



(10) **DE 10 2010 010 358 A1** 2011.06.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 010 358.6**

(22) Anmeldetag: **05.03.2010**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2011**

(51) Int Cl.: **G01N 21/61** (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/73 (2006.01)

G01N 21/79 (2006.01)

G01N 31/00 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2009 056 961.8 **07.12.2009**

(71) Anmelder:

**AJIDC Geräteentwicklungsgesellschaft mbH,
98704 Langwiesen, DE**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Liedtke & Partner, 99096 Erfurt

(72) Erfinder:

**Ehrling, Christiane, Dr., 98693 Ilmenau, DE; Lenk,
Norbert, Dr., 98693 Ilmenau, DE; Kochs, Bernhard,
98704 Oehrenstock, DE; Henneberg, Heiko, 99338
Plaue, DE; Bielert, Andreas, 07407 Rudolstadt,
DE; Batke, Olaf, 98708 Gehren, DE**

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

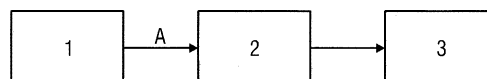
DE	195 46 952	C2
DE	28 06 208	A1
US	70 54 008	B2
US	68 73 414	B2
US	68 30 730	B2
US	2008/00 35 848	A1
US	2003/01 84 733	A1
US	61 51 952	A
US	59 35 519	A
US	51 52 963	A
US	45 69 918	A
US	42 54 339	A
US	40 77 774	A
US	40 19 056	A
EP	0 584 377	B1
EP	2 157 421	A1
EP	1 939 618	A1
WO	2005/0 33 658	A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zum Nachweis von Gasen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Nachweis eines Stoffes in einem Analysengas (A) mittels Detektor (3), bei dem im Analysengas (A) enthaltene Störgase durch direkte Ionisierung in einem Durchflussreaktor (2) in unschädliche Gase umgewandelt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Nachweis eines Stoffes in einem Analysengas mittels UV-Fluoreszenzdetektion.

[0002] Die Erfindung ist vorzugsweise zum Nachweis von Schwefeldioxid in einem Gasgemisch geeignet.

[0003] In vielen Fällen enthalten die zu analysierenden Gasgemische Störgase, die das Messergebnis verfälschen.

[0004] Die Detektion von SO₂ mit UV-Fluoreszenz ist querempfindlich gegenüber NO. Dies ist in der Elementaranalytik insofern problematisch, da gerade in petrochemischen Proben neben Schwefel oft auch große Mengen an Stickstoff enthalten sein können, die dann die Schwefelbestimmung empfindlich stören oder sogar unmöglich machen. Ein spezielles Problem ist z. B. die Bestimmung des Schwefelgehaltes in schwefelarmen Dieselmotorkraftstoffen. Zur Verbesserung der Zündwilligkeit werden dem Diesel zunehmend Additive zur Erhöhung der Cetanzahl zugesetzt. Diese Cetanimprover sind Stickstoffverbindungen, wie 2-Ethylhexylnitrat.

[0005] In DE 28 06 208 A1 ist ein Verfahren zum Nachweis von Schwefeldioxid in einer Gasprobe beschrieben, bei dem die Gasprobe mit UV-Strahlung bestrahlt und die dadurch angeregte Fluoreszenzstrahlung der Gasprobe gemessen wird, wobei die Gasprobe zuvor durch einen Reaktor zur Oxydation von in der Probe vorliegenden Kohlenwasserstoffen geleitet werden. Das Verfahren ist nur zur Verringerung des Einflusses von Kohlenwasserstoffen beim Aufschluss geeignet, indem ein Anregungsgas vor der Behandlung oxidativ behandelt wird. Der Einfluss von Stickoxiden auf das zu analysierende Gasgemisch wird dabei nicht verhindert.

