



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110376152 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 31

(21) 申请号 201910297199.1

(22) 申请日 2019.04.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110376152 A

(43) 申请公布日 2019.10.25

(30) 优先权数据
18167338.5 2018.04.13 EP

(73) 专利权人 西门子股份公司
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 卡米尔·黑费尔斯
丹尼尔·罗斯费尔德

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
专利代理师 沈敬亭

(51) Int.Cl.

G01N 21/3504 (2014.01)

G01N 21/3518 (2014.01)

G01N 21/01 (2006.01)

审查员 杨旭

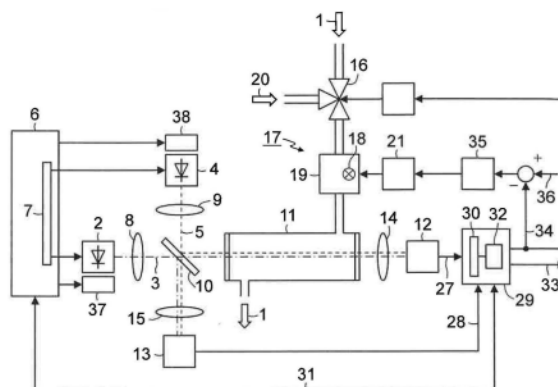
权利要求书3页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于测量废气中的氮氧化物的气体分析器
和方法

(57) 摘要

为了测量废气(1)中的氮氧化物:由氧气产生臭氧;用所产生的臭氧处理废气(1),以便将包含在废气(1)中的一氧化氮转化成二氧化氮;和,在使用以350nm与500nm之间的中央波长进行辐射的第一发光二极管(2)的情况下,以光度法测量被处理的废气(1)的二氧化氮浓度,并且将二氧化氮浓度作为废气(1)的氮氧化物浓度(33)输出;和,在使用以250nm与265nm之间的中央波长进行辐射的第二发光二极管(4)的情况下,以光度法测量被处理的废气(1)的臭氧浓度。为了能够以低设备成本可靠地连续测量废气中的氮氧化物,根据作为实际值(34)的所测量的臭氧浓度将臭氧的生成调节到预设的额定值(36)。



1. 一种用于测量废气(1)中的氮氧化物的气体分析器,具有
氧化装置(17),所述氧化装置具有用于由氧气产生臭氧的臭氧发生器(18)并且构成用于用所述臭氧处理所述废气(1),以便将包含在所述废气(1)中的一氧化氮完全转化成二氧化氮,

第一发光二极管(2),以在350nm与500nm之间的中央波长进行辐射,

第二发光二极管(4),以在250nm与254nm之间的中央波长进行辐射,

测量室(11),所述测量室由被处理的所述废气(1)穿流并且由所述第一发光二极管(2)的光(3)和所述第二发光二极管(4)的光(5)透射,

检测器(12),在光透射所述测量室(11)之后,所述检测器检测所述第一发光二极管(2)的光(3)和所述第二发光二极管(4)的光(5),所述检测器产生检测器信号(27),所述检测器信号具有由所述第一发光二极管(2)的光(3)得出的第一信号分量和由所述第二发光二极管(4)的光(5)得出的第二信号分量,

评估装置(29),所述评估装置由所述第一信号分量求出所述测量室(11)中被处理的所述废气(1)的二氧化氮浓度,且所述评估装置将该二氧化氮浓度作为所述废气(1)的氮氧化物浓度输出,并且所述评估装置由所述第二信号分量求出所述测量室(11)中的所述废气(1)的臭氧浓度,

其特征在于,

设置控制所述臭氧发生器(18)的调节装置(35),所述调节装置获得所求出的所述臭氧浓度作为实际值(34),以便将臭氧浓度调节到预设的额定值(36)。

2. 根据权利要求1所述的气体分析器,其特征在于,设有分束器(10),所述分束器将所述第一发光二极管(2)的光(3)的一部分和所述第二发光二极管(4)的光(5)的一部分分支到基准检测器(13)上,所述基准检测器(13)产生基准信号(28),所述基准信号具有由所述第一发光二极管(2)的光(3)和所述第二发光二极管(4)的光(5)得出的第一基准信号分量和第二基准信号分量,并且所述评估装置(29)将所述检测器信号(27)的信号分量与所属的基准信号分量相关联。

3. 根据权利要求1或2所述的气体分析器,其特征在于,所述臭氧发生器(18)具有紫外光源。

4. 根据权利要求3所述的气体分析器,其特征在于,所述紫外光源具有至少一个氙受激准分子辐射器(22)。

5. 根据权利要求3所述的气体分析器,其特征在于,所述紫外光源设置在由所述废气(1)穿流的闭合的反应室(19)中并且构成用于:由所述废气(1)的剩余氧气含量产生臭氧。

6. 根据权利要求2所述的气体分析器,其特征在于,

存在第三发光二极管(40),所述第三发光二极管以在250nm与300nm之间的中央波长进行辐射,所述第三发光二极管的光(41)同样透射所述测量室(11)并且随后由所述检测器(12)检测,使得所述检测器信号(27)包含由所述第三发光二极管(40)的光(41)得出的第三信号分量,并且

所述评估装置(29)由所述第三信号分量求出所述测量室(11)中的所述废气(1)的二氧化硫浓度。

7. 根据权利要求6所述的气体分析器,其特征在于,所述分束器(10)将所述第三发光二

极管(40)的光(41)的一部分分支到所述基准检测器(13)上,使得所述基准信号(28)包含由所述第三发光二极管(40)的光(41)得出的第三基准信号分量,并且所述评估装置(29)将所述检测器信号(27)的第三信号分量与所述第三基准信号分量相关联。

8. 根据权利要求1或2所述的气体分析器,具有

第三发光二极管(40),以在250nm与300nm之间的中央波长进行辐射,

第四发光二极管(50),以在350nm与500nm之间的中央波长进行辐射,

由未处理的废气(1)穿流的且由所述第三发光二极管(40)的光(41)和所述第四发光二极管(50)的光(52)透射的另一测量室(51),

另一检测器(58),光在透射所述另一测量室(51)之后,所述另一检测器检测所述第三发光二极管(40)的光(41)和所述第四发光二极管(50)的光(52),所述另一检测器产生另一检测器信号(62),所述另一检测器信号具有由所述第三发光二极管(40)的光(41)得出的第三信号分量和由所述第四发光二极管(50)的光(52)得出的第四信号分量,

另一评估装置(64),所述另一评估装置由所述第三信号分量求出所述另一测量室(51)中未处理的废气的二氧化硫浓度并且由所述第四信号分量求出所述另一测量室中的未处理的废气的二氧化氮浓度(68),和

