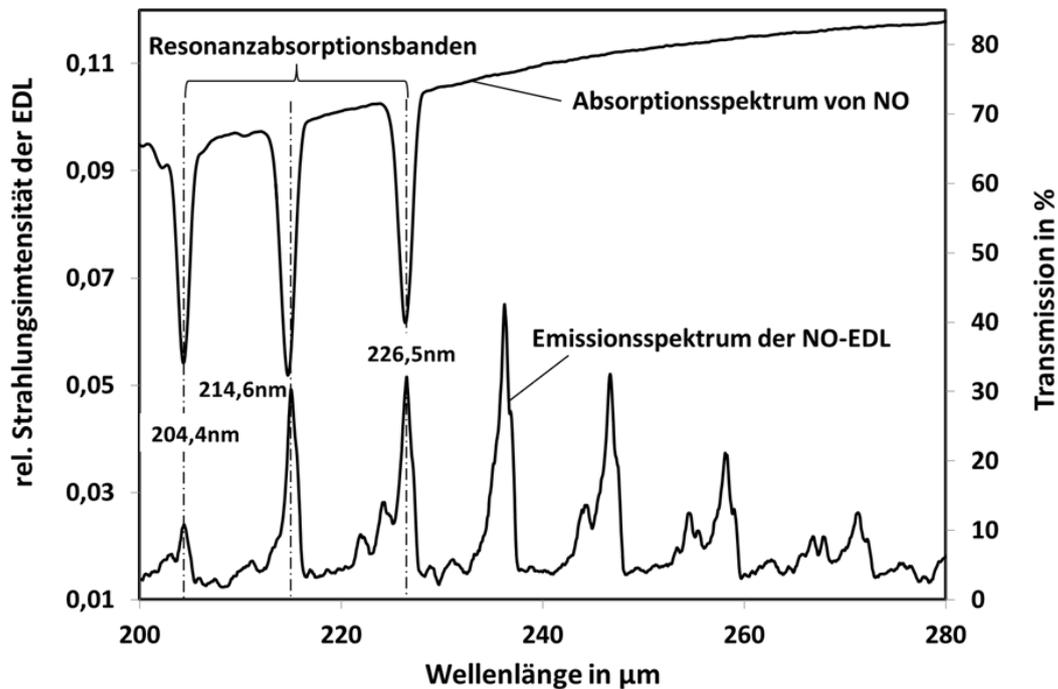


Abb. 1: Emissionsspektrum der EDL in Koizidenz mit den drei NO-Absorptionsbanden bei 204,4 nm, 214,6 nm, 226,5 nm.

Aus praktischen Gesichtspunkten wird zumeist die 226,5nm Bande zur Messung von Stickstoffmonoxid (NO) eingesetzt. Tatsächlich besteht diese γ (0/0)-Bande von NO bei 226,5 nm, aus einer Vielzahl von einzelnen Absorptionslinien.

