



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 27 074 B4** 2005.11.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 27 074.3**
(22) Anmeldetag: **31.05.2000**
(43) Offenlegungstag: **05.04.2001**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.11.2005**

(51) Int Cl.⁷: **G01N 21/35**
G01J 3/45

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
11-158493 04.06.1999 JP

(73) Patentinhaber:
Horiba Ltd., Kyoto, JP

(74) Vertreter:
Müller - Hoffmann & Partner Patentanwälte, 81667 München

(72) Erfinder:
Inoue, Kaori, Kyoto, JP; Adachi, Masayuki, Kyoto, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

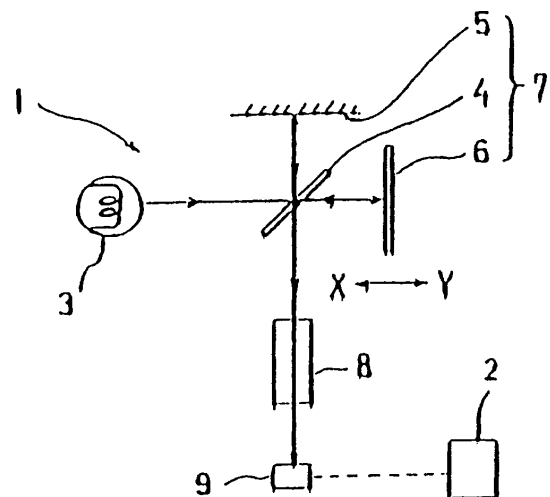
DE 43 17 867 A1
DE 42 03 588 A1
DE 692 04 000 T2
JP 29-26 278 B
JP 29-26 277 B
JP 27-41 376 B
JP 26-49 667 B

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Analyse von Gasgemischen mit mehreren Komponenten unter Verwendung von FTIR-Spektroskopie**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem Gasgemisch, mit den Schritten:

Messung eines Absorptionsspektrums des Gasgemisches mittels eines FTIR-Verfahrens; und
Bestimmung einer scheinbaren Konzentration der Komponente anhand des gemessenen Absorptionsspektrums mittels eines quantitativen Algorithmus;
gekennzeichnet durch den Schritt:

Bestimmung der Konzentration der Komponente anhand der scheinbaren Konzentration der Komponente unter korrekativer Berücksichtigung einer Änderung des Absorptionsspektrums der Komponente aufgrund einer oder mehrerer im Gasgemisch koexistierenden Komponente(n).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem Gasgemisch, welches neben der Komponente mindestens eine koexistierende Komponente umfasst, welche die Absorption der Komponente beeinflusst.

Stand der Technik

[0002] Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines Gasanalysengerätes (im Weiteren als FTIR-Gasanalysator bezeichnet), für die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie. In Fig. 1 bezeichnet das Bezugszeichen **1** einen Analysenabschnitt, und **2** bezeichnet einen Datenverarbeitungsabschnitt, in dem das vom Analysenabschnitt **1** ausgegebene Interferogramm verarbeitet wird.

[0003] Der Analysenabschnitt **1** umfasst eine Interferenzvorrichtung **7**, welche eine Infrarotlichtquelle **3** umfasst, die parallele Infrarotlichtwellen emittiert, einen Strahlungsteiler **4**, einen festen Spiegel **5** sowie einen beweglichen Spiegel **6**, der beispielsweise in X-Y-Richtung mit Hilfe eines nicht dargestellten Antriebs in paralleler Richtung verschoben werden kann, eine Zelle **8**, in der eine Probe bzw. eine Referenzprobe angeordnet ist, und in die von der Infrarotlichtquelle **3** emittierte Infrarotstrahlen über die Interferenzvorrichtung **7** eintreten, sowie einen Halbleiterdetektor **9**.

[0004] Der Datenverarbeitungsabschnitt **2**, der beispielsweise durch einen Computer gebildet sein kann, ist so aufgebaut, dass das Interferogramm gemittelt werden kann, das gemittelte Interferogramm durch schnelle Fourier-Transformation in ein Absorptionsspektrum transformiert wird und aus dem Absorptionsspektrum die Konzentrationen der interessierenden Komponenten berechnet werden.

[0005] Mit dem FTIR-Gasanalysator kann auf die folgende Weise eine Vielzahl von Komponenten quantitativ bestimmt werden. In die Zelle **8** werden jeweils Referenzproben oder Testproben eingeführt. Von der Infrarotlichtquelle **3** werden die Infrarotstrahlen in der Weise in die Zelle **8** geleitet, dass jeweils Interferogramme der Referenzproben oder der Testproben gemessen werden. Diese Interferogramme werden jeweils im Datenverarbeitungsabschnitt **2** Fourier-transformiert, so dass ein Spektrum erhalten wird. Anschließend wird das Verhältnis des Spektrums der Testprobe und des Spektrums der Referenzprobe bestimmt und durch Umwandlung in einen Absorptionswert ein Absorptionsspektrum erhalten; anschließend werden die in der Testprobe enthaltenen Komponenten mit Hilfe der Absorption bei mehreren Wellenzahlen im Absorptionsspektrum quantitativ bestimmt.

[0006] Die Anmelderin hat für die Bestimmung der Konzentration mehrerer Komponenten in einem Gasgemisch in den Beschreibungen der folgenden japanischen Patente verschiedene quantitative Algorithmen vorgeschlagen (JP Nr. 2649667, 2741376, 2926277 sowie 2926278). Beispielsweise wird in der JP Nr. 2649667 ein Verfahren zur Analyse von Substanzgemischen beschrieben, bei dem die Summe der relativen Absorptionen bestimmt wird, die jeweils die Differenz zwischen dem Wert eines lokalen Peaks und eines lokalen Tales an jedem Punkt einer Mehrzahl von Wellenzahlenpunkten im Absorptionsspektrum darstellt, und aus der Summe die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten jeweils unabhängig voneinander bestimmt.

