



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 030 296 A1 2008.01.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 030 296.6

(22) Anmeldetag: 30.06.2006

(43) Offenlegungstag: 03.01.2008

(51) Int Cl.⁸: **G01N 21/39** (2006.01)
G01L 11/02 (2006.01)

(71) Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:
Chen, Jia, 81541 München, DE; Hennig, Oliver, 81667 München, DE; Strzoda, Rainer, 81825 München, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 197 17 145 C2
DE 102 38 356 A1
US 69 40 599 B1
US 63 56 350 B1
EP 15 49 932 B1
 Liu, J.T.C. et al.: Large-modulation-depth 2f spectroscopy with diode lasers for rapid temperature and species measurements in gases with blend-

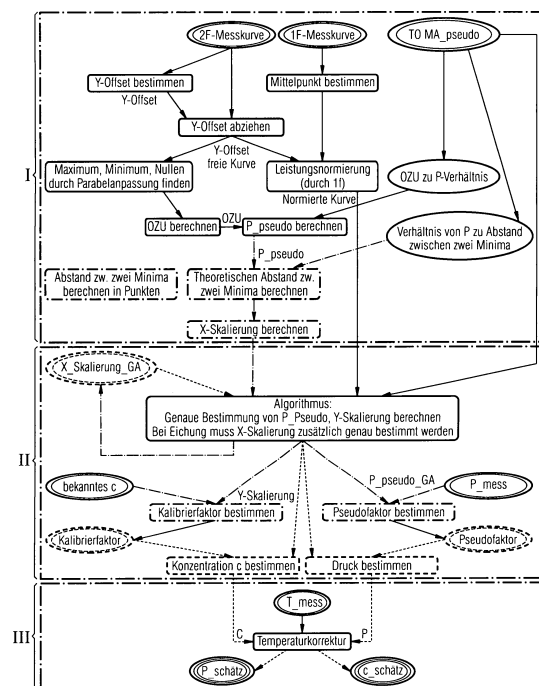
ed and broadened spectra. In: Applied Optics, Vol. 43, No. 35, 6500-6509 (2004);
 Philippe, L.C. et al.: Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows. In: Applied Optics, Vol. 32, No. 30, 6090-6103 (1993);
 Axner, O. et al.: A general non-complex analytical expression for the nth Fourier component of a wavelength-modulated Lorentzian lineshape function. In: Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 38 (2001) 299-317;
 Bomse, D.S. et al.: Early fire sensing using near-IR diode laser spectroscopy. In: Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 4817 (2002) 73-81;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Gasanalyse mit Laser-Spektroskopie**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Bestimmung eines Zustandsparameters eines Gases nach der Wellenlängenmodulations-Spektrometrie, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst: Aufnehmen einer 2F-Absorptionsmesskurve einer Absorptionslinie des Gases; und Festlegen einer zu der 2F-Absorptionsmesskurve passenden Kurvenform einer Referenzkurve durch Wahl eines geeigneten OZU-Verhältnisses (OZU).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gasanalyse auf der Grundlage einer Laserspektroskopie, insbesondere einer Wellenlängenmodulations-Spektrometrie, speziell zur Bestimmung einer Gaskonzentration und/oder eines Drucks.

[0002] Anhand der lasergestützten Wellenlängenmodulations-Spektrometrie ("Wavelength Modulation Spectrometry"; WMS) kann man Zustandsparameter eines Gases, wie die Konzentration und/oder den Druck, welcher in der Messumgebung existiert, bestimmen. Dabei wird durch eine Modulation des Laserstroms die Wellenlänge des Lasersignals zeitlich durchgestimmt. Dadurch, dass ein kleines Sinussignal, typischerweise im kHz Bereich, auf einen rampenförmiges Laserstrom-Signal aufmoduliert wird (Kleinsignalmodulation), treten beim Empfangssignal Frequenzanteile bei Mehrfachen der Modulationsfrequenz auf. Mit einem Phasengleichrichter bzw. Lock-In-Verstärker filtert man den Anteil der Modulationsfrequenz ("1F") und der doppelten Modulationsfrequenz ("2F") des zeitlichen Signals mit möglichst kleiner Bandbreite (z.B. 10 Hz) heraus, so dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis möglichst groß ist. Die sich ergebende spektral aufgelöste 2F-Absorptionskurve ist von drei Hauptparametern abhängig: Temperatur, Druck und Gaskonzentration. Wenn die Temperatur bekannt ist, kann man aus den Messdaten der 2F-Absorptionskurve die Konzentration und den Druck bestimmen.

[0003] Die Parameterbestimmung kann bisher auf verschiedenen Arten durchgeführt werden: Bei einem bekannten Verfahren wird zunächst eine exakte Berechnung des 2F-Absorptionsspektrums unter einem bekannten Satz von Parametern durchgeführt, was einen hohen Rechenaufwand bedeutet, da jeder Punkt des Spektrums mit Hilfe einer Fourier-Transformation berechnet werden muss. Es folgt eine mehrdimensionale Anpassung des berechneten, theoretischen Spektrums an das gemessene Spektrum durch Variation der gesuchten Parameter (z.B. Gaskonzentration, Druck, Modulationsamplitude) mit einem mehrdimensionalen "Least Square Fit" (Methode der kleinsten Quadrate)-Algorithmus, wie beispielsweise in Applied Optics, Vol. 32, No. 30 (1993), p. 6090-6103, Louis C. Philippe, Ronald K. Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows" beschrieben.

[0004] Heutzutage liegen relativ einfache Formeln vor, mit denen das 2F-Spektrum ohne Fourier-Transformation näherungsweise berechnet werden kann, was den Rechenaufwand erheblich reduziert. Allerdings bleibt auch hier die Notwendigkeit bestehen, eine mehrdimensionale Anpassungsprozedur zur Bestimmung der Gaskonzentration durchzuführen, wie z. B. in Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 68 (2001), p. 299-317, Ove Axner, Pawel Kluczynski, Asa M. Lindberg, "A general non-complex analytical expression for the nth Fourier component of a wavelength-modulated Lorentzian lineshape function" beschrieben.

