

Pränormative Forschungsarbeiten zur Schaffung einer Datengrundlage zur notwendigen Anpassung der ISO-Norm für die Wasserstoffabgabequalität an Tankstellen im Rahmen der Revision 2020 unter Berücksichtigung aktueller und zukünftiger Brennstoffzellenkonfigurationen sowie der Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems / Teilprojekt E

Kurzbericht

Brennstoffzellen benötigen für ihren Betrieb hochreinen Wasserstoff. Ziel dieses Teilvorhabens war es, eine on-line Messmethode auf Basis der Photoakustik-Spektroskopie zu entwickeln, mit der die Einhaltung von Schadgasgrenzkonzentrationen bei der Abgabe von Wasserstoff an Tankstellen kontrolliert werden kann.

Grundlage der Photoakustik-Spektroskopie ist die Umwandlung der von Molekülen absorbierten Energie in Schall. Dieses Messprinzip stellt eine direkte Proportionalität zwischen Messsignal und Konzentration der Gaskomponente her und eignet sich zur Messung von Spurengaskonzentrationen im einstelligen ppb-Bereich. Da keine Daten zu photoakustische Untersuchungen in komprimierten Wasserstoff bis dato vorlagen, wurde mit diesem Vorhaben Neuland beschritten, da Wasserstoff sich in Schallgeschwindigkeit, Viskosität und Dichte von anderen Gasen grundlegend unterscheidet.

Die verwendete Photoakustik-Apparatur wurde in Hinblick auf das Vorhabenziel so ausgelegt, dass sie für on-line Messungen unter industriellen Bedingungen geeignet war.

Zur Bewertung des Wasserstoffs als Trägergas wurden die Spurengasdetektion mit Messungen in komprimierter Luft verglichen. Bereits bei Atmosphärendruck wiesen gleichkonzentrierte Spurengase in Wasserstoff im Vergleich zu denen in Luft deutlich geringere Signale aus. Bei gleichen Analytgaskonzentrationen wurde das Photoakustik-Signal in Luft bei Drucksteigerung überproportional verstärkt, während es in Wasserstoff bei Drucksteigerung nichtlinear abfiel.

Zur Einschätzung des Technischen Reifegrades (TRL) wurden externe Messungen an einer Wasserstoffabfüllanlage im Chemiepark Marl durchgeführt. Trotz der geringeren Nachweisempfindlichkeit in komprimiertem Wasserstoff gegenüber den Messungen in Druckluft ließen sich Alkankonzentrationen von 1 ppb bei Drücken bis zu 20 bar unter Einhaltung der DIN 32645 messen, die fordert, dass das zu detektierende Signal den zehnfachen Wert der Signalunschärfe aufzuweisen hat.

Aus der Durchführung und dem Ablauf der extern durchgeführten Messungen wurde der gegenwärtige technische Reifegrad der Apparatur mit TRL 5 bewertet.

Pränormative Forschungsarbeiten zur Schaffung einer Datengrundlage zur notwendigen Anpassung der ISO-Norm für die Wasserstoffabgabequalität an Tankstellen im Rahmen der Revision 2020 unter Berücksichtigung aktueller und zukünftiger Brennstoffzellenkonfigurationen sowie der Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems / Teilprojekt E

Schlussbericht

Hans Bettermann

Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Ausgangspunkt des Vorhabens und Projektziele

Für den Betrieb von Brennstoffzellen ist eine hohe Qualität des eingesetzten Wasserstoffs erforderlich, da begleitende Gase Katalysatoren irreversibel schädigen können. Richtlinien für eine vertretbare Wasserstoffreinheit werden zurzeit noch durch die europäische Norm DIN EN 17124 und den internationalen Standard ISO 14687-2 (Tabelle 1) festgelegt und waren Ausgangspunkt des Teilvorhabens. Die ISO 19880-8 legt Grenzwerte für Verunreinigungen im Wasserstoff fest, die in der Wasserstoff-Tankstelleninfrastruktur verwendet werden. Ziel des Gesamtvorhabens ist die Überarbeitung genannter Normen.

Tabelle 1: Grenzwerte für Verunreinigungen von Wasserstoff gemäß der gegenwärtig aktuellen Standards ISO 14687-2 und SAE J2719 [Process Sensing Technologies Ltd.; www.processsensing.com/docs/brochure]

Wasser; H ₂ O	5 ppm	Kohlenmonoxid; CO	0.2 ppm
Kohlenwasserstoffe	2 ppm	Schwefel gesamt	0.004 ppm
Sauerstoff; O ₂	5 ppm	Formaldehyd; H ₂ CO	0.01 ppm
Helium; He	300 ppm	Ameisensäure; HCOOH	0.2 ppm
Stickstoff, Argon; N ₂ , Ar	100 ppm	Ammoniak; NH ₃	0.1 ppm
Kohlendioxid; CO ₂	2 ppm	halogenierte Kohlenwasserstoffe	0.05 ppm

Die EU-Direktive 2014/94/EU fordert für Wasserstoff-Füllstationen die Einhaltung bestimmter Schwellenwerte und die Ausstattung jeder Zapfsäule mit einem Online-Gasdetektorsystem zur Überprüfung der Wasserstoffreinheit. Gegenwärtig wird vorwiegend die Reinheit off-line mittels gaschromatographischer Ansätze verfolgt. In diesem Vorhaben wird eine on-line Detektion auf Basis der Photoakustik-(PA)-Spektroskopie vorgeschlagen und die Machbarkeit der N₂ Detektion mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Stand der photoakustischen Messmethoden

Die Photoakustik-Spektroskopie, bei der von Molekülen absorbierte Energie in Schallenergie gewandelt wird, ist für die Spurengasanalytik in den vergangenen Jahren methodisch weiterentwickelt worden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Verwendung von Differential-Messzellen, Mikro-Stimmgabeln als Schallempfänger und MIR-DFB-Quantenkaskadenlaser als Anregungslichtquellen. Primär richtet sich die Entwicklung auf die Senkung von Nachweisgrenzen aus. Mit Laborexperimenten werden Nachweisgrenzen im einstelligen ppb-Bereich sowie darunter erzielt. Messungen konzentrierten sich auf Spurengase wie z.B. NO₂, N₂O und CO₂.

Nach gegenwärtigen Kenntnisstand gibt es weltweit ungefähr 42 Firmen, die sich vorwiegend mit der Entwicklung von Photoakustikspektrometern beschäftigen. Davon sind 11 in Europa ansässig. Die Mehrzahl der Hersteller wie z.B. die Firma Optoacoustic (Moshav Mazor, Israel) entwickelt hochpreisige Laborendgeräte, die auf spezielle Analytikprobleme ausgelegt sind. Die Firma LumaSense Technologies (Santa Clara, Kalifornien) vertreibt weltweit konventionell entwickelte Photoakustikspektrometer mit einer Breitband-IR-Lichtquelle und passend ausgewählten optischen Bandpassfiltern. Auch am Fraunhofer Institut für Bauphysik (IBP) in Stuttgart wird an Photoakustik-Detektoren (Differential-Messzellen) zur Spurengasanalytik von Stickoxiden und Ozon unter Atmosphärendruck gearbeitet. Die Firma Gasera verwendet für gasförmige, flüssige und feste Proben optische Cantilever-Mikrophone.

