



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

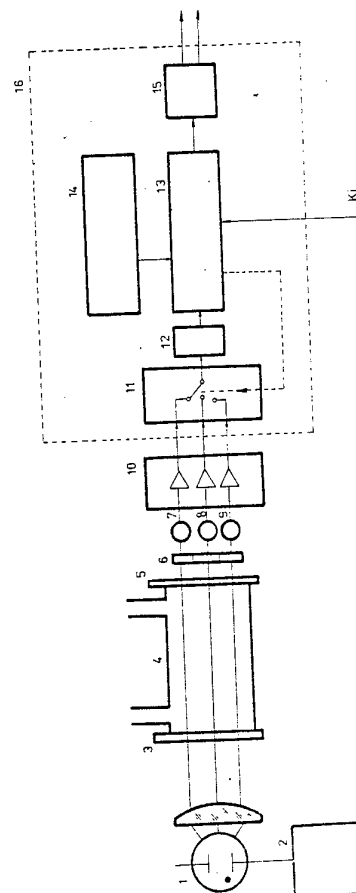
(19) DD (11) 237 772 A3

4(51) G 01 N 21/61

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP G 01 N / 243 410 6	(22)	16.09.82	(45)	30.07.86
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD				
(72)	Martini, Lothar, Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Hunsalz, Gerhard, Dipl.-Ing.; Stark, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Fiol, Bernd, DD				
(54)	Meßeinrichtung zur Bestimmung von Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und des Rauchanteils in Gasgemischen				

(57) Die Erfindung betrifft eine Meßeinrichtung zur Bestimmung der bei der Verbrennung von Kohle, Heizöl usw. entstehenden Schadstoffe in Form von Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Rauch. Sie kann weiterhin Anwendung finden bei der Untersuchung von Labor-Modellgasen und für die Regelung chemisch-technologischer Prozesse. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, eine genaue, empfindliche, nahezu trägheitslos arbeitende Einrichtung zur Schadstoffmessung in Gasgemischen nach der Methode der nichtdispersiven Strahlungsabsorption vorzuschlagen. Die erfindungsgemäße Meßeinrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß diese als Strahlungsquelle eine abgeschmolzene, füllgas- und katodenspezifische Spektrallinien emittierende Gasentladungslampe besitzt, der eine Meßküvette und ein selektives Detektorsystem folgen. Diesem ist ein Mikrorechner nachgeschaltet, der materialtypische Kalibrierungskurven einschließlich Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte berücksichtigt. Figur



Erfindungsanspruch:

1. Meßeinrichtung zur Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffdioxid (NO_2) und des Rauchanteils in Gasgemischen nach der Methode der nichtdispersiven Strahlungsabsorption unter Verwendung einer Strahlungsquelle und eines Detektorsystems sowie eines als Digitalrechner arbeitenden Mikrorechners **gekennzeichnet dadurch**, daß die Meßeinrichtung als Strahlungsquelle eine abgeschmolzene, füllgas- und katodenspezifische Spektrallinien emittierende Niederdruckgasentladungslampe besitzt, der eine Meßküvette und das selektive Detektorsystem folgen, dem der materialtypische Kalibrierungskurven einschließlich Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte berücksichtigende Mikrorechner nachgeschaltet ist.
2. Meßeinrichtung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Niederdruckgasentladungslampe als Hohlkatodenlampe gestaltet ist, die eine Magnesium-Edelstahl-Kathode und eine Argonfüllung unter einem Druck von 500 Pa bei einem Strom der Hohlkatodenlampe von einigen Milliampères betrieben besitzt, welche die Magnesium-Resonanzlinie mit einer Wellenlänge von 285,213 nm, die Argonlinien im Bereich von 394,75 nm ... 434,52 nm und die Fraunhoferlinie Mg 517,27 nm ausstrahlt.
3. Meßeinrichtung nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß einer der selektiven Detektoren des Systems eine Rubidium-Tellurid-Fotokatode zum Nachweis der Magnesium-Resonanzlinie bei 285,213 nm besitzt.
4. Meßeinrichtung nach Punkt 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Detektorsystem der Mikrorechner, bestehend aus einem Meßstellenumschalter, Analog-Digital-Wandler, Mikroprozessor, Programmspeicher und der Ausgabeeinheit, nachgeordnet ist, der unter Beachtung prozeßtypischer Kenngrößen K_j und unter Anwendung des Gleitkommaverfahrens die Ermittlung der SO_2 -, NO_2 - und Rauchanteile praktisch verzögerungsfrei und unter Berücksichtigung von materialtypischen Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Absorptionsquerschnitte auf der Grundlage des Beer-Lambertschen-Gesetzes über die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durchführt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Meßeinrichtung zur Bestimmung von Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und des Rauchanteils in Gasgemischen.