[0005] Wenn einzelne Parameter nicht stark variieren oder die Anforderung an die Messgenauigkeit nicht hoch ist, kann man statt einer Berechnung des Spektrums ein unter bekannten Bedingungen gemessenes 2F-Spektrum als Referenz verwenden und dieses so skalieren, dass es mit der Messkurve am besten übereinstimmt, wie z. B. in Bomse et al.: "Early fire sensing using near IR-diode laser spectroscopy" beschrieben. Damit entfällt aber die Möglichkeit, Änderungen der Randbedingungen (Druck, Temperatur) zu berücksichtigen.

[0006] Ein weiteres laserdioden-gestütztes Verfahren zur selektiven Gasdetektion ist in DE 197 17 145 C2 offenbart.

[0007] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Möglichkeit zur Gasanalyse auf der Grundlage der Wellenlängenmodulations-Spektrometrie mit vermindertem Auswertungsaufwand bereitzustellen, und im Besonderen eine solche Möglichkeit zur Bestimmung einer Gaskonzentration und/oder eines Drucks, und zwar auch unter Berücksichtigung von variablen Randbedingungen.

[0008] Dieses Verfahren nutzt aus, dass die 2F-Absorptionskurve durch zwei charakteristische Größen bestimmbar ist, nämlich das 'Oben-zu-Unten-Verhältnis' (OZU) und die Y-Skalierung, wie weiter unten ausgeführt wird. Das Oben-zu-Unten-Verhältnis symbolisiert die Kurvenform, welche durch den Druck P, die Modulationsamplitude mA, die Temperatur T und die X-Skalierung beeinflusst wird. Die Konzentration c eines Gases hat keinen Einfluss auf die Kurvenform. Die Y-Skalierung wird durch die Konzentration c und die Temperatur T beeinflusst, daher ist die 2F-Absorptionskurve linear von der Konzentration c abhängig. Eine Kurvenanpassung lässt sich unter Verwendung dieser charakteristischen Größen zu einer eindimensionalen Schätzung vereinfachen. Zur Bestimmung der Gaskonzentration muss nur die Kurvenform, entsprechend einer Variation des

OZU-Verhältnisses, variiert werden, was beispielsweise mit den bekannten vereinfachten Verfahren geschehen kann.

[0009] Zu einer festgelegten Kurvenform kann die Y-Skalierung optimal mit einem vergleichsweise einfachen Least-Square-Schätzer bestimmt werden. Die Y-Skalierung braucht somit nicht selbst variiert werden. Die Kurvenform und die sich ergebende Y-Skalierung formen eine Referenzkurve. Die quadratische Abweichung zwischen der Referenzkurve und der Messkurve wird dann als das zu minimierende Anpassungskriterium ("Fitness" bzw. Güte) definiert.

[0010] Die Aufgabe wird somit unter einem Gesichtspunkt der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Bestimmung eines Zustandsparameters eines Gases nach der Wellenlängenmodulations-Spektrometrie, welches mindestens die Schritte des Aufnehmens einer 2F-Absorptionsmesskurve des Gases und des Festlegens einer zu der 2F-Absorptionsmesskurve passenden Kurvenform einer Referenzkurve durch Festlegen eines geeigneten OZU-Verhältnisses umfasst.

[0011] Diese Grundidee, die Bestimmung von Gasparametern auf charakteristische Größen einer berechneten 2F-Referenzkurve zurückzuführen, ergibt die vereinfachten Beziehungen zwischen dem Druck und/oder der Konzentration des Gases und den Messwerten. Dadurch können die gewünschten Gasparameter vergleichsweise schnell und mit verringertem Aufwand bestimmt werden.

[0012] Es ist vorteilhaft, wenn die normierte Referenzkurve eine auf eine vorbestimmte Konzentration (c) des Gases, beispielsweise auf eine Gaskonzentration von $c = \text{ca. } 1 \%$, normierte 2F-Absorptionskurve ist.

[0013] Zur Bestimmung einer Konzentration des Gases ist es vorteilhaft, wenn das Verfahren weiterhin folgende Schritte umfasst: Anpassen der Referenzkurve an die 2F-Absorptionskurve durch Einstellen eines Y-Skalierungsfaktors und Bestimmen der Konzentration aus dem Y-Skalierungsfaktor der angepassten Referenzkurve. Wie bereits beschrieben, kann der Y-Skalierungsfaktor besonders einfach abgeschätzt werden. Da zu einer Kurvenform (Oben-zu-Unten-Verhältnis) mehrere Paare von Modulationsamplitude und Druck gehören, kann man so beispielsweise auch mit einer angenommenen Modulationsamplitude und einem beliebigen Druck die richtige Kurvenform erzeugen und dann die richtige Konzentration berechnen. Man kann also ohne genaue Kenntnis des Drucks die Konzentration bestimmen.

[0014] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn das Einstellen des Y-Skalierungsfaktors mittels einer Least-Square-Abschätzung geschieht. Es kann aber auch günstig sein, wenn das Einstellen des Y-Skalierungsfaktors mittels einer Division eines Maximums der Messkurve durch ein Maximum der normierten Referenzkurve (z. B. bei $c = 1\%$) geschieht.

[0015] Es ist auch vorteilhaft, wenn in Schritt d) das Bestimmen der Konzentration eine Temperaturkorrektur umfasst.

[0016] Zur Bestimmung eines Drucks des Gases ist es günstig, wenn das Verfahren weiterhin ein Bestimmen des Drucks aus dem OZU-Verhältnis umfasst, wie weiter unten genauer ausgeführt.

[0017] Es ist auch vorteilhaft, wenn in Schritt e) das Bestimmen des Drucks eine Druckkorrektur umfasst, bei der ein für die aktuelle Messung angenommener Druck mittels eines Druckkorrekturfaktors in den zu bestimmenden Druck umgerechnet wird. Dies gilt insbesondere, falls der Druckkorrekturfaktor mittels einer Eichung ermittelt wird.