[0007] Weiteres zum Stand der Technik beschreiben DE 42 03 588 A1, DE 692 04 000 T2 sowie DE 43 17 867 A1, die Verfahren zur Messung von Abgaskomponenten insbesondere unter Verwendung des FTIR-Verfahrens beschreiben. Mit den dort beschriebenen Verfahren kann jedoch die Konzentration einer Komponente eines Gasgemisches, deren Absorption von einer im Gasgemisch koexistenten Komponente beeinflusst wird, nicht korrekt bestimmt werden.

[0008] Zusätzlich zu den oben erwähnten Verfahren können zur quantitativen Bestimmung von Komponentengemischen quantitative Algorithmen für die multivariable Analyse verwendet werden, wie die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Regressionsverfahren, usw. Bei jedem dieser Verfahren wird zunächst zur Bestimmung der Konzentrationen die Kalibrationsmatrix auf Basis eines Referenzspektrums erstellt, von dem die Konzentration bekannt ist. Durch Anwendung der Kalibrationsmatrix auf eine Probe mit unbekannter Konzentration können die Konzentrationen der Komponenten aus dem Spektrum der Probe jeweils einzeln bestimmt werden.

[0009] Werden jedoch Abgase von Motoren mit Hilfe des oben beschriebenen FTIR-Verfahrens vermessen, so weiß man, dass bei Verwendung der üblichen quantitativen Algorithmen, wie dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, die scheinbaren Konzentrationen von CO, CO₂ und NO wegen des Einflusses der im Proben-

gas zum Zeitpunkt der Messung hohen Konzentration an koexistierendem Wasser höher sind als die tatsächlichen Konzentrationen. Dies wird nicht durch Interferenzen verursacht, die durch eine unzureichende Trennung überlappender Spektren auch bei Verwendung der quantitativen Algorithmen auftreten, sondern ist darauf zurückzuführen, dass, wie beispielsweise in **Fig. 6** gezeigt, auch im Fall gleicher Komponenten und gleicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Basisgases Abweichungen in der Absorption dieser Verbindungen beobachtet werden. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass CO in einer Probe mit einem Basisgas aus N_2 und H_2O eine größere Absorption zeigt als CO in einem Gas, das nur N_2 als wesentlichen Bestandteil enthält. In **Fig. 6** bezeichnen die Bezugsziffern **10**, **11** und **12** jeweils die Absorptionsspektren von CO, CO + H_2O sowie H_2O , wobei N_2 -Gas als Basisgas verwendet wurde. Dasselbe Phänomen kann auch bei Anwesenheit von O_2 , H_2 beobachtet werden, die keine Absorption im infraroten Bereich aufweisen.

[0010] Der Mechanismus des oben beschriebenen Phänomens ist noch nicht vollständig verstanden. Man nimmt jedoch an, dass als einer der Gründe ein Quenchen durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen das Phänomen verursacht. **Fig. 7** zeigt ein Modell der durch Quenchen verursachten Änderung der Infrarotabsorption, wobei nach diesem Modell eine Änderung im Grad der Infrarotabsorption auf die Wahrscheinlichkeit einer Kollision zwischen einer Gaskomponente X und einem Basisgas sowie deren Wechselwirkung zurückzuführen ist. **Fig. 7(A)** zeigt den Fall, in dem sowohl die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision wie auch die Wechselwirkung zwischen dem Basisgas A und der Gaskomponente X gering sind, wobei in diesem Fall nur eine geringe Auswirkung auf das Gleichgewicht zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand der Gaskomponente X beobachtet wird, so dass die Gegenwart des Basisgases A nahezu keine Auswirkung auf den Grad der IR-Absorption der Gaskomponente X verursacht. In **Fig. 7(B)** wird jedoch der Fall gezeigt, in dem sowohl die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision wie auch die Wechselwirkung zwischen dem Basisgas B und der Gaskomponente X groß ist, wobei in diesem Fall, da das Gleichgewicht der Gaskomponente X auf die Seite des Grundzustandes verschoben wird, eine erneute Absorption von Licht wahrscheinlicher ist. Die Anwesenheit des Basisgases B vergrößert daher die Intensität der Absorption der Gaskomponente X, wodurch eine im Vergleich zum Fall der Basisgaskomponente A stärkere Absorption beobachtet wird. In dem in Beispiel 6 gezeigten Beispiel steht N_2 für die Komponente A, H_2O für die Komponente B und CO für die Komponente X.

[0011] Ein weiterer möglicher Mechanismus ist die Verbreiterung durch Kollision, wobei die Linienbreite des Absorptionsspektrums durch die Koexistenz einer anderen Komponente vergrößert wird.

Aufgabenstellung

[0012] Mit der Erfindung sollen die oben beschriebenen Schwierigkeiten überwunden werden. Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer interessierenden Komponente in einem Gasgemisch zur Verfügung stellen, welches neben der interessierenden Komponente mindestens eine koexistierende Komponente umfasst, welche die Absorption der interessierenden Komponente beeinflusst, so dass es möglich ist, Messungen mit hoher Genauigkeit auszuführen.

[0013] Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem Gasgemisch gemäß Hauptanspruch 1 vorgeschlagen. Bevorzugte Ausführungsbeispiele sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0014] Zum besseren Verständnis der Erfindung wird zudem beschrieben: ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem Gasgemisch, das neben der Komponente mindestens eine koexistierende Komponente umfasst, welche die Absorption der Komponente beeinflusst, wobei mit einem FTIR-Spektrometer ein Absorptionsspektrum des Gasgemisches aufgenommen wird, aus dem Absorptionsspektrum mit einem quantitativen Algorithmus eine scheinbare Konzentration R der Komponente ermittelt wird und aus der scheinbaren Konzentration R mit einem Korrekturalgorithmus die Konzentration C der Komponente ermittelt wird.

[0015] Wird die koexistierende Komponente bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums vermessen, kann nach der Ausführung des oben beschriebenen Korrekturalgorithmus das Ergebnis der Messungen verwendet werden. In diesem Fall tritt keine zeitliche Verzögerung bei der Ausgabe der Messwerte auf. Wird die koexistierende Komponente während der Aufnahme des Absorptionsspektrums nicht vermessen, können die entsprechenden Daten aus einem externen Analysengerät eingelesen und verwendet werden. In diesem Fall muss eine zeitliche Abstimmung mit der CPU des FTIR-Gerätes durchgeführt werden.