一装置(69),所述装置将两个评估装置(29、64)所求出的二氧化氮浓度(33、68)的差作为所述废气(1)的一氧化氮浓度(70)输出。

9. 根据权利要求8所述的气体分析器,其特征在于,设有另一分束器(57),所述另一分束器将所述第三发光二极管(40)的光(41)的一部分和所述第四发光二极管(50)的光(52)的一部分分支到另一基准检测器(59)上,所述另一基准检测器(59)产生另一基准信号(63),所述另一基准信号具有由所述第三发光二极管(40)的光(41)和所述第四发光二极管(50)的光(52)得出的第三基准信号分量和第四基准信号分量,并且所述另一评估装置(64)将所述另一检测器信号(62)的第三信号分量和第四信号分量与所属的基准信号分量相关联。

10. 根据权利要求8所述的气体分析器,其特征在于,所述第四发光二极管(50)以与所述第一发光二极管(2)相同的中央波长进行辐射。

11. 根据权利要求1或2所述的气体分析器,具有

第三发光二极管(40),以在250nm与300nm之间的中央波长进行辐射,

由未处理的废气(1)穿流的且由所述第三发光二极管(40)的光(41)透射的另一测量室(51),

分束器装置(72),所述分束器装置将所述第一发光二极管(2)的光(3)的一部分引导穿过所述另一测量室(51),

另一检测器(58),光在透射所述另一测量室(51)之后,所述另一检测器检测所述第一发光二极管(2)的光(3)和所述第三发光二极管(40)的光(41),所述另一检测器产生另一检测器信号(62),所述另一检测器信号具有由所述第三发光二极管(40)的光(41)得出的第三信号分量和从所述第一发光二极管(2)的光(3)得出的第四信号分量,并且

所述评估装置(29)还由所述第三信号分量求出所述另一测量室(51)中未处理的废气(1)的二氧化硫浓度且由所述第四信号分量求出二氧化氮浓度,并且将由所述第一信号分量和所述第四信号分量求出的二氧化氮浓度(33、68)的差作为所述废气(1)的一氧化氮浓

度 (70) 输出。

12. 根据权利要求11所述的气体分析器, 其特征在于, 所述分束器装置 (72) 构成用于: 将所述第一发光二极管 (2) 的光 (3)、所述第二发光二极管 (4) 的光 (5) 和所述第三发光二极管 (40) 的光 (41) 的一部分分支到基准检测器 (13) 上, 该基准检测器产生基准信号 (28), 所述基准信号具有由多个发光二极管 (2、4、40) 的光 (3、5、41) 得出的多个基准信号分量, 并且所述评估装置 (29) 将所述检测器信号 (27、62) 的多个信号分量与所属的多个基准信号分量相关联。

13. 一种用于测量废气 (1) 中的氮氧化物的方法, 其中

由氧气产生臭氧,

用所产生的臭氧处理所述废气 (1), 以便将包含在所述废气 (1) 中的一氧化氮完全转化成二氧化氮, 和

在使用以350nm与500nm之间的中央波长进行辐射的第一发光二极管 (2) 的情况下, 以光度法测量被处理的所述废气 (1) 的二氧化氮浓度, 并且将该二氧化氮浓度作为所述废气 (1) 的氮氧化物浓度 (33) 输出, 和

在使用以250nm与254nm之间的中央波长进行辐射的第二发光二极管 (4) 的情况下, 以光度法测量被处理的所述废气 (1) 的臭氧浓度,

其特征在于,

根据作为实际值 (34) 的所测量的臭氧浓度, 将臭氧的生成调节到预设的额定值 (36)。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其特征在于, 在使用以250nm与300nm之间的中央波长进行辐射的第三发光二极管 (40) 的情况下, 以光度法测量被处理的或未处理的所述废气 (1) 中的二氧化硫浓度。

15. 根据权利要求13或14所述的方法, 其特征在于, 在使用以350nm与500nm之间的中央波长进行辐射的第四发光二极管 (50) 的情况下, 以光度法测量未处理的所述废气 (1) 中的二氧化氮浓度, 并且由被处理的废气 (1) 和未处理的废气 (1) 求出的二氧化氮浓度的差求出所述废气 (1) 的一氧化氮浓度。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其特征在于, 所述第四发光二极管 (50) 以与所述第一发光二极管 (2) 相同的中央波长进行辐射。

用于测量废气中的氮氧化物的气体分析器和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于测量废气中的氮氧化物的气体分析器,具有

[0002] -氧化装置,氧化装置具有用于由氧气产生臭氧的臭氧发生器并且构成用于以臭氧来处理废气,以便将包含在废气中的一氧化氮转化成二氧化氮,

[0003] -第一发光二极管,以在350nm与500nm之间的中央波长进行辐射,

[0004] -第二发光二极管,以在250nm与265nm之间的中央波长进行辐射,

[0005] -测量室,由被处理的废气穿流并且由第一发光二极管的光和第二发光二极管的光透射,

[0006] -检测器,光在透射测量室之后,检测器检测第一发光二极管的光和第二发光二极管的光,检测器产生检测器信号,检测器信号具有由第一发光二极管的光得出的第一信号分量和由第二发光二极管的光得出的第二信号分量,和

[0007] -评估装置,评估装置由第一信号分量求出测量室中被处理的废气的二氧化氮浓度,并且将该二氧化氮浓度作为废气的氮氧化物浓度输出,并且评估装置由第二信号分量求出测量室中的废气的臭氧浓度。

[0008] 本发明还涉及一种用于测量废气中的氮氧化物的方法,其中

[0009] -由氧气产生臭氧,

[0010] -用所产生的臭氧处理废气,以便将包含在废气中的一氧化氮转化成二氧化氮,和

[0011] -在使用以350nm与500nm之间的中央波长进行辐射的第一发光二极管的情况下,以光度法测量被处理的废气的二氧化氮浓度,并且将二氧化氮浓度作为废气的氮氧化物浓度输出,和

[0012] -在使用以250nm与265nm之间的中央波长进行辐射的第二发光二极管的情况下,以光度法测量被处理的废气的臭氧浓度。

背景技术

[0013] 这种气体分析器和这种方法从W0 2015/181879 A1中已知。

[0014] 从Ryoichi Higashi等人所著的:"A NO_x and SO₂ gas analyzer using deep-UV and violet light-emitting diodes for continuous emissions monitoring systems",Proc.SPIE 9003,Light-Emitting Diodes:Materials,Devices,and Applications for Solid State Lighting XVIII,90031F(2014年2月27)中,已知用于测量废气中的氮氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO₂)的气体分析器。在分析之前,在两级中处理废气,其中在第一级中,包含在废气中的一氧化氮(NO)借助于臭氧(O₃)转化成可借助气体分析器测量的二氧化氮(NO₂)。臭氧借助于放电由空气中的氧气产生并且输送给废气。在第二处理级中,将废气加热到大约300℃,以便将多余的臭氧和通过二氧化氮与臭氧反应形成的且不可由气体分析器测量的五氧化二氮(N₂O₅)热分解成二氧化氮。由气体分析器求出的二氧化氮浓度因此是废气中的氮氧化物浓度的度量。