[0018] Besonders bevorzugt wird es, wenn vor Schritt a) eine Abhängigkeit des Druckes vom OZU-Verhältnis und/oder der X-Skalierung vom Druck bestimmt wird und beispielsweise in einem Speicher eines Messgeräts, abgespeichert wird, insbesondere in Form einer Formel, speziell eines Polygons bzw. deren Parametern. Dabei braucht diese Bestimmung nicht vor jeder Durchführung des Verfahrens durchgeführt zu werden.

[0019] Es kann auch günstig sein, wenn vor jeder Durchführung des Verfahrens eine Bestimmung von Startwerten für das OZU-Verhältnis und/oder den Pseudo-Druck aus der gemessenen 2F-Absorptionsmesskurve durchgeführt wird.

[0020] Insbesondere ist es dann vorteilhaft, wenn die Bestimmung der Startwerte durchgeführt wird unter Verwendung von

- a. Parabelanpassungen für die Bestimmung des Maximums und der Minima der 2F-Absorptionsmesskurve

für die Nullstellen der 2F-Kurve und/oder durch
 b. eine Bestimmung einer Autokorrelation mit der Referenzkurve

[0021] Es ist zur erhöhten Messgenauigkeit auch vorteilhaft, wenn vor Schritt a) eine Kalibrierung eines zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Messsystems durchgeführt worden ist, wobei das Messsystem mit bekannten Gaskonzentrationen bei verschiedenen bekannten Temperaturen und Drücken betrieben wird.

[0022] Dies kann besonders günstig sein, wenn bei der Kalibrierung ein Eichfaktor zwischen der Y-Skalierung und der Gaskonzentration, eine X-Skalierung und ein Eichfaktor zwischen Pseudodruck und wahren Druck bestimmt werden.

[0023] Auch ist es günstig, wenn ein Eichfaktor für den Druck aus dem Verhältnis zwischen angenommener Modulationsamplitude und wahrer Modulationsamplitude bestimmt wird.

[0024] Im Folgenden wird das Verfahren anhand möglicher konkreter Ausführungsschritte genauer dargestellt.

1. Analyse der Absorptionslinien

[0025] Zum besseren Verständnis werden zunächst die Variablen und ihre Einheiten in Tabelle 1 dargestellt.

Konstante	Bedeutung	Wert	Einheit
c_2	$\frac{hc}{k}$	1.4388	cm K
ν_0	Linienmittel	13091,710920	$\frac{1}{cm}$
ν	Wellenzahl		$\frac{1}{cm}$
E	Niedrigzustandsenergie	130.43750	$\frac{1}{cm}$
l	Weglänge	20	cm
S(296)	Linienstärke bei Temperatur 296K	8.365e-24	$\frac{cm^{-1}}{molecule \cdot cm^{-2}}$
γ_{air}	Luftverbreiterte Halbwertsbreite	0.0498	$\frac{cm^{-1}}{atm}$
γ_{self}	Selbstverbreiterte Halbwertsbreite	0.0493	$\frac{cm^{-1}}{atm}$
n_0		$2.48 \cdot 10^{19}$	$\frac{Teichen}{cm^3}$
Variable	Bedeutung	Normalbedingung	Einheit
T	Temperatur	296	K
P	Druck	1	Bar
c	Konzentration	21 (Luft)	%
λ	Wellenlänge		cm

[0026] Die 2F-Absorptionslinie $A(\nu)$ kann in Abhängigkeit von der Wellenzahl beschrieben werden als:

$$A(\nu) = \exp \left(- \frac{n_0}{\pi} \cdot \frac{296}{T} \cdot \frac{S \cdot l \cdot c}{a_L} \cdot P \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{a_L} \right)^2} \right) \quad (1)$$

[0027] Da $e^x \approx 1 + x$ gilt, wenn x sehr klein ist, d. h., die Absorption nicht groß bzw. die Gaskonzentration c klein ist, folgt

$$\approx 1 - \frac{n_o}{\pi} \cdot \frac{296}{T} \cdot \frac{S \cdot l \cdot c}{a_L} \cdot P \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_o}{a_L}\right)^2} \quad (2)$$

mit der Linienstärke S und dem Druckverbreiterungskoeffizienten a_L formelmäßig so dargestellt:

$$S = S(296) \frac{Q(296)}{Q(T)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{-c_2 \cdot E}{T}\right)}{\exp\left(\frac{-c_2 \cdot E}{296}\right)} \cdot \underbrace{\frac{1 - \exp\left(\frac{-c_2 \cdot \nu_o}{T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-c_2 \cdot \nu_o}{296}\right)}}_{\approx 1} \quad (3)$$

[0028] Da der letzte Term eine Korrektur für hohe Temperaturen ist, kann man ihn hier zu 1 setzen:

$$\approx S(296) \cdot \frac{Q(296)}{Q(T)} \cdot \exp\left(c_2 E \left(\frac{T - 296}{T \cdot 296}\right)\right) \quad (4)$$

$$a_L = (\gamma_{air}(1 - c) + \gamma_{self} \cdot c) \cdot P \cdot \left(\frac{296}{T}\right)^n \approx \gamma_{air} \cdot P \cdot \left(\frac{296}{T}\right)^n \quad (5)$$

sowohl S als auch a_L weisen Terme auf, die eine Funktion von T enthalten. Daher werden zwei Funktionen mit Variablen T definiert, die jeweils den Einfluss der Temperatur auf die Höhe oder Breite der Kurve darstellt.

$$f_1(T) := \left(\frac{T}{296}\right)^{n-1} \cdot \frac{Q(296)}{Q(T)} \cdot \exp\left(c_2 E \left(\frac{T - 296}{T \cdot 296}\right)\right) \quad (6)$$

$$f_2(T) := \left(\frac{296}{T}\right)^n$$

[0029] Fasst man die übrigen Konstanten auch zusammen, ergibt sich:

$$\beta = \frac{n_o}{\pi} \cdot \frac{S(296)}{\gamma_{air}} \quad (7)$$

[0030] Unter der normalen Bedingung (296 K = 23°C) sind $f_1(T)$ und $f_2(T)$ gleich 1. Dann hat Temperatur keine Wirkung auf die Breite oder Höhe der Kurve. Man kann die Abweichung der Wellenlänge anstatt der Wellenzahl als Parameter einsetzen:

$$\Delta \nu = \nu - \nu_o = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o} \quad (8)$$

$$= \frac{\Delta \lambda}{\lambda_o \cdot (\lambda_o - \Delta \lambda)} \approx \frac{\Delta \lambda}{\lambda_o^2} \quad (9)$$

