

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: GM 41/03

(51) Int.Cl.⁷ : **G01N 21/17**
G01N 21/31, 29/02

(22) Anmeldetag: 29. 1.2003

(42) Beginn der Schutzdauer: 15. 3.2003

(45) Ausgabetag: 25. 4.2003

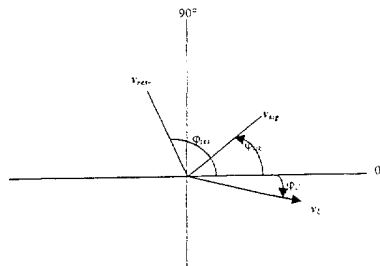
(73) Gebrauchsmusterinhaber:

AVL LIST GMBH
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR PHOTOAKUSTISCHEN MESSUNG VON FREMDSTOFFEN IN GASEN

(57) Verfahren zur photoakustischen Messung von Fremdstoffen in Gasen, insbesondere von luftverunreinigenden Stoffen in Luft oder Abgasen, umfassend die Bestrahlung des Trägergases mit moduliertem Licht und damit modulierter Erwärmung des Gases, sowie die Detektion des aufgrund dieser modulierten Erwärmung hervorgerufenen Schallemission, wobei die vektoriellen Komponenten des ermittelten Schalls, vorzugsweise Amplitude und Phase, ermittelt werden.

Um selbst bei hohem Untergrundsignal aufgrund von Verunreinigungen des Meßapparatur die korrekte Mengenbestimmung zu ermöglichen, wird die Schallemission sowohl für ein fremdstofffreies Trägergas als auch für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas detektiert, und wird eine vektorielle Größe für die Menge der Fremdstoffe durch eine gewichtete Subtraktion des Signals für das fremdstofffreie Trägergas vom Signal für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas ermittelt.



Verfahren zur photoakustischen Messung von Fremdstoffen in Gasen, insbesondere von luftverunreinigenden Stoffen in Luft oder Abgasen, umfassend die Bestrahlung des Trägergases mit moduliertem Licht und damit modulierter Erwärmung des Gases, sowie die Detektion der aufgrund dieser modulierten Erwärmung hervorgerufenen Schallemission, wobei die vektoriellen Komponenten des emittierten Schalls, vorzugsweise Amplitude und Phase, ermittelt wird.

Die photoakustische Methode ist ein bekanntes Verfahren, um kleinste Mengen luftverunreinigender Stoffe, insbesondere Russpartikel in der Umgebungsluft oder im Abgas von Verbrennungsanlagen oder Motoren, zu messen. Bei dieser Methode wird elektromagnetische Strahlung einer mit der Frequenz f periodisch modulierten Strahlungsquelle, typischerweise eines Lasers, von den luftverunreinigenden Stoffen absorbiert und als Wärme an das Trägergas abgegeben. Durch die modulierte Bestrahlung entsteht eine modulierte Erwärmung und dadurch Dichte- bzw. Druckänderung des Trägergases, die als Schall von empfindlichen Mikrofonen detektiert wird. In einer sogenannten „resonanten“ Zelle, dh. einer Messzelle, deren Länge nach der Gleichung $c = \lambda \cdot f$, mit c =Schallgeschwindigkeit des Trägergases, gerade eine halbe Wellenlänge λ ausmacht, herrscht unter Idealbedingungen idealerweise eine feste Phasenbeziehung (bzw. kurz „Phase“) $\Delta\varphi_{\text{sig}}$ zwischen der Modulationsanregung und dem Mess-Signal. Idealerweise beträgt $\Delta\varphi_{\text{sig}} = 90^\circ$ kann aber durch Verzögerungsleitungen- und Effekte auch höher oder niedriger liegen.

Häufig muss das Trägergas mit den luftverunreinigenden Stoffen durch die Messzellen durchgepumpt- bzw. gesaugt werden, was optisch transparente Abschlüsse der Messzelle erfordert, also Eintritts- und Austrittsfenster für die Strahlung. Diese Fenster können durch die luftverunreinigenden Stoffe verschmutzen, da aus akustischen Gründen die in anderen optischen Geräten übliche Zufuhr von Spülluft häufig nicht möglich ist und es ausserdem bekannt ist, dass auch die Zufuhr von Spülluft keinen hundertprozentigen Schutz gegen Verschmutzung bietet. Durch die Verschmutzung der Fenster wird das Untergrundsignal erhöht. Es hat sich herausgestellt, dass unter diesen Bedingungen der Absolutwert des Schallsignales, $|v_{\text{sig}}|$, keine geeignete Messgrösse darstellt. Der Absolutwert des gemessenen Signals kann dabei sogar kleiner als der Absolutwert des Untergrundes werden, und eben auch deutlich kleiner, als es dem „echten“ Messwert entspricht. Eine Datenauswertung über den Absolutwert der Schallsignale führt also zu falschen Messwerten.