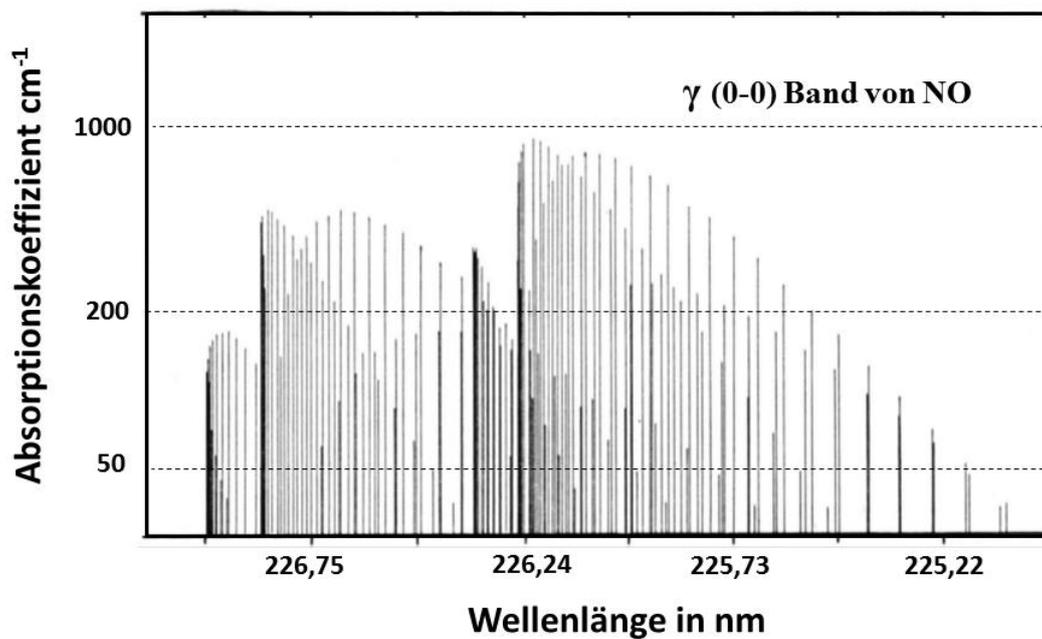


Abb.2: Absorptionsspektrum der γ (0/0)-Bande von NO bei 226,5 nm, mit einer Vielzahl von Rotationslinien. Die Linienbreiten $\Delta\lambda$ liegen zwischen 0,0005-0,002 nm (Meinel 1975).

UVRAS-Aufbau

In der Abb.3 ist der prinzipielle Aufbau des UVRAS-Gassensors dargestellt. Die Strahlung der elektrodenlosen Gasentladungslampe (EDL) wird mit einer Linse parallelisiert und in die Messküvette geleitet. Die Messwellenlänge bei 226,5nm wird durch ein schmalbandiges Interferenzfilter (IF) separiert. Am Ausgang der Messküvette wird die Strahlung wiederum mit einer Sammellinse auf den Messdetektor (D1) fokussiert. Ein Teil dieser Strahlung wird über einen Strahlteiler (ST) auf einen weiteren Detektor (D2) fokussiert, der eine gasgefüllte Zelle vorgeschaltet hat. Mit dieser NO-Gaszelle werden die spektralen Anteile herausgefiltert, die vom NO absorbiert werden. Die restlichen Strahlungsanteile, die zum Detektor D2 gelangen, sind nichtselektiv bezüglich der NO-Absorption und dienen somit als Referenzsignal (REF.).

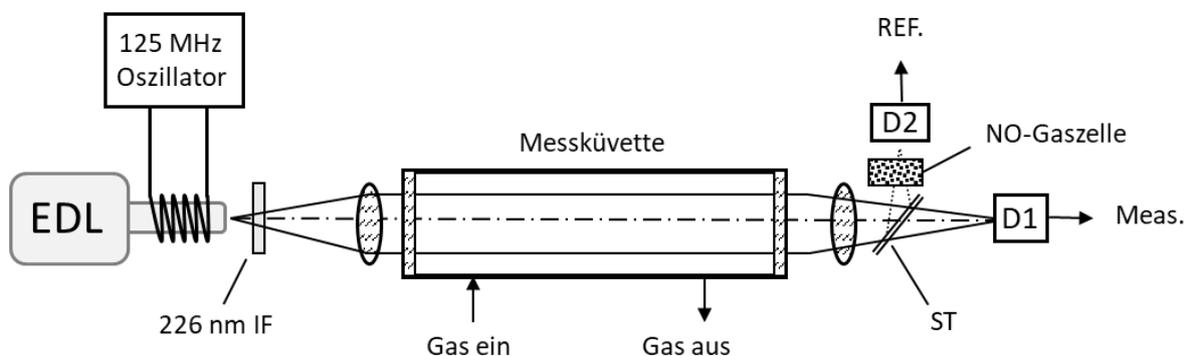


Abb. 3: Prinzipieller Aufbau eines UVRAS-Gassensors

Elektrodenlose Gasentladungslampe (EDL)

In den ersten Gasanalysatoren, die nach dieser UVRAS-Methode arbeiteten, wurden Hohlkathodenlampen mit einem großen Bauvolumen als Strahlungsquelle eingesetzt, die eine Lebensdauer von wenigen Monaten hatten. 1986 wurde von Wiegleb² eine alternative Strahlungsquelle entwickelt und patentiert, die diese Nachteile nicht aufwies. Sie hatte ein abgeschlossenes Gasvolumen, mit einem wesentlich kleineren Reservoir ($V_1 \approx 30 \text{ cm}^3$). Die Gasfüllung bestand aus einem $\text{O}_2\text{-N}_2$ -Gemisch. Die Elektroden wurden außen angebracht, so dass es zu keiner chemischen Reaktion innerhalb der UV-Lampe kam. Die Lebensdauer lag deutlich über einem Jahr und auch das gesamte Bauvolumen war wesentlich geringer. Die äußere Anregung erfolgt bei dieser Elektrodenlosen Entladungslampe (EDL) durch einen HF-Oszillator ($f \approx 125 \text{ MHz}$), der eine hohe Feldstärke in der Entladungszone erzeugt. Für die erstmalige Zündung wird ein zusätzlicher Zündimpuls (Funke) aufgegeben, der die ersten Elektronen in der Entladungszone generiert und dadurch die äußere Anregung startet. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen einer kapazitiven und einer induktiven Einkopplung. Beide Methoden werden zur Anregung einer EDL eingesetzt. Das Gas-Reservoir dient in diesem Fall zur Regeneration der angeregten Moleküle.