[0006] Zur Beseitigung von Störgasen, die querempfindlich auf die Detektion von zu analysierenden Gasen wirken, ist es bekannt, parallel zum Gasstrom einen Ozongenerator zu betreiben und das dabei erzeugte Ozon dem Messgas zuzuführen, wobei die Störgase durch Oxidation zu Gasen umgewandelt werden, die das Messergebnis nicht stören.

[0007] Dabei ist nachteilig, dass für die Analyse ein Hilfsgas und eine Mischvorrichtung erforderlich sind. Ferner unterliegt die Ozondosierung Schwankungen, die eine komplizierte Konzentrationsüberwachung erforderlich macht.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem Querempfindlich-

keiten durch Störsubstanzen verringert werden, ohne dass ein Hilfsgas benutzt werden muss.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren, welches die in die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale aufweist, und mit einer Vorrichtung, welche die im Anspruch 8 angegebenen Merkmale aufweist, gelöst.

[0010] Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0011] Die im Analysengas enthaltenen Störgase werden durch direkte Ionisierung des Analysengases in einem Durchflussreaktor in unschädliche Gase umgewandelt. Das Analysengas wird im Durchflussreaktor einem elektromagnetischen Feld hoher Feldstärke ausgesetzt, wobei die Ionisierungsenergie in Abhängigkeit vom Anwendungszweck eingestellt wird.

[0012] Üblicherweise wird das Analysengas dem Detektor zugeführt, nachdem es den Durchflussreaktor durchströmt hat.

[0013] Besonders geeignet ist das Verfahren zur Reduktion oder Oxidation von NO bei der SO₂-Bestimmung.

[0014] Eine bevorzugte Verwendung des Verfahrens dient zur SO₂-Bestimmung in einem Analysengas, wobei im Analysengas enthaltene Störgase durch direkte Ionisierung des Analysengases in einem Durchflussreaktor in unschädliche Gase umgewandelt werden.

[0015] Dabei kann die SO₂-Bestimmung mit einem UV-Fluoreszenzdetektor oder mittels jodometrischer Titration durch Mikrocoulometrie erfolgen.

[0016] Es können sowohl Querempfindlichkeiten unmittelbar vor dem Eintritt in den Detektor verringert werden, als auch Abgase eines Analysengerätes am Ausgang des Analysators zur Erhöhung der Reaktivität des Trägergases, welches gleichzeitig als Oxidationsmittel für den Aufschluss am Eingang eines Aufschlussreaktors fungiert, behandelt werden.

[0017] Die Querempfindlichkeit herkömmlicher UV-Fluoreszenzdetektoren gegenüber NO liegt bei ca. 1:100, d. h. 500 ppm Stickstoff in der Probe werden als 5 ppm Schwefel angezeigt. Außerdem werden bei hohen Stickstoffgehalten in der Probe streuende Messsignale am UV-Fluoreszenzdetektor erhalten, die eine matrixabhängige Kalibrierung, besonders zur Schwefelbestimmung im Spurenbereich, nicht erlauben.

[0018] Durch die Zerstörung des NO vor Eintritt in den UV-Fluoreszenzdetektor wird die Schwefelbestimmung auch neben großen Stickstoffgehalten

möglich. Der Mikroplasmareaktor wurde dazu zwischen Verbrennung und Detektor installiert. Das Analysengas wurde vor Eintritt in den Mikroplasmareaktor über einen Membrantrockner getrocknet. Versuche haben gezeigt, dass auch Anteile von SO_2 im Plasma oxidiert werden und sich somit der Analytik entziehen. Unter konstanten Bedingungen ist dieser Anteil über übliche Konzentrationsbereiche proportional zum SO_2 -Gehalt. Es werden auch bei Zwischenschaltung des Mikroplasmareaktors lineare Kalibrierkurven für Schwefel erhalten. Mit steigender Plasmaintensität werden höhere Anteile an SO_2 umgewandelt. Damit sinkt die Empfindlichkeit des Verfahrens. Daher ist es sinnvoll, die Plasmaintensität der umzusetzenden Menge an NO anzupassen. Dies ist mit dem Mikroplasmareaktor gut realisierbar. Für Einstellung zur Beseitigung von ca. 500 ppm Stickstoff in der Probe sinkt die SO_2 -Ausbeute am Detektor um ca. 30%. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte wird durch das Plasma nicht verändert. Die erreichbaren Nachweisgrenzen werden nur durch die Signalhöhe am Detektor limitiert.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0020] In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

