

(12)

# Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 580/2004 (51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **G01N 35/00**  
 (22) Anmeldetag: 2004-04-01 G01N 35/04, 35/02  
 (42) Beginn der Patentdauer: 2005-10-15  
 (45) Ausgabetag: 2006-07-15

(30) Priorität:  
07.04.2003 JP 2003-102598 beansprucht.

(73) Patentinhaber:  
HORIBA, LTD.  
601-8510 KYOTO (JP).

(72) Erfinder:  
KATO JUNJI  
KYOTO (JP).

## (54) KONZENTRATIONSMONITOR FÜR FLUIDPROBEN

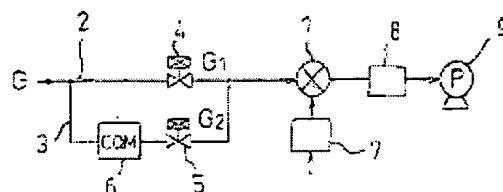
(57) Die Erfindung betrifft einen Fluidprobe-Konzentrationsmonitor zum Messen der Konzentrationen mehrerer Komponenten in verschiedenen Fluiden, und ihr liegt die Aufgabe zugrunde, einen Analysator zu schaffen, der bei kontinuierlichem Langzeitbetrieb ohne Verwendung eines Standardfluids für Beständigkeit und einfache Wartbarkeit sorgen kann und mit dem Messergebnisse hoher Stabilität und Zuverlässigkeit erzielbar sind. Dieselben Vorteile sind mit einer einen derartigen Monitor verwendenden Messanlage erzielbar.

Der erfindungsgemäße Konzentrationsmonitor ist durch Folgendes gekennzeichnet:

- eine Funktion des dauernden Einleitens einer Fluidprobe oder eines Hilfsfluids in einen Detektor (1) und des Beendens des Einleitens der Fluidprobe, wodurch sich ein Nullausgangssignal des Detektors ergibt; und
- eine Funktion des Beendens des Einleitens einer Fluidprobe für eine vorbestimmte Zeit während der Messung der Probe und des Abspeicherns des Ausgangssignals des Detektors beim Beenden.

Vorzugsweise kann das Einleiten der Fluidprobe wahlfrei auf Grundlage von Anweisungen von außerhalb des Monitors beendet werden.

FIG. 1



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Messen der Konzentrationen mehrerer Komponenten in Proben unter Verwendung eines Fluidproben-Konzentrationsmonitors, und insbesondere betrifft sie ein Verfahren zum Messen der Konzentrationen in Fluidproben, das in einer Messanlage verwendet wird, die automatischen Betrieb für lange Zeit erfordert, wie einer Anlage zum Messen spezieller Substanzen in der Atmosphäre.

Um die Luftverschmutzung an verschiedenen Orten zu überwachen, werden in den letzten Jahren als durch örtliche Verwaltungen oder verschiedene Untersuchungsorganisationen vorgegebene Kontrollobjekte, die Konzentrationen von Kohlenmonoxid (nachfolgend als CO bezeichnet), Schwefeloxiden (nachfolgend als SO<sub>x</sub> bezeichnet), Stickoxiden (nachfolgend als NO<sub>x</sub> bezeichnet), Kohlenwasserstoffen (nachfolgend als HC bezeichnet), Oxidationsmitteln (nachfolgend als Ox bezeichnet) und Staub in der Atmosphäre gemessen, und es werden Langzeitdaten angesammelt und verwaltet. Diese Daten werden auch als Indizes für eine große Vielfalt administrativer Regulierungen und Aktivitäten genutzt. Demgemäß sind die Stabilität und die Zuverlässigkeit der Messung, einhergehend mit Beständigkeit und guter Wartbarkeit, für Langdauerbetrieb der Anlagen zum Messen spezieller Substanzen in der Atmosphäre von großer Bedeutung, und häufig wurden Analyseinstrumente unter Verwendung nicht dispersiver Infrarotfassung (nachfolgend als NDIR bezeichnet), nicht dispersiver Ultravioletterfassung (nachfolgend als NDUV bezeichnet), Ultraviolettfluoreszenz-Erfassung (nachfolgend als UVF bezeichnet), Chemolumineszenz-Erfassung (nachfolgend als CLD bezeichnet) oder Flammenionisierungs-Erfassung (nachfolgend als FID bezeichnet) verwendet (siehe z. B. JIS B 7953-1997).

So wie hier verwendet, bezeichnet NO<sub>x</sub> allgemein ein Gemisch von Stickstoffmonoxid (nachfolgend als NO bezeichnet) und Stickstoffdioxid (nachfolgend als NO<sub>2</sub> bezeichnet). Im Fall einer Messung durch CLD oder NDIR werden eine Probe, die NO<sub>x</sub> enthält, wobei NO<sub>2</sub> unter Verwendung eines Konverters in NO umgesetzt wurde, und eine Probe ohne Verwendung des Konverters in einen Detektor eingeleitet, um NO<sub>x</sub>, NO und NO<sub>2</sub>, berechnet aus der Differenz zwischen NO<sub>x</sub> und NO, zu erfassen. Der Grund zum Erfassen der Konzentration sowohl von NO als auch NO<sub>2</sub> besteht darin, dass die zwei Konzentrationen verschieden behandelt werden, hauptsächlich wegen Unterschieden beim Reaktionsvermögen und der Giftigkeit derselben. In ähnlicher Weise wird HC dadurch gemessen, dass nicht toxisches und stabiles Methan (nachfolgend als CH<sub>4</sub> bezeichnet) von Nichtmethan HC (nachfolgend als NMHC bezeichnet) ausschließlich Methan abgetrennt wird und dann CH<sub>4</sub>, NMHC und das Gesamt-HC erfasst werden. Um die Konzentrationen der Komponenten (d. h. die Konzentrationen der speziellen Komponenten in mehreren Fluidproben) zu erhalten, werden im Allgemeinen Fluidproben sukzessive umgeschaltet, so dass eine Fluidprobe in einen Detektor eingeleitet wird und jedes Ausgangssignal des Detektors beim Umschalten abgespeichert wird und einer Arithmetikoperation unterzogen wird. Dies, da dann, wenn mehrere Detektoren verwendet werden, kleine Unterschiede zwischen den Strömungsraten der jeweiligen Proben und dem Ansprechverhalten zwischen den Detektoren zu einem deutlichen Fehler der berechneten Konzentrationen der Komponenten führen.