Bei der Verbrennung von Kohle, Heizöl usw. entstehen Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffdioxid (NO_2) und Rauch, für die vom Gesetzgeber bestimmte Emissionsgrenzwerte der Konzentrationen festgelegt wurden, zu deren Einhaltung und Kontrolle die Erfindung angewendet werden kann. Darüber hinaus eignet sie sich besonders für die empfindliche Kontrolle industrieller Abgase und für die Untersuchung von Labor-Modellgasen; sie ist in der Luftüberwachung und für die Regelung chemisch-technologischer Prozesse einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Strahlungsabsorptionsmessungen in ausgewählten Spektralbereichen eignen sich grundsätzlich zur Bestimmung des SO_2 -, des NO_2 - und des Rauchanteils.

So absorbiert SO_2 elektromagnetische Strahlung aus dem Teil des Ultraviolett-Spektrums im Wellenlängenbereich von 260 nm ... 320 nm besonders stark, hingegen besitzt NO_2 im Spektralbereich von 350 ... 500 nm einen Absorptionsquerschnitt unterschiedlicher Größe, während sich der Rauchanteil durch eine wellenlängenunabhängige Absorption in einem weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums auszeichnet.

Nun besitzen Meßgeräte, die auf der Grundlage von Strahlungsabsorption arbeiten, eine Strahlungsquelle, die so angeordnet ist, daß die Strahlung die Gasprobe durchdringt, in der die Dichten von SO_2 , NO_2 und der Rauchanteil bestimmt werden. Außerdem verfügen derartige Meßgeräte über einen photoelektrischen Empfänger, der die Strahlung nachweist.

In der DE-AS 2521 934 B2 wird eine Vorrichtung zur Bestimmung von Komponenten eines Abgasgemisches beschrieben, die die nichtdispersive optische Absorptionsmethode zur Konzentrationsbestimmung anwendet. Diese besitzt als Strahlungsquelle eine Quecksilberdampf-Niederdrucklampe und als Filter Farbglas-Kombinationen; als Meßwellenlänge werden 313 nm, 435 nm und 546 nm mit relativ großer Bandbreite benutzt. Von Nachteil ist jedoch, daß diese Vorrichtung trotz des Vorliegens eines in den Strahlengang einschaltbaren Vergleichsreflektors, wegen der nicht optimalen Absorptionseigenschaften von SO_2 bei 313 nm, genaue Messungen von kleinen SO_2 -Dichten beträchtlich erschwert. Weiterhin stören im Spektralbereich der Messungen eine Vielzahl von Hg-Linien. Die spektrale Strahldichte erreicht nur geringe Werte, da ein großer Teil des gesamten Strahlungsflusses in Form der Quecksilber-Resonanzlinie 253,7 nm emittiert wird.

In der DE-OS 2546 565 wird eine Vorrichtung zur Bestimmung der Konzentration von SO_2 durch UV-Strahlungsabsorption vorgeschlagen, die eine Hohlkatodenlampe als Strahlungsquelle verwendet. In der Hohlkatodenlampe befinden sich energetisch angeregte Stickstoffmoleküle mit bestimmter konstanter Schwingungsbesetzung, die einen aus einer Schwingungsbandsequenz bestehenden, ungefilterten Meßstrahl (Wellenlänge zwischen 295 nm und 298 nm) und einen zweiten, aus einer benachbarten Schwingungsbandsequenz durch eine SO_2 -Küvette gefilterten Referenzstrahl aussenden (Wellenlänge zwischen 312 nm und 316 nm). Nachteilig wirkt sich bei dieser Vorrichtung aus, daß der Absorptionsquerschnitt von SO_2 sich bei der Vergleichswellenlänge nicht stark unterscheidet. Hinzu kommt, daß bei der Meßwellenlänge bezüglich ihrer Strahldichte keine hohen Werte zu erwarten sind.

