

NO_x-MESSUNG MIT DEM BINOS-SYSTEM

Von Dipl.-Physiking. Gerhard Wiegleb

Stickoxide wie NO und NO₂ gehören zu den wichtigsten Abgasen, die nach der neuen TA-Luft bei Verbrennungsvorgängen erfaßt werden müssen. Typische Meßbereiche, die für eine derartige Überwachung erforderlich sind, liegen bei 300–1000 vpm NO_x. Die NO₂-Messung sollte erfahrungsgemäß 10% der NO_x-Messung betragen. Marktübliche Analysengeräte, die auf der Basis der UV-Resonanzabsorption oder der Chemolumineszenz-Detektion arbeiten, erfassen nur die NO-Konzentrationen. Die NO₂-Konzentration wird indirekt durch den Einsatz eines Konverters, der das NO₂ quantitativ zu NO reduziert, gemessen. Die Genauigkeit dieser NO₂-Messung ist allerdings um den Faktor 10 schlechter als die NO-Messung. Nachfolgend wird nun ein Meßgerät beschrieben, das eine simultane Erfassung von NO und NO₂ ermöglicht, so daß die Genauigkeiten für beide Messungen gleich sind.

1. Physikalischer Aufbau

In Bild 1 ist der physikalische Aufbau des 2-Kanal-Fotometers zur simultanen Erfassung von NO und NO₂ dargestellt. Die NO-Messung erfolgt im infraroten Spektralbereich von 5,4 µm (siehe Bild 2), während die NO₂-Messung im ultravioletten Spektralbereich bei 430 nm durchgeführt wird. Das physikalische Prinzip, das diesem Meßaufbau zugrunde liegt, ist in [1,2] beschrieben, so daß an dieser Stelle nur auf die davon abweichenden Punkte eingegangen werden soll.

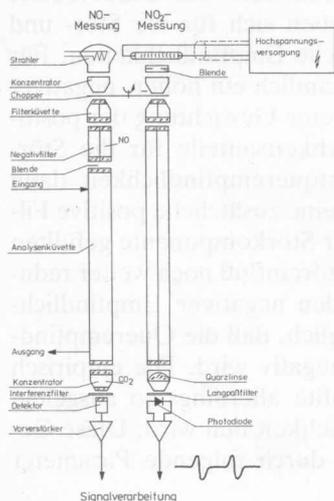


Bild 1. Aufbau des 2-Kanal-Fotometers BINOS zur simultanen Messung von NO und NO₂.

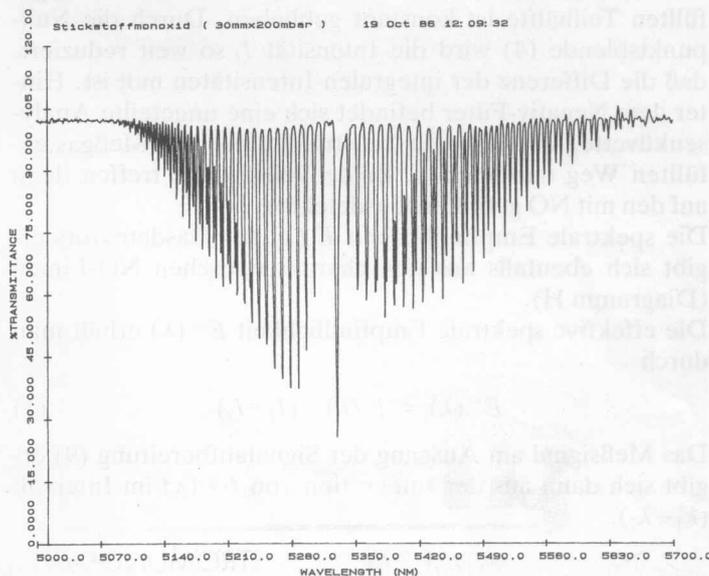


Bild 2. Infrarot-Absorptionsspektrum von NO.

1.1 NO₂-Messung

Das in Bild 3 dargestellte Absorptionsspektrum von NO₂ zeigt bei 430 nm ein breites Maximum. Durch den Einsatz einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe mit einer Fluoreszenzschicht [3] erhält man in diesem Spektralbereich ein Emissionsmaximum. Durch diese Koinzidenz erhält man die optimale Voraussetzung für eine fotometrische Messung der NO₂-Konzentrationen. Die Analysenküvette besteht aus zwei Teilhälften. Die eine Hälfte ist mit N₂ gefüllt, während die andere Teilhälfte mit dem zu analysierenden Gas bestrahlt wird. Durch das Chopperrad werden diese Teilhälften zeitlich nacheinander beleuchtet. Die Intensitätsdifferenz ist dann ein Maß für die Konzentration des NO₂ in der Analysenküvette.

