

UV-Gassensor zum Nachweis von Stickoxiden

Projektleiter

Prof. Dr.
Gerhard Wiegleb,
Institut für
Mikrosensorik IfM

**Forschungs-
schwerpunkt**
Mikrosensorik

Zeitraum

2002–2004

Wiss. Mitarbeiter

Dipl.-Ing. Christian Stein

Kooperation

Sensors Europe GmbH,
Frau Dipl.-Ing.
Inger Nietsch

Förderung

Fachhochschule
Dortmund

Kontakt

Prof. Dr.
Gerhard Wiegleb,
Institut für
Mikrosensorik IfM,
Fachbereich
Informations- und
Elektrotechnik,
Fachhochschule
Dortmund,
Sonnenstraße 96,
44139 Dortmund,
Telefon:
(0231) 9112-275
E-Mail: wiegleb@
fh-dortmund.de

Einleitung

Durch die weltweit gestiegenen Anforderungen an die Messgenauigkeit von Abgasanalysegeräten zur Erfassung von Kfz Emissionen (Abgasuntersuchung AU), besteht ein Bedarf nach selektiven NO_x Gassensoren. Aufwendige CLD's (Chemilumineszenz Detektoren) oder einfache elektrochemische Messzellen scheiden für diese Anwendung aus.

Es wird ein Messverfahren vorgestellt, das nach dem bekannten fotometrischen Verfahren der UV-Resonanzabsorption arbeitet [1]. Der Gassensor nutzt eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL) als Strahlungsquelle. Die EDL sendet Resonanzstrahlung bei 226 nm aus, die von dem nachzuweisenden Gas (NO) absorbiert wird. Zur Selektivierung wird sowohl ein schmalbandiges Interferenzfilter, als auch eine mit NO gefüllte Gasküvette eingesetzt. Der Gassensor liefert dadurch ein hoch selektives Messergebnis. Das UV-Fotometer wird im DC-Betrieb eingesetzt, so dass auf bewegliche Komponenten (mechanischer Chopper) verzichtet werden kann. Der Gassensor ist somit auch für den mobilen Einsatz in Fahrzeugen geeignet. Entsprechende Untersuchungen und Zertifizierungen wurden durch die EPA (Environmental Protection Agency) und durch die BAR (Bureau of Automotive Repair) bereits durchgeführt.

Stickoxide (NO+NO₂=NO_x) entstehen bei der Verbrennung von festen (Holz, Kohle...), flüssigen (Heizöl, Diesel...) und gasförmigen (Erdgas, Biogas...) Energieträgern. Auch bei der Verbrennung des umweltfreundlichen Wasserstoffs entstehen diese Stickoxidverbindungen in einem nicht unbeträchtlichen Umfang. Die NO_x-Konzentrationen liegen dabei, je nach Effizienz und Art des Verbrennungsvorganges, zwischen 100 ppm (Wasserstoffmotor) und 5000 ppm (Dieselmotor). Der Anteil des NO₂ ist im Regelfall immer deutlich unter 50%, bezogen auf den NO-Gehalt. In Steinkohlekraftwerken ist dieser Anteil meist sogar < 10%, so dass in vielen Fällen auf eine separate NO₂-Messung verzichtet werden kann.

1. Sensoraufbau

Der Grundgedanke einer selektiven Strahlungsquelle ist es, Emissionslinien zu erzeugen, deren spektrale Verteilung mit dem Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Gases übereinstimmt (Resonanzabsorption), so dass dieses ohne weitere spektral zerlegende Hilfsmittel, also nicht - dispersiv, selektiv gemessen werden kann. Die in dem Verfahren genutzte elektrodenlose

Entladungslampe weist, aufgrund ihrer speziellen Gasfüllung von Sauerstoff und Stickstoff, die für die Messung erforderlichen Spektrallinien auf. Durch eine induktive Einkopplung (ca. 120 MHz) wird das Plasma angeregt und UV - Strahlung ausgesandt.