[0015] 为了能够将一氧化氮完全转化成二氧化氮,必须产生一定程度过量的臭氧。然而,

在五氧化二氮随后热分解时,除了二氧化氮之外还能够又形成不期望的一氧化氮,因此应当受控地加热废气。此时或者由于干扰也会不完全地进行过量臭氧的热分解。

[0016] 在已知的气体分析器中,发射波长为280nm的发光二极管和发射波长为400nm的发光二极管紧密并排地布置成LED阵列。它的光借助于准直透镜成形为平行的光束,该光束透射由被处理的废气穿流的测量室并且随后聚焦到检测器上。借助在准直透镜与测量室之间的分束器将光的一部分偏转到监视检测器上。发光二极管交替地接通和关断,以便在280nm的吸收波长下检测包含在废气中的二氧化硫并且在400nm的吸收波长下检测二氧化氮。在为了求出废气中的二氧化硫浓度和二氧化氮浓度和/或氮氧化物浓度而评估检测器信号之前,利用监视器检测器的信号对检测器信号进行归一化。发光二极管的温度借助帕尔贴元件(Peltierelement)调节到恒定的值。

[0017] 对于从上述W0 2015/181879 A1中已知的气体分析器,为了处理废气,通过静放电由环境空气产生臭氧并且为废气掺混臭氧。臭氧产生装置或臭氧发生器通过气体分析器的评估装置来接通和关断。在臭氧发生器接通时,在350nm与500nm之间的中央波长下以光度法求出被处理的废气的二氧化氮浓度,并且在240nm与330nm之间的中央波长下以光度法求出臭氧浓度。在臭氧发生器关断的情况下,求出未处理的废气的二氧化氮浓度。根据在臭氧发生器接通和关断时求出的浓度并且在使用已知的或者借助臭氧发生器中的臭氧测量器测量的、所产生的臭氧的值,以计算的方式求出废气的一氧化氮浓度。240nm与330nm之间的、尤其280nm的中央波长能够用于,在臭氧发生器关断的情况下求出废气中的二氧化硫浓度。

[0018] 从W0 2016/112943 A1同样已知用于借助臭氧将利用当时手段无法直接测量的一氧化氮转化成可测量的二氧化氮的装置。在臭氧发生器中,借助UV光、例如水银蒸汽灯在波长为184.9nm的情况下由环境空气产生臭氧,并且随后臭氧在氧化单元中与测量气体(在此:测量空气)掺混以氧化包含在其中的一氧化氮。在此也存在如下问题,尤其在臭氧产生速率高的情况下除了臭氧也产生不期望的较高的氮氧化物,而在臭氧产生速率低的情况下臭氧浓度过小,一方面为了使得一氧化氮快速且完全地转化成二氧化氮,而另一方面为了使测量空气的稀释被保持得尽可能小。因此,出于该理由,将硅胶过滤器布置在氧化单元下游,以便滤除或吸收更高的氮氧化物,如二氧化氮、三氧化氮(NO_3)和五氧化二氮。

[0019] 从EP 2 157 421 A1中已知:为了研究燃料的硫含量而燃烧燃料样品并且通过紫外荧光测量法确定废气中的二氧化硫浓度。为了避免损害通过一氧化氮进行的测量,废气事先在容器中经受低压水银放电灯的光(185nm),以便由剩余氧含量产生臭氧并进而将一氧化氮转化为二氧化氮。

[0020] EP 0 697 374 A1公开了一种用于用UV辐射处理流体(气体或液体)的流通准分子灯。典型的受激准分子辐射器有圆柱形的双壁石英管,石英管在壁之间的环形腔中填充有稀有气体、例如氙气。位于石英管的内壁和外壁之外的电极与高频发生器(HF发生器)连接。由于高频的高电压,电极在放电腔中引发微放电,通过微放电形成受激准分子。受激准分子在其产生之后不久再次分解,其中在氙气的情况下分别发射172nm的UV光子。在已知的流通受激准分子灯中,内管用作待处理的流体的流通路径。内电极构成为与流体接触的线螺旋丝,而外电极包围双壁石英管并且用作用于UV辐射的反射器。为了在液体的UV处理中实现良好的效率,内电极可以构成为用于流体的静态混合器。由于混合作用防止了偏析,使

得例如在处理污染水时可以携带空气或氧气泡。水中的氧合作用可以显著加速有害物的降解过程。还可以获得通过UV辐射引起的臭氧形成。

[0021] 从US2010/061885A1中已知用于测量气体混合物(例如空气)中的臭氧的气体分析器,其中用发光二极管的光在250nm与290nm之间的、尤其265nm的中央波长下透射包含有气体混合物的测量室。随后,对光进行检测和评估以求出臭氧浓度。

[0022] 从JP2012 026331A已知用臭氧处理机动车中的废气,其中寻求1:1的一氧化氮-二氧化氮比,以便优化布置在下游的SCR催化剂中的氮氧化物还原。为了不使过量的臭氧进入环境中,在废气路径中在机动车的废气管的上游布置半导体传感器,借助半导体传感器的信号调节臭氧生成。臭氧借助于高压由环境空气产生并且与废气掺混。

[0023] 从US 2015/153272 A1中已知一种吸收光度计,其具有两个或更多个UV-LED,以用于对溶液中的蛋白质、肽、核酸等进行浓度确定。

[0024] 从JP S60 119443 A中已知一种非分散红外(NDIR)双喷射气体分析器,其具有测量单元、与其平行的基准单元和光学气动检测器,光学气动检测器具有两个彼此并排的接收室。为了测量在测量气体(废气)中的一氧化氮,首先引导测量气体经过测量单元并且随后经由氧化装置穿过基准单元。在氧化装置中通过静放电或借助UV光将包含在废气中的氧气转化成臭氧,借助臭氧又将一氧化氮完全地转化成二氧化氮。两个接收室填充有一氧化氮并进而仅对于这些气体成分来说是可选的,使得双喷射气体分析器不受其他伴随气体影响地测量该测量气体的一氧化氮浓度。

发明内容

[0025] 本发明所基于的目的是:以低设备技术成本对废气中的氮氧化物进行可靠连续的测量。

[0026] 根据本发明,该目的通过如下方式实现:在前文所述类型的气体分析器中:

[0027] -存在控制臭氧发生器的调节装置,调节装置获得所求出的臭氧浓度来作为实际值,以便将臭氧浓度调节到预设的额定值。

[0028] 关于前文所提出的方法,该目的通过如下方式实现:

[0029] -根据作为实际值的所测量的臭氧浓度,将臭氧的生成调节到预设的额定值。

[0030] 借助在被处理的废气中测量到的臭氧浓度值来调节臭氧发生器或臭氧生成,确保了仅产生对于一氧化氮到二氧化氮的转化来说所必需的臭氧量。因为随后不产生或仅轻微地产生过量臭氧,所以一氧化氮几乎完全转化成二氧化氮,由此借助成本低廉的LED-二氧化氮气体分析器实现一氧化氮的线性测量。