Die auf dem Markt angebotenen Produkte sind vorwiegend für Messungen in Analysenlabors konzipiert und werden nicht direkt für on-line Messungen in industrieller Umgebung vorgesehen. Nach eigener Recherche bietet keine Firma zurzeit ein Gerät oder Komponenten an, die direkt für PA-Messungen im Hochdruckbereich und im Trägergas Wasserstoff vorgesehen sind.

Methodische Grundlagen zu den photoakustischen Messungen und Auswahl der Testverbindungen

Aus dem Photoakustik-Effekt lässt sich zwischen dem Photoakustiksignal (PA-Signal) S und der Konzentration N eines Spurengases (z.B. Teilchenzahl pro cm³; mol/L; ppm) ein linearer Zusammenhang ableiten:

$$S(\lambda) = (\Gamma \cdot F \cdot P(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \eta) \cdot N + W(\lambda) \quad (1)$$

Das additive Glied W gibt den Beitrag der Messzellenfenster zum PA-Signal an, da Messzellenfenster zu einem geringen Anteil das Anregungslicht absorbieren. Der Term Γ ist die Übertragungsgröße, die das Schallsignal/PAS-Signal in das Mikrophonspannungssignal konvertiert. Die Größen P und σ bezeichnen die Anregungsleistung und den Absorptionsquerschnitt der Analytsubstanz. P , W und σ sind wellenlängenabhängig. Die Messzellenkonstante F ist gegeben zu

$$F = \frac{G(\gamma-1)L_R Q}{2\pi f V_R} \quad (2)$$

G Einheitenfaktor, $(\gamma-1) = R/C_v$, L_R Messkanallänge, V_R Messzellenvolumen, f Repetitionsfrequenz der Lichtpulse

Der Gütefaktor Q ist ein Maß für die Dissipation von Schallenergie in thermische Energie. Die Energiedissipation findet in der visco-elastischen Grenzschicht der Messzelleninnenwand mit der Dicke δ statt [1].

$$Q = r \cdot \sqrt{\frac{\omega \rho}{2\nu}} \quad \delta = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega \rho}} \quad (3)$$

r : Radius des Messkanals, ν : dynamische Viskosität, ρ : Dichte, ω : Repetitionsfrequenz (Kreisfrequenz)

[1] Morse, P. M., & Ingard, K. U. (1986). *Theoretical acoustics*. Princeton University Press; Hayashi, C. (1953).

Biwa, T., Ueda, Y., Nomura, H., Mizutani, U., & Yazaki, T. (2005). Measurement of the Q value of an acoustic resonator. *Physical Review E*, 72(2), 026601.

Dichte und Viskosität in den Gleichungen (3) sind Größen des Trägergases. Tabelle 2 zeigt für die Gase H_2 und N_2 , dass der Gütefaktor und damit die Zellkonstante für das jeweilige Gas vom Druck abhängen.

Tabelle 2: Vergleich dreier Ensembleparameter von Wasserstoff und Stickstoff für 20° C; Daten entnommen aus NIST Thermophysical Properties of Fluid Systems

bar	Dichte kg/m ³ H ₂	Viskosität μPa·s H ₂	Schallge- schwindigkeit m/s (H ₂)	Dichte kg/m ³ N ₂	Viskosität μPa·s N ₂	Schallge- schwindigkeit m/s (N ₂)
1	0.082658	8.7968	1304.7	1.1496	17.573	349.1
10	0.82219	8.8026	1312.3	11.518	17.700	350.48
20	1.6347	8.8106	1320.9	23.076	17.858	352.25
30	2.4376	8.8200	1329.5	34.657	18.035	354.26

Die Größe η ist ein Maß für die Konvertierung der von den Molekülen absorbierten Energie in Schallenergie. Es ist zu erwarten, dass die Größe η als Maß für die Stoßwechselwirkung zwischen angeregten Analytmolekülen und Molekülen des Trägergases vom gewählten Gasdruck abhängig ist.

Regt man Molekülschwingungen in Analytmolekülen an, sind die Absorptionsquerschnitte der Analytmoleküle jeweils in den Bereichen des mittleren und nahem IR sehr ähnlich. Aus der Kenntnis der Größenordnungen von σ kann man P passend wählen, so dass das Produkt σP stets bei einem gleichbleibenden Betrag liegt. Die Erfassungsgrenze eines Gases lässt sich damit auf andere Gase übertragen.

Wie bei Stickstoff und Sauerstoff lässt sich die Molekülschwingung des Wasserstoffs (bei 4156 cm⁻¹; cm⁻¹: Einheit Wellenzahl (reziproke Wellenlänge)) durch Licht nicht anregen. Deshalb liefern diese Trägergase auch keinen Beitrag zu PA-Signalen. Das Gleiche gilt für die in Tabelle 1 aufgeführten Gase Helium und Argon, die im gesamten Spektralbereich vom mittleren IR bis fernem UV sich mit Licht nicht anregen lassen. Eine große Anzahl von Verbindungen aus Tabelle 1 enthält C-H Bindungen. Neben reinen Alkanen, Formaldehyd und Ameisensäure stechen die chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer niedrigen Grenzkonzentration heraus. Stellvertretend für diese Verbindungsklassen wird Methan als Leitsubstanz untersucht. Zudem sind die intramolekularen Energiedissipationsprozesse im Methan gründlich untersucht wurden, die in Konkurrenz zu den intermolekularen Energietransfers zur Bildung des Schalls stehen und durch die Funktion η beschrieben werden. Um die Stoßwechselwirkungen des Wasserstoffs mit Analytmolekülen einschätzen und damit die Größe η bewerten zu können, wurden zum Vergleich PA-Messungen in Luft ausgeführt.

Als Vertreter zweiatomiger Schadgase und aufgrund seines hohen Vermögens Katalysatoren zu schädigen, wurden zusätzlich CO-Spuren vermessen. Im Gegensatz zu den größeren Molekülen kann CO intramolekular kaum Energie dissipieren, da das zweiatomige Molekül nur eine einzige Schwingung ausweist.

Spurenkomponentengemische wurden nicht vermessen, da intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Spurengaskomponenten aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen keinen Beitrag zur Funktion η liefern. Um

für viele Verbindungen aus späterer Kostenersparnis nur eine Lichtquelle verwenden zu können, wurde eine Multi-Komponentenanalyse auf Basis des Emissionscharakters der für die Methanmessungen verwendeten Laserdiode skizziert.