² Wiegleb, G.: Lampe zur Erzeugung von Gas-Resonanzstrahlung. Deutsches Patent DE 3617110 (21.5.1986)

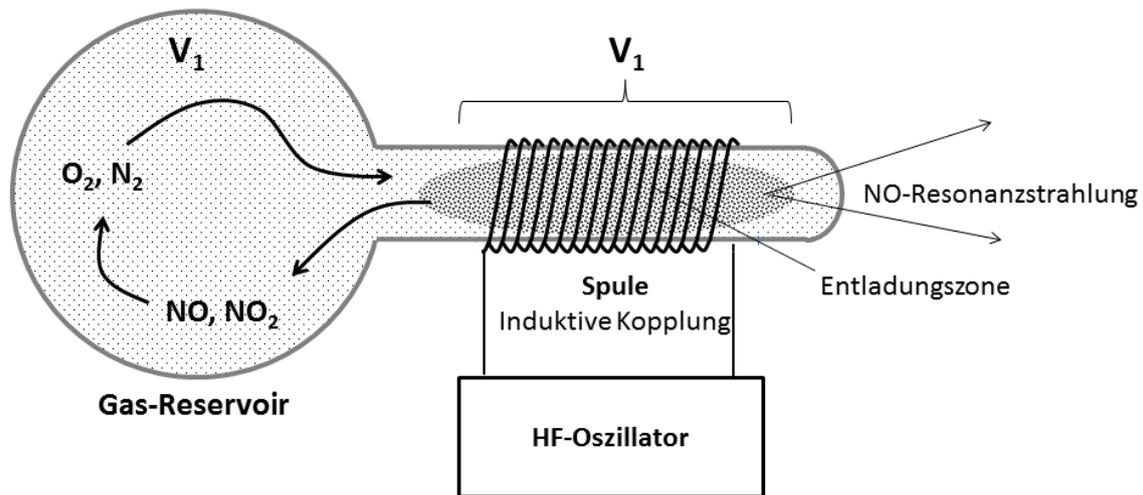
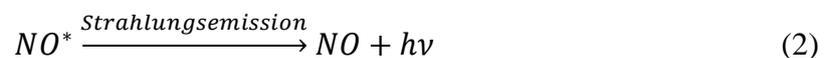


Abb. 4: Elektrodenlose Entladungslampe (EDL) zur Erzeugung von NO-Resonanzstrahlung mit einer induktiven Einkopplung der elektrischen Energie

In der mit N_2 und O_2 gefüllte Entladungslampe reagieren die angeregten Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle zu NO. In der Entladungszone werden folgende Reaktionen beobachtet:



Das angeregte NO^* sendet, nach dem Übergang in den Grundzustand, seinerseits eine NO spezifische Resonanzstrahlung bei $\lambda_R=204,4\text{nm}$, $214,6\text{nm}$ und $226,5\text{nm}$ aus. Die Struktur dieser Emissionsbande besteht aus einer Vielzahl von Übergängen, die allerdings nicht alle zur Strahlungsabsorption beitragen. Nur die Strahlung aus den Übergängen, zwischen den Grundniveaus (0,0), kann in der Messküvette absorbiert werden. Andere Übergänge, die aufgrund der Anregung (Besetzungsverteilung) im Entladungsplasma einer höheren thermischen Temperatur zuzuordnen sind, können daher bei Raumtemperatur nicht absorbiert werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von sogenannten *heißen* und *kalten* Banden. Die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus des NO entspricht einer Temperatur von $T=1540\text{K}$.

In Abb. 5 ist das Emissionsspektrum von NO bei $\lambda \approx 226,5\text{nm}$ als Feinstruktur dargestellt. Die heißen und kalten Linien sind kammartig ineinander verzahnt und können nur mit hochauflösenden Monochromatoren spektral getrennt werden.