[0031] 第一和第二发光二极管能够以已知的方式紧密并排地布置成LED阵列,或者它们的光能够借助分束器结合成光束穿过测量室。为了将测量相关联(归一化),该(或一个)分束器优选构成用于,将这两个发光二极管的光的一部分分支到基准检测器上,基准检测器产生基准信号,基准信号具有由第一发光二极管的光和第二发光二极管的光得出的第一基准信号分量和第二基准信号分量。随后,在评估装置中将检测器信号的两个信号分量与所属的基准信号分量相关联(referenzieren),例如通过形成商。为了能够将检测器信号和基准信号的不同信号分量进行区分,发光二极管能够以时分复用的方式依次被操控,或者它们的光在生成时可以被不同地调制,并且在检测时例如以相位敏感的方式解调。

[0032] 氧化装置中的臭氧生成能够以不同的方式进行。然而,在Ryoichi Higashi等人的公开文献中所提及的借助放电(电晕放电)由空气中的氧气产生臭氧的缺点是:形成氮氧化物化合物,氮氧化物化合物对于废气的氮氧化物测量是不期望的。根据本发明的气体分析器的氧化装置因此优选具有臭氧发生器,臭氧发生器具有至少一个紫外光源,紫外光源产生波长小于240nm的高能辐射(大于240nm的波长分量会破坏要形成的臭氧)。原则上适合的紫外光源是低压水银放电灯或无电极受激准分子灯。优选地,紫外光源具有至少一个氙受激准分子辐射器,其特征在于寿命长、温度相关性低、可调光性简单并且完全弃用了水银。

[0033] 在以过量空气稀薄燃烧时,臭氧能够以有利的方式完全从废气的剩余氧含量中产生。在这种情况下,紫外光源布置在由废气穿流的闭合反应室中。反应室例如能够以内部镜面化的管(例如,铝管)的形式构成,在观众延伸有例如圆柱形的紫外光源。为了在将一氧化氮转化成二氧化氮时提高性能,能够将多个这种管并联。替代地,能够使用至少一个流通的受激准分子灯,其本身从上述EP 0 697 374 A1中已知。

[0034] 如果紫外光源的性能随时间下降,那么还能够将空气氧气输送给废气。也可行的是,由空气氧气产生臭氧并且掺混给要处理的废气。

[0035] 尽管低硫燃料此时已被广泛使用,但在许多情况下依然需要在分析废气时也测量二氧化硫。为此目的,根据本发明的气体分析器可以具有第三发光二极管,第三发光二极管以250nm与300nm之间的中央波长进行辐射,第三发光二极管的光同样透射测量室并且随后由检测器检测。检测器信号因此包含第三信号分量,评估单元由第三信号分量求出废气的二氧化硫浓度。在此,第一和第二发光二极管或全部三个发光二极管能够紧密并排地布置成LED阵列,或者它们的光能够借助至少一个分束器结合成光束穿过测量室。此外,为了将测量相关联,在此也能够将三个发光二极管的光的一部分分支到基准检测器上。

[0036] 被处理的废气中的臭氧剩余浓度对在250nm和300nm的上述波长范围中的二氧化硫浓度测量的横向灵敏度能够以计算的方式利用所测量的臭氧剩余浓度来补偿。

[0037] 替代地,能够测量未处理的废气中的二氧化硫浓度。此外,有利地也能够测量未处理的废气中的二氧化氮浓度,使得由被处理的废气和未处理的废气被求出的二氧化氮浓度的差能够求出废气的一氧化氮浓度。

[0038] 如果臭氧不仅由废气的剩余氧气含量产生,那么在附加输送的氧气到达氧化装置中之前,例如引导附加输送的氧气(例如空气氧气)随废气首先经过第一测量室并且在那里被测量。

[0039] 根据本发明的气体分析器和方法的其他有利设计方案从下面的实施例中得出。

附图说明

[0040] 为了进一步阐述本发明,下面参考附图;详细示出:

[0041] 图1示出用于测量氮氧化物的根据本发明的气体分析器的第一实施例,

[0042] 图2示出臭氧发生器的一个实施例,

[0043] 图3示例地示出二氧化氮、臭氧和二氧化硫的吸收光谱以及气体分析器的发光二极管的发射光谱,

[0044] 图4示出用于测量氮氧化物和二氧化硫的根据本发明的气体分析器的第二实施例,

[0045] 图5示出用于测量氮氧化物和二氧化硫的根据本发明的气体分析器的第三实施例，

[0046] 图6示出用于测量氮氧化物和二氧化硫的根据本发明的气体分析器的第四实施例。

[0047] 相同的并且作用相同的部件分别设有相同的附图标记。

具体实施方式

[0048] 图1示出用于测量废气1中的氮氧化物的气体分析器的简化示意框图。第一发光二极管2产生在350nm与500nm之间的波长范围中的光3，例如具有405nm的中央波长。第二发光二极管4产生在250nm与265nm之间的波长范围中的光5，例如具有254nm的中央波长。这两个发光二极管2、4由控制装置6操控，控制装置在此处示出的实施例中包含多路复用器7，以便交替地接通和关断发光二极管2、4。由发光二极管2、4辐射的光3、5借助于准直透镜8、9成形为平行光束（在下文中称作为光辐射）并且被输送给分束器10，优选所谓的波尔卡点（Polka-Dot）分束器，分束器在大的光谱范围上具有恒定的反射/透射比。分束器10将发光二极管2、4的光3、5划分成穿过测量室11射到检测器12上的分射束和射到基准检测器13上的另一分射束。相应的分射束借助于透镜14、15聚焦到检测器12、13上，检测器在此为光电二极管。

[0049] 在废气到达测量室11中之前，废气1在此处未示出的预处理之后经由可选的可控三通混合阀16被首先引导经过氧化装置17，其中，预处理包括借助于气体冷却和冷凝物沉积实现的除湿以及颗粒精细过滤。废气流能够以自身已知的方式通过压力或流动调节被调整到预设的流量值并且保持恒定。在穿流过测量室11之后，从测量室中导出废气1。

[0050] 氧化装置17在由废气1穿流的闭合的反应室19中具有紫外光源形式的臭氧发生器18。紫外光源18利用其波长小于240nm的UV辐射由废气1的剩余氧气产生臭氧，包含在废气1中的一氧化氮在反应室19中与臭氧反应成二氧化氮和一些高价氮氧化物，主要是三氧化氮和五氧化二氮。当然，仅当臭氧发生器19中产生过多的臭氧时，才形成高价氮氧化物。相反，当没有产生过量臭氧或仅产生略微过量的臭氧时，那么一氧化氮被几乎完全转化成二氧化氮。

[0051] 可控三通混合阀16用于，当废气1的剩余氧含量或者臭氧发生器18的性能不足以产生对于一氧化氮到二氧化氮的完全转化来说所必需的臭氧量时，为废气1掺混空气氧气20。紫外光源18是可调光的并且由驱动设备21供电或操控。