[0016] Mit dem Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer interessierenden Komponente in einem

Gasgemische mit mehreren Komponenten unter Verwendung von FTIR-Spektroskopie können Fehler korrigiert werden, die durch eine Änderung der Intensität im Spektrum selbst verursacht werden und die durch einen herkömmlichen quantitativen Algorithmus nicht berücksichtigt werden, weshalb die Genauigkeit einer Gasanalyse durch FTIR-Spektroskopie verbessert werden kann. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Korrektur von Einflüssen, die durch Unterschiede in der Zusammensetzung des Basisgases eines Abgases und eines Kalibrierungsgases verursacht werden, insbesondere durch einen Unterschied in der H_2O -Konzentration sowie durch Änderungen der H_2O -Konzentration in einer zu vermessenden Gasprobe.

Ausführungsbeispiel

[0017] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf eine Zeichnung beschrieben. Dabei zeigen die einzelnen Figuren:

[0018] **Fig. 1** eine schematische Darstellung einer Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann;

[0019] **Fig. 2** einen Grafik, die den Einfluss von H_2O auf die Abweichung der Absorption von CO zeigt; **Fig. 2(A)** den Einfluss bei konstanter CO-Konzentration und **Fig. 2(B)** den Einfluss bei konstanter H_2O -Konzentration;

[0020] **Fig. 3** eine Grafik zur Erklärung der Herleitung des Korrekturalgorithmus'; **Fig. 3(A)** zeigt die Abhängigkeit der Abweichung der CO-Absorption von der Absorption des Wassers bei verschiedenen CO-Konzentrationen und **Fig. 3(B)** zeigt die Abhängigkeit der Steigung S aus **Fig. 3(A)** von der theoretischen CO-Absorption;

[0021] **Fig. 4** eine Grafik, in der die Überprüfung des Korrekturalgorithmus' gezeigt ist; **Fig. 4(A)** zeigt die Abweichung der CO-Absorption in Abhängigkeit von der eingesetzten CO-Konzentration bei verschiedenen Mengen von H_2O , **Fig. 4(B)** zeigt die Abweichung nach der Anwendung des Korrekturalgorithmus'.

[0022] **Fig. 5** eine Grafik, in der der Zusammenhang zwischen der theoretisch erwarteten und der gemessenen scheinbaren CO-Konzentration gezeigt ist; **Fig. 5(A)** zeigt den Zusammenhang ohne Anwendung des Korrekturalgorithmus' und **Fig. 5(B)** den Zusammenhang nach Anwendung des Korrekturalgorithmus';

[0023] **Fig. 6** eine Grafik, in der die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenzahl für verschiedene Basisgase dargestellt ist;

[0024] **Fig. 7** ein Modell zur Erklärung der durch Quenchen verursachten Veränderungen der Intensitäten von Absorptionen im Infrarotbereich.

[0025] Wie bereits beschrieben, wird die Vermessung einer Gasprobe stark durch ihren Gehalt an H_2O beeinflusst. Nachfolgend wird anhand eines Beispiels die Ermittlung und Überprüfung einer Korrekturgleichung beschrieben, mit der der Einfluss von H_2O , das selbst mit einem FTIR-Verfahren vermessen werden kann, auf CO und andere Komponenten korrigiert werden kann, nachdem mit Hilfe eines quantitativen Algorithmus' die scheinbare Konzentration des CO ermittelt wurde. Es wird dabei angenommen, dass der Einfluss anderer Komponenten als H_2O vernachlässigt werden kann.

1. Aufstellung und Überprüfung des Korrekturalgorithmus'

(1) Einfluss des koexistierenden H_2O auf die gemessene scheinbare Konzentration des CO

[0026] **Fig. 2** zeigt den Einfluss von koexistierendem H_2O auf die gemessene scheinbare CO-Konzentration. Die CO-Konzentration wurde dabei im Bereich von ungefähr 10 % gewählt. **Fig. 2(A)** zeigt den Fall einer konstanten CO-Konzentration und **Fig. 2(B)** zeigt den Fall einer konstanten H_2O -Konzentration. Wie **Fig. 2** zeigt, werden die Abweichungen der Werte im Fall einer konstanten H_2O -Konzentration sehr gut durch eine lineare Gleichung ($Y = a \cdot X$) angenähert. Für einige Fälle eignet sich in Abhängigkeit von den Komponenten besser eine quadratische Gleichung ($Y = aX^2 + bX$) für die Annäherung.

(2) Aufstellung des Korrekturalgorithmus'

[0027] **Fig. 3(A)** zeigt die Abhängigkeit der Abweichung der CO-Absorption von der Absorption des Wassers

bei verschiedenen CO-Konzentrationen und **Fig. 3(B)** zeigt die Abhängigkeit der Steigung S aus **Fig. 3(A)** von der theoretischen CO-Absorption. Unter einer theoretischen CO-Absorption wird dabei die Absorption des CO ohne Einfluss von koexistierendem H₂O verstanden. Bei der Aufstellung des Korrekturalgorithmus' wird zunächst angenommen, dass die Intensität x des H₂O-Peaks, die ungefähr dem Wert der unkorrigierten berechneten Konzentration W von H₂O entspricht, und die Abweichung y der gemessenen Intensität des CO-Peaks von der theoretisch berechneten Intensität des CO-Peaks einen Zusammenhang aufweisen, der durch eine lineare Gleichung ($y = Sx$) dargestellt werden kann. Wie **Fig. 3(A)** zeigt, ändert sich die Steigung S dieser linearen Gleichung proportional zur Intensität des CO-Peaks. Wie **Fig. 3(B)** zeigt, kann die Beziehung zwischen der Steigung S und der Intensität X des CO-Peaks ohne Beeinflussung durch H₂O (was der zu bestimmenden CO-Konzentration C entspricht) durch eine quadratische Gleichung ($S = aX^2 + bX$) angenähert werden. Der Wert R der CO-Konzentration, der durch konventionelle quantitative Algorithmen ermittelt wurde, kann dargestellt werden durch:

$$R = y + X \\ = \{(aX^2 + bX) \cdot x\} + X$$

[0028] Wird diese Gleichung nach X (=C) aufgelöst, wird eine Gleichung erhalten, mit der die Intensität des CO-Peaks aufgefunden werden kann, wobei der Einfluss von H₂O korrigiert ist.