Das Absorptionsspektrum von Methan zwischen 1630 und 1710 cm^{-1} : Für die PA-Messungen mit Methan wurde der erste Oberton der nicht-totalsymmetrischen C-H Streckschwingung ν_3 bei 6006 cm^{-1} (1656 nm) angeregt (Abb.1). Die dichte Folge von Signalen im Rotations-Schwingungsspektrum um 1665 nm kennzeichnet den Q-Zweig, bei dessen Übergängen sich der Rotationszustand (die Rotationsquantenzahl J) bei Anregung nicht ändert. Bei kleineren Wellenlängen liegen die Übergänge des R-Zweiges, bei denen sich die Rotationsquantenzahl um $+1$ erhöht. Bei den Übergängen des P-Zweiges mit Wellenlängen, die im Vergleich zu denen der Übergänge des Q-Zweiges größer sind, ändert sich die Rotationsquantenzahl um -1 .

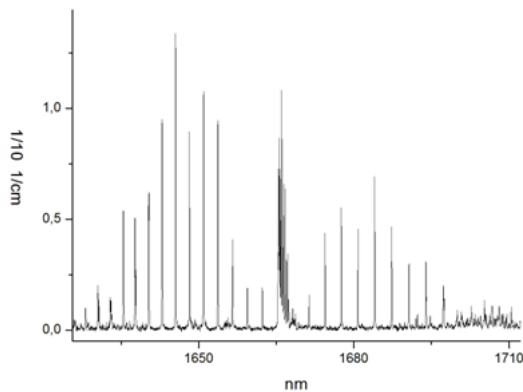


Abb. 1: Spektrum zum ersten Oberton der nicht-totalsymmetrischen C-H Streckschwingung ν_3 ; auf der Ordinate ist als Maß für die Absorption die Absorbanz/cm aufgetragen; das Spektrum wurde mit dem Fourier-Transform-Spektrometer (Bruker, Modell IFS 113) aufgenommen; jedes einzelne Signal stellt einen Rotations-Schwingungsübergang dar.

Das Rotationsschwingungsspektrum von CO-Spuren: Das zweiatomige Kohlenmonoxid hat seine Molekülschwingung bei 2143 cm^{-1} . Das Rotations-Schwingungsspektrum hat zwei Zweige (Abb. 2). Übergänge des R-Zweiges sind durch Wellenzahlen gekennzeichnet, die größer als die der spektralen Lücke sind mit Übergängen, bei denen sich bei Anregung des Moleküls der Rotationszustand bzw. die Rotationsquantenzahl um $+1$ erhöht. Ändert sich umgekehrt der Rotationszustand des Moleküls, in dem sich die Rotationsquantenzahl um -1 erniedrigt, liegt die Absorption im P-Zweig, dessen Übergänge kleinere Wellenzahlen im Vergleich zur spektralen Lücke aufweisen. Die Anregung von Rotations-Schwingungsübergängen des CO sind zu denen des CO_2 genügend getrennt.

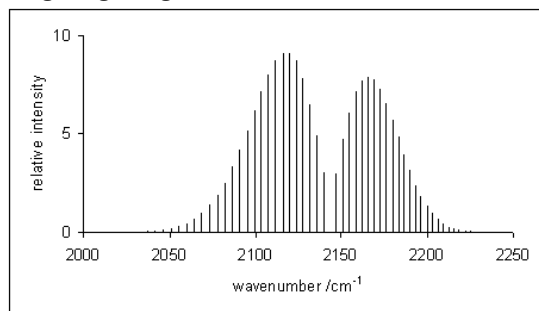


Abb. 2: hochauflöstes IR-Spektrum des CO; die einzelnen Signale resultieren jeweils aus einem Rotations-Schwingungsübergang.
Bildnachweis: Piper: Resources for Teaching Physical Chemistry

Kriterien für die Entwicklung der Messmethodik und Wahl der Gerätekomponenten

Der Aufbau von PA-Apparaturen besteht im Wesentlichen aus den Basiskomponenten gepulste Lichtquelle, Messzelle und Schalldetektor mit nachfolgender Signalverarbeitung. Im Projekt wurden verschiedene Basiskomponenten für die Spurengasmessungen bei Umgebungsdruck bzw. für Messungen in komprimierten Trägergasen getestet. Zuallererst wurden drei technisch unterschiedliche Ausführungen von Schalldetektoren untersucht, da zu Beginn des Vorhabens keine Daten vorlagen, wie Schallempfänger in hochkomprimierten Gasen Schall verwerten. Daneben wurden verschiedene Lichtquellen nach ihren Emissionsbereichen, der spektralen Bandbreite der Lichtemission, ihrer Lichtleistung und Pulserzeugung getestet. Ebenso wurden zwei im Aufbau unterschiedliche Messzellen verglichen.

MEMS-(Micro-Electromechanical-System)-Membranmikrophon: Das Mikrophon (SPM0408LE5H-TB, Knowles) ist ein Kondensatormikrophon mit den Maßen $2.95 \text{ mm} \times 3.76 \text{ mm} \times 1.10 \text{ mm}$. Es hat in der bottomported Version eine hohe Ansprechempfindlichkeit (-18 dB ; 125 mV/Pa), ein niedriges Signal/Rausch-Verhältnis (63 dB bei 1 kHz) und eine omnidirektionale Signalaufnahme. Die niedrige Ausgangsimpedanz von

200 Ω bei 1 kHz sorgt für eine störungsfreie Übertragung der Spannungssignale. Zur passgenauen Einführung in die Messzelle 1 wurde ein spezieller zylindrischer, druckdichter Halter konstruiert.

piezoelektrisches MEMS-Mikrophon: Das Mikrophon (VM1000/1001, Vesper) wandelt die Druckschwankungen der Schallwellen über den piezoelektrischen Effekt in elektrische Spannungssignale um. Das piezoelektrische MEMS-Mikrophon hat bei 1 kHz eine Ansprechempfindlichkeit von -38 dB (12.6 mV/Pa), die sich bei höheren Frequenzen ab 10 kHz deutlich erhöht. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist 60 dB (1kHz). Der Schall-detektor besteht aus vier flexiblen dreiecksförmigen AlN-Membranen, die pyramidal angeordnet sind. Zur Erhöhung des Ausgangssignals wurde an die Membranen eine Phantomspannung von 3.5 V angelegt.

Audio-Interface als Komponente der Messwertverarbeitung: Das USB2-Audio-Interface Scarlett 2i2 (Focusrite) diente dazu, die analogen Ausgangsspannungssignale des Mikrophons verzerrungsfrei für die A/D-Wandlung (24-Bit Auflösung) aufzubereiten. Die Eingangskanäle sind mit Vorverstärkern (linear bis 50 dB) ausgestattet. Das Audio-Interface stellte auch die Phantomspannung von 3 V für das piezoelektrische Mikrophon zur Verfügung.