[0031] Um die Kurvenparameter herauszufinden, werden die Funktionen wie folgt vereinfacht:

$$A(\Delta \lambda) \approx 1 - \frac{k_1}{\left(\frac{\Delta \lambda}{k_2}\right)^2 + 1} \quad (10)$$

mit:

$$\begin{aligned} k_1 &:= \beta \cdot f_1(T) \cdot l \cdot c \\ &\propto f_1(T) \cdot l \cdot c \\ k_2 &:= \lambda_o^2 \cdot a_L = \lambda_o^2 \cdot \gamma_{air} \cdot f_2(T) \cdot P \\ &\propto f_2(T) \cdot P \end{aligned} \quad (11)$$

[0032] Die Kurvenhöhe ist proportional zu k_1 , also zu der Konzentration, dem Temperaturkorrekturfaktor und der Weglänge, während die Kurvenbreite proportional zu k_2 , also dem Druck und dem Temperaturkorrekturfaktor ist. k_2 hat die gleiche Bedeutung wie a_L (HWHM) und ist nur in Wellenlängen umgerechnet.

[0033] Mit mA ist die Modulationsamplitude der Wellenlänge bezeichnet mit der Einheit cm. Das Eingangssignal stellt sich wie folgt dar:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0 + mA \cdot \cos(z) \text{ mit: } z = 2\pi ft \quad (12)$$

[0034] Die Modulationsfrequenz f kann z. B. auf 6 KHz gesetzt werden. Die Absorptionsfunktion ist dann eine Funktion über die zwei Variablen $\Delta\lambda_0$ und z :

$$A(\Delta\lambda_0, z) \approx 1 - k_1 \cdot \frac{1}{\left(\frac{\Delta\lambda_0 + mA \cdot \cos(z)}{k_2}\right)^2 + 1} \quad (13)$$

[0035] Aus dieser Formel kann Folgendes abgelesen werden:

a) Es ergibt sich eine gleiche Kurvenform, wobei die 2F-Signale dann auch gleich sind:

$$A(\Delta\lambda_{0,1}, z) \Big|_{mA=mA_1, P=P_1} = A(\Delta\lambda_{0,2}, z) \Big|_{mA=mA_2, P=P_2} \quad (14)$$

wenn die Modulationsamplitude, der Druck und der Abstand zwischen zwei Messpunkten bezüglich Wellenlänge proportional zueinander sind, gilt:

$$\frac{mA_1}{mA_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta\lambda_{0,1}}{\Delta\lambda_{0,2}} \quad (15)$$

[0036] Eine Skalierung von $\Delta\lambda_0$ ist eine Skalierung in X-Richtung, sowohl bei der Absorptionskurve als auch beim 2F-Signal. Ist die Modulationsamplitude mA nicht genau bekannt, kann man eine Modulationsamplitude annehmen. Eine Abweichung des Druckes kann diese Abweichung der Modulationsamplitude kompensieren. Es ergeben sich dann, bis auf eine X-Skalierung, gleiche Absorptionskurven, also auch gleiche 2F-Signale; d.h., die Kurve wird nur breiter oder schmaler. Man kann also durch Variation des Druckes und der X-Skalierung jede Kurvenform anpassen. Dieser Druck wird Pseudo-Druck genannt. Er ist proportional zum realen Druck. Der zugehörige Proportionalitätsfaktor wird Pseudofaktor genannt. Er gibt auch das Verhältnis von realer Modulationsamplitude zu der bei der Schätzung verwendeten Modulationsamplitude (MA_pseudo). Da auch die Auflösung (Wellenlängenabstand zwischen zwei Messpunkten) der Messkurve unbekannt ist, wird diese günstigerweise bei einer Eichung bestimmt werden. Weil ein Pseudofaktor ungleich 1 üblicherweise vorhanden ist, ist diese bei der Eichung bestimmte Auflösung eine 'Pseudo-Auflösung' bzw. 'Pseudo-X-Skalierung', d.h., sie gibt nicht den wirklichen Abstand der Punkte in Wellenlängen an, sondern ist nur proportional dazu, was aber bei der Schätzung der Konzentration c keine Rolle spielt.

[0037] Wenn die Auflösung schon durch Eichung angepasst ist, braucht man dann nur noch einen Parameter, nämlich den Druck, zu variieren, um zu verschiedenen Kurvenformen zu gelangen. Da die Modulationsamplitude als konstanter Wert angenommen wird, ist der Pseudofaktor konstant. Von daher muss man die Auflösung bzw. X-Skalierung nur einmal anpassen.

b) Die Temperaturfaktoren $f_1(T)$ und $f_2(T)$ kompensieren nur Konzentration und Druck. Man kann die Temperaturabhängigkeit zunächst vernachlässigen, und Druck und Konzentration bei einer festen Temperatur T_0 schätzen. Nach der Schätzung kann dann bei bekannter wirklicher Temperatur T der jeweilige Wert für c und p durch Multiplikation mit $f_1(T_0)/f_1(T)$ bzw. $f_2(T_0)/f_2(T)$ korrigiert werden. Deswegen braucht man die Referenzkurve nur für eine Temperatur und eine Modulationsamplitude abzuspeichern. Entsprechend braucht man auch für die Beziehung des Drucks und des Oben-zu-Unten-Verhältnisses nur eine Parabel zu speichern.