[0029] Bei dem oben beschriebenen Verfahren werden zur Berechnung der Korrekturkoeffizienten a und b die in **Fig. 3(B)** gezeigten Daten verwendet, d. h. Messwerte zum Einfluss der Koexistenz, die erhalten werden, wenn nur die CO-Konzentration verändert wird, und die H₂O-Konzentration im Wesentlichen konstant gehalten wird (Daten, die bei Veränderung der H₂O-Konzentration gemessen werden, sind nicht erforderlich).

[0030] Die CO-Konzentration C kann nach der Korrektur wie folgt dargestellt werden:

mit $a = 0$ ($Y = bX$),

$$C = R/(1 + bW)$$

mit $a \neq 0$ ($Y = aX^2 + bX$),

$$C = [\sqrt{\{(1 + bW)^2 + 4aWR\}} - (1 + bW)]/2aW$$

wobei R: CO-Konzentration vor der Korrektur,
W: H₂O-Konzentration.

(3) Überprüfung des Korrekturalgorithmus'

[0031] **Fig. 4** zeigt ein Beispiel (CO-Bereich von 10 %) für eine Korrektur, die mit der in (2) ermittelten Gleichung durchgeführt wurde. In **Fig. 4(A)** sind die Daten vor der Korrektur und in **Fig. 4(B)** die Daten nach der Korrektur dargestellt. Als Ergebnis dieses Korrekturverfahrens kann die Abweichung der gemessenen Werte, die im Maximum bis zu annähernd 12 % betragen kann, innerhalb eines Bereiches von ± 1 % oder etwas mehr gehalten werden.

2. Überprüfung des Einflusses der Messvorrichtung

[0032] Zur Bestimmung der Korrekturkoeffizienten auf Basis der Abweichung von den theoretischen Werten unter Berücksichtigung des Einflusses von H₂O muss für die jeweilige Vorrichtung festgestellt werden, wie die Korrektur der Daten durchgeführt werden soll. Es wurden daher drei Vorrichtungen verwendet um die Abweichungen zu bestimmen und Möglichkeiten für eine Vereinfachung des Korrekturverfahrens aufzufinden.

(1) Untersuchung der Abweichung

[0033] **Fig. 5** zeigt die Abweichungen der gemessenen Werte bei einer CO-Konzentration in einem Bereich bis ungefähr 10 %. **Fig. 5(A)** zeigt die Beziehung zwischen der Intensität des CO-Peaks und den Abweichungen der Messdaten (CO 10 %). **Fig. 5(B)** zeigt die Beziehung zwischen der Intensität des CO-Peaks und Abweichungen nach einer Korrektur (CO 10 %). **Fig. 5** zeigt, dass trotz erheblicher Lücken in den Werten der absoluten Werte ein gemeinsamer Trend aufgefunden werden kann. Vermutlich liegt einer der Gründe für die Abweichungen in der unterschiedlichen Anzahl von Punkten für die Wellenzahlen, die bei den jeweiligen Geräten

für die Durchführung des PCR-Verfahrens verwendet wurden.

[0034] Die folgende Tabelle 1 zeigt Abweichungen der Messwerte, wobei andere Komponenten mit aufgenommen wurden. Aus Tabelle 1 ergibt sich, dass CO, CO₂, NO und N₂O großen Einflüssen unterworfen sind und wegen der großen Breite der Abweichungen die Korrekturgleichungen jeweils für jedes Gerät einzeln bestimmt werden müssen.

[Tabelle 1]

Komponente	Bereich	Abweichung (%)			Mittelwert (%)	Maximale Streuung (%)
		A	B	C		
CO	200 ppm	6,3	5,6	7,3	6,4	0,9
	1000 ppm	8,5	7,3	9,5	8,4	-1,1
	5000 ppm	9,0	8,1	11,9	9,6	2,2
	2 %	9,9	8,0	13,7	10,5	3,2
	10 %	12,7	10,3	18,0	13,7	4,3
CO ₂	1 %	10,3	11,0	8,0	9,8	-1,8
	5 %	9,0	7,3	7,4	7,9	1,1
	20 %	11,7	11,9	3,6	9,0	-5,5
NO	200 ppm	3,7	3,1	5,0	3,9	1,1
	1000 ppm	6,7	6,0	9,5	7,4	2,1
	5000 ppm	8,7	9,0	11,4	9,7	1,7
N ₂ O	200 ppm	5,1	5,2	7,2	5,8	1,4
NH ₃	500 ppm	5,1	3,4	2,3	3,6	1,5
SO ₂	200 ppm	-2,4	0,9	-4,4	-1,9	2,9
CH ₃ OH	500 ppm	3,6	3,2	1,9	2,9	-1,0
	2000 ppm	2,4	1,5	0,7	1,5	-0,9
CH ₄	500 ppm	1,9	1,2	1,9	1,7	-0,4
C ₂ H ₄	500 ppm	2,8	1,1	-3,1	0,3	-3,3
C ₃ H ₆	200 ppm	-0,9	1,0	-2,3	-0,7	1,7
1,3-C ₄ H ₆	200 ppm	2,1	1,2	-1,6	0,6	-2,2
iso-C ₄ H ₈	200 ppm	-0,4	1,5	-3,5	-0,8	-2,7

(2) Vereinfachung des Korrekturverfahrens

[0035] Anhand der in Tabelle 1 dargestellten Ergebnissen der mit den drei Geräten A bis C durchgeführten Messungen werden nachfolgend die Ergebnisse diskutiert, die durch Korrekturen erhalten wurden, die für CO, CO₂ und NO durchgeführt wurden. In diesen drei Fällen wurden die folgenden drei Korrekturverfahren angewandt:

- Für die Korrektur wird eine quadratische Gleichung ($a \neq 0$ in [Fig. 3](#)) verwendet, wobei die Gleichung für jedes Gerät bestimmt wurde.
- Es wird eine quadratische Gleichung verwendet ($a \neq 0$ in [Fig. 3](#)) und auf der Basis des Korrekturgleichung einer der drei Vorrichtungen I, II, III die Steigung für jede der Vorrichtungen bestimmt.
- Für die Korrektur wird eine lineare Gleichung verwendet ($a = 0$ in [Fig. 3](#)), wobei die Gleichung für jede der Vorrichtungen bestimmt wurde.