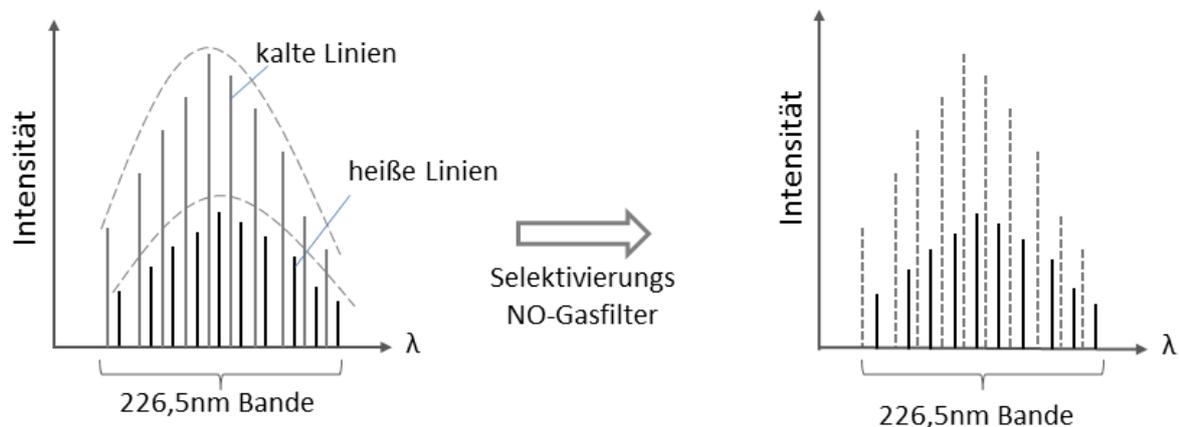


Abb. 5: Trennung der *heißen* und *kalten* Linien im Emissionsspektrum (links) durch Absorption der kalten Linien mit dem Selektivierungs-Gasfilter (NO-Füllung)

Messeigenschaften

Die NO-Messung nach dem UVRAS-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Selektivität, gegenüber anderen im Messgas befindlichen Komponenten aus. Weiterhin gibt es keine Quenching-Effekte, wie sie beim CLD³-Verfahren auftreten können. Der UVRAS von Wi.Tec kann zusätzlich mit zwei weiteren UV-Messkanälen ausgestattet werden, in denen simultan die Gaskonzentration von NO₂ und SO₂ erfasst werden. Durch die zusätzliche Messung von NO₂ lässt sich der NO_x-Gehalt direkt auf physikalischem Wege bestimmen.

$$NO + NO_2 = NO_x \quad (4)$$

Eine katalytische Umwandlung von NO₂ in NO, wie es bei der CLD-Methode erforderlich ist, entfällt somit vollständig. Dies ist ein weiterer wesentlicher Vorteil der UV-Messtechnik.

Das zeitliche Ansprechverhalten wird im Wesentlichen durch die Ausspülzeit der Messküvette begrenzt, sodass Ansprechzeiten von 1 Sekunde möglich sind. In Abb. 6 ist ein schneller Gaswechsel von 23,6 ppm NO auf Nullgas zu sehen. Die beiden anderen Kanäle zur SO₂- und NO₂-Messung reagieren nicht, da es keine Querempfindlichkeiten gibt.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung ist die Nachweisgrenze. In Abb. 7 ist der Signalverlauf im Nullpunkt dargestellt. Ohne zusätzliche elektronische Dämpfung liegt die Nachweisgrenze, definiert als 3-fache Standardabweichung bei ca. 200ppb NO. Mit einer gleitenden Mittelwertbildung über n=10 Messwerte reduziert sich das Nullpunktrauschen um ca. den Faktor 2, sodass eine Nachweisgrenze von 100ppb möglich wird. Eine höhere Mittelwertbildung (n>10) führt allerdings nicht zu einer weiteren Verbesserung der Nachweisgrenze, da zeitliche Fluktuationen des Mittelwertes in der gleichen Größenordnung liegen.