D. h., dass es die Messung verschiedener Komponenten in der Atmosphäre erfordert, dass die Konzentrationen spezieller Komponenten in mehreren Fluidproben durch einen Detektor gleichzeitig erfasst werden können und dass auch die Messergebnisse für lange Zeit hoch stabil und zuverlässig gehalten werden können.

Um dieser Forderung zu genügen, wurden Analysatoren in verschiedenen Systemen vorgeschlagen und praktisch verwendet, und derzeit wird in vielen Fällen ein Analysator in einem Fluidumschaltssystem oder einem Fluidmodulationssystem mit besonders hervorragender Langzeitstabilität der Messergebnisse verwendet. Der Analysator in jedem der Systeme ist ein solcher, bei dem Probenfluide und ein Standard(Vergleichs)fluid periodisch zur Messung umgeschaltet werden. Wie es speziell für den NO<sub>x</sub>-Monitor in der Fig. 5 dargestellt ist, sind mehrere Probenfluid-Strömungspfade 2 und 3 und ein Standardfluid-Strömungspfad 10 mit einem Detektor 1 verbunden, und in den jeweiligen Strömungspfaden sind Magnetventile 4, 5 und 12 angeordnet, die mit einem vorbestimmten Zyklus ein- und ausgeschaltet werden, wodurch Probenflu-

ide und ein Standardfluid sukzessive in den Detektor 1 eingeleitet werden. Eine eine Messkomponente NO (Konzentration a) enthaltende Probe G wird durch den Strömungspfad 2 geleitet; eine Probe G, die NO<sub>x</sub> enthält, bei dem NO<sub>2</sub> (Konzentration b) durch einen Konverter 6 in NO (NO<sub>x</sub>-Konzentration a + b) umgesetzt wurde, wird durch den Strömungspfad 3 geleitet; und ein  
5 Standardfluid Z, aus dem die Messkomponenten und störende Komponenten durch eine Reinigungsvorrichtung 11 entfernt wurden, wird durch den Standardfluid-Strömungspfad 10 geleitet.

Bei diesem Fluidumschaltssystem kann eine stabile Anzeige der Konzentration dadurch gewährleistet werden, dass das Ausgangssignal des Detektors beim Umschalten abgespeichert wird und dann die Ausgangssignale für erfasstes NO<sub>x</sub> und NO mittels des Ausgangssignals für das Standardfluid (Null-Ausgangssignal) korrigiert werden, wobei der Detektor 1 in Zusammenwirkung mit dem Betreiben der Magnetventile 4, 5 und 12, wie es in der Fig. 6(A) dargestellt ist, das in der Fig. 6(B) dargestellte Ausgangssignal liefert. Wenn angenommen wird, dass  
10  $a_1$ ,  $a_2$ , als Konzentrationssignale für die NO-Komponente anzusehen sind, während  $a_1 + b_1$ ,  $a_2 + b_2$ , als Konzentrationssignale für die NO<sub>x</sub>-Komponenten anzusehen sind, kann die Differenz zwischen ihnen als Konzentration der NO<sub>2</sub>-Komponente bestimmt werden (siehe z. B. JP-A-10-325799).

Beim Fluidmodulationssystem kann andererseits nur eine Änderung der Emission, des Absorptionsvermögens, des erzeugten Potentials oder des Widerstands als Wechselspannungssignal verwendet werden, und so ist es bekannt, dass sich der Nullpunkt im Prinzip nicht ändert. In jüngerer Zeit wurde ein Verfahren vorgeschlagen und in der Praxis verwendet, bei dem gleichzeitig die Konzentrationen spezieller Komponenten in mehreren Fluidproben erfasst werden, wobei Fluidproben mit einem vorbestimmten Modulationszyklus umgeschaltet werden und dann  
20 das Ausgangssignal mehrerer gefalteter Wechselspannungssignale von einem Detektor gleichgerichtet wird, gefolgt von einer zugehörigen arithmetischen Operation. Wie es speziell für den NO<sub>x</sub>-Monitor in der Fig. 5 dargestellt ist, werden Probenfluide und ein Standardfluid abwechselnd und intermittierend dadurch in den Detektor 1 eingeleitet, dass die Magnetventile 4, 5 und 12 betrieben werden, wie es in der Fig. 7(A) dargestellt ist, damit sich das in der Fig. 7(B) dargestellte Ausgangssignal ergibt. Durch eine gleichrichtende Arithmetikoperation betreffend ein Modulationssignal in  $T_2$  als einem Zyklus wird ein Additionssignal für die Konzentrationen der Komponenten NO und NO<sub>x</sub> erhalten (Konzentration  $2a + b$ ), und durch eine gleichrichtende Arithmetikoperation betreffend ein Modulationssignal in  $T_3$  als einem Zyklus wird ein Subtraktionssignal (d. h. die Konzentration der NO<sub>2</sub>-Komponente) betreffend die Konzentrationen der  
30 Komponenten NO<sub>x</sub> und NO erhalten (Konzentration b). Durch Addieren und Subtrahieren der zwei Signale werden die Konzentration der NO<sub>x</sub>-Komponente ( $a + b$ ) und diejenige der NO-Komponente (a) erhalten (siehe z. B. JP-A-4-74963).

