

Die FT-IR-Messtechnik zur Bestimmung von Schadgasen in den Abgasen von Glasschmelzwanne

G. Zwick, Ansyco GmbH, Karlsruhe

Vortrag im Fachausschuss VI der DGG am 10. März 2004 in Würzburg

1. Einleitung

Die FT-IR-Messtechnik, die seit etwa 30 Jahren im Labor eingesetzt wird, findet in den letzten Jahren immer mehr Anwendungen bei der Messung von Gasen in der Emission. Ermöglicht haben dies Weiterentwicklungen von Hardware-Komponenten wie Interferometer, Messzellen und Elektronik sowie auch der Auswertesoftware. Inzwischen gibt es sogar tragbare FT-IR-Systeme auf dem Markt. Mit Hilfe der FT-IR-Technik lassen sich Spektren im mittleren Infrarotbereich sehr schnell messen. In diesem Teil des elektromagnetischen Spektrums absorbieren sehr viele Gase, so dass eine qualitative und quantitative Messung möglich ist. Die Auswertung des Spektrums muss über eine geeignete Software erfolgen, die die vorhandenen Überlagerungen der IR-Signale rechnerisch ausgleicht. Zur Messung von wasserlöslichen Gasen wird bei erhöhter Messzellentemperatur analysiert. Somit können die meisten Emissionskomponenten wie CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> und viele andere simultan, kontinuierlich und direkt anzeigend erfasst werden.

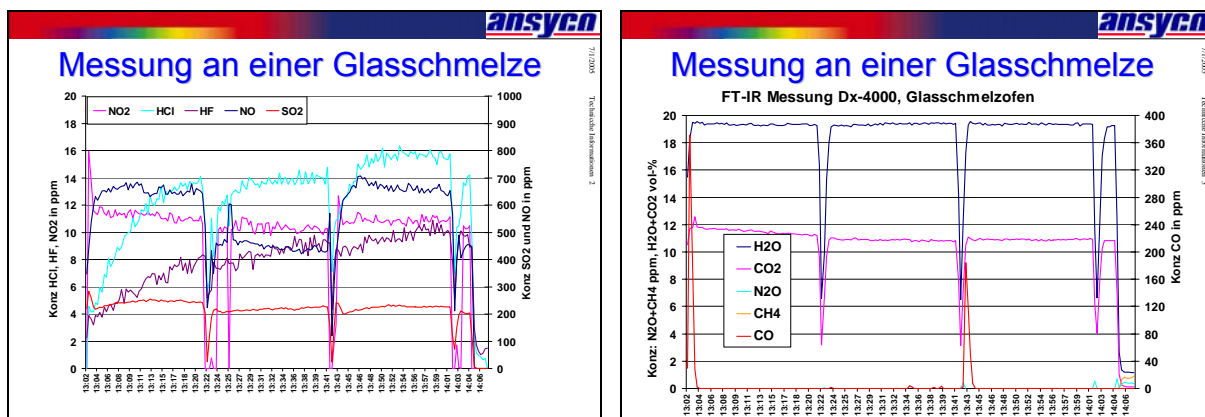


Bild 1: Ergebnisse der FT-IR-Messung an einer Glasschmelze (GASMET Dx-4000).

2. Die spektroskopische Infrarot-Messmethode und IR-Analysatoren

Der Wellenlängenbereich der IR-Methode liegt etwa zwischen 1 µm bis 1 mm, dies entspricht Wellenzahlen von 10.000 bis 10 cm<sup>-1</sup>. Infrarotstrahlen zeigen eine Wechselwirkung mit der Materie, indem innerhalb der Moleküle Schwingungen und Rotationen der Atome angeregt werden. Strahlt man IR-Energie in eine Messzelle, welche IR-aktive Komponenten enthält, so wird bei bestimmten Wellenlängen von den Molekülen Energie absorbiert. Beim Wassermolekül werden z.B. symmetrische und asymmetrische Schwingungen der H-Atome sowie Winkelveränderungen angeregt. Nur wenn sich bei der Anregung das Dipolmoment im Molekül ändert, kann IR-Energie aufgenommen werden. Die IR-Spektroskopie gibt also Informationen über die molekulare Struktur der Probe. Trägt man die absorbierte Energie gegen die Wellenzahl auf, erhält man ein IR-Spektrum. Jedes Molekül

absorbiert IR-Energie bei verschiedenen Wellenlängen, weshalb das IR- Spektrum oft als "Fingerabdruck" eines Moleküls bezeichnet wird.