[0021] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer in Reihe angeordneten Anordnung von Analysator, Durchflussreaktor und Detektor,

[0022] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer Anordnung mit mehrfach verwendetem Durchflussreaktor, und

[0023] [Fig. 3](#) die Draufsicht auf einen Durchflussreaktor.

[0024] Der in [Fig. 1](#) dargestellte Verfahrensablauf ist besonders zur Beseitigung von Störgasen bei der SO_2 -Bestimmung geeignet. Hierbei sind Analysator **1**, Durchflussreaktor **2** und Detektor **3** in Reihe angeordnet. Als Detektor **3** wird ein UV-Fluoreszenzdetektor verwendet. Das aus dem Analysator **1** austretende Analysengas A enthält neben dem zu bestimmenden SO_2 auch die Störsubstanz NO. Das Analysengas A wird dem Durchflussreaktor **2** zugeführt. Im Durchflussreaktor **2** wird NO durch direkte Ionisierung in NO_2 umgewandelt. Bei dem aus dem Durchflussreaktor **2** austretenden Gasgemisch wurde die Störsubstanz NO, welche die Messung verfälschen würde, damit in ein Gas umgewandelt, welches vom nachfolgend angeordneten Detektor **3** nicht erkannt wird.

[0025] In [Fig. 2](#) ist eine Anordnung dargestellt, bei der mehrere Durchflussreaktoren **2** verwendet werden. Hierbei wird das Trägergas T einem Durchflussreaktor **2** zugeführt und gelangt anschließend mit ei-

ner Probe P zum Analysator **1**. Das aus dem Analysator **1** kommende Analysengas A gelangt zu einem Verteiler **4**, der den Gasstrom entweder auf zwei Trockner **5** verteilt oder jeweils auf einen der beiden Trockner **5** umschaltet. Vom Verteiler **4** gelangt der in der Figur nach unten verlaufende Gasstrom zu einem Trockner **5** und von dort zu einem Detektor **3**, dem ein Durchflussreaktor **2** nachgeschaltet ist und anschließend zum Ausgang **6**. Ein zweiter Gasstrom, der in der Figur nach rechts verläuft, gelangt über einen Trockner **5** zu einem Durchflussreaktor **2** und wird danach auf drei Detektoren **3** aufgeteilt.

[0026] [Fig. 3](#) zeigt die Draufsicht auf einen Durchflussreaktor, der als sogenannter Punktgenerator ausgeführt ist. Diese Anordnung ermöglicht es, ein besonders schwaches Plasma mit hoher Stabilität zu erzeugen. Dies ist insbesondere für die Beseitigung von NO vorteilhaft, da hier nur wenig Plasma für die NO-Umwandlung benötigt wird und überschüssiges Plasma unerwünschte Nebenreaktionen, beispielsweise die SO_2 -Vernichtung, bewirken würde. Bei diesem Durchflussreaktor befinden sich Spitzen oder kleine Kugeln an den aus Stahl gefertigten Elektroden **7** und **8**, die auf einer Achse direkt an ein Dielektrikum **9** geführt sind, sodass am Kontaktpunkt eine hohe Feldstärke entsteht, die gleichmäßig konzentrisch nach außen hin abnimmt. Je nach anliegender Spannung wird der Plasmakreis **10** auf dem Dielektrikum **9** mehr oder weniger groß. Man erhält durch diesen Aufbau ein gleichmäßiges Plasma mit niedriger Zündspannung und weich verlaufender Kennlinie. Wegen der punktuell hohen Feldstärke besteht das Dielektrikum **9** aus Glas oder Keramik.