Jedoch können die aus der einschlägigen Technik bekannten oben beschriebenen Messanlagen die folgenden Probleme zeigen.  
40

Durch das Schalten von Probenfluiden und eines Standardfluids (Vergleichsfluid) innerhalb eines vorbestimmten Zyklus durch den Fluidumschaltmechanismus kann beim Umschalten abhängig von Bedingungen des Analysators ein vorübergehender Effekt auftreten, was einen nachteiligen Einfluss auf Messwerte hat. Dieser nachteilige Einfluss ist insbesondere eine Verzögerung bei einer Reaktion der Fluide, eine Verzögerung bei den Gasumschalt-Bauteilen wie Magnetventilen, oder eine Verzögerung beim Ansprechverhalten betreffend elektrische Signale durch eine Verstärkungsschaltung oder eine Filterschaltung, wobei es sich um Probleme handelt, wie sie gemäß dem oben genannten Dokument JP-A-4-74963 zu lösen sind. Derartige  
50 Verzögerungen führen zu Regelungsschwingungsabschnitten, wie es in der Fig. 8(A) dargestellt ist. Wenn durch die Messanlage Spurenkomponenten derartiger spezieller Substanzen der Atmosphäre zu untersuchen sind, kann in einigen Fällen ein Überspringen oder nicht ausreichendes Einschwingen nicht vernachlässigbar sein, was dem Zurückhalten von Messkomponentenfluiden oder Standardfluid in einem Umschaltbauteil oder einer Verunreinigung durch adsorbierte Restmaterialien zuzuschreiben sein kann. Dies entspricht Regelungsschwingungs-  
55

abschnitten, wie sie in den Fig. 8(B) oder (C) dargestellt sind.

Ferner benötigt der Analysator sowohl beim Fluidumschaltssystem als auch beim Fluidmodulationssystem immer ein Standardfluid, im Allgemeinen ein gereinigtes Fluid, das keine zu messenden Komponenten enthält, weswegen zusätzlich ein Gas unter Hochdruck benötigt wird. Alternativ kann bei einer Anlage zum Messen spezieller Substanzen in der Atmosphäre ein Fluid verwendet werden, aus dem zu messenden Atmosphärenkomponenten durch eine Reinigungsvorrichtung entfernt wurden, jedoch ist für kontinuierliche Verwendung der Reinigungsvorrichtung eine Wartung derselben erforderlich, was zusätzliche Betriebslasten erfordert. Zu diesen Lasten gehört manchmal ein spezieller Wartungsbetrieb für die Anlage, wie eine Klärung der Effizienz der Reinigungsvorrichtung und ein Austausch derselben, und es ist erforderlich, dass bei einem Analysator und einer Anlage derartige Wartungsarbeiten auf das Minimum eingeschränkt sind. Insbesondere sind Messanlagen zum Beobachten der Atmosphäre an vielen Orten installiert und über große Gebiete verbreitet, und so kann die Wartung derartiger Anlagen mühselig sein, wobei außerdem die Wartung von in Tunneln oder an Straßen mit starkem Verkehr installierten Anlagen für das Wartungspersonal hoch gefährlich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Konzentrationsmonitor zum Messen mehrerer Fluidproben zu schaffen, der beständig und mit einfacher Wartbarkeit kontinuierlich für lange Zeit betrieben werden kann, ohne dass er ein Standardfluid benötigt, um hoch stabile und zuverlässige Messwerte mit hoher Messgenauigkeit zu liefern. Ein derartiger Konzentrationsmonitor kann in einer Messanlage verwendet werden.

Die Erfinder haben umfangreiche Untersuchungen vorgenommen, um die obige Aufgabe zu lösen, und sie haben herausgefunden, dass sie durch einen Analysator und eine Messanlage gelöst werden kann, wie sie unten angegeben sind.

Das im Anspruch 1 definierte erfindungsgemäße Verfahren kann immer, selbst während Messvorgängen, einen Standardpunkt (Nullpunkt) im Analysator genau prüfen, abspeichern und korrigieren, er kann ohne Verwendung eines Standardfluids für Beständigkeit und einfache Wartbarkeit bei kontinuierlichem Betrieb über lange Zeit sorgen, und er kann Messwerte hoher Stabilität und Zuverlässigkeit liefern.

Mit dem Verfahren gemäß dem Anspruch 3 ist eine periodische Nullpunktskorrektur möglich, und es ist Fernwartung durch beliebige Prüfung und Korrektur von einer Benutzerschnittstelle aus möglich.

Das Verfahren gemäß dem beigefügten Anspruch 4 ist insbesondere dann von großem Nutzen, wenn die Konzentrationen von Messkomponenten in mehreren Fluidproben nur kleine Unterschiede zeigen, jedoch für diese Unterschiede hohe Messgenauigkeit erforderlich ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von durch Figuren veranschaulichten Ausführungsformen näher beschrieben.

Fig. 1 veranschaulicht den Aufbau eines Konzentrationsmonitors gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Fig. 2 (A) und (B) zeigen zeitbezogene Diagramme zum Betrieb des Konzentrationsmonitors der Fig. 1.

Fig. 3 veranschaulicht den Aufbau eines Konzentrationsmonitors gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung.

Fig. 4 (A), (B) und (C) zeigen zeitbezogene Diagramme zum Betrieb des Konzentrationsmonitors der Fig. 3.

Fig. 5 veranschaulicht den Aufbau eines herkömmlichen Konzentrationsmonitors.

Fig. 6 (A) und (B) zeigen zeitbezogene Diagramme zum Betrieb des Konzentrationsmonitors der Fig. 5.

Fig. 7 (A) und (B) veranschaulichen zeitbezogene Diagramme zum Betrieb eines herkömmlichen Konzentrationsmonitors.