**ansyca**

### Lambert-Beer Gesetz zur Quantifizierung

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

**E = Extinktion (Absorption)**  
**I / I<sub>0</sub> = Intensitäten mit/ohne Probe**  
**ε = Extinktionskoeffizient**  
**c = Konzentration**  
**d = optische Weglänge der Zelle**

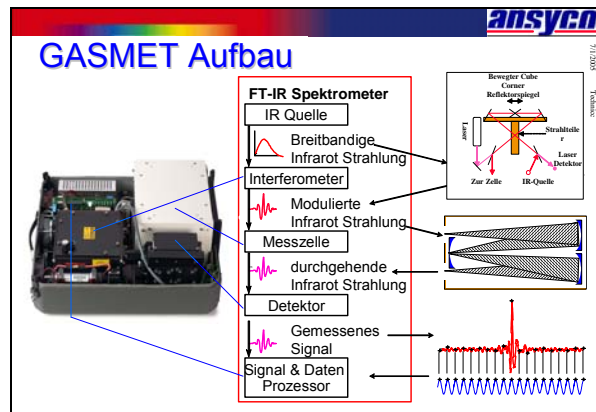


Bild 2: Lambert-Beer Gesetz zur Quantifizierung von Komponenten bei spektroskopischen Messmethoden.

Bild 3: Aufbau des GASMET FT-IR-Spektrometers.

In der Messtechnik werden seit Jahrzehnten Infrarot-Analysatoren eingesetzt. In den meisten Fällen wird hier allerdings kein Spektrum aufgenommen, sondern die Messung erfolgt entweder bei einer einzigen Wellenlänge oder es liegt eine Vergleichszelle mit einer einzigen Komponente vor. Diese Photometer werden als NDIR-Geräte (nicht-dispersiv) bezeichnet. Sie arbeiten meist nicht heiß, sondern haben vorgeschaltete Gaskühler. Weiterentwickelte Geräte verwenden ein Filterrad, auf dem verschiedene Wellenlängenfilter bzw. Gasvergleichszellen angebracht sind. Hier stehen Geräte zur Verfügung, die z.B. 6 Komponenten simultan messen. Mit Hilfe einer mathematischen Korrektur (Matrixrechnung) werden Interferenzen ausgeglichen.

Ein FT-IR-Spektrometer nimmt hingegen das gesamte Spektrum im IR-Bereich auf. Weil der gesamte Lichtstrahl zum Detektor gelangt, besteht hinsichtlich der verfügbaren Energie ein Vorteil gegenüber den früher verwendeten Gitter- oder Prismenspektrometern (Jaquinot-Vorteil). Weil alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden, kann sehr schnell gescannt werden ( Fellgett-Vorteil). Die Wellenlängenskala ist stabil, da permanent mit einem Laser justiert wird (Connes-Vorteil).

Die meisten IR-Methoden verwenden das Lambert-Beer Gesetz zur Quantifizierung. Die gemessene Extinktion E (oder Absorption) einer Probe ist proportional der Konzentration c. Die Extinktion ist der negative dekadische Logarithmus der Licht-Intensitäten mit Probe (I) dividiert durch die Intensität ohne Probe (I<sub>0</sub>). Die Intensität ist das Signal, welches vom Detektor gemessen wird. Die Größe der Extinktion ist zudem abhängig von der Länge des Lichtweges in der Messzelle (d). Der Extinktionskoeffizient ε drückt aus, wie groß ein Signal bei einer bestimmten Wellenlänge ist. Da ε (bei gegebener Wellenlänge) und d konstant sind, ist die Extinktion proportional der Konzentration. Bei der FT-IR-Messung wird I<sub>0</sub> bestimmt, indem die Zelle mit Stickstoff gefüllt und ein Nullspektrum gemessen wird. Anschließend wird Messgas eingefüllt, die Intensitäten wieder bei allen Wellenlängen gemessen, die I- und I<sub>0</sub>-Spektrn dividiert und logarithmiert. So wird das gewohnte IR-Absorptionsspektrum erhalten, welches im Anschluss daran ausgewertet werden kann.

### 3. Aufbau des FT-IR-Spektrometers

Das GASMET FT-IR-Spektrometer besitzt eine SiC-Lichtquelle, die breitbandig im mittleren IR-Bereich abstrahlt. Das IR-Licht wird im Interferometer moduliert. Anschließend wird das Licht durch die Messzelle geleitet und am Detektor im Bereich zwischen 900 und 4250  $\text{cm}^{-1}$  registriert. Ein Digitalprozessor verarbeitet das gemessene Signal und errechnet mit Hilfe der Fourieranalyse das Spektrum.