SAW-(surface acoustic wave) Sensoren als alternative Schalldetektoren: Zur Realisierung des SAW-Detektionsprinzips wurde schrittweise eine Signalerfassung aus Hochfrequenz-Komponenten in zwei Bachelorarbeiten entwickelt. Trotz der erreichten Empfindlichkeit für die Detektion von Spurengasen wurde dieses Messprinzip für dieses Vorhaben eingestellt, da eine verlässliche Signalerfassung zu viel Messzeit (> 15 Minuten) beanspruchte.

Verwendete Lichtquellen zur Photoakustikspektroskopie

Ursprünglich war vorgesehen, möglichst viele Gaskomponenten mit einer Kontinuumslichtquelle in Kombination mit selektiven optischen Bandpassfiltern anzuregen. Diese Lichtquellen lassen sich nur im Frequenzbereich von 1-10 Hz pulsen. Fourier-Analysen des Schalls zeigten, dass stets Infraschall in den Messzellen erzeugt wird, die die direkte Proportionalität zwischen PA-Signal und Konzentration des Analytgas vereitelt hätten. Größere Repetitionsfrequenzen wären durch mechanische Chopper möglich, die aber wegen ihrer rotierenden Sektorscheiben für den Einsatz in industrieller Umgebung zu wenig robust sind.

Eine NIR-Laserdiode zur Breitbandanregung: Für PA-Messungen im Wellenlängenbereich von 1670 bis 1770 nm wurde als Lichtquelle die Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200 (Alkela) verwendet (Abb. 3). Die Laseremis-

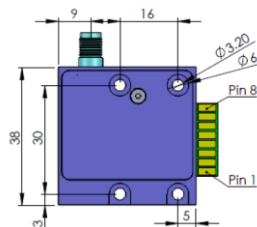


Abb. 3: Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200 mit Bemaßungen (Angabe mm)

sion kann mittels Temperaturänderung im Laserchip kontinuierlich durchgestimmt werden (Abb. 4). Eine

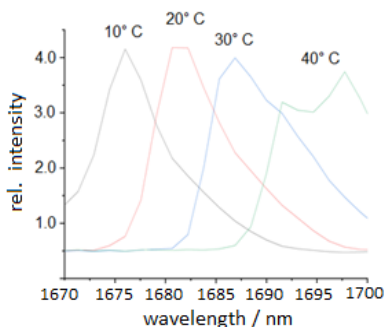


Abb. 4: Konturen der Laseremission bei verschiedenen Temperaturen der Laserdiode; die Konturen wurden mit dem NIR-Spektrometer DWARF-Star (StellarNet) gemessen

Änderung von 1K verschiebt den Emissionsbereich um 0.5 nm. Die Wellenlängeneinstellungen und das Profil der Laseremission im Pulsbetrieb wurden mit einem NIR-Spektrographen (DWARF-Star NIR Spectrometer, StellarNet, Detektionsbereich 900-1700 nm, Auflösung 2.5 nm bei 25 μ m Spalt) bestimmt. Die unterschiedlichen Intensitätsprofile resultieren aus der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit/Quantenausbeute des CCD-Chips im Spektrometer. Die Leistung der Laseremission zu den jeweils eingestellten Wellenlängen ist konstant. Die Laseremission wurde direkt in eine Multimoden-Faser eingekoppelt. Am Lichtleiterausgang erzeugt ein optischer Kollimator einen parallelen Laserstrahl durch die Messzelle.

Fabry-Perot Quantenkaskadenlaser zur Anregung von CO: Der QF 4600T2 Laser ist ein single-mode Fabry-Perot Quantenkaskadenlaser (Thorlabs), der als CW (continuous wave) Laser ausgelegt ist, aber durch passendes Equipment Lichtpulse emittieren kann. Das Lasermedium ist mit einem ZnSe-Fenster versehen. Das Emissionsspektrum ist in Abb. 5 dargestellt.

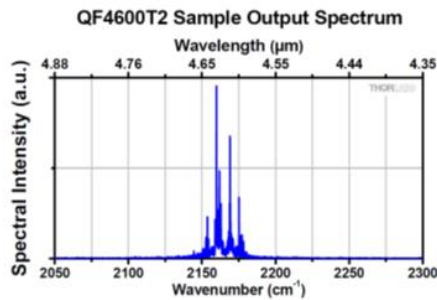


Abb. 5: Emissionsspektrum des Quantenkaskadenlasers QF 4600T2 zur Anregung von CO-Molekülen; entnommen aus dem Datenblatt

Die Strahldivergenz ist mit 30° in der horizontalen und 40° in der vertikalen Strahlebene zu vergleichbaren Laserdioden etwas größer. Der Fabry-Perot-Resonator emittiert ein Bündel von Emissionslinien, die mehrere Rotations-Schwingungsübergänge des R-Zweiges simultan anregen.

Diodenlaser zur selektiven Anregung eines Rotations-Schwingungs-Niveaus von Methan: Zur Anregung von Molekülen im Wellenlängenbereich 1610-1676 nm wurde der Diodenlaser (Toptica, Modell LD-1650-0015-AR-1) eingesetzt. Bei dem „External Cavity Laser“ werden die Wellenlängen zwischen 1609.5 nm und 1675.8 nm durch Justieren eines Gitters innerhalb des Laserresonators durchgestimmt. Die Ausgangsleistung des Lasers betrug 12.5 mW bei einer Stromstärke von 150 mA (1.5 V) und einer Laserdioden-Temperatur von 20°C. Die Laseremission ist mit einer Frequenzbreite von 100 GHz extrem schmalbandig. Da der Diodenlaser nur kontinuierlich Licht emittiert, wurden Lichtpulse mit Hilfe des Mikroprozessor-gesteuerten Chopper C-995 (Terahertz Technologies) erzeugt. Eine phase-lock-loop Schaltung stabilisierte die Frequenz auf 0.001 Hz genau. Bei einer 1:1 Teilung des Chopperblattes ließen sich Frequenzen zwischen 45 bis 5000 Hz einstellen.

Laser zur Anregung von CO₂: Zur Charakterisierung des akustischen Resonanzverhaltens der Messzelle 1 und für Experimente mit SAW-Sensoren wurde der DFB-Diodenlaser (LD-2740-003-DFB-1, Toptica Photonics) eingesetzt. Der Laser regte den Rotations-Schwingungsübergang (P(J = 46) 3672.4 cm⁻¹) einer Oberschwingungs-Kombinationsmode des CO₂ an. Ausgangsleistung bei der Wellenlänge 2723 nm betrug 7 mW.

Laserdiode zur Anregung von H₂S: Für dieses Vorhaben wurde die Fabry-Perot Laserdiode FB-M1600-1000 HF zur Anregung von H₂S angeschafft. Sie stellt für Messungen von ultrakleinen H₂S Konzentrationen eine hohe Ausgangsleistung von maximal 1 Watt im Wellenlängen 1575-1590 nm bereit. Messungen mit der Laserdiode beschränkten sich lediglich auf Untersuchungen der Umgebungsluft auf H₂S im Labor der Heinrich-Heine-Universität (HHU), um die Funktionstüchtigkeit der ausgewählten Laserdiode nachzuweisen. Dazu wurde sie an die Messzelle 2 angeschlossen. Die Messungen an H₂S Spuren liefern ansonsten keine zusätzlichen Beiträge zur Methodenentwicklung.