1.2 NO-Messung

Die NO-Messung im IR-Bereich bei 5,4 µm wird durch sehr starke Querempfindlichkeiten zu Wasserdampf gestört. Eine direkte Messung durch Stoffvergleich, wie sie beim NO₂ angewandt wird, ist daher nicht möglich. Durch die Methode der „Negativ-Filterung“ lassen sich allerdings

diese Querempfindlichkeiten kompensieren.

In *Bild 4* ist das Meßprinzip dargestellt. Betrachtet man die von dem Strahler (1) emittierte Intensität $I(\lambda)$ im Bereich von λ_1 bis λ_2 , so kann man von einer nahezu konstanten, spektralen Verteilung ausgehen (Diagramm B). Das Negativfilter (3) besteht aus zwei Teilhälften, die gegeneinander hermetisch abgedichtet sind. In der einen Teilhälfte befindet sich N_2 und in der anderen Teilhälfte ein NO -Gemisch. Diese beiden Teilhälften werden durch das Chopperrad (2) nacheinander abgedeckt. Die spektrale Verteilung hinter der mit NO gefüllten Teilhälfte zeigt die charakteristische NO -Absorptionslinie. Die Verteilung hinter der mit N_2 gefüllten Teilhälfte ist konstant geblieben. Durch die Nullpunktsblende (4) wird die Intensität I_1 so weit reduziert, daß die Differenz der integralen Intensitäten null ist. Hinter dem Negativ-Filter befindet sich eine ungeteilte Analysenküvette, so daß beide Teilstrahlen den mit Meßgas gefüllten Weg durchlaufen. Beide Teilstrahlen treffen dann auf den mit NO gefüllten Gasetektor.

Die spektrale Empfindlichkeit $E(\lambda)$ des Gasetektors ergibt sich ebenfalls aus den charakteristischen NO -Linien (Diagramm H).

Die effektive spektrale Empfindlichkeit $E^*(\lambda)$ erhält man durch

$$E^*(\lambda) = E(\lambda) \cdot (I_1 - I_2) \quad (1)$$

Das Meßsignal am Ausgang der Signalaufbereitung (9) ergibt sich dann aus der Integration von $E^*(\lambda)$ im Intervall $(\lambda_1 - \lambda_2)$.

$$U = \alpha \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E^*(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

U = Ausgangsspannung

α = Normierungsfaktor

Betrachtet man einmal die Überlappung der Spektrallinien des Störgases und des Meßgases (Diagramm F), die zu der

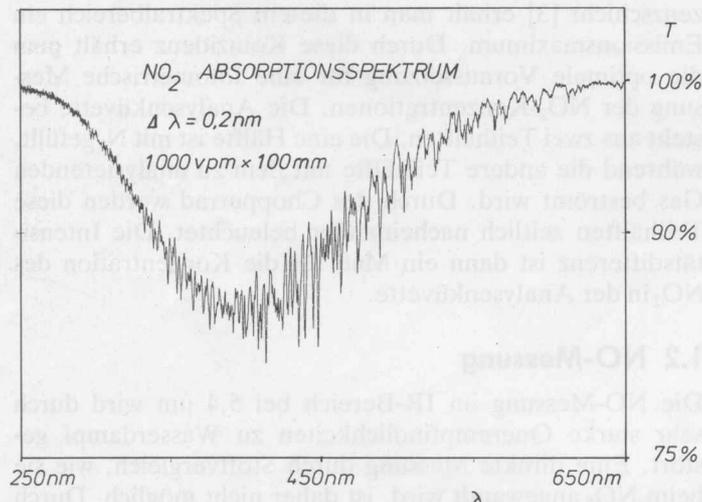
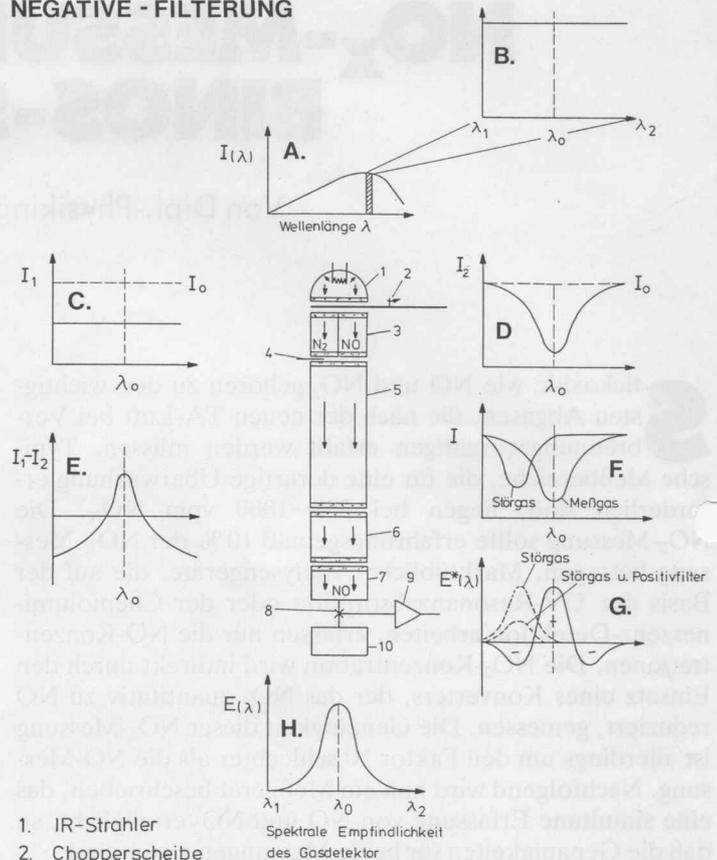