Charakteristische Größe der 2F-Kurve

[0038] Aus der theoretischen 2F-Kurve bzw. Referenzkurve kann man die Information von Konzentration und Druck extrahieren; dafür werden, wie bereits oben angemerkt, zwei charakteristische Größen benötigt:

- Oben-zu-Unten-Verhältnis (OZU): Das Verhältnis zwischen Maximum und Minimum der 2F-Kurve. Dies ist von der Form der Kurve abhängig und ist abhängig von der Temperatur T , dem Druck P und der Modulationsamplitude mA , aber unabhängig von Konzentration, also

$$\text{ozu} = \frac{\text{Maximum der Kurve}}{\text{Minimum der Kurve}} = f(T, P, mA) \quad (16)$$

Daher ist das OZU für zwei Kurven gleich, wenn

$$\frac{mA_1}{mA_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

ist. Da, wie vorher gesagt, T und mA zunächst konstant gelassen werden können, ist das OZU im Wesentlichen ein Maß für den (Pseudo-)Druck und umgekehrt. Da mA fest gesetzt ist, gibt es dies auch einen eindeutigen Zusammenhang zwischen OZU und den Abstand der zwei Minima wieder. Wenn man OZU variiert, kann man auch verschiedene Kurvenformen erzeugen.

- Höhe bzw. Y-Skalierung(H): Sie wird definiert als der Quotient des Signals und einer auf c = 1% normierten Kurve mit gleichem OZU bei fester Temperatur T₀. Sie ist abhängig von der Konzentration c und der wirklichen Temperatur T.

$$H \propto c \cdot f_1(T) \quad (17)$$

[0039] Wenn man die Kurve als Vektor betrachtet, dann entspricht OZU der Richtung des Vektors, H entspricht der Länge des Vektors. Für die gemessenen Kurven gibt es zusätzlich noch vier (unbekannte) Parameter:

- Kalibrierfaktor: Das Y-Achsen-Verhältnis zwischen der Messkurve und Referenzkurve mit gleichen Parametern, insbesondere gleicher Konzentration.
- X-Skalierung: Der Abstand zweier Punkte der Kurve in Wellenlängen.
- X-Offset: Die Position des Maximums der gemessenen Kurve. Die theoretische Kurve ist auf der Y-Achse symmetrisch.
- Y-Offset: Die Verschiebung der gemessenen Kurve auf der Y-Achse. Die theoretische Kurve ist mittelwertfrei.

[0040] Wenn man die Messkurve anpassen möchte, müssen diese vier Faktoren auch bekannt sein. Deswegen kann man zur genaueren Messung zuerst eine Eichung durchführen, in der diese Werte bestimmt werden.

[0041] Im Folgenden wird der Ablauf einer Ausführungsform des Verfahrens anhand von rein schematischen Figuren genauer beschrieben.

[0042] [Fig. 1](#) zeigt einen Messaufbau eines erfindungsgemäßen Verfahrens;

[0043] [Fig. 2](#) zeigt skizzenhaft ein Datenflussdiagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

[0044] [Fig. 3](#) zeigt einen Parameterzusammenhang zum erfindungsgemäßen Verfahren.

[0045] [Fig. 1](#) zeigt skizzenhaft einen Messaufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer wellenlängendurchstimmbaren Laserdiode **1**, die einen Laserstrahl **2** durch ein Messgas **3** zu einem Laserdetektor **4** abstrahlt. Die Abtastung der 1F- und 2F-Absorptionskurven geschieht nach den bekannten Methoden.

[0046] In [Fig. 2](#) wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in Form ein Datenflussdiagramms gezeigt. In den Kästen mit abgerundeten Ecken werden die Betriebssysteme beschrieben, durch die Pfeile fließen Daten. Die Ellipsen bezeichnen die Variablen bzw. Parameter/Konstanten. Die durchgezogenen doppelten Ellipsen bezeichnen Eingaben:

- Die Messpunkte für die 2F-Absorptionskurve ("2F-Messkurve");
- Die Messpunkte für die 1F-Absorptionskurve zur Leistungsnormierung ("1F-Messkurve");
- Die angenommene Modulationsamplitude mA_pseudo, diese entspricht nicht der realen Modulationsamplitude;
- Die Temperatur T₀ bei Normalbedingung; und
- Die gemessene Temperatur T_{mess} ("T_mess")

[0047] Man kann für die Eichung eine Kurve verwenden, von der Konzentration und Druck bekannt sind, so dass der Pseudofaktor und der Kalibrierfaktor berechnet werden können. Pseudofaktor, Kalibrierfaktor und die Auflösung bzw. X-Skalierung sind die "Ausgaben" der Eichung (wie durch die gestrichelten doppelten Ellipsen

dargestellt) und auch gleichzeitig die Eingaben für die Schätzung einer unbekanntes Kurve.

[0048] Mit den gestrichpunkteten Linien werden die Operationen und die Schritte bezeichnet, die nur während der Eichung nötig sind, und mit gepunkteten Linien werden die Schritte für die Schätzung einer unbekanntes Kurve bezeichnet.

[0049] Die dreifach umrandeten Ellipsen kennzeichnen die Ausgabe, nämlich den geschätzten Druck ("P_schätz") und die geschätzte Konzentration ("c_schätz").

[0050] Das Verfahren läuft insgesamt folgendermaßen ab:

1. Zunächst werden Vorberechnungen durchgeführt (Schritt I), nämlich:

- Y-Offset wird durch Mittelwertbildung der Messkurve geschätzt. Dieser wird dann von der Messkurve abgezogen, woraus man eine mittelwertfreie Messkurve erhält.
- Da die Empfangsleistung für jede Kurve nicht exakt die gleiche ist, wird man günstigerweise eine Leistungsnormierung durchführen. Für die Leistungsnormierung gilt: der Wert des mittleren Wendepunkts des 1F-Signals ist ein Maß für die Mittelwert der Sendeleistung. Daher kann die vom Y-Offset befreite Kurve durch diesen Wert dividieren und so die Leistung normieren. Der Mittelpunkt des 1F-Signals wird günstigerweise mit einer Geraden approximiert.
- Das Maximum und die zwei Minima der Kurve werden durch Parabeln approximiert.