Verwendete photoakustische Messzellen

Aufbau der Messzelle 1: Messzelle 1 besteht aus drei Segmenten (Abb. 6), die aus Edelstahl (V4A) gefertigt sind. Der massive Zellkörper schafft eine passive Temperaturstabilisierung, um konstante akustische Resonanzbedingungen zu gewährleisten. Die Verkleinerung des Kanaldurchmessers in den äußeren Segmenten

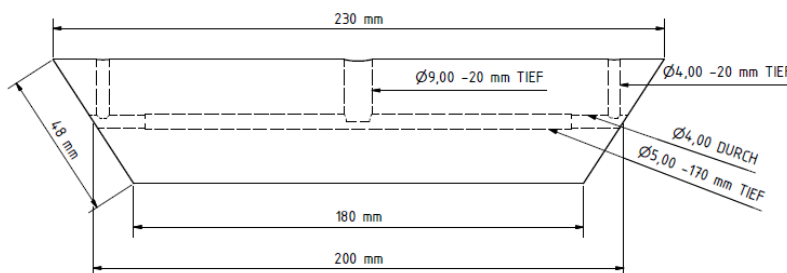


Abb. 6: Bemaßungen der Messzelle 1; Teflonscheiben zwischen den Endstücken und dem Mittelteil dichten die Zelle ab.

dient dazu, die Auflage der Fenster für Messungen bei höheren Drücken zu vergrößern. Mit der Gaszufuhr und -abfuhr hat die Zelle ein Innenvolumen von 4.18 cm³. Die Endstücke mit den angewinkelten Fenstern sind mit dem Mittelstück der Messzelle verschraubt, um die Fenster (Saphir, 3 mm, antireflex beschichtet, Oberflächenebenheit von $\lambda/2$ (IR-Bereich)) im Brewster-Winkel an die vertikale Strahlpolarisation eines Lasers auszurichten. Die mittige vertikale Bohrung nimmt den zylindrischen Mikrofonhalter auf. Die Dichtigkeit der

Messzelle wurde über Langzeitmessungen überprüft, indem die Zelle mit einem Prüfgas unter Druck (synthetische Luft, 1 ppm CO₂) befüllt und die zeitliche Konstanz des CO₂-Signals gemessen wurde.

Aufbau der Messzelle 2: Messzelle 2 wurde weitgehend aus käuflichen Rohrkomponenten (Swagelok, 3/4“) aufgebaut, die für Drücke bis 300 bar zertifiziert sind (Abb. 7 u. 8). Zur Reduktion des Kanalquerschnitts auf 5 mm wurde eine passgenaue Metallhülse eingesetzt, die in der Mitte zum Mikrofonkanal geöffnet ist. Der Mikrofonkanalquerschnitt deckt sich mit dem des Messkanals (Teilstück B), damit bei Umlenkung des Schalls auf das Mikrofon die Schallenergie nicht gemindert wird. Das piezoelektrische Mikrofon VM1000 wurde in eine Mikrofonhülse eingebettet, die passgenau in das Swagelok-Rohr eingesetzt wurde. Mikrofonhülse und Messkanalhülse wurden in ein Swagelok-T-Stück (3/4“) eingeführt. Ein optischer Kollimator (Excalibur HD FCP 20 Cell, Hellma) koppelte das Anregungslicht in die Zelle ein. Der Kollimator ist für Mes-

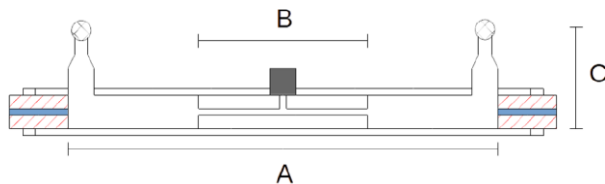


Abb. 7: Schnittskizze der Messzelle; der verkleinerte Querschnitt im zentralen Innenkanal liefert einen größeren Schalldruck; Bemessungen: A: Hauptrohr: 25.5 cm; Querschnitt 3/4“; B: zentraler Messkanal: Länge: 6.5 cm; Querschnitt 5 mm; senkrecht zum Messkanal befindet sich zentrisch der Mikrofonkanal

sungen bis 150°C und Drücken bis zu 250 bar zertifiziert. Mit seinem 3/4“ Swagelok-Gewinde konnte er direkt an den Messzellenkörper angeschraubt werden. Die Abdichtung zum Zellkörper geschah mittels eines Gold beschichteten High-Nickel Alloy C-Rings. Die eingangsseitige F-SMA-Aufnahme des Kollimators ermöglichte den direkten Anschluss der Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200 über einen Lichtwellenleiter.



Abb. 8: PAS-Messzelle zur Messung komprimierter Gase; die roten Endstücke kennzeichnen die optischen Kollimatoren

Mithilfe der 3D-CAD Software Autodesk „Inventor“ erhielt die Zelle für das Mikrofon VM1000 mittels 3D-Druck eine passgenaue Aufnahme, die sich als Blindstopfen in das Swagelok 3/4-Zoll System integrieren ließ. Auf der rechten Seite von Abb. 9 ist die Mikrofonkapsel zu sehen, mit der über ein normales Swagelok-Gewinde eine Druckdichtigkeit bis 200 bar gegeben war. Dazu wurde mit der Software „EasyEDA“ auch ein PCB-(printed-circuit-board) Platine entwickelt. Abb. 10 zeigt das Experiment zur Messung der Druckfestigkeit des Mikrogehäuses und zur Funktionsfähigkeit des Mikrophons bei hohen Drücken. Messzelle 2 wurde mit synth. Druckluft gefüllt und der Druck schrittweise in Stufen von 10 bar bis 150 bar erhöht. Der Schall wurde über einen breiten Frequenzbereich mit einem externen Schallgenerator (PiezoListen-Folie) in die Messzelle eingetragen und die Mikrofonssignale Fourier-transformiert. Das akustische Resonanzmuster änderte sich zwischen 20 bar und 110 bar nicht. Erst ab einem Druck von 130 bar wanderte das Resonanzsignal der Mikrofon-Cantilever zu höheren Frequenzen.