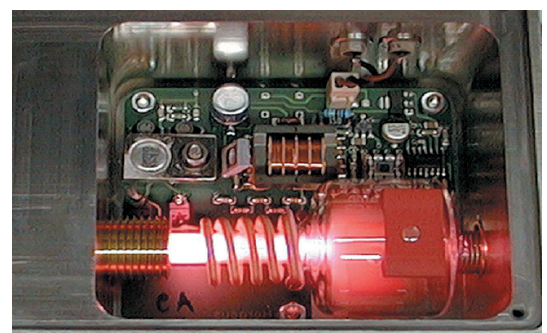
In dem so erzeugten Plasma befinden sich die angeregten NO-Moleküle auf unterschiedlichen elektronischen Niveaus. Beim Übergang in den Grundzustand werden so genannte „kalte Linien“ emittiert und diese können dann von dem NO-Gas in der Messküvette absorbiert werden. Emissionen, die durch höhere Energiezustände generiert werden, bezeichnet man hingegen als „heiße“ Linien. Die „heißen“ Linien werden nicht absorbiert, da sie spektral nicht mit den „kalten“ Linien übereinstimmen. Die „heißen“ Linien können jedoch als Vergleichsspektrum (Referenzmessung) genutzt werden.

Die Absorptionsbanden von Stickstoffmonoxid liegen bei 205 nm, 214 nm und 226 nm, so dass die Messung prinzipiell in einem dieser Spektralbereiche erfolgen kann. Die Messung bei 226 nm zeigt jedoch deutliche Vorteile hinsichtlich der Querempfindlichkeiten zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid. Die spektrale Selektion erfolgt durch ein schmalbandiges Interferenzfilter ($\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$).

Die Strahlungsabsorption in der Messküvette wird nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz beschrieben:

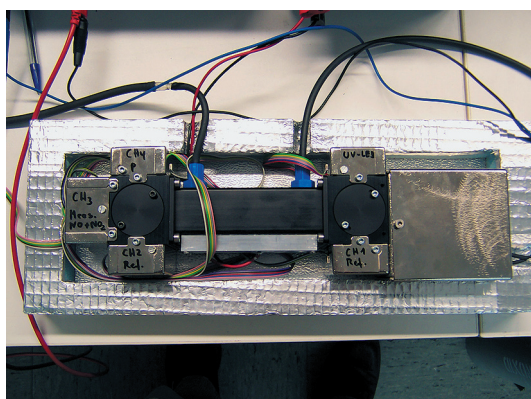
$$I_{(c)} = I_{(0)} e^{-\alpha c L}$$

mit $I(c)$ als Intensitätsänderung, $I(0)$ als Anfangsintensität, α als Absorptionskoeffizient, c als Gaskonzentration und L als Küvettenlänge kann der Messbereich durch Änderung der Küvettenlänge dementsprechend variiert werden.



EDL Electrodeless Discharge Lamp

Die Strahlung wird mit einer UV enhanced Silizium Photodiode detektiert. Hierbei wird das Referenzsignal durch einen Strahlenteiler ausgekoppelt. Die Teilung findet in einem Verhältnis 50:50 statt. In dem Referenzpfad befindet sich ein zusätzlicher Gasfilter, der mit Stickstoffmonoxid (100%) gefüllt ist. Hier werden nur die „heißen“ Linien durchgelassen. Die „kalten“ Linien werden in Abhängigkeit von der Gaskonzentration in der Messküvette absorbiert. Aus dieser Intensitätsänderung lässt sich dann die aktuelle Gaskonzentration berechnen. Beide Signale werden verstärkt und über eine angeschlossene Elektronik ausgewertet.



Aufbau des NO Sensors

In der Auswerteelektronik werden die aktuellen Referenz- und Messsignale mit den vor der Messung gespeicherten Signalen verrechnet. Diese berechnete Größe wird als Modulation bezeichnet und steigt proportional mit der Gaskonzentration an. Die Formel für die Modulationsberechnung wird durch eine doppelte Quotientenbildung realisiert.

$$\text{Modulation} = \frac{\frac{U_{M(\text{Gas})}}{U_{M(\text{Zero})}} \cdot \frac{U_{R(\text{Gas})}}{U_{R(\text{Zero})}}}{\frac{U_{R(\text{Gas})}}{U_{R(\text{Zero})}}}$$