Fig. 8 (A), (B) und (C) zeigen zeitbezogene Diagramme zum Betrieb eines herkömmlichen Konzentrationsmonitors.

5

In den Fig. 1, 3 und 5 kennzeichnet 1 einen Detektor, 2 und 3 kennzeichnen Probenfluid-Strömungspfade, 4, 5 und 12 kennzeichnen Magnetventile, und 9 kennzeichnet eine Saugpumpe.

- 10 Ein erfindungsgemäßer Fluidprobe-Konzentrationsmonitor zum Messen der Konzentrationen mehrerer Komponenten ist dadurch gekennzeichnet, dass er über eine Funktion zum dauernden Einleiten einer Fluidprobe oder eines Hilfsfluids in einen Detektor und des Beendens des Einleitens der Fluidprobe, um dadurch das Nullausgangssignal des Detektors zu liefern, und die Funktion des Beendens des Einleitens einer Fluidprobe für eine vorbestimmte Zeit während des
- 15 Messens der Probe verfügt, um das Ausgangssignal des Detektors beim Beenden abzuspeichern. Zum Beispiel wird bei den oben beschriebenen Verfahren gemäß CLD oder FID nicht nur dann auf den Nullzustand des Analysators Bezug genommen, wenn ein Standardfluid erfasst wird, sondern auch dann, wenn das Einleiten einer Probe in einen Detektor beendet wird. Die Erfinder haben herausgefunden, dass diese Funktion effektiv genutzt werden kann, um eine
- 20 genaue Prüfung (Nullpunktprüfung) und eine Abspeicherung/Korrektur (Nullpunktskorrektur) eines Standardpunkts (Nullpunkt) selbst während einer Messung im Analysator zu realisieren.

D. h., dass ein Analysator, bei dem eine Fluidprobe oder ein Hilfsfluid immer in einen Detektor eingeleitet werden kann, damit dieser ein Ausgangssignal liefert, und bei dem das Einleiten der

25 Fluidprobe beendet werden kann, um ein Nullausgangssignal des Detektors zu liefern, auf Grundlage eines Beendigungszustands der Fluidprobe eine Nullpunktskorrektur für das Ausgangssignal des Detektors selbst während einer Messung ausführen kann. Außerdem wird das Ausgangssignal des Detektors bei der Beendigung abgespeichert, und es wird eine Änderung des Ausgangssignals überwacht, wodurch eine Anormalität in einem Fluidprobensystem, einem

30 Detektor oder einem Signalverarbeitungssystem überprüft werden kann.

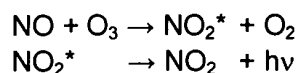
Gemäß der Erfindung kann ein hervorragender Effekt erzielt werden, gemäß dem ein Analysator geschaffen ist, der bei kontinuierlichem Betrieb für lange Zeit für Beständigkeit und einfache Wartbarkeit sogar ohne Verwendung eines Standardfluids sorgt, wobei hohe Zuverlässigkeit der

35 Messwerte erzielt wird. Eine Messanlage, in der dieser Analysator oder Konzentrationsmonitor verwendet wird, zeigt dieselben Vorteile.

Gemäß der in der Fig. 1 dargestellten Ausführungsform unter Verwendung der CLD-Methode wird eine Fluidprobe G in zwei Teile aufgeteilt, und ein Fluid  $G_1$  wird über ein Magnetventil 4 in

40 einen Detektor 1 (Probenfluid-Strömungspfad 1) eingeleitet, während das andere Fluid  $G_2$  über einen  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ -Konverter 6 und ein Magnetventil 5 in den Detektor 1 (Probenfluid-Strömungspfad 2) eingeleitet wird. Mittels eines Ozongenerators 7 wird dauernd ein ozonhaltiges Fluid (Ozonfluid) in den Detektor 1 eingeleitet, und die NO-Komponente in der Probe kann dadurch erfasst werden, dass Licht (hv) gemessen wird, das durch die folgende Reaktion im

45 Detektor erzeugt wird:



50 Die Fluidprobe oder das Ozonfluid kann unter Verwendung einer Druckpumpe in jeden Strömungspfad eingeleitet werden, oder durch einen Saugvorgang unter Verwendung einer Saugpumpe 9, die gemeinsam mit einer Ozonabbauvorrichtung 8 in einer hinteren Stufe des Detektors angeordnet ist, wie es in der Fig. 1 dargestellt ist.

55 Durch Betreiben der Magnetventile 4 und 5 auf die in der Fig. 2(A) dargestellte Weise werden

die Fluidproben  $G_1$  und  $G_2$  abwechselnd in den Detektor 1 eingeleitet, wodurch sich das in der Fig. 2(B) dargestellte Ausgangssignal ergibt. Ein Beendigungszustand der Probe liegt im fünften Zyklus in der Fig. 2(B), und das Ausgangssignal des Detektors in diesem Zustand wird abgespeichert, und das beim Erfassen eines Standardfluids gewonnene Ausgangssignal (Nullausgangssignal) wird zur Nullpunktskorrektur des Ausgangssignals beim Erfassen von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}$  verwendet, um dadurch eine stabile Anzeige zu gewährleisten, und die Konzentration der  $\text{NO}$ -, der  $\text{NO}_x$ - oder der  $\text{NO}_2$ -Komponente kann auf dieselbe Weise wie im Stand der Technik berechnet werden.