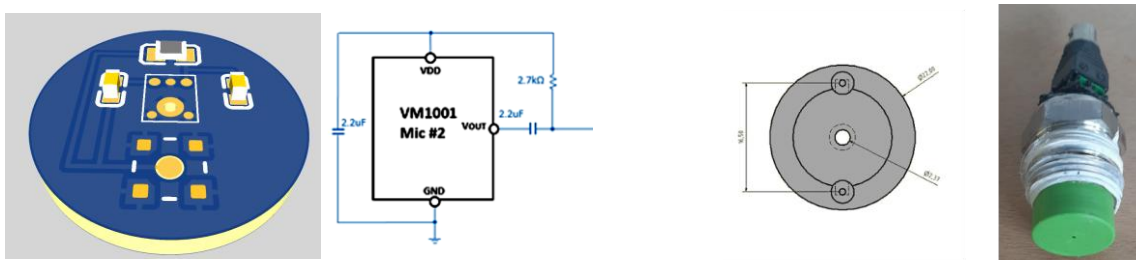


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der elektrischen Schaltung des Mikrophons auf der PCB und das 3D-Modell der Platine für das VM1000 Piezo-MEMS-Mikrofon (links). Die technische Zeichnung des Mikrofongehäuses für den 3D-Druck und das fertige Mikrofongehäuse, integriert in den Blindstopfen, sind rechts zu sehen.

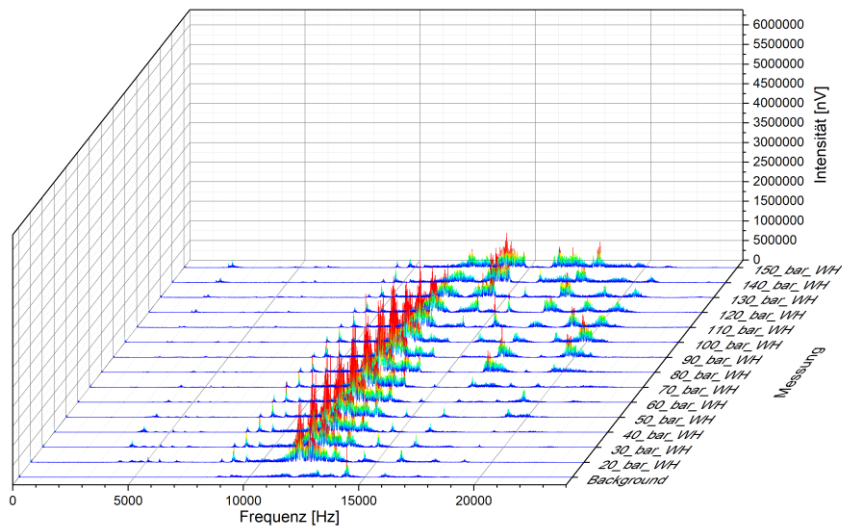


Abb. 10: Fourier-Spektrum der Mikrophonresonanzen bei Drücken 20 – 150 bar. Die Schallanregung erfolgte über einen außen an der Messzelle angebrachten Kontaktlautsprecher (PiezoListen)

akustische Eigenschaften der verwendeten Messzellen

Schallwellenanalyse mittels Fourier-Transformation: Die Fourier-Transformation überführt zeitliche periodische Druckänderungen am Schalldetektor in die Frequenzdomäne (Abb. 11). Durch die Fourier-Transforma-

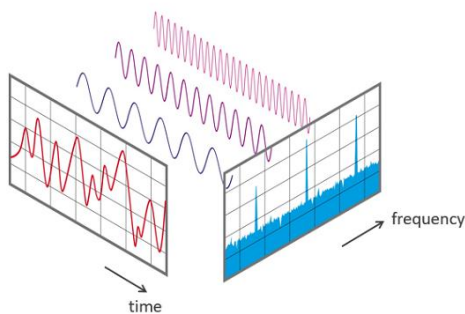


Abb. 11: Schematische Darstellung der Überführung eines Signalmusters aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne.

Bildnachweis:

Nti Audio, Fast Fourier Transformation, <https://www.nti-audio.com/de/service/wissen/fast-fourier-transformation-fft>

tion sind alle Schallsignale wie z.B. Rauschen voneinander isoliert. Das in der Frequenzdomäne vorliegende Nutzsignal bei der Repetitionsfrequenz der Lichtpulse kann dann störungsfrei ausgewertet werden.

Die akustischen Eigenschaften von Messzelle 1: Zur Charakterisierung des akustischen Resonanzverhaltens der Zelle wurde Umgebungsluft unter Atmosphärendruck mit ihrem Gehalt an CO₂ und Methan genutzt. Bei Durchstimmung der Pulswiederholfrequenz des Anregungslichtes wurde die longitudinale Grundresonanzfrequenz $f_0 = c/2L$ (c : Schallgeschwindigkeit, L : Resonatorlänge) der zylindrischen Zelle vermessen. Bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur (25°C) mit der Schallgeschwindigkeit 346.1 m/s wird das akustische Signal mit größter Signalstärke bei einer Pulswiederholfrequenz von 1011 Hz aufgezeichnet. Die Resonanzfrequenz f_0 entspricht einer Resonatorlänge L von 171.1 mm. Die Abweichung von der Innenrohrlänge (170 mm) an beiden Enden um 0.55 mm beruht auf dem Verhalten von Schallwellen an Kanalenden (Mündungskorrektur). Ein weiteres Signal bei ca. 2100 Hz fällt in den Bereich des ersten Obertons der fundamentalen longitudinalen Resonanz. Allerdings liegt das Zentrum dieser Resonanz nicht genau bei $2 f_0$. Es deutet darauf hin, dass zu dem Signal des ersten Obertons ein Signal mit sehr niedriger Frequenz hinzuaddiert wird. Das Fourier-Spektrum des Schalls zeigte eine Vielzahl akustischer Resonanzen, die sich eindeutig Teilresonatoren und Infraschall zuordnen ließen. Teilresonatoren ergeben sich z.B. aus den Endstücken der Messzelle oder den Teilvolumen der Gaszu- und Gasabführungen.

Die akustischen Eigenschaften von Messzelle 2: Die Auswertung der Fourier-transformierten Schallsignale ergab, dass in Messzelle 2 ein offener Resonator durch den zentralen Messkanal mit verringerten Querschnitt erzeugt wird. Zusammen mit den Endzylindern und dem zentralen Messkanal ist die Messzelle auch ein geschlossener Resonator. Mit den Schallgeschwindigkeiten von Luft (343 m/s) und Wasserstoff (1304.7 m/s) bei 20°C und Atmosphärendruck ergeben sich dann die fundamentalen longitudinalen Resonanzfrequenzen des offenen Resonators zu 2638 Hz und zu 10036 Hz. Die fundamentalen Resonanzen für den geschlossenen Resonator sind für Luft und Wasserstoff jeweils 672.5 Hz und 2558 Hz. Im Gegensatz zur Messzelle 1 zeigt Messzelle 2 kein Signalmuster, das akustischen Teilresonatoren ausweist, wohl aber Infraschall.

Mit der Messzelle 2 wurden vorwiegend PA-Messungen ausgeführt, bei denen auf den Aufbau einer Schallresonanz innerhalb des zentralen Messkanals verzichtet wurde. In diesen Experimenten wurden Repetitionsfrequenzen der Lichtpulse im Bereich zwischen 10 – 14 kHz gewählt, die in dem Resonanzfrequenzbereich des Mikrophons Vesper VM1000/1001 liegen. Die Eigenresonanzen des Mikrophons wurden aus den Experimenten zur Druckbeständigkeit des Mikrophons bestimmt (Abb. 10).