[0052] 图2极其简化地示出氧化装置17的一个实施例，其具有在此为市售的氙受激准分子辐射器22形式的紫外光源18。该实施例已知具有圆柱形的、双壁的石英管23，石英管在壁之间的环形腔中填充有氙气。布置在石英管23的内壁和外壁上的电极24、25连接到驱动设备21处。反应室19由内部镜面化的铝管26形成，在铝管中布置有氙受激准分子辐射器22并且铝管由废气1穿流。氙受激准分子辐射器22产生主波长为172nm的UV辐射，借助UV辐射由废气1的剩余氧产生臭氧，利用臭氧将包含在废气1中的一氧化氮转化成二氧化氮。在废气1的一氧化氮浓度比较低（例如<5ppm）时，有利的是，能够从一开始就节制所输出的UV辐射的强度，这在所示出的实施例中通过如下方式来进行：外电极24由缠绕在石英管23上的线形成。

[0053] 替代于所示出的实施例,代替氙受激准分子辐射器22,紫外光源18也能够在一个或多个平行的管中具有两个或更多个这种辐射器,或者能够使用至少一个流通的受激准分子灯,其本身从所提出的EP 0 697 374 A1中已知。也能够使用其他的灯类型,例如水银(Hg)低压蒸汽灯,水银低压蒸汽灯利用电子镇流器运行或无电极地利用高频激发(利用微波发生器的能量耦合输入)运行。然而,尤其在基于氙受激准分子的介质阻挡放电的情况下,相比于其他放电灯在立即可用性方面存在优势,其他放电灯的发光气体必须在灯点燃之后才达到其运行压力。相比于水银蒸汽灯的另一优点在于,温度不相关性。

[0054] 图3示例性地示出二氧化氮NO₂、臭氧O₃和二氧化硫SO₂的吸收光谱,以及两个发光二极管2、4的这里用通过中央波长405nm和254nm表示的发射光谱,以用于测量成分二氧化氮和臭氧。

[0055] 回到图1,检测器12借助被处理的废气1检测在透射测量室11之后的发光二极管2、3的光3、5,检测器产生检测器信号27,检测器信号根据发光二极管2、4的交替操控而包含两个交替相随的信号分量,其中的第一信号分量从第一发光二极管2的光3得出并且第二信号分量从第二发光二极管4的光得出。基准检测器13产生基准信号28,基准信号具有由两个发光二极管2、4的光3、5得出的且交替相随的基准信号分量。检测器信号27和基准信号28输送给评估装置29,评估装置包含用于分离不同的信号分量的多路信号分离器30。多路复用器7和多路信号分离器30的同步经由控制装置6与评估装置29之间的通信线路31来实现。在对信号27、28进行处理、例如滤波和数字化之后,在计算装置32中由检测器信号27的第一信号分量求出在测量室11中的被处理的废气的二氧化氮浓度,并且由检测器信号27的第二信号分量求出被处理的废气1的过量的臭氧浓度。在此,检测器信号27的这两个信号分量与基准信号28的所属的信号分量相关联,使得所求出的浓度与发光二极管2、4的亮度无关并进而与其老化状态无关。

[0056] 将被处理的废气1中的所求出的二氧化氮浓度作为废气1的氮氧化物浓度33输出。所求出的过量的臭氧浓度34作为实际值输送给调节装置35,调节装置控制臭氧发生器18、在此为UV辐射器的驱动设备21,以便将被处理的废气1中的过量的臭氧浓度调节到最小的剩余臭氧含量形式的预设额定值36。借此确保:仅产生对于一氧化氮到二氧化氮的转化来说所必需的臭氧量并且因此一氧化氮被几乎完全转化成二氧化氮。

[0057] 当废气1的剩余氧含量或臭氧发生器18的性能不足以产生对于一氧化氮到二氧化氮的完全转化来说所必需的臭氧,那么能够经由三通混合阀16为废气1掺混空气氧气20。当臭氧浓度34以一预设量低于额定值36时,则掺混能够手动或自动地根据被处理的废气1中的所求出的臭氧浓度34来进行。

[0058] 尽管按所提到的那样将测量相关联,但有利的是,对气体分析器的整个光度测量装置进行调温。这也包括:借助于帕尔贴元件37、38对发光二极管2、3进行调温,以便能够实现在低ppm范围内的测量范围。

[0059] 所示出的气体分析器能够轻松地扩展用于测量废气1的其他组分,例如二氧化碳、一氧化碳、硫化物、氯化物和碘化物。代替为此所需的其它合适光源(例如发光二极管),已经存在的各个发光二极管可以配设有发光材料(荧光体),发光材料将相关的发光二极管所产生的光部分转换成波长更长的光。该原理例如从US2010/049017A1已知。

[0060] 图4示出根据本发明的气体分析器的第二实施例,其与根据图1的区别在于,两个

发光二极管2、4(和可能其他的在此未示出的发光二极管)并排地布置成阵列39。仅为了更好可视性,发光二极管2、4在这里依次排列地示出。代替用于两个发光二极管2、4的两个准直透镜,在此仅需要一个共同的准直透镜9。

[0061] 此外,为了测量废气1中的二氧化硫浓度而设有第三发光二极管40,第三发光二极管产生波长范围在250nm与300nm之间的,例如中央波长为285nm的光41。

[0062] 图3示例性地示出第三发光二极管40的通过285nm的中央波长所代表的发射光谱。

[0063] 第三发光二极管40的光41借助于准直透镜8成形为平行光束并且借助分束器10与第一和第二发光二极管2、4的光3、5一起被引导成穿过测量室11射到检测器12上的一个分射束和射到基准检测器13上的另一分射束。因此,检测器信号27包括由第三发光二极管40的光41得出的第三信号分量,评估装置29由第三信号分量求出测量室11中的废气1的二氧化硫浓度42。

[0064] 另一区别在于:发光二极管2、4、40不以多路复用运行被操控,而是经由信号发生器43、44、45被不同地调制,例如以不同的调制频率、时钟速率或脉冲代码。与之相应地,评估装置29包含解调器46来代替多路信号分离器,解调器构成用于,在调制频率或时钟速率不同的情况下,对基准信号28的信号分量和检测器信号27的信号分量以相位敏感的方式进行解调或解码,以便为了进一步处理和评估而分离信号分量。发光二极管2、4、40的不同布置和它们的不同操控是彼此独立的措施,这些措施因此能够单独地或共同使用。

[0065] 最后,臭氧仅由空气氧气20产生并且随后在混合室47中与要处理的废气1掺混。当然,臭氧也能够由废气1的剩余氧含量产生,这与图1中所示一样。

[0066] 如图3所示,存在被处理的废气1中的臭氧剩余浓度对于二氧化硫浓度测量的横向灵敏度,但是其中,利用所测量的臭氧剩余浓度值能够简单地对二氧化硫浓度值进行计算校正。如下面的实例示出:替代地能够测量未处理的废气中的二氧化硫浓度。