Das Nullausgangssignal ändert sich beim CLD-Verfahren im Prinzip nicht, jedoch können sich tatsächlich ein Dunkelstrom im Detektor, insbesondere in einer Reaktionszone, oder ein Versatz in einem Ausgangssignal-Verstärkungssystem oder einem Signalverarbeitungssystem ändern, was zu einer Drift führt. Diese Änderung des Nullausgangssignals kann bei einem extrem hoch empfindlichen Analysator beim Messen der Konzentrationen von Komponenten in der Atmosphäre nicht vernachlässigt werden, so dass es bevorzugt ist, Betriebsstandards wie folgt festzulegen:

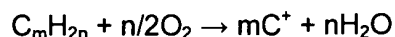
(1) Wenn der Ausgangssignalwert größer als ein vorbestimmter Bereich ist, sollten Bauteile wie ein Detektor inspiziert und gewartet werden.

(2) Wenn der Ausgangssignalwert größer wird, sollten Bauteile wie ein Detektor ausgetauscht oder repariert werden.

(3) Wenn der Ausgangssignalwert zunimmt, ist es erforderlich, den Zeitpunkt abzuschätzen, zu dem die Maßnahmen gemäß dem obigen Punkt (1) oder (2) auszuführen sind, um deren Abarbeitung vorzubereiten.

Es wurde die Messung zweier Arten von Fluiden beschrieben, was durch Zerteilen einer Probe und Behandeln der Teile gemäß verschiedenen Verfahren ausgeführt wird, jedoch kann die Erfindung auch bei der Messung absolut verschiedener Proben angewandt werden, wie sie von mehreren Orten gesammelt werden, um z. B. die Atmosphäre in einem Betrieb zu untersuchen oder um eine Messung an mehreren Orten zum Überwachen des Ausleckens von Erzeugnissen in einer Fabrik vorzunehmen. Wie es in der Fig. 3 dargestellt ist, werden Magnetventile 4, 4', 4'', , 4<sup>(n)</sup>, mit denen von mehreren Orten gesammelte Fluidprobenleitungen verbunden sind, aufeinanderfolgend eingeschaltet, um dadurch die jeweiligen Orte zu messen, und nach einigen Messzyklen werden eine Nullpunktprüfung und -korrektur ausgeführt, um für eine hoch stabile und genaue Messung zu sorgen. Durch Vergleichen der erhaltenen Absolutwerte nicht nur mit einem Standardwert, sondern auch mit einem Messwert einer Probe von einem Standort, wird die Nützlichkeit der Erfindung weiter erhöht.

Gemäß der vorstehenden Beschreibung wird die Erfindung bei einer Messung mittels des CLD-Verfahrens angewandt, jedoch kann sie auch bei Messungen gemäß anderen Prinzipien angewandt werden. Wenn die Erfindung z. B. bei einer Messung mittels FID angewandt wird, werden Unterstützungsfluide wie ein Brennstoffgas (Wasserstoff enthaltendes Gas) und ein die Verbrennung unterstützendes Gas (Sauerstoff enthaltendes Gas) gemeinsam mit einem Proben gas eingeleitet, und durch die unten angegebene Reaktion erzeugte  $\text{C}^+$ -Ionen können gemessen werden, um Kohlenwasserstoffe in der Probe zu erfassen, wobei ein Nullzustand ähnlich dem, wie er durch Einleiten eines Nullgases in den Detektor geschaffen wird, dadurch erzeugt werden kann, dass das Einleiten der Probe beendet wird.



Demgemäß können die Bedingungen gemäß der Erfindung erfüllt werden, und es kann der Effekt derselben erzielt werden. Die Erfindung kann auch bei anderen Analysatoren angewandt werden, insoweit die oben beschriebenen Bedingungen erfüllt sind.

Vorzugsweise wird das Beenden des Einleitens der Fluidprobe auf Grundlage von Anweisun-

gen von außerhalb der Anlage ermöglicht. In den letzten Jahren wurden bei einem sich über lange Zeit erstreckenden Automatikbetrieb verwendeten Anlagen, wie bei Beobachtungsanlagen oder Messanlagen, Fernbetrieb oder Fernsteuerung eingeführt, und es besteht zunehmender Bedarf an Fernwartung. Die Nullpunkts-Prüffunktion gemäß der vorliegenden Erfindung ist als Maßnahme, mit der derartigen Forderungen genügt werden kann, sehr nützlich, und durch die Funktion im Inneren der Anlage ist eine periodische Nullpunktskorrektur ausführbar, und durch eine Benutzerschnittstelle können beliebige Nullpunktsprüfungen und -korrekturen ausgeführt werden.

Bei einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Fluidprobe-Konzentrationsmonitors werden mehrere Fluidproben innerhalb einer Probe aufeinanderfolgend in einen Detektor eingeleitet, wobei das Einleiten der Fluidprobe synchron mit einem Modulationszyklus beendet wird. Dadurch, dass nicht nur die Funktion der Nullpunktsprüfung und -korrektur beim oben beschriebenen Fluidumschaltssystem verwendet wird, sondern auch Anwendung bei einem Analysator gemäß dem Fluidmodulationssystem erfolgt, zeigt sich die Erfindung insbesondere dann sehr nützlich, wenn zwischen den Konzentrationen von Messkomponenten in mehreren Fluidproben geringe Unterschiede bestehen, für die Unterschiede jedoch hohe Messgenauigkeit erforderlich ist. Wenn z. B. die Konzentration an NO hoch ist, während diejenige von NO<sub>2</sub> beim Messen von NO<sub>x</sub> sehr niedrig ist, werden die Gleichsignal- und die Wechselsignalkomponente aus dem Ausgangssignal des Detektors entfernt, und die Konzentration von NO<sub>2</sub> wird zu einem Signal der Wechselsignalkomponente verarbeitet, wodurch die Genauigkeit der NO<sub>2</sub>-Messung verbessert werden kann, ohne dass ein Einfluss einer Änderung des Nullpunkts hervorgerufen durch einen Dunkelstrom oder hervorgerufen durch die NO-Konzentration auftritt.