[0051] Durch Untersuchung der nötigen Punktzahl der Parabelanpassung ergibt sich folgendes Ergebnis: Das Maximum wird mit 5 Punkten zu jeder Seite als Parabel 2 Ordnung imitiert. Die Minima werden mit 3 Punkten zu jeder Seite als Parabel 2. Ordnung imitiert.

[0052] Dies liefert sowohl eine genauere Schätzung für die Werte als auch für die Positionen der Minima bzw. des Maximums. Dadurch dass die Kurvenspitze analytisch durch eine Parabel berechnet werden kann, kann man die Position des Maximums bzw. Minimums der Parabel mit höherer Genauigkeit als auf einen Punkt bestimmen.

[0053] Die Nullstellen kann man für die Ermittlung der X-Skalierung bzw. Auflösung folgendermaßen bestimmen:

- Bei den Nullstellen wird zu jeder Seite mit 3 Punkten eine Geradenanpassung durchgeführt. Diese Möglichkeit wird in der Simulation gewählt, aber man kann auch in dem Programm die Möglichkeiten einfach umschalten.
- Auch wird das Integral des 2F-Signals gebildet und das Maximum und Minimum dieses Integrals durch eine Parabel imitieren. Diese Positionen dieser Extrempunkte entsprechen den Positionen der zwei Nullstellen. Der Vorteil ist, dass das Rauschen durch die Integration gedämpft wird.
- Die 2F-Kurve verändert sich mit unterschiedlicher Differenz zum Linienmittel, von daher sollte sie symmetrisch auf der X-Achse liegen. Für die Berechnung des X-Offsets gibt es u. a. drei Möglichkeiten:
 - Durch die Position des Maximums der Kurve (mit Parabelapproximation);
 - durch den Mittelwert der Positionen der zwei imitierten minimalen Punkte; oder
 - durch den Mittelwert der Positionen der zwei imitierten Nullstellen.
- OZU ist bei der theoretischen 2F-Kurve definiert als der höchste Wert der Kurve dividiert durch den niedrigsten Wert der Kurve. Bei der Messkurve ist diese Berechnung häufig zu ungenau. Das Maximum und das Minimum können verrauscht sein. Aufgrund der Modulation sind die Minima der Kurve häufig auch unsymmetrisch.

[0054] Es werden hier zwei Methoden dargestellt, OZU zu berechnen:

- Division von Extrempunkten:

$$\text{ozu} = \frac{-2 \cdot \text{imitiertes Maximum}}{\text{imitiertes Minimum}_1 + \text{imitiertes Minimum}_2} \quad (18)$$

- Skalarprodukt/Korrelation

[0055] Man kann auch berechnete normierte OZU-Referenzkurven speichern. Durch das Skalarprodukt testet man die Ähnlichkeit der Messkurve mit den normierten OZU-Referenzkurven, siehe [Fig. 3](#). Bei der Referenzkurve mit dem größten Skalarprodukt ergibt sich das OZU der Messkurve. Daraus berechnet man die Skalarprodukt, indem man jedes Element aus den Arrays multipliziert und addiert.

$$\text{Skalarprodukt} = \vec{M} \cdot \vec{R} = |\vec{M}| \cdot |\vec{R}| \cdot \cos(\phi) \quad (19)$$

M: Vektor Messkurve
 R: Vektor normierte Referenzkurve
 ϕ : der Winkel zwischen den zwei Vektoren

[0056] Da die Länge von \vec{M} und die Länge von \vec{R} immer konstant bleibt, ist ϕ die Güte des Skalarprodukts. D. h.: wenn ϕ groß ist, ist das Skalarprodukt klein, wenn ϕ klein ist, ist das Skalarprodukt groß. Ein kleines ϕ deutet an, dass die Kurven große Ähnlichkeit haben, d.h., der quadratische Fehler $|\vec{M} - \vec{R}|^2$ ist klein. Nachteiligerweise benötigt dieses Verfahren viel Aufwand bezüglich Speicher- und Rechenaufwand. Zusätzlich benötigt dieses Vorgehen auch die Information über X-Skalierung. Von daher kann man mit diesem Verfahren keine Eichung durchführen.

- Berechnung von p_pseudo

$$p_pseudo = f(ozu, T_0, mA_pseudo) \quad (20)$$

[0057] Man kann unter konstantem MA_pseudo und T_0 den Zusammenhang zwischen OZU und P_pseudo berechnen und diesen in einer Interpolationsparabel von hoher Ordnung speichern. Der Speicheraufwand ist sehr gering, nämlich nur die Koeffizienten der Parabel. Hier hat die Parabel 11. Ordnung, um P_pseudo aus OZU mit einem Fehler von maximal $1e^{-3}$ zu berechnen ($ozu = 0.6856...3.3157 \Rightarrow p_pseudo = 0.6...8 \text{ bar}$)

- Berechnung der X-Skalierung

[0058] Die X-Skalierung wird dadurch bestimmt, dass man den theoretischen Abstand der zwei Minima/Nullstellen nimmt, und die mit dem Abstand der zwei interpolierten Minima/Nullstellen der Messkurve vergleicht.

$$x_skalierung = \frac{\text{Abst. der zwei Minima bzw. Nst. der Referenzkurve}}{\text{Abst. der zwei imitierten Minima bzw. Nst der Messkurve}} \quad (21)$$

[0059] Unter der vordefinierten bzw. angenommenen Modulationsamplitude MA_pseudo und der konstanten Temperatur T_0 kann man das Verhältnis von P_pseudo und dem Abstand der zwei Minima/Nullstellen der theoretischen Kurve genau untersuchen und als Parabel approximieren. Die Koeffizienten der Parabel können dabei gespeichert werden. D.h., dass man aus dem geschätzten P_pseudo den theoretischen Abstand der zwei Minima/Nullstellen berechnen kann.

Berechnungsablauf (Schritt II)

Eichung

- In dem (Kern-)Algorithmus der Eichung werden P_pseudo und die X-Skalierung variiert.