In der WO 90/02935 ist für eine andere Konstellation, nämlich für die Bestimmung eines schwachen Meßgas-Signals bei Vorhandensein eines stärkeren Störsignals durch Betrachtung der Phasenverhältnisse behandelt, wobei aber die Störung durch Störgase, die den Effekt der "kinetische Kühlung" zeigen, entsteht. Derartige Störgase produzieren ein Photoakustik-Signal, das gegenphasig zum Signal des Meßgases liegt. Demgegenüber sind keiner-

lei Hinweise vorhanden, wie vorzugehen ist, wenn die Störung durch die gleichen Komponenten erfolgt, die auch gemessen werden sollen. Darüberhinaus muß gemäß der WO 90/02935 der Suchvorgang durch ein Durchstimmen der Resonanzfrequenz erfolgen, und – was noch wichtiger ist – es ist keine quantitative Bestimmung beschrieben, sondern lediglich das Vorhandensein des Meßgases kann festgestellt werden.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs angegebenen Art derart zu verbessern, dass selbst bei hohem Untergrundsignal aufgrund von Verunreinigungen der Meßapparatur durch die gleichen Komponenten, deren Menge in einem Trägergas durch das Meßsignal bestimmt werden sollen, die korrekte Mengenbestimmung ermöglicht ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Schallemission sowohl für ein fremdstofffreies Trägergas als auch für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas detektiert wird, und dass eine vektorielle Größe für die Menge der Fremdstoffe durch eine gewichtete Subtraktion des Signals für das fremdstofffreie Trägergas vom Signal für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas ermittelt wird. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Phasenbeziehung $\Delta\varphi_U$ zwischen der Modulationsanregung und einem durch beispielsweise Fensterverschmutzung hervorgerufenen Untergrundsignal deutlich von der Phasenbeziehung $\Delta\varphi_{sig}$ ideal unterscheidet. Wenn Untergrundsignal und Mess-Signal von ähnlicher Größe sind, nimmt die Phase Werte zwischen $\Delta\varphi_U$ und $\Delta\varphi_{sigideal}$ an. Das „echte“ Mess-Signal, $|v_{res}|$, kann dann aus einer geeigneten Kombination von Absolutwert und Phase errechnet werden. Die einfachste Operation dieser Art ist eine Vektorsubtraktion,

Es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß eine einfache Vektorsubtraktion nicht in allen Fällen zu korrekten Werten führt. Wenn das Mess-Signal deutlich höher ist als das Untergrundsignal, beispielsweise das 10-fache, dann ist das „echte“ Mess-Signal, sowohl nach Betrag als auch nach Phase, gleich den gemessenen Werten, d.h. daß das Untergrundsignal darf nicht subtrahiert werden, weder vektoriell noch skalar. Dieses überraschende Ergebnis ergab sich aus Versuchen, bei denen die (verhältnismäßig hohe) Beladung des Trägergases mit Fremdstoffen konstant blieb, das durch Fensterverschmutzung hervorgerufene Untergrundsignal aber langsam bis zu einem merklichen Bruchteil des Mess-Signals anstieg. Sowohl Phase als auch Betrag des Mess-Signals blieben bei diesen Versuchen konstant.

Es ist daher erforderlich, eine gewichtete Vektorsubtraktion durchzuführen, sodaß für sehr hohe Beladungen des Trägergases (charakterisiert durch eine Phase, die der Signalphase der Meßsignale bei völlig sauberen Fenstern entspricht) der Gewichtungsfaktor Null wird. Die analytische Funktion für die Gewichtung ist abhängig von der genauen Auslegung der Messzelle. Typischerweise schliesst sich an beide Seiten der Messzelle ein Volumen mit erweitertem Durchmesser an, das eine optimale Resonanz in der Messzelle gewährleistet und

als „akustisches Notchfilter“ bezeichnet wird. Von der Form dieses Volumens und der Auslegung der Meßzelle ist der genaue Algorithmus für die Signalberechnung abhängig, der daher für jede Auslegung der Meßzelle einmal zu bestimmen ist.