Wie es speziell in der Fig. 1 dargestellt ist, werden die Fluidproben G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> dadurch abwechselnd in den Detektor 1 eingeleitet, dass die Magnetventile 4 und 5 so betrieben werden, wie es in der Fig. 2(A) dargestellt ist, damit sich das in der Fig. 4(A) dargestellte Ausgangssignal ergibt.

Durch eine gleichrichtende Arithmetikoperation kann die Wechselsignalkomponente im Ausgangssignal des Detektors als Modulationssignal in T<sub>1</sub> als ein Zyklus entfernt werden, damit sich ein Signal für die Konzentration (b) der NO<sub>2</sub>-Komponente ergibt, wie es in der Fig. 4(B) dargestellt ist. Dieses Signal ist ein solches, das dank des Effekts, wie er für das oben beschriebene Fluidmodulationssystem einzigartig ist, keinem Einfluss durch die Gleichsignalkomponente unterliegt, d. h. einem Einfluss durch eine Änderung des Nullpunkts oder der NO-Konzentration.

Durch eine Additionsoperation in T<sub>1</sub> als einem Zyklus kann die Gleichsignalkomponente aus dem Ausgangssignal des Detektors entfernt werden, damit sich ein Signal für die Konzentration (a + b) der NO<sub>x</sub>-Komponente ergibt, wie es in der Fig. 4(C) dargestellt ist. Das Ausgangssignal des Detektors enthält Störsignalkomponenten im Detektor sowie eine Änderung des Nullpunkts, jedoch kann durch Aufaddieren des Ausgangssignals für eine vorbestimmte Zeit das Störsignal ermittelt werden. Durch Aufaddieren des Ausgangssignals bei einer NO<sub>x</sub>-Messung und desjenigen bei einer NO-Messung ist das sich ergebende Signal ein solches, das keinem Einfluss von Unterschieden bei den Störsignalen betreffend die zwei Messungen unterliegt.

Durch Subtrahieren der beiden Signale wird die Konzentration (a) der NO-Komponente erhalten. Synchron mit dem Umschalten der Fluidprobe wird diese für die Zeit T<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>/2 oder 2T<sub>1</sub> gestoppt, um einen Nullzustand zu erzeugen, und die Arithmetikoperation wird beendet, um eine Nullpunktsprüfung und -korrektur auszuführen.

Die Erfindung ist ferner dann von Nutzen, wenn das System für Messungen an mehreren Orten angewandt wird, da ein sehr kleiner Unterschied zwischen einem Messwert einer Probe an einem Standardort und einer Probe an einem anderen Ort genau erfasst werden kann.

Es wurden hauptsächlich Anlagen zur Messung von NO<sub>x</sub> oder HC in der Atmosphäre beschrie-

ben, jedoch sind die Techniken der Erfindung nicht auf eine derartige Anwendung eingeschränkt, sondern die hier offenbarten Techniken können bei einem weiten Bereich von Anlagen angewandt werden, einschließlich solchen zum Messen spezieller Substanzen bei verschiedenen Prozessen, z. B. Anlagen zum Messen spezieller Substanzen, wie sie in Anlagen zum Herstellen von Halbleitern verwendet werden.

Gemäß der Funktion des Fluidprobe-Konzentrationsmonitors kann ein Analysator geschaffen werden, der den Nullpunkt in ihm selbst während der Messung auf genaue Weise prüfen, abspeichern und korrigieren kann, ohne Verwendung eines Standardfluids, bei kontinuierlichem Langzeitbetrieb für Beständigkeit und einfache Wartung sorgen kann, und mit dem Messergebnisse hoher Stabilität und Zuverlässigkeit erhalten werden können. Außerdem können mit einer Messanlage unter Verwendung eines derartigen Analysators dieselben Vorteile erzielt werden.

Das Beenden des Einleitens der Fluidprobe ist wahlfrei auf Grundlage von Anweisungen von außerhalb der Anlage ausführbar, wodurch aufgrund der Funktion im Inneren der Anlage eine periodische Nullpunktskorrektur ermöglicht ist, während durch wahlfreie Prüfung und Korrektur mittels einer Benutzerschnittstelle eine Fernwartung ausführbar ist.

Der angegebene Konzentrationsmonitor ist z. B. ein Fluidmodulations-Konzentrationsmonitor, bei dem mehrere Fluidproben in einer Probe aufeinanderfolgend in einen Detektor eingeleitet werden und das Einleiten der Fluidprobe synchron mit einem Modulationszyklus beendet wird, wodurch ein Analysator geschaffen ist, der bei kontinuierlichem Langzeitbetrieb ohne Verwendung eines Standardfluids für Beständigkeit und einfache Wartbarkeit sorgt und der insbesondere dann von großem Nutzen ist, wenn zwischen den Konzentrationen von Messkomponenten in mehreren Fluidproben nur geringe Unterschiede existieren, jedoch für die Unterschiede eine hohe Messgenauigkeit erforderlich ist. Mit einer Messanlage unter Verwendung eines derartigen Konzentrationsmonitors werden dieselben Vorteile erzielt.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Messen der Konzentrationen mehrerer Komponenten in Proben unter Verwendung eines Fluidproben-Konzentrationsmonitors, bei welchem eine Fluidprobe in einen Detektor eingeleitet wird und die Konzentrationen der mehreren Komponenten bestimmt werden, *dadurch gekennzeichnet*, dass es die Schritte umfasst:
  - dauerndes Einleiten der Fluidprobe in den Detektor; und
  - Beenden des Einleitens, Bestimmung des Null-Ausgangssignals des Detektors und Verwenden des Null-Ausgangssignals des Detektors als Standardpunkt bei der Bestimmung der Konzentrationen der mehreren Komponenten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *gekennzeichnet durch* die Schritte:
  - Beenden des Einleitens der Fluidprobe für eine vorbestimmte Zeit während der Messung der Probe; und
  - Abspeichern des Null-Ausgangssignals des Detektors beim Beenden der Messung der Probe.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Beenden des Einleitens der Fluidprobe wahlfrei auf Grundlage von Anweisungen von außerhalb des Fluidproben-Konzentrationsmonitors erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass mehrere Fluidproben innerhalb einer Probe aufeinanderfolgend in den Detektor eingeleitet werden, wobei das Einleiten der Fluidprobe synchron mit einem das Umschalten der Fluidprobe in dem Fluidmodulationssystem synchronisierenden Modulationszyklus beendet wird.