[0060] Es werden Referenzkurven mit $C = 1\%$, $T = 23^\circ\text{C}$ und mA_pseudo der jeweiligen X-Skalierung mit X-Offset und dem jeweiligen P_pseudo erzeugt. Die 2F-Referenzkurve kann mit Hilfe der Fast Fourier Transformation (FFT) oder einer vorhandenen Formel berechnet werden, kann aber auch durch Interpolation von gespeicherten "Referenzkurven" erzeugt werden, welche gemessen oder berechnet werden, also sozusagen "offline" erzeugt werden können. Man braucht bei dieser Variante also nur einmal einen hohen Aufwand für eine Berechnung zu treiben, um danach mehrmals darauf zurückgreifen zu können.

[0061] Der Algorithmus läuft folgendermaßen ab: Das Eingangssignal ist $(\delta\lambda_0 + mA \cos(z))$, also ein sinusförmiges Signal um den Punkt $\delta\lambda_0$. Setzt man das Eingangssignal in die Formel der Absorptionslinie ein, erhält man ein Ausgangssignal. Dieses Ausgangssignal wird mit der FFT transformiert, und dann der Wert des Spektrums beim zweifachen der Grundfrequenz ausgelesen. Wenn man $\delta\lambda_0$ variiert und als x-Achse interpretiert, erhält man die 2F-Signalkurve.

- Dann werden der Y-Skalierfaktor α (Koeffizient der Messkurve Projektion und der Referenzkurve), und der Quadratische Fehler $|\vec{M} - \alpha\vec{R}|^2$ ausgerechnet. M ist der Vektor der Werte der Messkurve, R ist der Vektor der Werte der Referenzkurve. In [Fig. 3](#) wird das vektorielle Schätzprinzip anschaulich dargestellt.

[0062] Das P_pseudo und die X-Skalierung mit der größten Güte (der kleinste quadratische Fehler) werden vom z. B. genetischen Algorithmus als geschätztes Ergebnis ausgegeben. Die bestimmte X-Skalierung und

der Kalibrierfaktor (aus Y-Skalierung und der bekannten Konzentration berechnet) werden später in der Messkurvenabschätzung als Konstanten benutzt. In diesem Sinne können also die X-Skalierung und der Kalibrierfaktor für ein bestimmtes Gerät voreingestellt werden, wobei vorteilhafterweise ab und zu die Werte aufgefrischt werden sollten.

[0063] Wenn man auch an einer Schätzung des Druckes interessiert ist, wird auch der Pseudofaktor bestimmt. Dieser ist das Verhältnis zwischen realem Druck und P_{pseudo} , und ist auch das Verhältnis zwischen der realen Modulationsamplitude und mA_{pseudo} .

[0064] Es gibt zwei Wege, den Faktor α zu bestimmen (den Y-Skalierfaktor zwischen Referenzkurve und anzupassender Messkurve):

- Least-Squares-Schätzer (ideal: α so, dass $|M - \alpha R|^2$ minimal)

$$\alpha = \frac{\sum_i (\text{Referenzkurve}_i \cdot \text{Messkurve}_i)}{\sum_i (\text{Referenzkurve}_i \cdot \text{Referenzkurve}_i)} \quad (22)$$

- Dividieren der zwei Werte der Maxima

$$\alpha = \frac{\text{Maximum Messkurve (mit Parabelimitation)}}{\text{Maximum der Referenzkurve}} \quad (23)$$

Schätzung einer unbekanntes Messkurve

- Zur Schätzung einer unbekanntes Messkurve variiert man nur P_{pseudo} . Die Berechnung der Fitness/Güte (bzw. des quadratischen Fehlers) geht genauso wie bei der Eichung, außer dass die X-Skalierung nun fest auf dem durch die Eichung bestimmten Wert liegt.
- Die Y-Skalierung α dividiert durch Kalibrierfaktor ergibt sich die Konzentration c (unter der Bedingung 23 Grad).
- P_{pseudo} wird mit dem Pseudofaktor korrigiert (unter der Bedingung 23 Grad).

Nachberechnung bzw. Temperaturkorrektur (Schritt III)

- Die Konzentration c bzw. der Kalibrierfaktor wird vorzugsweise mit $f_1(T)$ korrigiert. Dies kommt daher, dass in dem Algorithmus Referenzkurven mit der konstanten Temperatur 23° berechnet worden sind.
- Der Druck P wird mit $f_2(T)$ aus dem gleichen Grund korrigiert.

[0065] Ein großer Vorteil des oben beschriebenen Verfahrens ist, dass für die Kurvenanpassung nur eine einzige charakteristische Größe (P_{pseudo}) variiert werden muss, und zwar trotz mehrerer unbekannter Parameter. Dies bedeutet einen geringen Rechenaufwand, was auch die Implementierung über einen Mikrocontroller ermöglicht.

[0066] Das 'Oben-zu-Unten-Verhältnis' fasst mehrere unbekanntes Parameter wie Modulationsamplitude, Druck und X-Skalierung zusammen. Man kann die richtige Konzentration bestimmen, wenn man die richtige Kurvenform gefunden hat, und zwar ohne den richtige Druck und Modulationsamplitude zu kennen. Wenn die anzupassende Kurve als Vektor angesehen wird, dann bezeichnet die Kurvenform 'Oben-zu-Unten Verhältnis' die Richtung des Vektors, während die Konzentration die Länge des Vektors bezeichnet (siehe [Fig. 3](#)). Die Konzentration c braucht man nicht zu variieren, da die optimale Konzentration zu jeder Kurvenform berechnet werden kann, z. B. mit einem Least-Square-Schätzer. Da es bei der Schätzung der normalen Messkurve nur einen Parameter zu variieren gibt, kann man auch verschiedene Algorithmen benutzen. Das Verfahren ist nicht auf genetische Algorithmen eingeschränkt. Bei der Eichung braucht man nur zwei Parameter zu variieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung eines Zustandsparameters eines Gases nach der Wellenlängenmodulations-Spektrometrie, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- a) Aufnehmen einer 2F-Absorptionsmesskurve einer Absorptionslinie des Gases;
- b) Festlegen einer zu der 2F-Absorptionsmesskurve passenden Kurvenform einer Referenzkurve durch Wahl eines geeigneten OZU-Verhältnisses (OZU).