[0036] Im Folgenden werden die jeweiligen Korrekturverfahren und deren Ergebnisse diskutiert:

(a) Im Fall, dass die Korrekturgleichung (quadratische Gleichung) für jede Vorrichtung bestimmt wurde, wurden 5 Punkte (1/5 Teilpunkt bis 5/5 Teilpunkte) des Spektrums eines feuchten Gases ($N_2 + H_2O$ -Basis) für jede der Komponenten CO , CO_2 und NO bestimmt und auf Basis dieser Werte die Korrekturgleichung für jede Vorrichtung ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 2 dargestellt.

[Tabelle 2]

Komponente	Bereich	Messfehler (%)		
		A	B	C
CO	200 ppm	0,1	-1,2	0,3
	1000 ppm	0,2	0,4	0,3
	5000 ppm	0,2	0,1	0,1
	2 %	0,1	-0,1	0,2
	10 %	0,1	0,1	0,3
CO ₂	1 %	0,1	0,2	0,3
	5 %	0,1	0,2	0,2
	20 %	0,1	0,1	-0,2
NO	200 ppm	0,3	-0,4	0,4
	1000 ppm	-0,1	0,2	0,2
	5000 ppm	0,2	0,3	0,2

(b) Anpassung der Steigung unter Verwendung derselben Korrekturgleichung (quadratische Gleichung) Unter den (in Tabelle 2) verwendeten Vorrichtungen wurde die Korrekturgleichung (quadratische Gleichung) ausgewählt und die Berechnung für einen Punkt (4/5 Teilpunkt) für eine Vorrichtung A durchgeführt. Die Ergebnisse der Korrektur der restlichen vier Punkte wurden anschließend bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Ergebnisse für die Vorrichtung A stimmen mit denen in Tabelle 2 überein.

[Tabelle 3]

Komponente	Bereich	Messwert (unkorrigiert (% Abweichung))		
		A	B	C
CO	200 ppm	0,1	-2,4	-0,8
	1000 ppm	0,2	-1,2	-0,5
	5000 ppm	0,2	-0,2	-0,3
	2 %	0,1	0,3	-0,6
	10 %	0,1	0,2	0,9
CO ₂	1 %	0,1	-0,2	-1,0
	5 %	0,1	-0,3	-0,2
	20 %	0,1	0,3	-0,5
NO	200 ppm	0,3	-0,6	-1,0
	1000 ppm	-0,1	-0,3	-0,5
	5000 ppm	0,2	1,0	-0,4

(c) Verwendung einer linearen Gleichung zur Korrektur
Der Korrekturgleichung (lineare Gleichung) wurde unter Verwendung lediglich eines Punktes (4/5 Teilpunkt) aus den in Tabelle 2 angegebenen Daten für die jeweilige Vorrichtung bestimmt und die Resultate der Korrekturen der restlichen vier Punkte bewertet. Die Resultate sind in Tabelle 4 dargestellt.

[Tabelle 4]

Komponente	Bereich	Messfehler % (% Abweichung)		
		A	B	C
CO	200 ppm	-0,6	-1,9	-0,8
	1000 ppm	-0,5	-1,6	-1,0
	5000 ppm	-0,4	-0,4	-0,6
	2 %	-0,6	-0,4	-1,2
	10 %	-0,7	0,5	-1,4
CO ₂	1 %	1,3	-1,5	-1,1
	5 %	0,2	-0,4	-0,3
	20 %	0,3	-0,3	-0,6
NO	200 ppm	-0,6	-0,8	-0,9
	1000 ppm	-0,6	-0,8	-0,7
	5000 ppm	-0,6	-0,6	-0,8

[0037] Die Tabellen 2 bis 4 zeigen, dass auch im Fall einer linearen Gleichung (c) die Ergebnisse der Korrektur innerhalb einer Abweichung von ungefähr ± 2 % gehalten werden. Es ist daher möglich, Korrekturen auch durch Aufnahme nur eines Punktes der Messdaten für jede(n) Komponente/Bereich durchzuführen.

[0038] Mit dem oben beschriebenen Analysenverfahren für Gasgemische mit mehreren Komponenten unter Verwendung von FTIR-Verfahren, können mehrere Komponenten in einer Probe aus einem mit dem FTIR-Verfahren erhaltenen Absorptionsspektrum quantitativ bestimmt werden, wobei nachdem die Konzentrationen mehrerer Komponenten aus dem Spektrum mit Hilfe eines multi-variablen Analysenverfahrens bestimmt worden sind, für einen Teil der Komponenten weitere Berechnungen durchgeführt werden, um Veränderungen im Spektrum zu korrigieren, die durch koexistierende Gaskomponenten verursacht werden. Damit ist es möglich, einen Fehler zu korrigieren, der durch eine Veränderung der Intensität im Spektrum verursacht wird, der durch die normalen quantitativen Algorithmen nicht korrigiert werden kann und so die Genauigkeit der Gasanalyse unter Verwendung eines FTIR-Verfahrens zu verbessern.

[0039] Insbesondere im Fall von beispielsweise H₂O, d. h. im Fall, in dem die Korrektur unter Verwendung von Messwerten durchgeführt wird, die nach dem FTIR-Verfahren erhalten wurden, ist die Methode vorteilhaft, da die Messwerte für die jeweiligen Komponenten vernachlässigt werden können. Weiter können im Fall von Komponenten wie O₂ und H₂, die nicht nach dem FTIR-Verfahren vermessen werden können, auch Signale aus einem externen Analysengerät herangezogen werden, die in der CPU des FTIR zeitlich angepasst werden und dann für die Korrektur verwendet werden. Damit können dieselben Ergebnisse erreicht werden.