#### 3.1 Das GICCOR Interferometer

Alle FT-IR-Analysatoren besitzen ein Interferometer. Vor mehr als 100 Jahren wurde das Messprinzip von Albert Michelson entwickelt. Ein Interferometer erzeugt ein Interferogramm, welches die Information aller Wellenlängen enthält. Dabei wird der Lichtstrahl an einem halbdurchlässigen Spiegeln in zwei gleiche Teilstrahlen aufgeteilt. Die Teilstrahlen werden an einem festen und einem sich permanent hin und her bewegendem beweglichen Spiegel reflektiert und treffen sich auf dem Rückweg wieder im Strahlteiler. Der bewegliche Spiegel verändert den Wegunterschied der Teilstrahlen. Am Strahlteiler tritt Interferenz auf. Je nach der Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen tritt bei jeder Wellenlänge entweder Auslöschung oder Verstärkung bzw. alle Signalzwischenstufen auf.

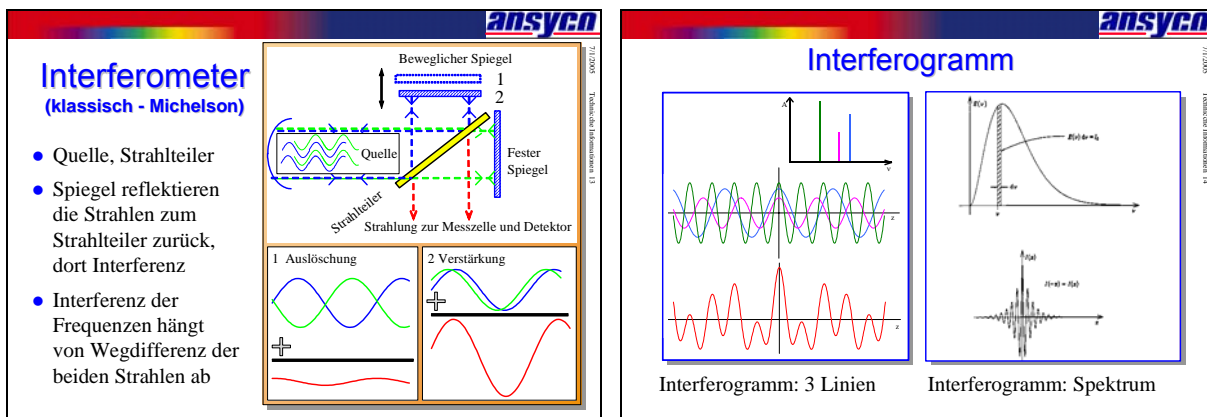


Bild 4: Funktionsweise des Interferometers.

Man erhält so für jede einzelne Wellenlänge eine neue Welle, die jetzt aber von der Wegdifferenz der Teilstrahlen abhängt. Der Detektor "sieht" allerdings immer nur die Summe aller Interferenzwellen. Diese Summe aller Interferenzsignale, aufgetragen gegen den Wegunterschied, wird Interferogramm genannt. Der Sachverhalt ist in Bild 4 für 3 Einzelwellen bzw. für ein Wellenlängenkontinuum dargestellt.

Aus einem Interferogramm kann mit Hilfe der Fourier-Rechnung auf das Extinktionsspektrum umgerechnet werden. Dazu ist es notwendig, den Wegunterschied der beiden Teilstrahlen zu kennen. Deshalb macht ein Laserstrahl parallel zum IR-Strahl den Weg durch das Interferometer mit und trifft auf einen eigenen Detektor. Da die Frequenz des Lasers bekannt und konstant ist, kann so das Spektrum berechnet werden. Außerdem wird so die Wellenlängenskala permanent justiert.



Bild 5: Bauelemente des Interferometers.

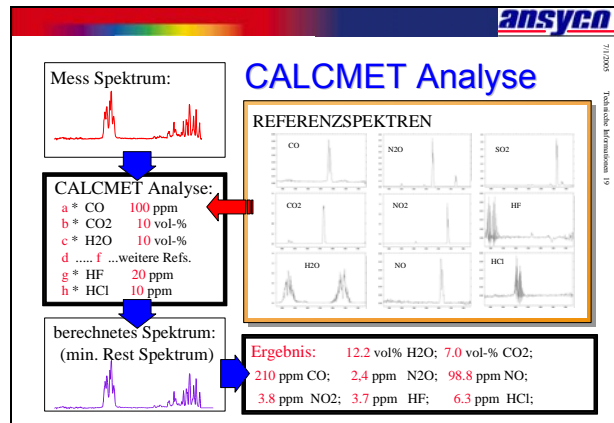


Bild 6: Beispiel für eine CALCMET-Analyse.