Vorteilhafterweise ist gemäß einer Verfahrensvariante vorgesehen, daß der Gewichtungsfaktor in Abhängigkeit von zumindest einer der vektoriellen Komponenten eines Signals für ein Trägergas bestimmt wird, dessen Fremdstoff-Konzentration so hoch ist, daß das Signal des fremdstofffreien Trägergases vernachlässigt werden kann.

Eine andere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. eine vorteilhafte Weiterbildung der ersten Variante ist dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtungsfaktor in Abhängigkeit von zumindest einer der vektoriellen Komponenten des Signals für das fremdstofffreie Trägergas bestimmt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Phase P_k des Signals für ein mit geringen Mengen Fremdstoff beladenen Trägergases auf die Phase P_h eines Signals mit hoher Fremdstoffkonzentration korrigiert wird, wenn die Phase P_k näher an der Phase P_f des fremdstofffreien Trägergases liegt als an der Phase P_h .

Vorzugsweise wird jedoch im Bereich, wo die Phase P_k näher an der Phase P_h als an der Phase P_f liegt, der Gewichtungsfaktor mit Annäherung an die Phase P_h stetig geringer.

Schließlich wurde es als vorteilhaft gefunden, dass für eine Phase des Signals für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas größer gleich P_h der Gewichtungsfaktor gleich Null ist.

In der nachfolgenden Beschreibung soll die Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen und Diagramme näher erläutert werden.

Dabei zeigt die Fig. 1 ein schematisches Diagramm der Beziehungen von Absolutwerten und Phasen von Untergrund-, Meß- und Gesamtsignal, Fig. 2 ist ein Diagramm über den Verlauf einer Probemessung, Fig. 3 zeigt ein Diagramm für den Signal- und Phasenverlauf bei Meßsignal schwächer als Untergrundsignal und Fig. 4 zeigt einen erfindungsgemäß korrigierten Signalverlauf auf Basis der Meßwerte der Fig. 3.

In vielen Situationen bei der Messung von kleinsten Mengen luftverunreinigender Stoffe, insbesondere Russpartikel, in beispielsweise der Umgebungsluft oder im Abgas von Verbrennungsanlagen oder Motoren, kann es durch Verschmutzung der Meßapparatur dazu kommen, dass das Untergrundsignal stärker ist als das eigentliche, von den Stoffen im Trägergas verursachte Meßsignal. Man erkennt in Fig. 1, dass der Absolutwert des gemessenen Signales kleiner ist als der Absolutwert des Untergrundes. Der Absolutwert des gemessenen Signals ist auch deutlich kleiner als es dem „echten“ Messwert entspricht.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das „echte“ Mess-Signal, $|v_{res}|$, aus einer geeigneten Kombination von Absolutwert und Phase errechnet werden, wobei die einfachste Operation dieser Art eine ebenfalls in Fig. 1 graphisch dargestellte Vektorsubtraktion ist.

Zur Demonstration der Prinzipien der vorliegenden Erfindung wurde ein Testlauf gefahren, bei dem ein Trägergas mit konstant $900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ruß abwechselnd mit Reinluft durch die Meßapparatur geleitet wurde. Aus Fig. 2 ist der Signalverlauf für diesen Testlauf zu erkennen. Das Reinluftsignal steigt infolge der Fensterverschmutzung, das Signal bei $900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ruß bleibt trotzdem konstant. Durch die erfindungsgemäße gewichtete Vektorsubtraktion bleiben die Signale konstant. Wenn das Meßsignal sehr intensiv ist, ändert auch eine hohe Fensterverschmutzung dieses Signal nicht.

In der Praxis erfolgt die Messung der Menge der Verunreinigungen im Trägergas dadurch, dass zuerst das Untergrundsignals mit sauberer Luft, v_U , ermittelt wird, wobei insbesondere die vektoriellen Komponenten des Signals registriert werden (zB Amplitude und Phase). Anschließend erfolgt die Messung des Signals des verunreinigten Gases, v_{sig} , wobei ebenfalls die vektoriellen Komponenten registriert werden. Wie in Fig. 3 beispielhaft zu erkennen ist, kann bei stark verschmutzter Zelle das Meßsignal (mV) für niedrige Konzentrationen noch unter dem Signal liegen, das bei der Messung mit Reinluft erhalten worden ist.