³ Chemo-Lumineszenz-Detektor

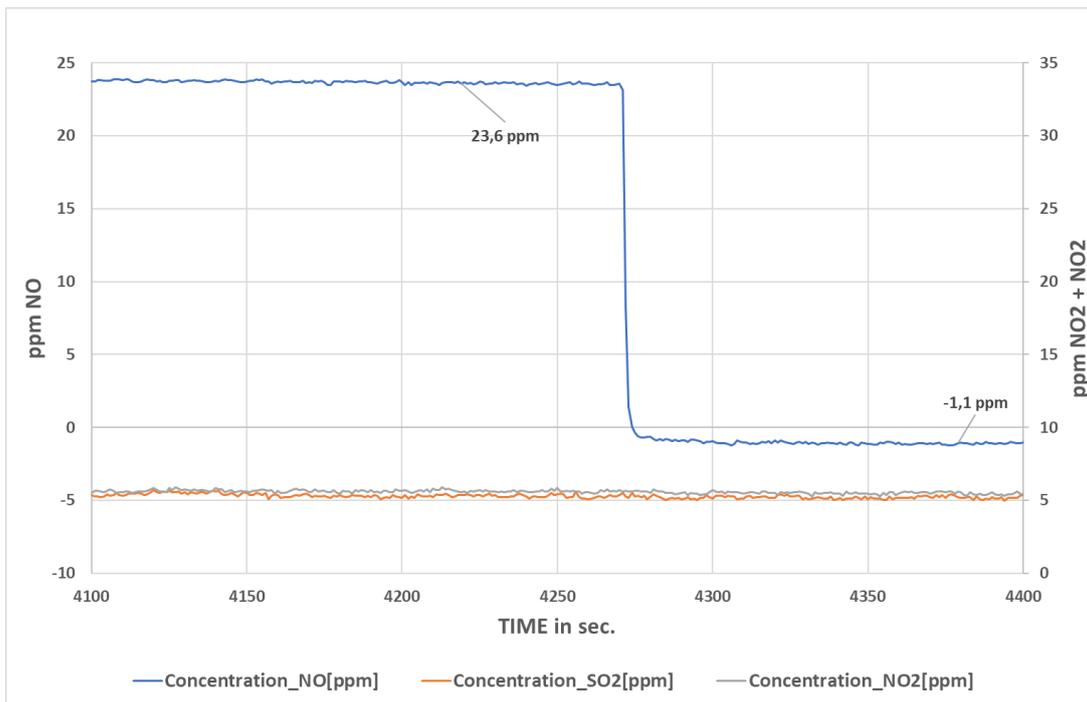


Abb. 6: Aufzeichnung der drei Messkanäle in einem UVRAS-Modul bei einem Gassprung von 23,6 ppm NO auf Nullgas (N₂)

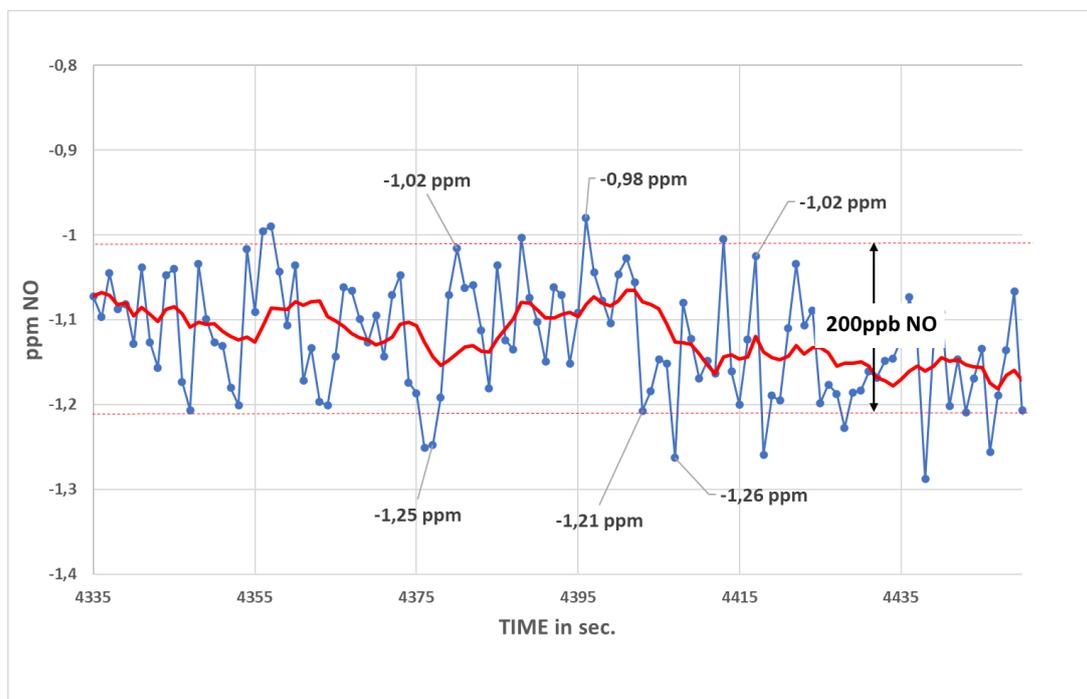


Abb. 7: Nullpunktsignal des UVRAS zur NO-Messung ohne Mittelwertbildung (blaue Kurve) und mit Mittelwertbildung über 10 Messwerte (rote Kurve)