Interferometer sind oft empfindlich hinsichtlich mechanischen Bewegungen oder Temperaturänderungen. Das im GASMET verwendete, patentierte GICCOR-Interferometer ist hingegen äußerst stabil. Es arbeitet mit Cube-Corner Reflektoren (Spiegel in Form von inneren Würfecken) anstatt von Planspiegeln. Es nimmt sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückbewegung jeweils ein Interferogramm auf (zweiseitiges Interferogramm). Das Interferometer arbeitet mit einer Frequenz von 10 Hz. Beim Messen werden so mehrere Spektren akkumuliert und gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

### 3.2 Quelle, Messzelle und Detektor

Als IR-Quelle werden heute meist langlebige SiC-Lichtquellen (Globar) verwendet. Im GASMET ist ein MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Tellur) eingebaut, der zur Gruppe der Quantendetektoren gehört. Der Detektor arbeitet durch thermo-elektrische Peltier-Kühlung bei  $-38\text{ °C}$ . Die Messzellen bestehen aus einem Aluminiumkörper, der mit mehreren Schutzschichten anderer Metalle überzogen ist. Die obere Goldschicht macht die Zelle korrosionsfest. Die Spiegel selbst sind monolithisch aus dem Metallstück der Zellen-Endplatten gefertigt. So kann sich weder die Weglänge verstellen, noch sind Justagearbeiten notwendig. Die Fenster der Zelle, durch die der Lichtstrahl ein- und austritt, bestehen aus  $\text{BaF}_2$ . Die Zellen können bis zu einer Temperatur von  $180\text{ °C}$  beheizt werden. Es gibt Messzellen mit unterschiedlichen optischen Weglängen und unterschiedlichen Volumina. Für Emissionsmessungen wird meist eine Messzelle mit einer optischen Weglänge von 5 m und einem Volumen von ca. 1 Liter eingesetzt. Bei 5 m Weglänge ist die Empfindlichkeit groß genug um ppm Werte zu messen, andererseits ist die Absorptionen von Wasser noch nicht zu groß, dass das Signal gesättigt ist.

## 4. Spektrenauswertung

Die Quantifizierung einer Komponente könnte direkt über das Lambert-Beer-Gesetz erfolgen, indem die Höhe einer Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen und mit der Höhe einer Standardprobe verglichen wird. Meist liegen jedoch Überlagerungen von Banden vor, so dass mathematisch korrigiert werden muss. Hier gibt es mehrere mathematische Modelle, die mit Matrixrechnungen und PLS-Methoden arbeiten.

Die unter Windows auf einem externen PC arbeitende Software zur Steuerung der GASMET Geräte und zur Auswertung der Spektren heißt CALCMET. Sie verwendet ein modifi-

ziertes CLS (Classical Least Square) Verfahren, welches auf einer Minimierungsrechnung basiert. CALCMET versucht nämlich das gemessene Spektrum der Probe rechnerisch zu simulieren, indem eine lineare Kombination der Kalibrierspektren aller Komponenten gebildet wird. Das berechnete Spektrum muss möglichst so aussehen, wie das gemessene Spektrum. Je nach dem Beitrag jeder Komponenten zum Gesamtspektrum werden Faktoren errechnet, die eine Aussage über die Konzentration erlauben. Die Kalibrierspektren enthalten ja auch die Information der Konzentration. Bei diesem Verfahren werden Bandenüberlagerungen automatisch berücksichtigt. Zudem ist eine einfach durchzuführende Grundkalibrierung des Systems mit binären Prüfgasen möglich.

Zur Verfeinerung der Ergebnisse begrenzt man die Auswertebereiche für jede Komponente. Um einen großen dynamischen Messbereich zu erhalten, werden mehrere Referenzspektren mit unterschiedlichen Konzentrationen hinterlegt. Da sich die Extinktionen mancher Komponenten wie z.B. CO und NO nicht linear zur Konzentration verhalten, sollte zusätzlich eine Linearisierung der Spektren vorgenommen werden. GASMET Geräte arbeiten bei einer relativ geringen Auflösung von 7,7 Wellenzahlen. Der Vorteil geringerer Auflösung besteht darin, dass das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert ist. Kleinere Auflösung wie in Laborgeräten kann Vorteile hinsichtlich Linearität und Selektivität bringen, hat jedoch viel größere Nachteile hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Energie, im dynamischen Messbereich sowie bei der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Signale.