Die Größen v_{res} für das eigentliche Meßsignal der Menge der Verunreinigungen im Trägergas können anschließend durch vektorielle Operationen zwischen den Signalen des Untergrundes v_U und dem Signal des Gases mit luftverunreinigenden Stoffen v_{sig} berechnet werden. Dieses Meßsignal erhält man mit besonderer Güte bei bei der Verwendung komplexerer Algorithmen, beispielsweise $v_{res} = v_{sig} - \alpha \cdot v_U$, wobei α ein Faktor ist, der von den vektoriellen Messgrößen abhängt. Beispielsweise kann die Beziehung für α derart gewählt werden, dass bei $|v_{sig}| > |v_U| \cdot 10$ der Wert von $\alpha \rightarrow 0$ geht, während bei $|v_{sig}| \leq |v_U|$ der Wert von $\alpha = 1$ beträgt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, α derart anzupassen, dass das resultierende Signal eine vordefinierte Phase besitzt. Der resultierende Signalverlauf für die Signale der Fig. 3 ist in Fig. 4 dargestellt, und es ist zu erkennen, wie durch die gewichtete Vektorsubtraktion der Signalwert 0 für Raumluft und korrekte, konzentrationsproportionale Meßsignale bei Rußbeladung erhalten werden.

Im vorliegenden Fall, für die spezielle akustische und elektronische Ausführung der Meßanordnung, war für die Bestimmung des Gewichtungsfaktors vorgesehen, dass für eine Phase des Signals für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas kleiner als 60° die Phase der vektoriellen Größe für das Signal für die Menge der Fremdstoffe durch den Gewichtungsfaktor auf 120° korrigiert wird. Im Bereich für die Phase des Signals für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas zwischen 60° und 120° hingegen war ein stetig geringer werdender Gewichtungsfaktor vorgesehen. Für eine Phase des Signals für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas größer gleich 120° war schließlich der Gewichtungsfaktor gleich Null gesetzt. In Annäherung an den theoretischen Idealfall können die Phasenwert 120° bzw. 60° aber bis

auf 180° für das hochbeladene Trägergas ansteigen und auf bis zu 0° für das fremdstofffreie Trägergas zurückgehen.

Ansprüche:

1. Verfahren zur photoakustischen Messung von Fremdstoffen in Gasen, insbesondere von luftverunreinigenden Stoffen in Luft oder Abgasen, umfassend die Bestrahlung des Trägergases mit moduliertem Licht und damit modulierter Erwärmung des Gases, sowie die Detektion des aufgrund dieser modulierten Erwärmung hervorgerufenen Schallemission, wobei die vektoriellen Komponenten des emittierten Schalls, vorzugsweise Amplitude und Phase, ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Schallemission sowohl für ein fremdstofffreies Trägergas als auch für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas detektiert wird, und dass eine vektorielle Größe für die Menge der Fremdstoffe durch eine gewichtete Subtraktion des Signals für das fremdstofffreie Trägergas vom Signal für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas ermittelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtungsfaktor in Abhängigkeit von zumindest einer der vektoriellen Komponenten eines Signals für ein Trägergas bestimmt wird, dessen Fremdstoff-Konzentration so hoch ist, daß das Signal des fremdstofffreien Trägergases vernachlässigt werden kann.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtungsfaktor in Abhängigkeit von zumindest einer der vektoriellen Komponenten des Signals für das fremdstofffreie Trägergas bestimmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phase P_k des Signals für ein mit geringen Mengen Fremdstoff beladenen Trägergases auf die Phase P_h eines Signals mit hoher Fremdstoffkonzentration korrigiert wird, wenn die Phase P_k näher an der Phase P_f des fremdstofffreien Trägergases liegt als an der Phase P_h .
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich , wo die Phase P_k näher an der Phase P_h als an der Phase P_f liegt, der Gewichtungsfaktor mit Annäherung an die Phase P_h stetig geringer wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für eine Phase des Signals für das mit Fremdstoffen beladene Trägergas größer gleich P_h der Gewichtungsfaktor gleich Null ist.