[0067] 图5示出根据本发明的气体分析器的第三实施例,气体分析器同样用于测量废气1中的氮氧化物浓度、二氧化硫浓度和臭氧浓度。在此,使用两个结构几乎相同的分析器单元48和49,其中的分析器单元48对应于图1中示出的气体分析器,该气体分析器具有第一和第二发光二极管2、3、测量室11和氧化装置17并且用于测量被处理的废气1中的氮氧化物浓度和臭氧浓度。

[0068] 第二分析器单元49具有第三发光二极管40、第四发光二极管50和另一测量室51,测量室由未处理的废气1穿流。在所示出的实例中,废气1依次流经分析器单元49的另一测量室51、分析器单元48的氧化装置17和测量室11。替代地,废气1能够分成经过分析器单元48的氧化装置17和测量室11的分流和经过分析器单元49的另一测量室51的与其平行的另一分流。

[0069] 第三发光二极管40产生在250nm与300nm之间的波长范围中的光41,其例如具有285nm的中央波长。第四发光二极管50产生在与第一发光二极管2相同的波长范围中的光52,即在350nm与500nm之间的光,其例如具有405nm的中央波长。

[0070] 第三和第四发光二极管40、50由控制装置53操控,控制装置在此处所示的实施例中包含多路复用器54,以便交替地接通和关断发光二极管40、50。由发光二极管40、50放射的光41、52借助于准直透镜55、56成形为平行光束并且借助于波尔卡点分束器57划分成穿过另一测量室51射到(另一)检测器58上的分射束和射到(另一)基准检测器59上的另一分

射束。相应的分射束借助于透镜60、61聚焦到检测器58、59上。

[0071] 另一检测器58产生另一检测器信号62,另一检测器信号具有由第三发光二极管40的光41得出的第三信号分量和由第四发光二极管50的光52得出的第四信号分量。另一基准检测器59产生另一基准信号63,另一基准信号具有从第三和第四发光二极管40、51的光40、52得出的第三和第四基准信号分量。

[0072] 另一检测器信号62和基准信号63输送给另一评估装置64,另一评估装置包含用于分离不同的信号分量的多路信号分离器65。多路复用器54和多路信号分离器65的同步经由在控制装置53与评估装置64之间的通信线路66来进行。在计算装置67中,从检测器信号62的第三信号分量求出在测量室51中的未处理的废气1的二氧化硫浓度42,并且由检测器信号62的第四信号分量求出测量室中的未处理的废气的二氧化氮浓度68。在此,检测器信号62的两个信号分量与基准信号63的所属的信号分量相关联。

[0073] 因此,第一分析器单元48求出被UV处理的废气的二氧化氮浓度,其在一氧化氮几乎完全转化成二氧化氮的情况下对应于氮氧化物浓度33。除了二氧化硫浓度42之外,第二分析器单元49还求出未处理的废气1的二氧化氮浓度68,使得在装置69中通过形成由两个评估装置29、64求出的二氧化氮浓度33、68之差能够求出并且输出废气1的一氧化氮浓度70。

[0074] 最后,图6示出根据本发明的气体分析器的第四实施例,其中将第一、第二和第三发光二极管2、4、40、由UV处理的废气1穿流的测量室11和由未处理的废气1穿流的另一测量室51在结构上组合成分析器单元。因为所示出的实例为图4中示出的实施例以另一测量室51的扩展。在此,借助这里由分束器10和另一分束器71构成的分束器装置72,第一发光二极管2的光3分支为穿过由被处理的废气1穿流的测量室11射到检测器12上的第一部分和穿过由未处理的废气1穿流的另一测量室51射到另一检测器58上的第二部分。第二发光二极管4的光5的一部分穿过由被处理的废气1穿流的测量室11到达检测器12上,并且第三发光二极管40的光41的一部分穿过由未处理的废气1穿流的另一测量室51射到另一检测器58上。所有发光二极管2、4、40的光3、5、41的剩余部分被分别引导到基准检测器13上。

[0075] 也如图4的实例中那样,发光二极管2、4、40由控制装置6的信号发生器43、44、45不同地调制。评估装置构成用于,除了检测器12的检测器信号29之外也处理另一检测器58的另一检测器信号62,并且评估装置包含解调器46,解调器将检测器信号27、62的信号分离和基准信号28的信号分量解调并且为了在计算装置32中进一步处理和评估而分离。计算装置32由检测器信号27的从第一发光二极管2的光3得出的第一信号分量求出被处理的废气1的二氧化氮浓度,并且进而求出氮氧化物浓度33。由检测器信号27的从第二发光二极管2的光5得出的第二信号分量,确定被处理的废气1中的臭氧浓度34。由另一检测器信号62中的从第三发光二极管40的光41得出的第三信号分量,求出废气1的二氧化硫浓度42。由另一检测器信号62中的检测器信号27的从第一发光二极管2的光3得出的第四信号分量,确定未处理的废气1中的二氧化氮浓度68。最后,由在被处理的和未处理的废气1中测量到的二氧化氮浓度33、68的差,求出废气1的一氧化氮浓度70。