Bezugszeichenliste

1	Analysator
2	Durchflussreaktor
3	Detektor
4	Verteiler
5	Trockner
6	Ausgang
7	Elektrode
8	Gegenelektrode
9	Dielektrikum
10	Plasma
A	Analysengas
T	Trägergas
P	Probe

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 2806208 A1 [\[0005\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis eines Stoffes in einem Analysengas (A) mittels Detektor (3), **dadurch gekennzeichnet**, dass im Analysengas (A) enthaltene Störgase durch direkte Ionisierung in einem Durchflussreaktor (2) in unschädliche Gase umgewandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Analysengas (A) dem Detektor (3) zugeführt wird, nachdem es den Durchflussreaktor (2) durchströmt hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Analysengas (A) den Durchflussreaktor (2) durchströmt, nachdem es durch den Detektor (3) geführt wurde.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verbesserung der Effizienz des Aufschlusses das Analysengas (A) den Durchflussreaktor (2) vor dem Eintritt in den Analysator (1) durchströmt, um das Trägergas zu aktivieren.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Analysengas (A) im Durchflussreaktor (2) einem elektromagnetischen Feld hoher Feldstärke ausgesetzt wird, wobei die Ionisierungsenergie in Abhängigkeit vom Anwendungszweck eingestellt wird.

6. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Reduktion oder Oxidation von NO bei der SO₂-Bestimmung.

7. Verfahren zur SO₂-Bestimmung in einem Analysengas, dadurch gekennzeichnet, dass im Analysengas (A) enthaltene Störgase durch direkte Ionisierung des Analysengases (A) in einem Durchflussreaktor (2) in unschädliche Gase umgewandelt werden und die SO₂-Bestimmung mit einem UV-Fluoreszenzdetektor erfolgt.

8. Verfahren zur SO₂-Bestimmung in einem Analysengas, dadurch gekennzeichnet, dass im Analysengas enthaltene Störgase durch direkte Ionisierung des Analysengases (A) in einem Durchflussreaktor (2) in unschädliche Gase umgewandelt werden und die SO₂-Bestimmung mittels jodometrischer Titration durch Mikroculometrie erfolgt.

9. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

10. Vorrichtung, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung aus einer in Reihe angeordneten Anordnung besteht, wo-

bei ein Durchflussreaktor (2) nach einem Analysator (1) und vor einem Detektor (3) angeordnet ist.

11. Vorrichtung, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung aus einer in Reihe angeordneten Anordnung besteht, wobei ein Durchflussreaktor (2) nach einem Analysator (1) und nach einem Detektor (3) angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchflussreaktor (2) aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren besteht, die einer hohen Spannung ausgesetzt sind.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass im Durchflussreaktor (2) ein hohes elektrisches Feld mit auf einer Keramik in sehr geringem Abstand angeordneten metallischen Elektroden erzeugt wird.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden flächig oder in Mäandern angeordnet sind.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden zwei Spitzen oder kleinen Kugeln aufweisen, die auf einer Achse direkt an ein Dielektrikum geführt sind.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolationschicht aus Keramik oder Glas besteht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