[0040] Das oben beschriebene Analysenverfahren für Gasgemische mit mehreren Komponenten lässt sich besonders gut zur Korrektur von Einflüssen verwenden, die durch Unterschiede in der Wasserkonzentration im Auspuffgas und in einem Kalibrationsgas oder durch eine Änderung der H₂O-Konzentration in einem zu vermessenden Probengas verursacht werden. Weiter können auch Einflüsse, die durch O₂ und H₂ verursacht werden, korrigiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem Gasgemisch, mit den Schritten:

Messung eines Absorptionsspektrums des Gasgemisches mittels eines FTIR-Verfahrens; und Bestimmung einer scheinbaren Konzentration der Komponente anhand des gemessenen Absorptionsspektrums mittels eines quantitativen Algorithmus;

gekennzeichnet durch den Schritt:

Bestimmung der Konzentration der Komponente anhand der scheinbaren Konzentration der Komponente unter korrekativer Berücksichtigung einer Änderung des Absorptionsspektrums der Komponente aufgrund einer oder mehrerer im Gasgemisch koexistierenden Komponente(n).

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Bestimmung der Konzentration der Komponente die Konzentration der koexistierenden Komponente(n) im Gasgemisch verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, mit dem Schritt:
Bestimmung der Konzentration mindestens einer koexistierenden Komponente im Gasgemisch anhand des gemessenen Absorptionsspektrums.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, mit dem Schritt:
Bestimmung der Konzentration mindestens einer koexistierenden Komponente im Gasgemisch mittels eines vom FTIR-Verfahren separaten Verfahrens.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Konzentration der Komponente bestimmt wird mittels der Formel:

$$R = \{(aC^2 + bC) \cdot W\} + C$$

wobei bedeutet

R die scheinbare Konzentration der Komponente

C die Konzentration der Komponente

W die Konzentration einer koexistierenden Komponente

a, b messspezifische Korrekturkoeffizienten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Konzentration der Komponente bestimmt wird mittels der Formel:

$$C = (\sqrt{\{(1 + bW)^2 + 4aWR\}} - (1 + bW))/2aW.$$

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Konzentration der Komponente bestimmt wird mittels der Formel:

$$C = R/(1 + bW).$$

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gasgemisch ein Abgas ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente aus der Gruppe, die von CO, CO₂, NO, N₂O gebildet ist, ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die koexistierende Komponente H₂O ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

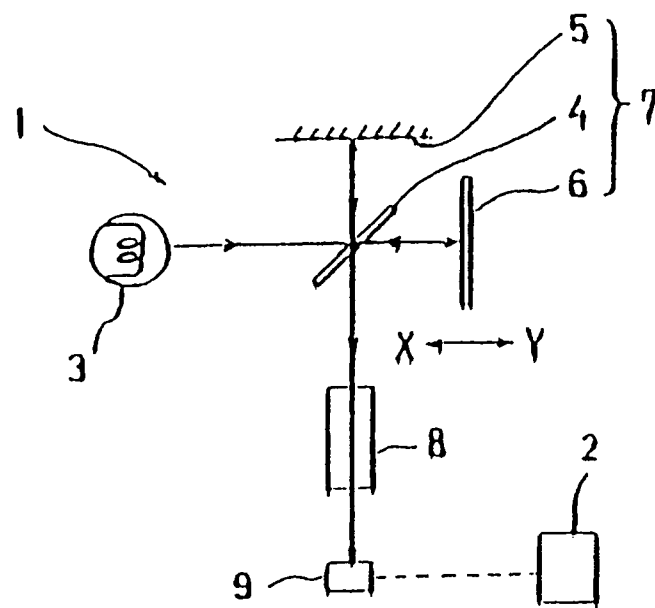


Fig.2

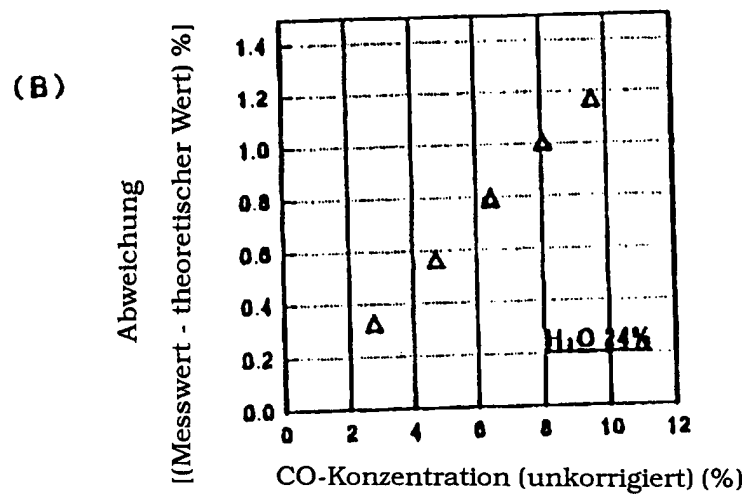
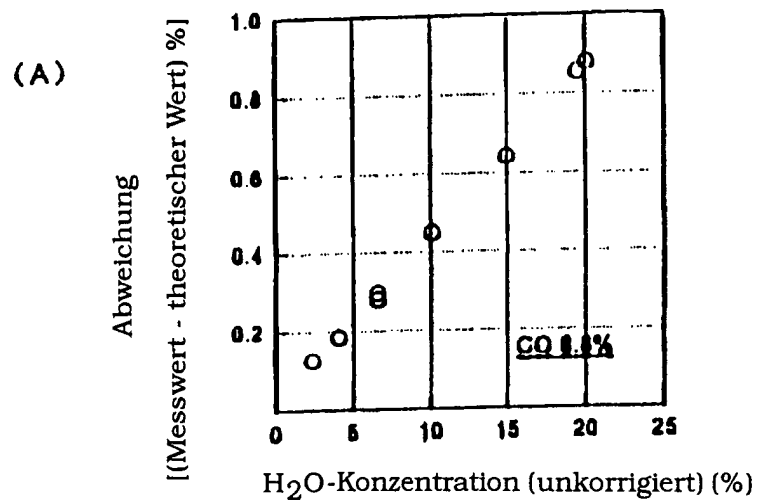