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die normierte Referenzkurve eine auf eine vorbestimmte Konzentra-

tion (c) des Gases normierte 2F-Absorptionskurve ist, insbesondere auf eine Konzentration (c) von ca. 1 % normierte 2F-Absorptionskurve ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Zustandsparameter eine Konzentration (c) des Gases ist, und das Verfahren weiterhin folgende Schritte umfasst:

c) Anpassen der Referenzkurve an die 2F-Absorptionskurve durch Einstellen eines Y-Skalierungsfaktors (α); und

d) Bestimmen der Konzentration (c) aus dem Y-Skalierungsfaktor (α) der angepassten Referenzkurve.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin in Schritt c) das Einstellen des Y-Skalierungsfaktors (α) mittels einer Least-Square-Abschätzung geschieht.

5. Verfahren nach Anspruch 2, worin in Schritt c) das Einstellen des Y-Skalierungsfaktors (α) mittels einer Division eines Maximums der Messkurve durch ein Maximum der normierten Referenzkurve geschieht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin in Schritt d) das Bestimmen der Konzentration (c) eine Temperaturkorrektur umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zustandsparameter ein Druck (P) des Gases ist, und das Verfahren weiterhin folgende Schritte umfasst:

e) Bestimmen des Drucks aus dem OZU-Verhältnis (OZU).

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin in Schritt e) das Bestimmen des Drucks (P) eine Druckkorrektur umfasst, bei der ein für die aktuelle Messung angenommener Druck (P_{pseudo}) mittels eines Druckkorrekturfaktors (Pseudofaktor) in den zu bestimmenden Druck (P, $P_{\text{geschätzt}}$) umgerechnet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin der Druckkorrekturfaktor (Pseudofaktor) mittels einer Eichung ermittelt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor Schritt a) eine Abhängigkeit des Druckes vom OZU-Verhältnis (OZU) und/oder der X-Skalierung vom Druck bestimmt wird und abgespeichert wird, insbesondere in Form einer Formel, insbesondere eines Polynoms.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor jeder Durchführung des Verfahrens eine Bestimmung von Startwerten für das OZU-Verhältnis (OZU) und/oder den Pseudo-Druck (P_{pseudo}) aus der gemessenen 2F-Absorptionsmesskurve durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Bestimmung der Startwerte durchgeführt wird unter Verwendung von

c. Parabelanpassungen für die Bestimmung des Maximums und der Minima der 2F-Absorptionsmesskurve für die Nullstellen der 2F-Kurve und/oder durch

d. eine Bestimmung einer Autokorrelation mit der Referenzkurve

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor Schritt a) eine Kalibrierung eines zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Messsystems durchgeführt worden ist, wobei das Messsystem mit bekannten Gaskonzentrationen (c) bei verschiedenen bekannten Temperaturen (T) und Drucken (P) betrieben wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei bei der Kalibrierung ein Eichfaktor zwischen der Y-Skalierung (α) und der Gaskonzentration (c), eine X-Skalierung und ein Eichfaktor zwischen Pseudodruck (P_{pseudo}) und wahrem Druck (P) bestimmt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei ein Eichfaktor für den Druck aus dem Verhältnis zwischen angenommener Modulationsamplitude (mA_{pseudo}) und wahrer Modulationsamplitude (mA) bestimmt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG 1

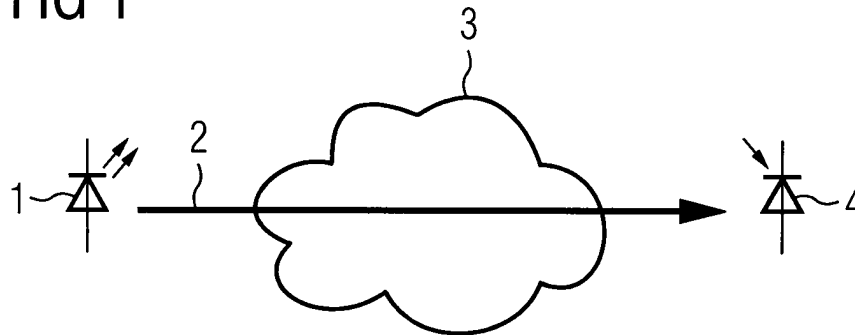


FIG 3

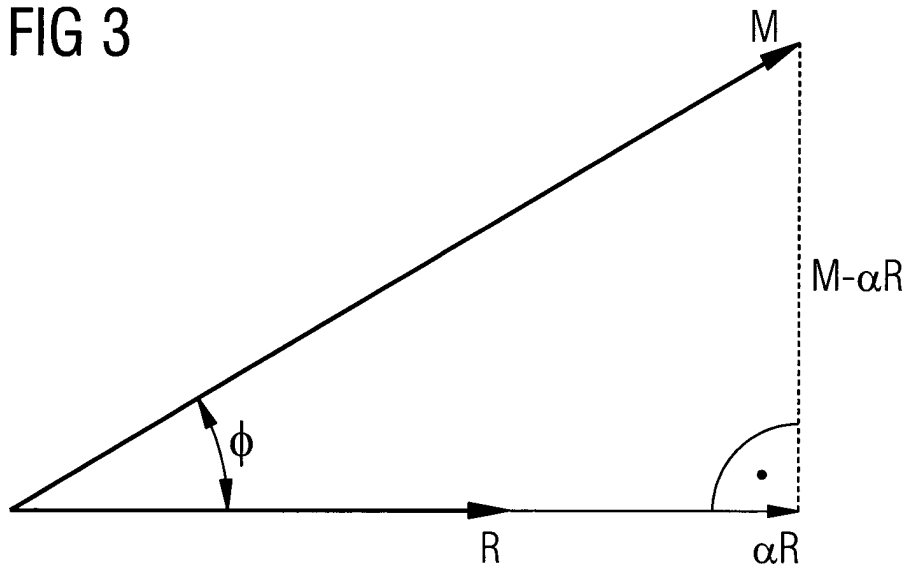


FIG 2