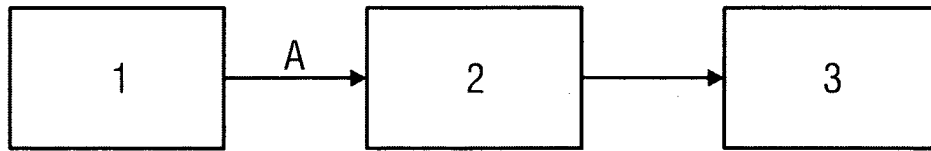


FIG 1

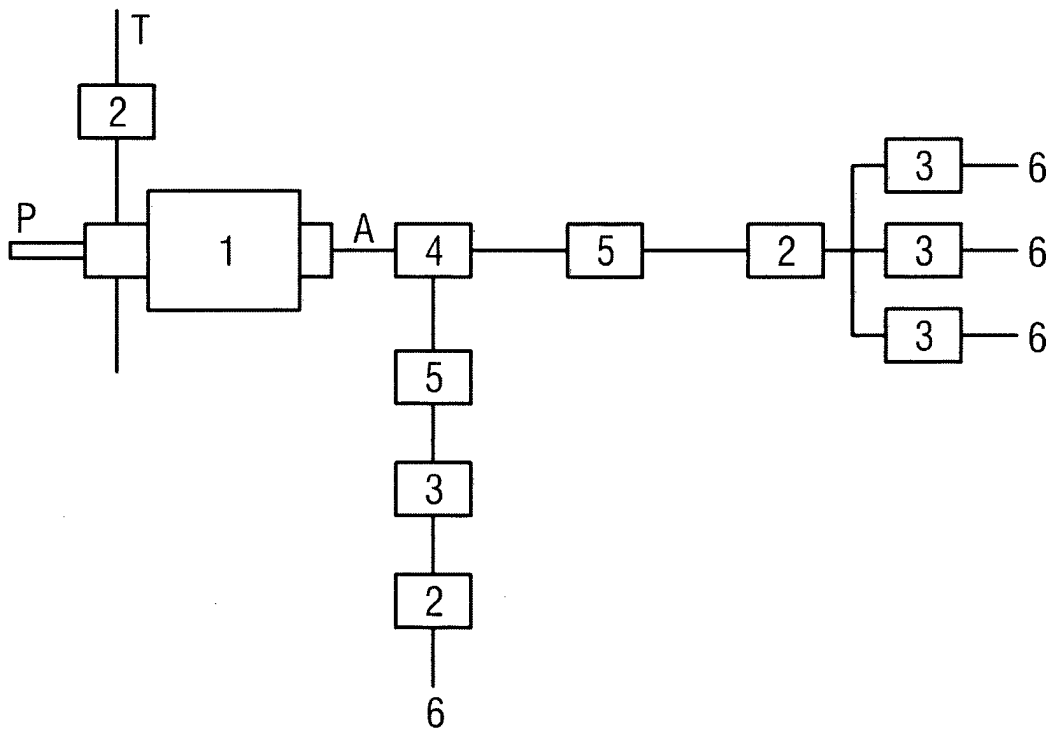


FIG 2

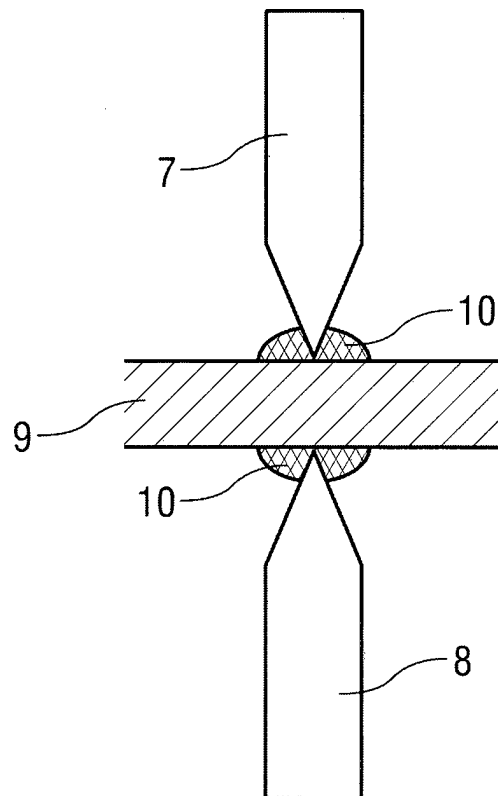


FIG 3