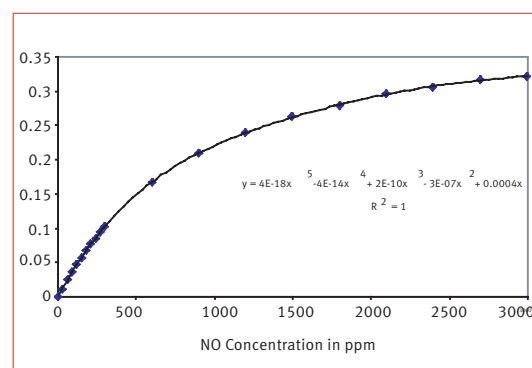
U_M = Messsignal mit Gasprobe (Gas), bzw. Nullgas (Zero)

U_R = Referenzsignal mit Gasprobe (Gas), bzw. Nullgas (Zero)

2. Sensoreigenschaften

Die Kennlinie des Sensors wurde mit einer Präzisionsgasmischpumpe (Genauigkeit < 1% der eingestellten Gaskonzentration) der Firma Wöst-

hoff GmbH (Typ SM 301 a) aufgenommen. Die Signalverarbeitung generiert aus der Modulationskurve eine linearisierte Kennlinie, die einen Linearitätsfehler von < 1% des Anzeigewertes über den gesamten Dynamikbereich aufweist. Durch diese Eigenschaft ist es möglich, den Sensor sowohl in einem Konzentrationsbereich von 0-300ppm als auch von 300-3000ppm einzusetzen. Diese Anforderung wird u.a. für Motorenprüfstände und dynamische Abgasuntersuchungen gefordert.

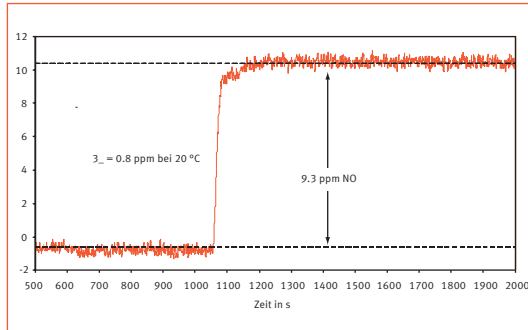


Kennlinie des Gassensors

Auf Grund des Lambert-Beerschen-Gesetzes und den in der Signalverarbeitung (Vorverstärker) auftretenden Rauschteilen ist der Messbereich des Sensors limitiert. Bei einer Küvettenlänge von 10 cm ist ein Messbereich von 0 bis 3000 ppm mit einer Auflösung von 1 ppm durchaus realisierbar. Das Ansprechverhalten (T90 -Zeit) wird vor allem durch das Küvettenvolumen (ca.200 cm³), dem Gasdurchfluss (1-3 Liter pro Minute) und die elektronische Dämpfung ($\tau = 500$ ms) bestimmt. Die typische Zeitkonstante (Anstiegszeit) ist in diesem Fall ≤ 2 Sekunden.

Zur Vermeidung von Wasserkondensation in der Messküvette wird der Sensor auf eine Betriebstemperatur von 60 °C thermostatisiert. Bei kleineren Gaskonzentrationen Gassprung von 9.3 ppm NO, gerät der Sensor an seine Grenzen, um ein reines Messsignal von einem Rauschsignal differenzieren zu können.

Mit Hilfe der dreifachen Standardabweichung kann der Rauschanteil berechnet werden. Der reine Rauschanteil lässt sich dennoch schwer von anderen überlagerten Störgrößen, wie unter anderem durch Fluktuationen der Temperaturregelung, unterscheiden.