Fig. 3

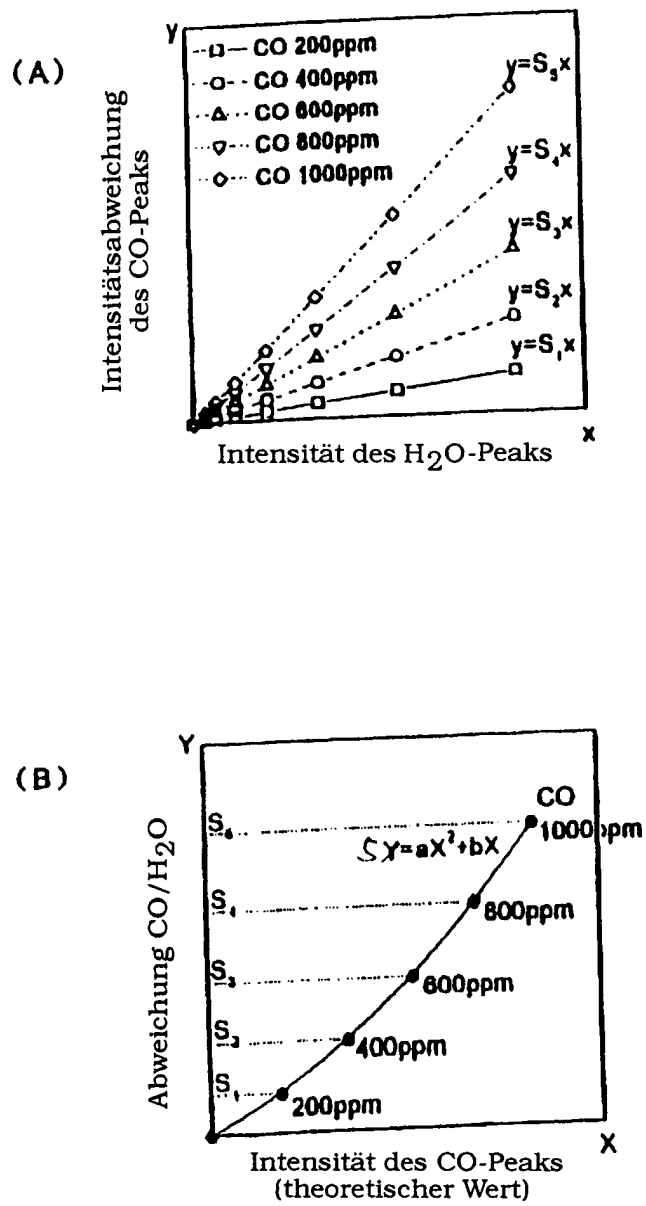


Fig. 4

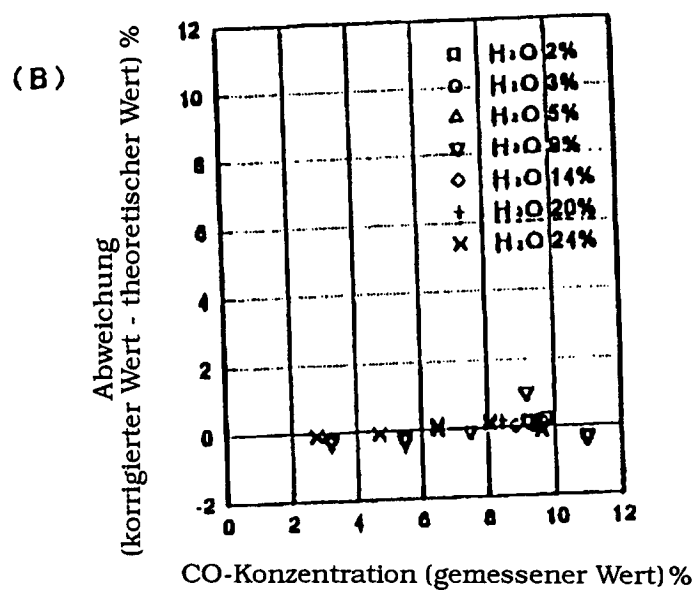
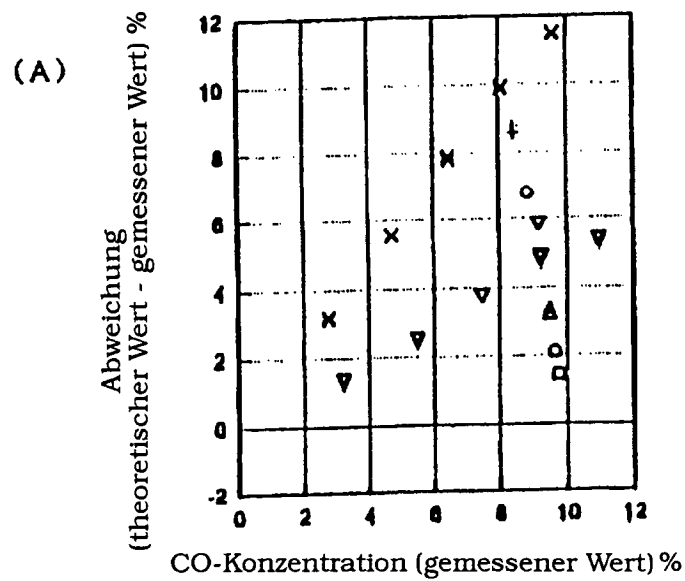