## 5. GASMET Analysatoren

Für die Emissionsmessung stehen sowohl mobile als auch stationäre Systeme zur Verfügung. Beide Systeme arbeiten immer in Kombination mit einem heißen Probennahmesystem. Das tragbare Modell Dx4000 wiegt nur 16 kg. Ein externer Notebook-PC mit der Calcmnet-Software steuert den Analysator und wertet die Spektren aus. Die Messung erfolgt zyklisch im Takt von 5 oder 20 oder 60 Sekunden, je nach Anforderung an die Nachweisgrenze. Die Ergebnisse werden sofort angezeigt und auf dem Rechner gespeichert. Das tragbare Probennahmesystem SYCOS P-HOT besitzt eine beheizte Pumpe, ein beheiztes Partikelfilter und beheizte Messgasleitungen. Das Gas wird bis zur Messung immer bei 180 °C gehalten, um die Kondensation von Wasser zu vermeiden. Dies ist unabdingbar für die Online-Messung von HCl und HF. Die Pumpe arbeitet druckseitig, der Druck in der Messzelle wird jedoch mit gemessen und kompensiert.



Bild 7: Mobiler FT-IR-Analysator Dx-4000 und mobiles heißes Probennahmesystem.



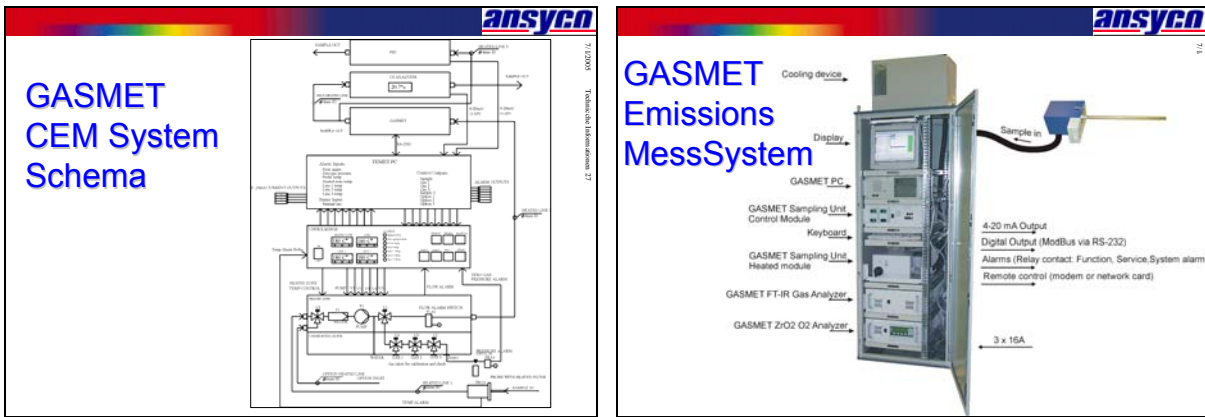


Bild 8: GASMET CEM Emissions-Messsystem.

Bei den stationären Systemen wird ein Industrie-PC zur Steuerung eingesetzt. Hier sind zusätzlich Analogausgänge vorhanden und es wird eine automatische Nullpunktskontrolle durchgeführt.

Eine Kombination mit Sauerstoff- und Kohlenwasserstoff-Analysatoren bietet weitere Möglichkeiten. Die Systeme besitzen eine MCERT Zulassung für Emissionsmessungen. Die TÜV Zertifizierung für BlmSch-Anwendungen ist in Arbeit.

## 6. Schluss

Die FT-IR-Methode ist in der Lage, die meisten relevanten Komponenten in Abgasen oder Prozessgasen zu quantifizieren. Zu den messbaren Gasen gehören z.B. CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, HCN, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>. Die Auswertesoftware kann bis zu 40 Gase simultan berechnen. Die Nachweisgrenzen betragen etwa 1 ppm. Die Messung der Emissionsgase bei 180 °C vermeidet Kondensationsverluste von wasserlöslichen Gasen wie HCl und HF. Die Messung erfolgt direkt anzeigend und kontinuierlich. Für den Betrieb ist lediglich Stickstoff für die tägliche Nullpunktskontrolle notwendig. Bei der Grundkalibrierung werden binäre Gemische von Prüfgasen der Messkomponenten im vorgesehenen Konzentrationsbereich aufgenommen. Im Dauerbetrieb wird lediglich eine jährliche Neuaufnahme der Wasserspektren empfohlen. Weitere Informationen z.B. unter [www.ansyco.de](http://www.ansyco.de) und [www.ft-ir.de](http://www.ft-ir.de).