**Hiezu 5 Blatt Zeichnungen**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



FIG. 1

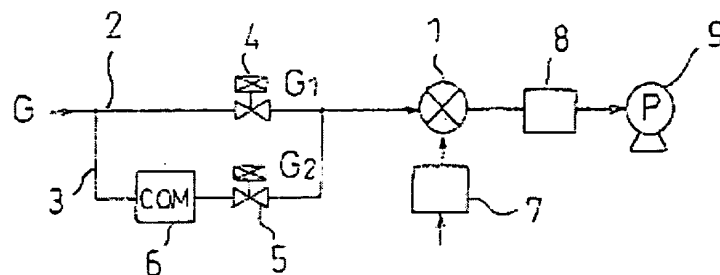


FIG. 2

(A)

MAGNET-VENTIL 4						
MAGNET-VENTIL 5						
NOx	NO	NOx	NO	NULL	NOx	NO

(B)

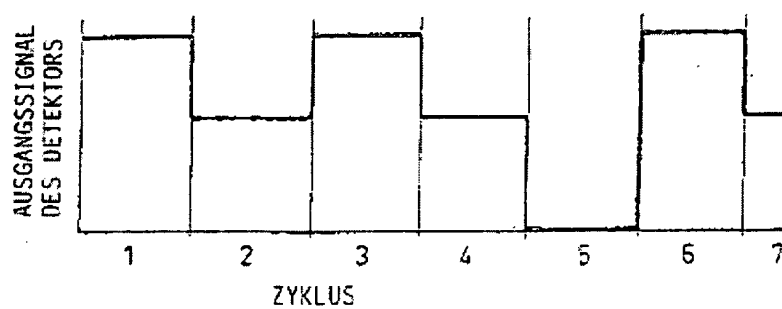




FIG. 3

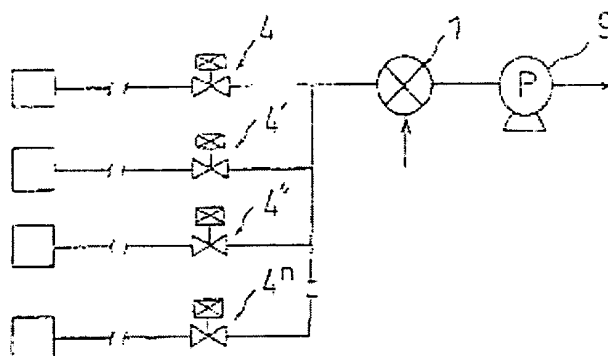


FIG. 4