Die Fourier-Spektren der nicht-resonanten PA-Signale zeigen neben Infraschall ausschließlich Signale, deren Frequenzen aus der Repetitionsfrequenz der Lichtpulse und deren ganzzahligen Vielfachen bestehen.

Die verwendeten photoakustischen Apparaturen

Messaufbau zu Photoakustik-Messungen mit Messzelle 1: Abbildung 12 zeigt die Komponenten des Messaufbaus, der um die Messzelle 1 zusammengestellt wurde. Laser, Chopper und die Messzelle wurden auf einem Tisch montiert. Die übrigen nicht direkt sichtbaren Komponenten sind die Steuereinheit SYST 100 des Lasers, die Steuereinheit des Choppers und das Audio-Interface Focusrite Scarlett 2i2.

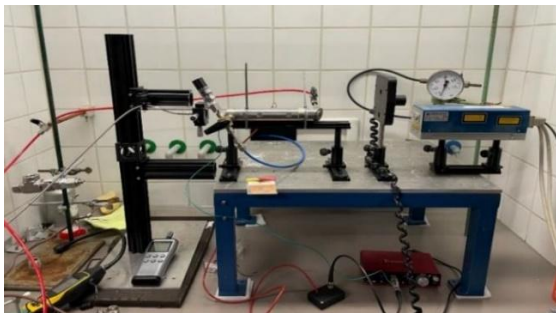


Abb. 12: Abbildung des Messaufbaus 1; Messzelle, Chopper und Laser sind auf einer Montage-Lochplatte aufgebaut; die optische Apparatur ist in einem Digestorium in einem Labor an der HHU aufgebaut; die Messperipherie befindet sich außerhalb des Digestoriums

Messaufbau zu Photoakustik-Messungen mit Messzelle 2: Der Messaufbau wird in Abb. 13 dargestellt. Ein Funktionsgenerator sendet eine Rechteck-Pulsfolge mit einstellbarer Frequenz und Amplitude an den Laserdriver (6340 ComboSource control unit, arroyo instruments). Zur Erzeugung der Laserpulse temperiert dieser die Laserdiode und moduliert die Stromstärke mit den vom Funktionsgenerator ankommenden Signalen. Der Laser (TRIO-1680-3.5 W-FC200 (Alkela)) ist über eine Multimode SMA-Glasfaser mit der PA-Messzelle verbunden. Die akustischen Signale werden vom piezoelektrischen Mikrophon detektiert und als elektrische Signale über ein 50 Ω BNC-Kabel an das Audiointerface übertragen.

Für Messungen von CO Spuren in Wasserstoff wurde die Messzelle modifiziert. Dazu wurde der Kollimator FiberPorts PAF2S-11E an die Messzelle für Messungen im mittleren IR-Bereich angeflanscht. Die Gesamtlänge des Messzylinders wurde gekürzt und das Inlet entfernt. Damit sollte festgestellt werden, ob ein größerer Durchmesser und eine kürzere Strecke für die Lichtabsorption Spurengasanalytik im einstelligen ppb-Bereich möglich macht.

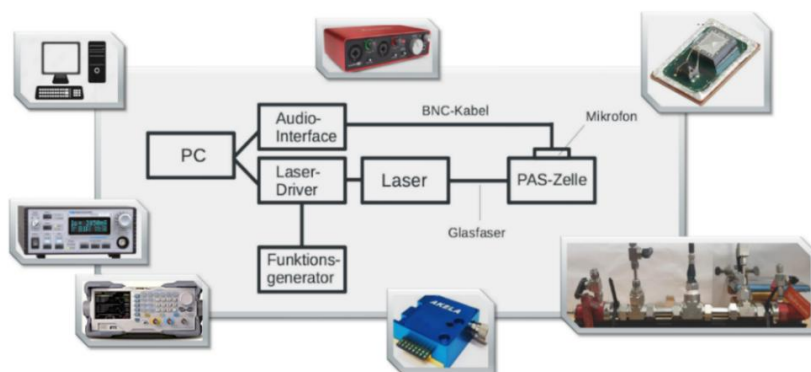


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Messapparatur 2

Gasmischungen zur Charakterisierung von PAS-Messungen von Analytkomponenten in Wasserstoff

Zur Frage, inwieweit Trägergase die Größe der PA-Signale beeinflussen, wurden Gasmischungen aus Methan und Wasserstoff sowie Methan und Luft untersucht. Für diese Messungen wurde eigens eine Gasmischapparatur aufgebaut. Sämtliche Einzelteile der Apparatur wie Dreiwegventile, Schnellkupplungskörper, Dosierventile, Absperrventile und Rohrleistungsstücke waren aus Edelstahl (Swagelok). Die Rohre hatten einen Innendurchmesser von 4 mm. Die Anlage wurde mit zwei Massenflussreglern (EL-FLOW, Prestige, FG-201CV-RBD-22-E-DA-000, Bronkhorst) ausgerüstet. In einem T-Stück (Innendurchmesser ¼ Zoll) wurden durch frontales Anströmen Trägergas und Analytgas vermischt. Die Messungen wurden mit der Messapparatur 1 in zwei

Varianten ausgeführt. Für beide Trägergase ergaben sich gemäß Gleichung 1 lineare Zusammenhänge zwischen PA-Signal und zugehöriger Konzentration (Abb. 14). Durch die Vergrößerung des Zellinnenvolumens (Variante 2) verringerten sich gemäß der Verkleinerung der Zellkonstante die PA-Signale und bestätigten den Einfluss der Zellkonstante auf das PA-Signal.