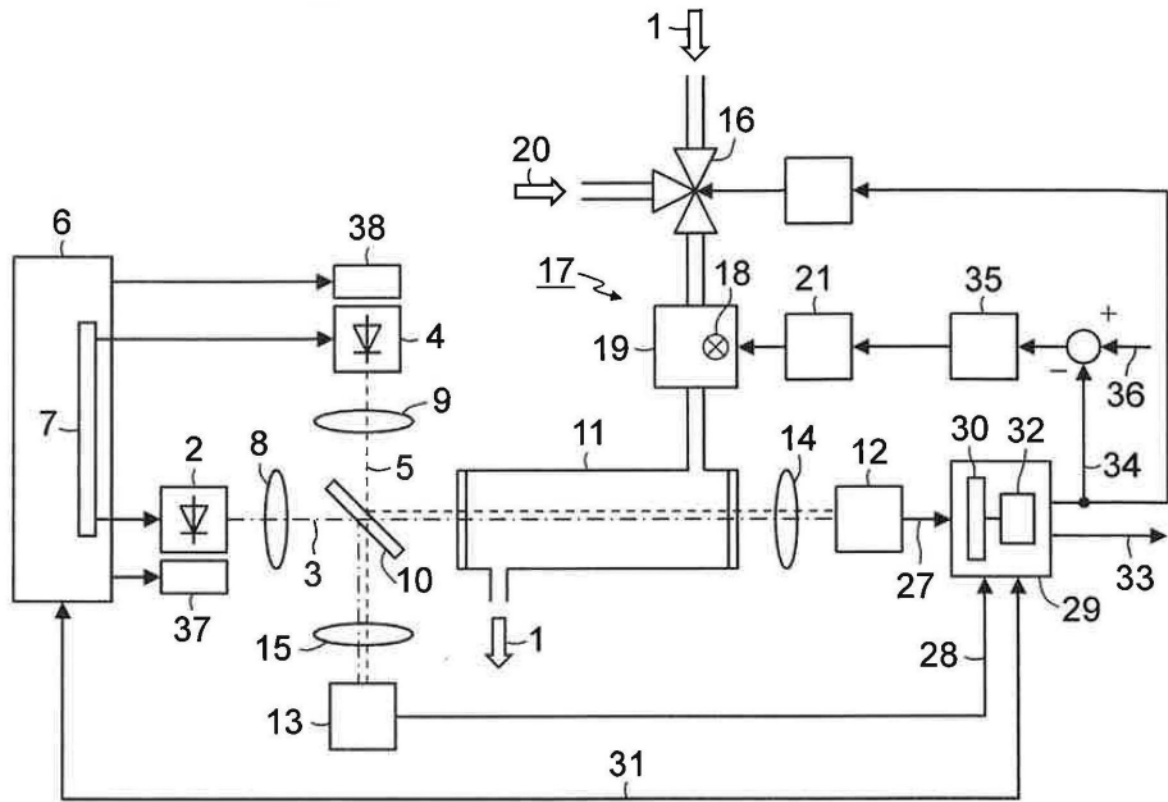


图1

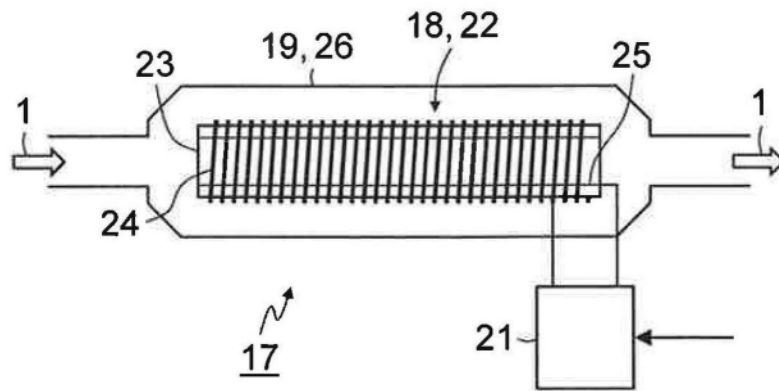


图2

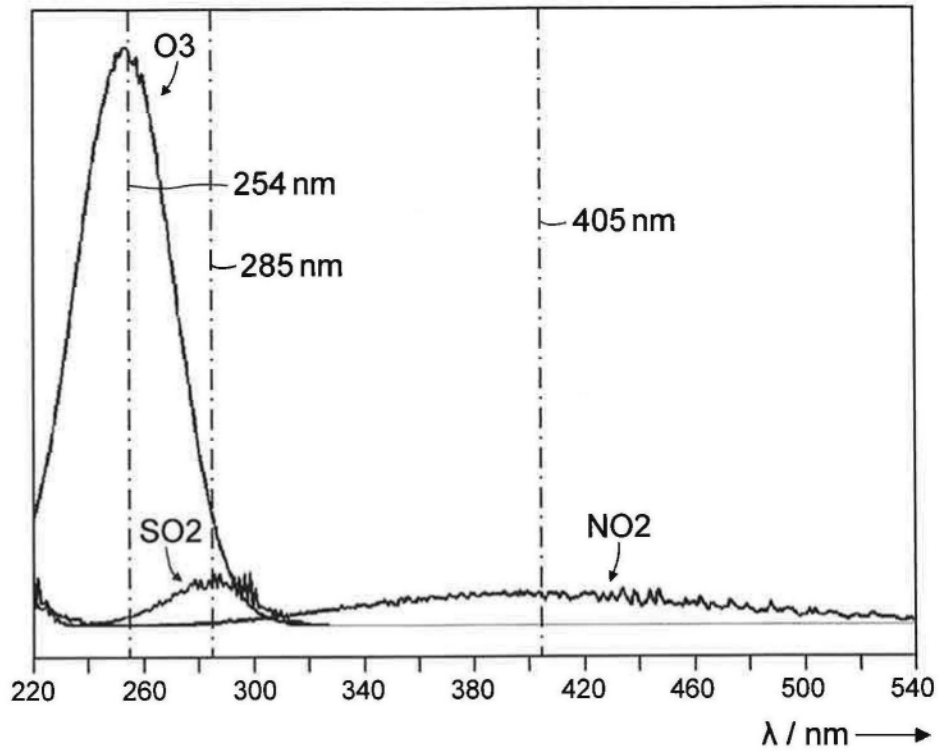


图3