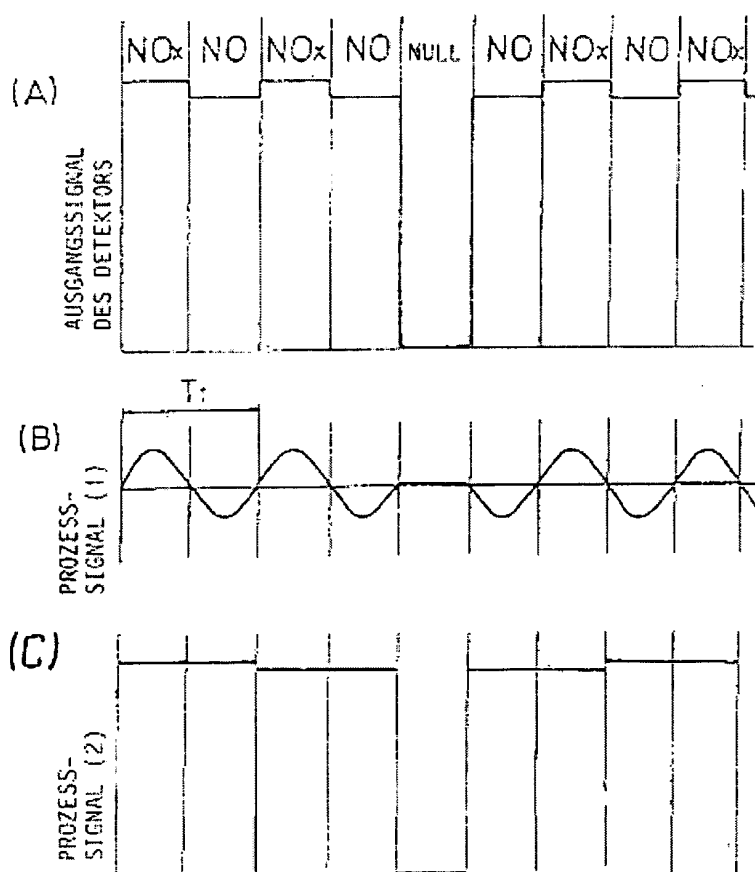




FIG. 5

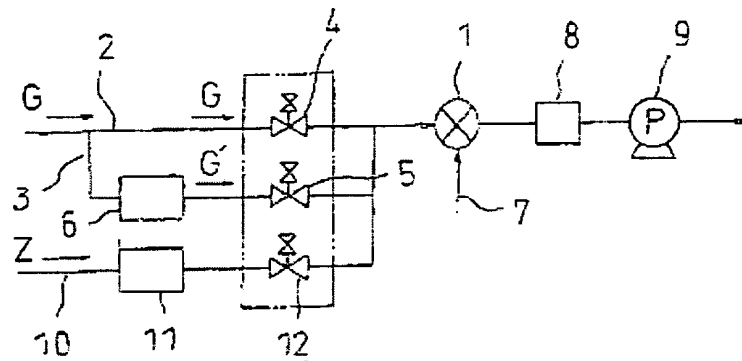


FIG. 6

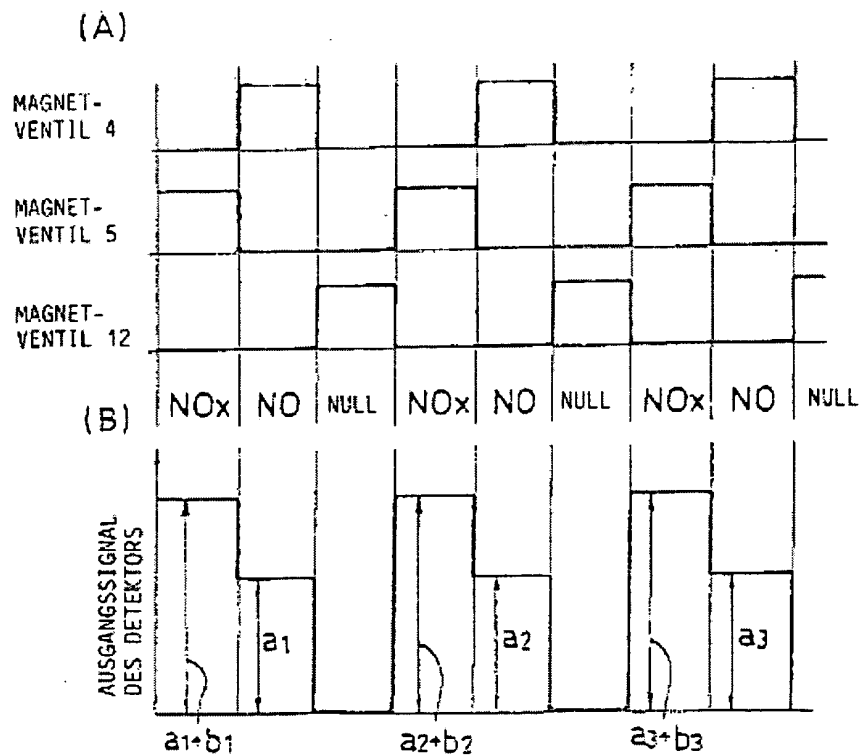
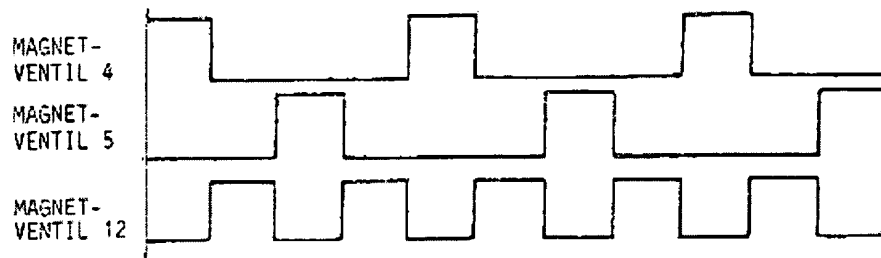




FIG. 7

(A)



(B)

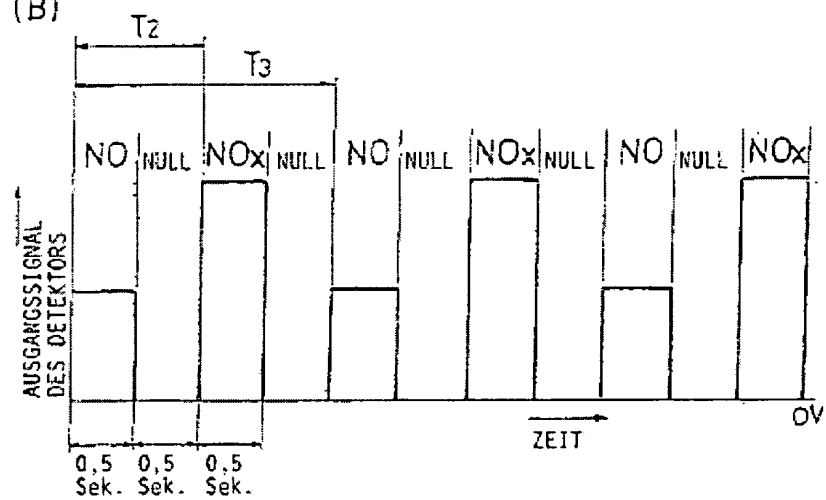
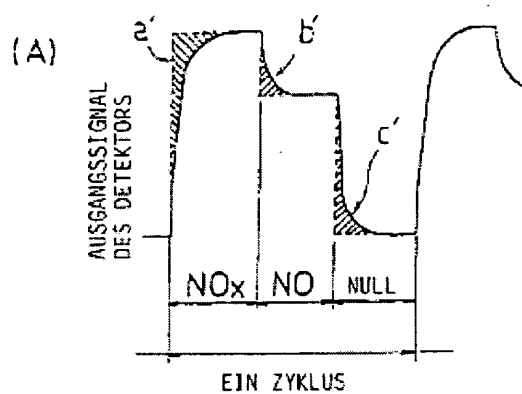
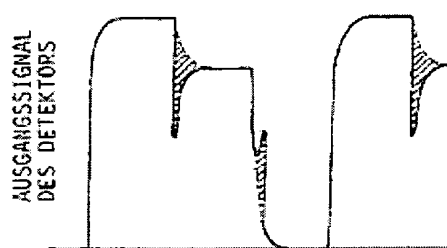




FIG. 8



(B)



(C)