Praxistest Kfz-Abgasanalyse

In Abb. 8 ist eine Vergleichsmessung zwischen einem CLD und dem UVRAS-Analysator dargestellt. Zunächst wurden beide Geräte mit Nullgas (Luft) beströmt und dann mit einem Prüfgas (≈ 400 ppm NO) beaufschlagt. Der NO_2 -Kanal zeigte bei diesem Übergang eine NO_2 -Konzentration an, da das NO-Prüfgas mit dem Luftsauerstoff zu NO_2 reagierte. Nachdem die Messküvette gespült war, fiel der NO_2 -Wert auf null ab. Danach wurde der Nullpunkt mit Stickstoff kalibriert. Die Abgasmessung, in der nur NO vorhanden war, zeigte eine eindeutige Korrelation zwischen beiden Messverfahren. Oberhalb von 600ppm NO ging der CLD-Analysator allerdings in die Begrenzung, während der UVRAS-Analysator weiterhin plausible Messwerte lieferte.

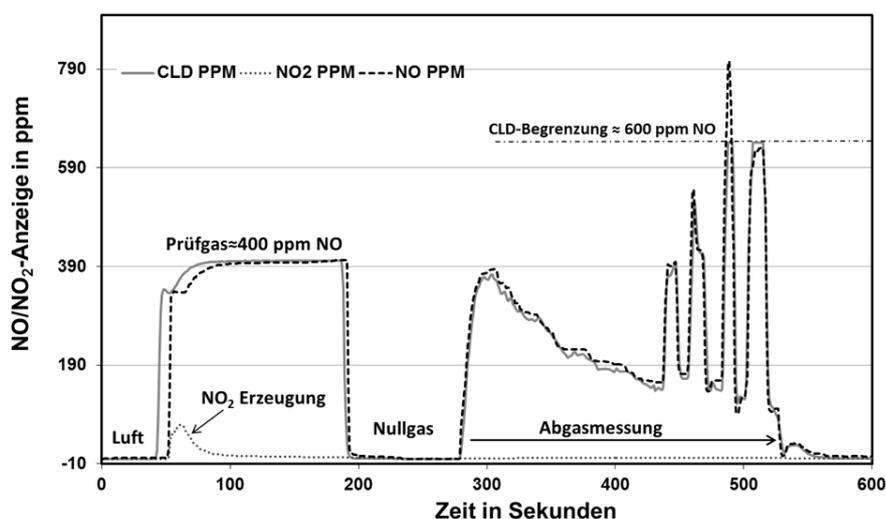


Abb. 8: Vergleichsmessung zwischen einem Chemilumineszenz-Analysator (CLD) und dem UVRAS-Analysator (gestrichelter Verlauf).

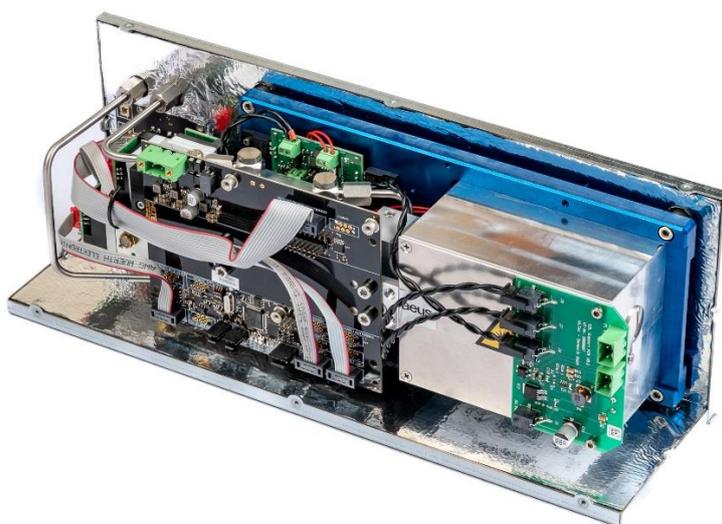


Abb. 9: UVRAS-Aufbau mit einem verrohrten Gasweg (Edelstahlrohr) und simultaner NO -, NO_2 -, SO_2 -Messung in einer Thermobox (Thermostatisierung auf z.B. 50°C)

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