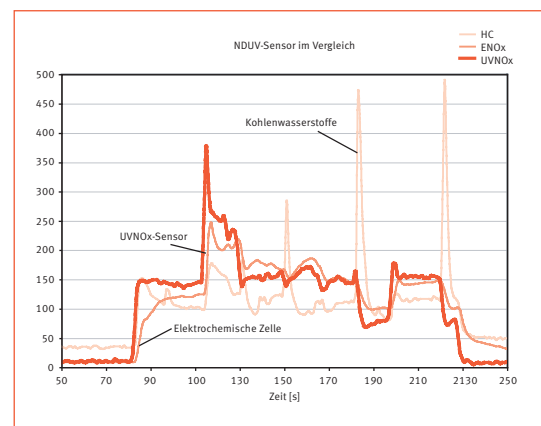
Gassprung mit einer NO-Konzentration von 9.3 ppm

Erste Untersuchungen mit einem Prototypen zeigten, dass die Temperaturabhängigkeit der Ausgangssignale sehr groß ist. Insbesondere das Signalrauschen steigt um eine Größenordnung an, wenn sich die Umgebungstemperatur von 20 °C auf 60 °C ändert. Ursache für den starken Anstieg der Rauschanteile ist vor allem die eingesetzte UV PIN-Photodiode, deren Shuntwiderstand sich ebenfalls um eine Größenordnung in dem beschriebenen Temperaturintervall ändert (verringert). Hinzu kommt natürlich auch das Rauschen der eingesetzten Halbleiterelemente (Vorverstärker). Da das gesamte Rauschspektrum einen hohen 1/f-Anteil besitzt, wurde der UV-Gassensor mit einem zusätzlichen mechanischen Chopper versehen, um die Signalauswertung in einem höheren Frequenzbereich zu verschieben. Die Chopperfrequenz ließ sich in dem Aufbau von 200 Hz bis 500 Hz variieren. Die Bandpassfilterung der Auswerteelektronik wurde so optimiert, dass die optimalen Messergebnisse bei einer Frequenz von 500 Hz erzielt wurden.

Weiterhin wurden parallele Untersuchungen zum Nachweis von Stickstoffdioxid mit einer UV-LED durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine „High Power UVLED“ vom Typ HR 370 B der Firma Sander electronic eingesetzt, die eine schmalbandige Emissionswellenlänge von 370 nm aufweist. Der Aufbau wurde für einen Messbereich von 0... 200 ppm NO₂ kalibriert und hinsichtlich der Stabilität und Nachweisgrenze untersucht. Aufgrund der hohen Strahlungsabsorption des NO₂ im Spektralbereich um 370 nm, lag die Nachweisgrenze unter 1 ppm NO₂. Es zeigte sich allerdings bei diesem Aufbau auch sehr deutlich, dass eine modulierte Strahlung wesentliche Vorteile gegenüber einem DC-Verfahren ausweist. So lassen sich u.A. auch Fremdlichteinflüsse durch eine AC-Auswertung unterdrücken. In einem weiteren Entwicklungs-

schritt soll daher die Kombination der beiden Messverfahren auf der Basis einer AC-Auswertung erfolgen.

Im Rahmen eines Praxistests wurden NO_x-Messungen mit dem beschriebenen UV-Gassensor im Vergleich zu einem EC¹-Sensor durchgeführt. Als Testgas wurden reale Autoabgase (Rollenprüfstand) untersucht. Die gefundene Korrelation zeigt eindeutig, dass die UV-Messung mit der EC-Messung übereinstimmt. Das zeitliche Ansprechverhalten des UV-Gassensors ist allerdings wesentlich schneller und damit auch besser für dynamische Messungen geeignet.



Vergleichsmessung zwischen einem EC-Sensor und den beschriebenen UV-Gassensor bei schwankenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen (potentielle Querempfindlichkeiten durch aromatische KW-Verbindungen). Als Vergleichsmessung wurde eine elektrochemische Messzelle der Firma City Technologies UK eingesetzt. Wie man deutlich erkennen kann, lassen sich mit dem UV-Gassensor auch schnelle Gasänderungen (Peaks) erkennen.

Veröffentlichungen

1. Nietsch, I. Wiegleb, G.: NO_x-Gassensor auf der Basis der UV-Resonanzabsorption. 6. Dresdner Sensor-Symposium 8.-10.12.2003 Tagungsband w.e.g. Universitätsverlag Dresden
2. Nietsch, I. Wiegleb, G.: A Novel NO_x Gas Sensor based on Resonance Absorption Technique in the UV-Range. SENSOR+TEST 2005 Tagungsband
3. TRAF0 Forschungsreport 2004

1) Elektrochemischer Gassensor