Aus der Patentschrift FR 2205 194 ist eine Vorrichtung zur Gasanalyse mittels UV-Strahlungsabsorption bekannt, mit der SO_2

bestimmt wird. Hier werden als Meßstrahlungsquelle eine Magnesium-Hohlkatodenlampe und als Vergleichsquelle eine Lampe mit Gallium- oder Blei-Katodenzusatz verwendet. Der Nachteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß entweder bei geringem spektralem Abstand von Meß- und Vergleichsstrahl der notwendige Absorptionsunterschied nicht gewährleistet ist oder bei großem spektralem Abstand von Meß- und Vergleichsstrahl andere Gasbestandteile, wie z. B. NO_2 , ebenfalls unterschiedlich absorbieren und damit Dichteänderungen der SO_2 -Komponente vortäuschen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, kontinuierliche Messungen von SO_2 , NO_2 und des Rauchanteils in Gasgemischen mit nahezu trägheitsloser Anzeige zu ermöglichen und dabei so hohe Nachweisempfindlichkeiten zu erreichen, daß noch zuverlässig Grenzwerte der Emission von Schadstoffen erfaßt werden können. Dabei sollen kurz- als auch langzeitige Änderungen der Dichten von SO_2 und NO_2 sowie der Rauchanteil erfaßt und kontrolliert werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine genaue, empfindliche, nahezu trägheitslos arbeitende Einrichtung zur Messung von SO_2 , NO_2 und des Rauchanteils in Gasgemischen nach der Methode der nichtdispersiven Strahlungsabsorption zu entwickeln, welche insbesondere störende Spektrallinien vermeiden, den größten Teil der von der Strahlungsquelle emittierenden Strahlung als Meßstrahlung nutzt und vorgetäuschte Dichteänderungen durch andere Absorber nahezu ausschließt. Die Meßeinrichtung soll durch einen kontinuierlichen und nahezu wartungsfreien Betrieb gekennzeichnet sein. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Meßeinrichtung als Strahlungsquelle eine abgeschmolzene, füllgas- und katodenspezifische Spektrallinien emittierende Niederdruckgasentladungslampe besitzt, der eine Meßküvette und ein selektives Detektorsystem folgen. Ein materialtypische Kalibrierungskurven einschließlich Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte berücksichtigender Mikrorechner ist nachgestaltet. Wirksame Strahlungsabsorber in einer Gasprobe können durch die Messung bei mehreren Wellenlängen genau erfaßt werden. Bei Proportionalität zwischen gemessenen Strahlungsflüssen bei den einzelnen Meßwellenlängen und den Ausgangsspannungen der Detektoreinrichtungen ergibt sich mit Hilfe des Beer-Lambertschen-Absorptionsgesetzes folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} n_{\text{NO}_2} &= a_1 \ln \left(\frac{U_{10}}{U_1} \right) + a_2 \ln \left(\frac{U_{20}}{U_2} \right) + a_3 \ln \left(\frac{U_{30}}{U_3} \right) \\ n_{\text{SO}_2} &= b_1 \ln \left(\frac{U_{10}}{U_1} \right) + b_2 \ln \left(\frac{U_{20}}{U_2} \right) + b_3 \ln \left(\frac{U_{30}}{U_3} \right) \\ n_{\text{R}} &= c_1 \ln \left(\frac{U_{10}}{U_1} \right) + c_2 \ln \left(\frac{U_{20}}{U_2} \right) + c_3 \ln \left(\frac{U_{30}}{U_3} \right) \end{aligned}$$

U_{10}, U_{20}, U_{30}	Ausgangsspannungen bei den Wellenlängen λ_1, λ_2 bzw. λ_3 , wenn sich kein absorbierendes Gas zwischen Strahlungsquelle und Detektoreinrichtung befindet
U_1, U_2, U_3	Ausgangsspannungen bei den Wellenlängen λ_1, λ_2 bzw. λ_3 , wenn sich Probegas in der Meßküvette befindet
a_1, a_2, a_3	konstante Größen, die sich aus der Küvettenlänge und den Absorptionsquerschnitten der Strahlungsabsorber ergeben
b_1, b_2, b_3	
c_1, c_2, c_3	Moleküldichte von NO_2 bzw. SO_2
$n_{\text{NO}_2}, n_{\text{SO}_2}$	
n_{R}	Rauchdichte

Die Erzeugung aller Meßwellenlängen in einer Strahlungsquelle, wobei sowohl Glaslinien als auch Katodenlinien Verwendung finden, ermöglicht Messungen mit großer Strahldichte und führt zu hoher Stabilität. Die optimale Wahl der Meßwellenlänge und die schnelle Bearbeitung aller Meßspannungen entsprechend dem Gleichungssystem in einem Mikrorechner gestatten eine kontinuierliche Messung aller relevanten Konstituenten mit großer Nachweisempfindlichkeit.