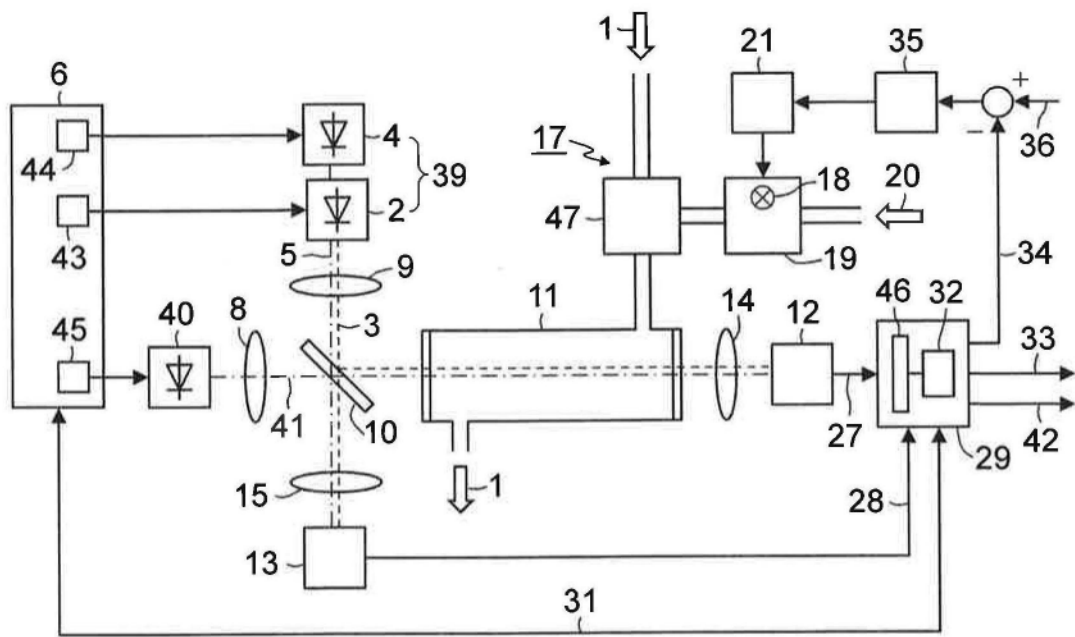


图4

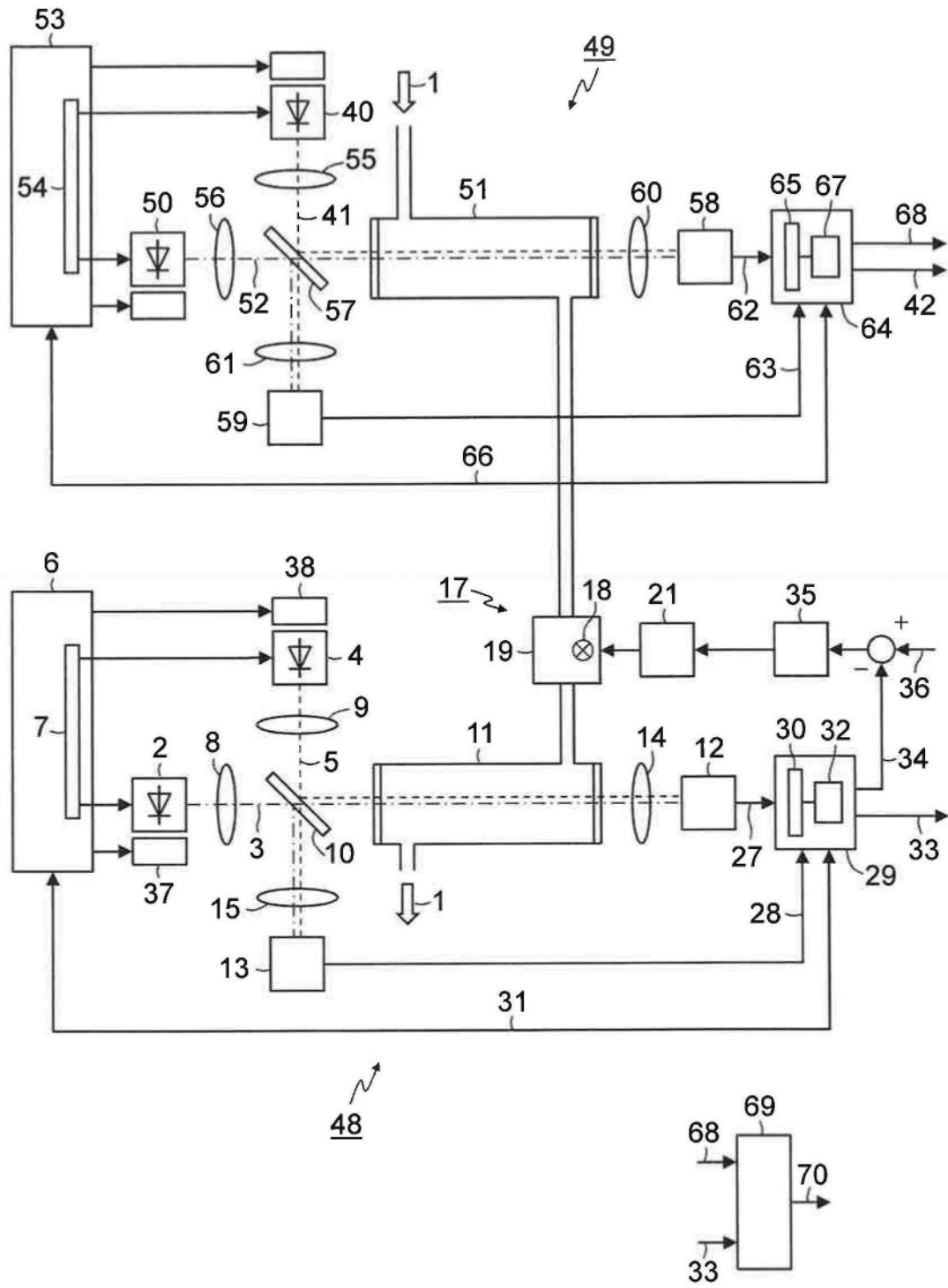


图5

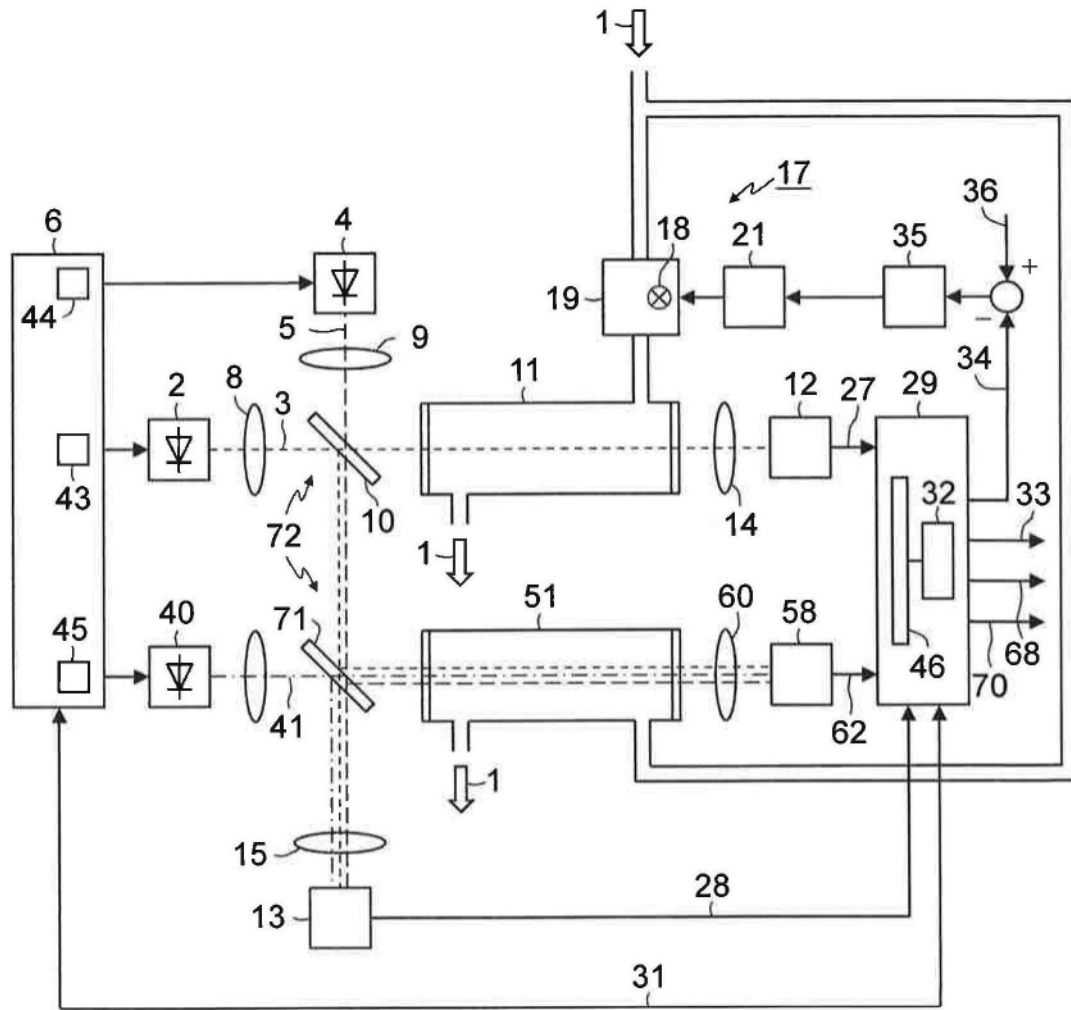


图6