Fig. 5

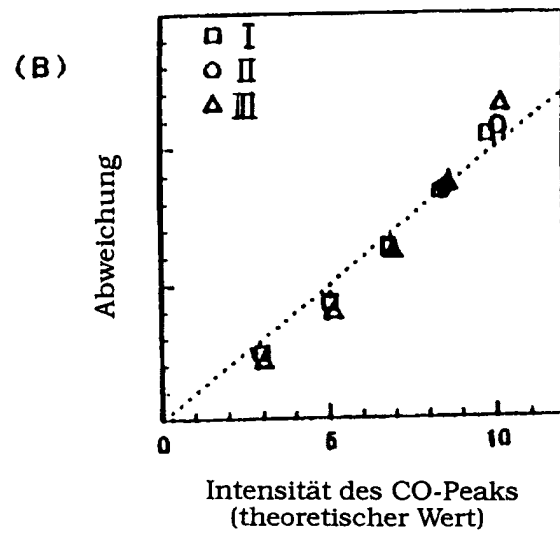
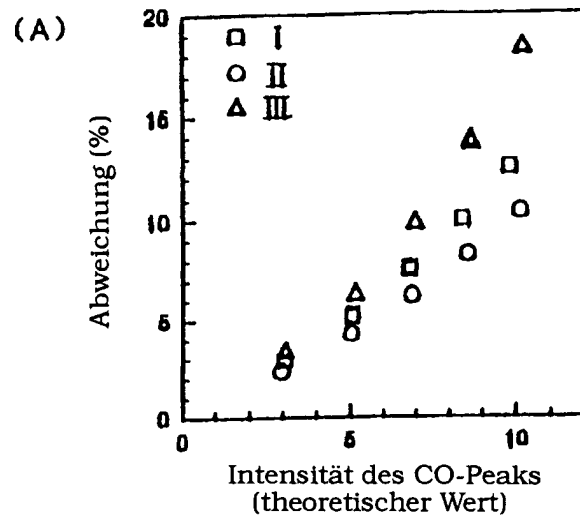


Fig. 6

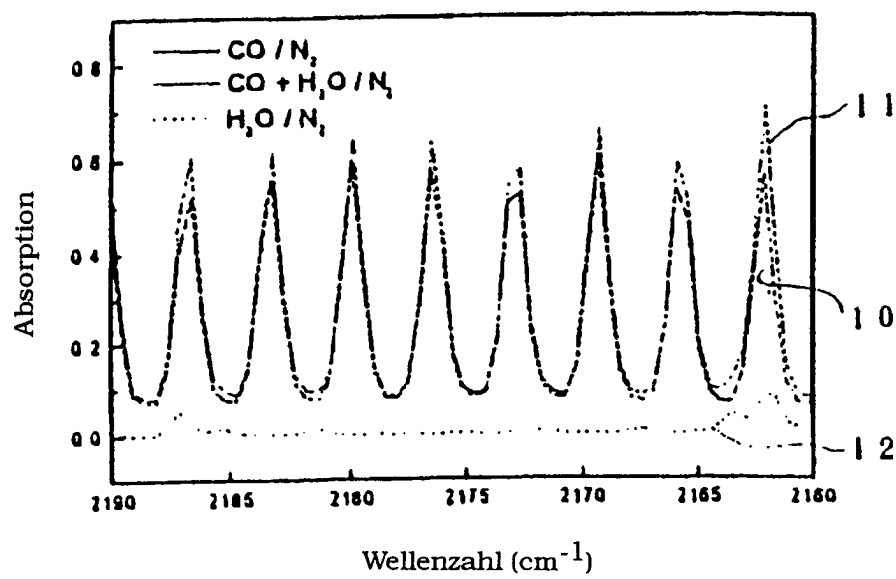
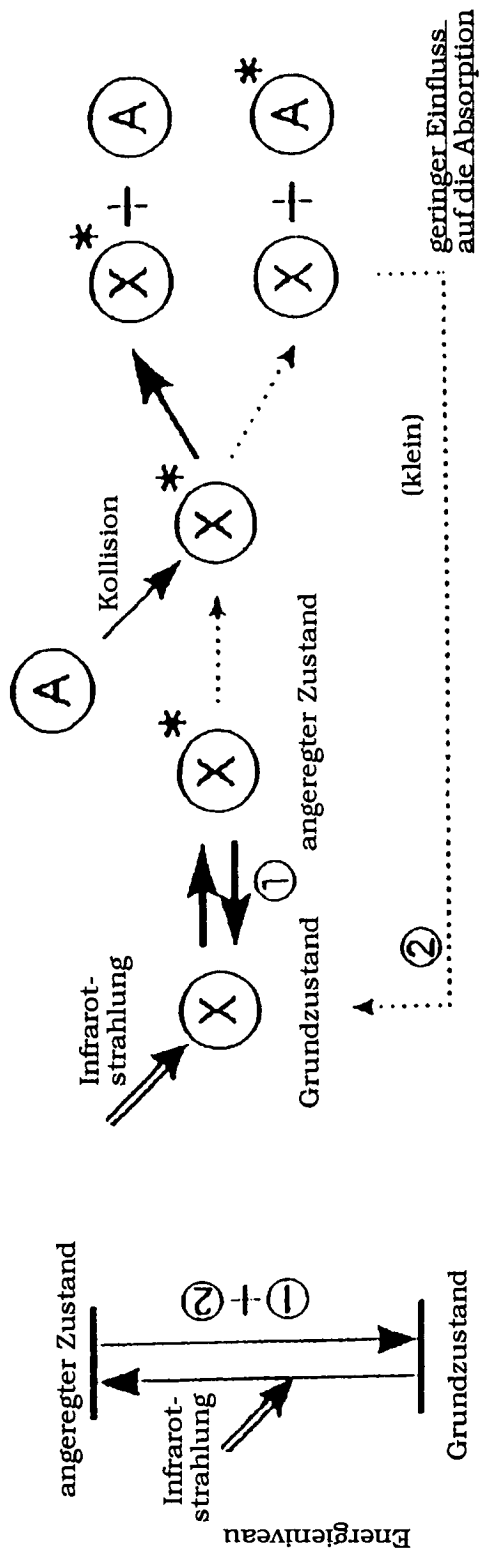


Fig. 7

Basisgas A, geringe Kollisionswahrscheinlichkeit



Basisgas B, hohe Kollisionswahrscheinlichkeit