Als günstig hat sich eine Hohlkatodenlampe mit Magnesium-Edelstahl-Katode und Argonfüllung, unter einem Druck von 500 Pa bei einem Strom der Hohlkatodenlampe von einigen Milliampere betrieben, erwiesen. Diese Strahlungsquelle sendet die Magnesium-Resonanzlinie mit einer Wellenlänge von 285,213 nm, die Argon-Linien im Bereich von 394,75 nm ... 434,52 nm und die Fraunhoferlinie MG 517,27 nm ... aus, die für die Messung gleichzeitig benutzt werden.

Als vorteilhaft erweist sich die Anwendung einer Rubidium-Tellurid-Fotokatode als ein selektiver Detektor des Detektorsystems. In diesem Detektorsystem werden aus dem Spektrum der Strahlungsquelle nur Photonen mit der Wellenlänge von 285,213 nm wirksam, da Rubidium-Tellurid bei Bestrahlung mit Wellenlängen größer als 340 nm keine Photoelektronen emittiert. Dem Detektorsystem folgen empfindliche Gleichstromverstärker, deren Ausgangssignale durch ein nachfolgendes Mikrorechnersystem zur Berechnung der Dichten der Gasbestandteile herangezogen werden. Der Mikrorechner ermittelt unter Beachtung prozeßtypischer Kenngrößen K_i die SO_2 -, NO_2 - und Rauchanteile praktisch verzögerungsfrei. Dabei stellt er diese Anteile unter Beachtung von materialtypischen Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Absorptionsquerschnitte auf der

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Die in Fig. dargestellte Hohlkatodenlampe (1) erzeugt ein Spektrum, das insbesondere die Magnesium-Resonanzlinie mit einer Wellenlänge von 285,213 nm, die Argon-Linien im Bereich von 394,75 nm ... 434,52 nm und die Fraunhoferlinie Mg 517,27 nm enthält. Die Hohlkatodenlampe (1) wird von einem Netzgerät (2) gespeist, das den Strom der Hohlkatodenlampe (1) konstant hält. Das von der Strahlungsquelle (1) ausgehende Strahlenbündel gelangt durch ein Strahlungseintrittsfenster (3) aus Quarzglas in das Innere einer Küvette (4), in der sich das Meßgas befindet, das analysiert werden soll.

SO₂ absorbiert aus dem Hohlkatodenlampenspektrum hauptsächlich die Magnesium-Resonanzlinie mit einer Wellenlänge von 285,213 nm. NO₂ absorbiert sowohl die Magnesium-Resonanzlinie als auch die Argon-Linien und die Fraunhoferlinie Mg mit stark unterschiedlichem Absorptionsquerschnitt. Das Absorptionsverhalten des Rauchanteils ist für alle Meßwellenlängen gleich. Das Strahlenbündel passiert das Strahlungsaustrittsfenster (5) aus Quarzglas und durchläuft eine Filterkombination (6), bestehend aus 3 Spezialfiltern für die 3 Meßwellenbereiche. Die Spezialfilter gestatten insbesondere eine Selektion zwischen den Argonlinien und der Fraunhoferlinie Mg 517,27 nm.

In den photoelektrischen Empfängern (7, 8, 9) werden die einzelnen Meßlinien getrennt nachgewiesen. Bei dem photoelektrischen Empfänger (7) handelt es sich um eine Photozelle mit Quarzglaskolben und Rubidium-Tellurid-Fotokatode. In diesem Empfänger können nur Photonen mit einer Wellenlänge von 285,213 nm wirksam werden, da Rubidium-Tellurid bei Bestrahlung mit Wellenlängen größer als 340 nm keine Fotoelektronen emittiert. Die photoelektrischen Empfänger (8) und (9) sind bekannte Halbleiterfotoempfänger. Die Fotoströme werden mit Hilfe von Fotometerverstärkern (10) verstärkt, gelangen über den zum Mikrorechner (16) gehörenden Meßstellenumschalter (11) zum Mikroprozessor (13), der mit Hilfe des Programmspeichers (14) und unter Beachtung von prozeßtypischen Kenngrößen K_j (z. B. Küvettenlänge, Druck, Temperatur, Dauer des Meßzyklus), die über einen Analog-Digital-Wandler (12) in Digitalsignale umgeformt werden, eine Berechnung der Dichten der Gaskomponenten durchführt und die Ergebnisse über eine Ausgabeeinheit (15) ausgibt.