Bild 3. UV-Absorptionsspektrum von NO_2 .

NEGATIVE - FILTERUNG



1. IR-Strahler
2. Chopperscheibe
3. Negativfilter
4. Blende
5. Analysenküvette
6. Positivfilter
7. Detektorkammer
8. Strömungsfühler
9. Signalverarbeitung
10. Ausgleichskammer

Bild 4. Prinzip der Negativen-Filterung.

unerwünschten Querempfindlichkeit führen, in bezug auf die effektive, spektrale Empfindlichkeit des Gasetektors mit Negativ-Filterung, so ergeben sich für die Stör- und Meßkomponente unterschiedliche Empfindlichkeiten. Für die Störkomponente existiert nämlich ein hoher, negativer Empfindlichkeitsanteil. Durch eine Gewichtung der positiven und negativen Empfindlichkeitsanteile für die Störkomponente kann die Gesamtquerempfindlichkeit dann stark reduziert werden. Durch eine zusätzliche positive Filterung (6), die aus einer mit der Störkomponente gefüllten Küvette besteht, läßt sich der Störeinfluß noch weiter reduzieren (Diagramm 9). Durch den negativen Empfindlichkeitsanteil ist es außerdem möglich, daß die Querempfindlichkeit der Störkomponente negativ wird. Die empirisch zu ermittelnde Gewichtung sollte allerdings so ausgelegt werden, daß die Querempfindlichkeit null wird. Diese Gewichtung wird in erster Linie durch folgende Parameter beeinflusst:

- NO-Konzentration und Begleitgase im Negativfilter
- Gasdruck im Negativfilter
- Küvettenlänge
- Auswahl der Positiv-Filterung
- NO-Konzentration und Druck im Gasdetektor

Haben mehrere Störkomponenten einen Einfluß auf die NO-Messung, so läßt sich die Optimierung dieser Parameter nur für eine Störkomponente erzielen, so daß die anderen Störkomponenten zwar zu reduzierten, aber von Null verschiedenen Querempfindlichkeiten führen.

2. Ergebnisse

Die Meßbereiche, die sich mit dem beschriebenen Aufbau realisieren lassen, wurden wie folgt festgelegt:

Komponente	kleinster Meßbereich	größter Meßbereich	Nachweisgrenze
NO	300 vpm	100 %	< 3 vpm
NO ₂	50 vpm	100 %	< 0,5 vpm

Maßgeblich für die Einsatzfähigkeit dieser Geräte sind die Querempfindlichkeiten, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt sind:

Störkomponente	NO-Anzeige	NO ₂ -Anzeige
100 % CO ₂	10 vpm	< 0,5 vpm
100 % CO	10 vpm	< 0,5 vpm
H ₂ O (20° Tp)	20 vpm	< 0,5 vpm
100 % CH ₄	-80 vpm	< 0,5 vpm
100 % NH ₃	150 vpm	< 0,5 vpm
300 vpm NO	300 vpm	< 0,5 vpm
50 vpm NO ₂	3 vpm	50 vpm

Die Haupteinsatzgebiete für dieses Gerät sind die Abgasmessung in der Automobilindustrie und der Kraftwerkstechnik. Für die Rauchgasanalyse nach der TA-Luft steht weiterhin ein Gerät zur Verfügung, das die Anforderungen für die Eignungsprüfung bezüglich kontinuierlich arbeitender Emissionsmeßgeräte erfüllt. Eine Prüfung durch den TÜV Essen ist bereits erfolgreich abgeschlossen worden.

Literatur:

- [1] Wiegleb, G., Randow, A., und Röß, R.: SO₂-Messung mit dem BINOS-System. Technisches Messen 50 (1983) H. 4, S. 143-150.
- [2] Wiegleb, G., und Mook, K.: Rauchgasanalyse mit dem BINOS-System. Technisches Messen 50 (1983) H. 11, S. 423-428.
- [3] Wiegleb, G.: Deutsche Patentanmeldung P 33 16 771.0 (1983)