Fig. 1

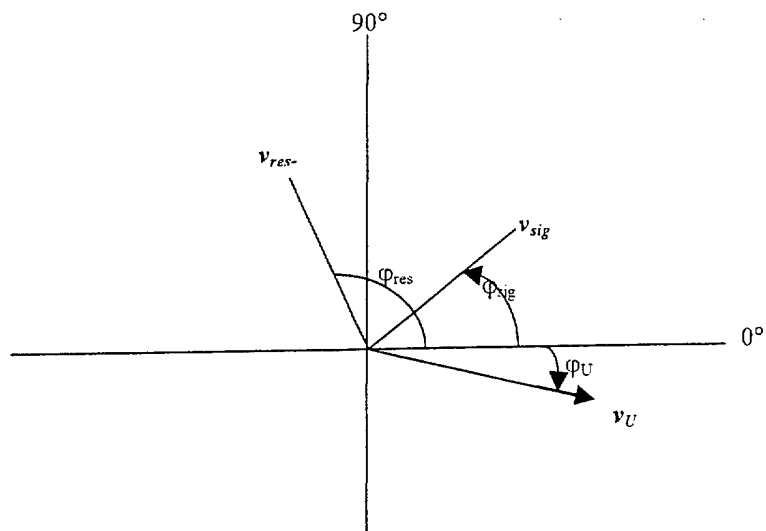


Fig. 2

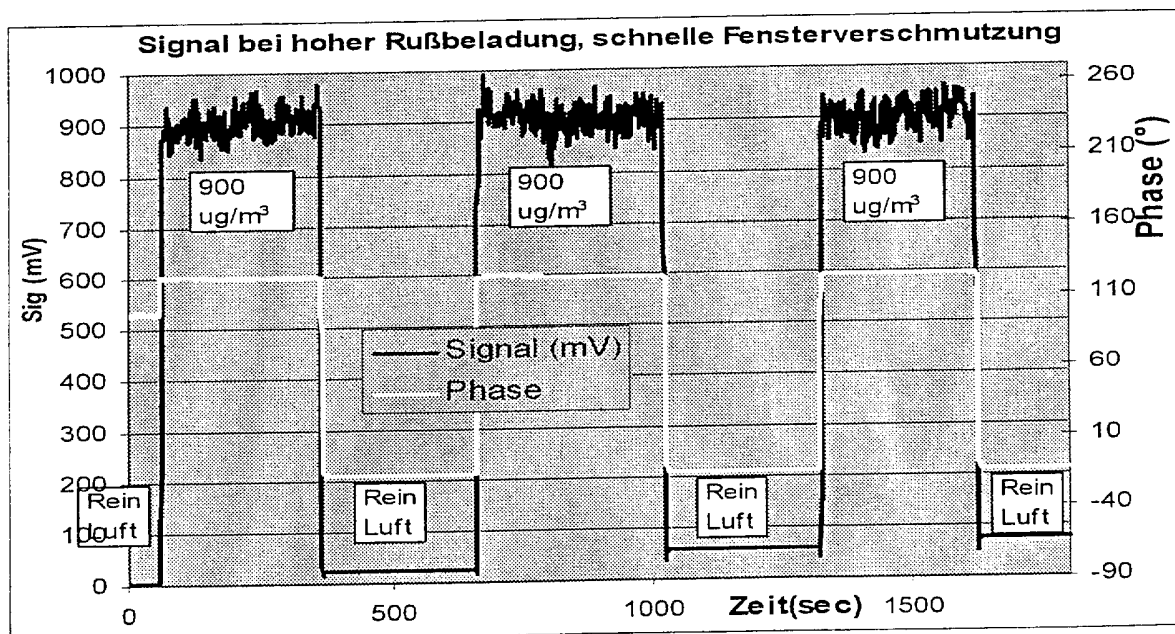


Fig. 3

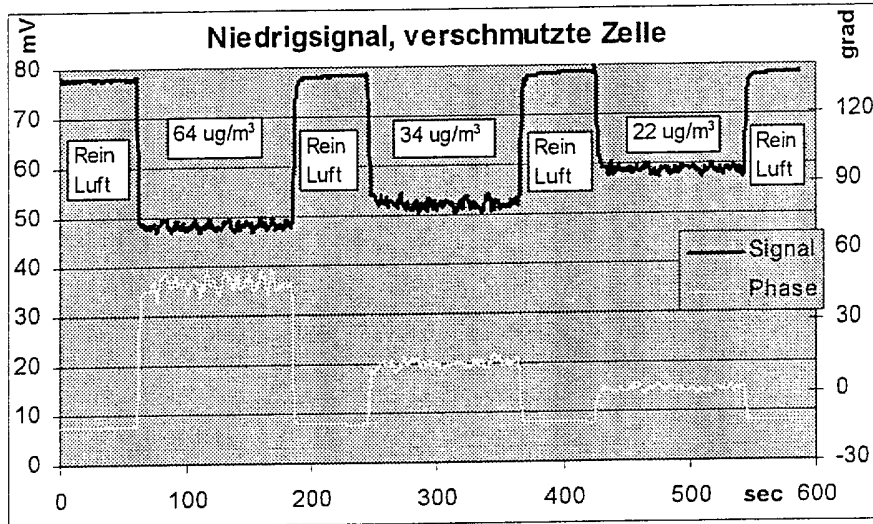


Fig. 4