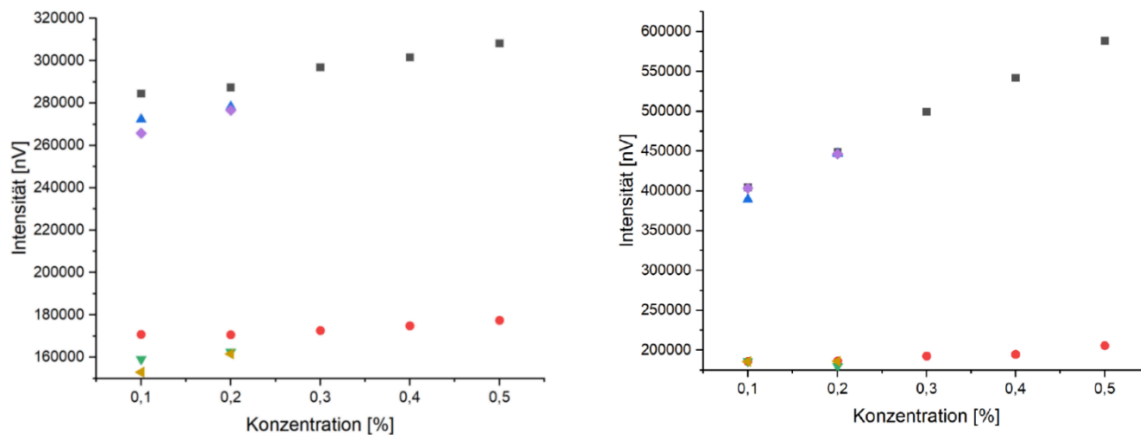


Abb. 14: Messung von PA-Signalen mit Messapparatur 1 bei verschiedenen Konzentrationen von Methan in Wasserstoff (links) und Luft (rechts); Atmosphärendruck; Laserdioden-Temperatur 20°C; Repetitionsfrequenz Wasserstoff: 3200 Hz; Repetitionsfrequenz Luft: 850 Hz; Messzelle 1 (größere Signale); kleinere Signale: Innenvolumen der Messzelle 1 erweitert durch extern angebrachten Schlauch; Konzentrationsangaben sind bezogen auf Volumenströme: 0.1 % entspricht Trägergas: 0.2 l/min Analyt: 0.2 ml/min; Farbkodierung (Wasserstoff): schwarzes Quadrat/roter Kreis: 0.2l / min; blaues/grünes Dreieck: 0.4 l/min; violette Raute/beige Dreieck: 0.5 l/min Farbkodierung (Luft): schwarzes Quadrat/roter Kreis: 0.2 l / min; blaues/grünes Dreieck: 0.4 l/min; violette Raute/beige Dreieck: 0.5 l/min

In Variante 1 unterscheiden sich beim Wechsel der Trägergase die konzentrationsabhängigen Signalwerte beträchtlich. Die Steigung des Graphens aus den Wasserstoffmessungen beträgt 20 μV bei einer Änderung der Konzentration von 0.4%. Im gleichen Konzentrationsbereich wächst das PA-Signal im Trägergas Luft um 170 μV . Damit unterscheiden sich beide Steigungen um den Faktor 8.5. Dieser Unterschied resultiert gemäß Gleichung 1 aus dem Verhältnis der Produkte $(F\eta)_{\text{Luft}} / (F\eta)_{\text{H}_2}$. Gemäß den Gleichungen 2 u. 3 und den Parametern für Luft (ν : 17.98 μPas ; ρ : 1.20 kg/m^3 ; $\gamma_{\text{Luft}}=1.4$; $\gamma_{\text{H}_2}=1.67$) ist das Verhältnis $F_{\text{Luft}} / F_{\text{H}_2} = 3.1$. Damit errechnet sich das Verhältnis $\eta_{\text{Luft}}/\eta_{\text{H}_2}$ zu 2.74. Abgesehen vom verkleinerten Wert der Zellkonstante ist die Stoßwechselwirkung in Wasserstoff zur Erzeugung von PA-Signalen um 0.36 schwächer als in Luft.

Erreichte Erfassungsgrenzen bei Atmosphärendruck und in komprimierten Gasen

Die Bestimmung von Erfassungsgrenzen über Verdünnungsreihen verlangt hoch präzise arbeitende, kalibrierte Mischapparaturen. In diesem Vorhaben wurden Prüfgase mit zertifizierten Spurenkomponenten vermessen und unter Verwendung von Gleichung (1) auf Erfassungsgrenzen linear extrapoliert. Zur Feststellung von Erfassungsgrenzen wurde synth. Luft (Linde) verwendet und der Restgehalt an Kohlenwasserstoffen gemessen. Der Restgehalt an Kohlenwasserstoffen beläuft sich auf ≤ 100 ppb und ist damit mit der Konzentration an NO_2 (≤ 0.1 ppm) die kleinste Konzentration an Begleitkomponenten in einem zertifizierten Gas. Die übrigen Spurenkomponenten sind H_2O (≤ 2 ppm), CO_2 (≤ 1 ppm), CO (≤ 1 ppm). Für die Qualitätssicherung sollte gelten, dass für eine Beurteilung einer Grenzkonzentration die Vorschrift DIN 32645 gelten muss, nach der das zu detektierende Signal den zehnfachen Wert der Signalunschärfe aufzuweisen hat.

Messaufbau 1: Bei der direkten Anregung des Rotations-Schwingungsübergang der $2\nu_3$ Oberschwingung von Methan bei 6057 cm^{-1} (1651 nm) durch den Laser im Messaufbau 1 gibt es durch die weiteren Spurenkomponenten keine Beeinflussungsmöglichkeit, da deren Übergänge nicht mit dem des Methans zusammenfallen. Wird die Konzentration der Kohlenwasserstoffe gleich 100 ppb angesetzt und festgesetzt, dass nur Methan vorliegt, ergab die Messung des Prüfgases bei 1651 nm (Leistung 15 mW, Repetitionsfrequenz 851 Hz ein Signal von 51255 nV. Dieses Signal muss um das Schallbeitrag des Chopperblattes von 37840 nV bei 851 Hz bereinigt werden. Zusätzlich muss das PA-Signal von 4900 nV abgezogen werden, dass durch die Absorption von Licht durch die Messzellenfenster erzeugt wird und durch separate Messungen ermittelt wurde. Bei einer Signalunschärfe von 10 nV entspricht damit einem Signal von 8515 nV eine Konzentration von 100 ppb Methan. Extrapoliert, entspricht ein PA-Signal von 1 ppb Methan 85 nV und erreicht damit ungefähr das Zehnfache der Signalunschärfe. Mit der Repetitionsfrequenz von 851 Hz wurde in diesem Experiment das Resonanzverhalten der Messzelle nicht genutzt.

Es wurde auch untersucht, bis zu welchem Druck das MEMS-Membran-Mikrofon im Messaufbau 1 verwertbare Messsignale liefert. Messungen am Prüfgas (1% Methan, synth. Luft) bei Anregung der $2\nu_3$ Oberschwingung von Methan zeigten zwischen 1 bis 5 bar einen linearen Zusammenhang zwischen PA-Signal und Druck. Dieser flacht bei 5 bar deutlich nichtlinear ab. Um 10 bar stellte sich das PA-Signal erst nach Minuten ein, was auf eine verminderte Funktionalität der Membran im Kondensatormikrofon zurückzuführen ist. Anscheinend wurde die Membran rückseitig angepresst, wobei der Druckausgleich auf der Rückseite der Membran sehr langsam erfolgte. Ein ähnliches Verhalten stellte sich mit dem Prüfgas (1% Methan, N_2) ein. Interessant ist, dass das PA-Signal von Methan in N_2 bei 5 bar den Wert von $35 \mu V$ zeigte und in Luft den Wert von $50 \mu V$ annahm. Dieses Ergebnis läuft dem Befund zuwider, dass der angeregte Schwingungszustand des O_2 angeregte Schwingungszustände des Methans merklich löscht und PA-Signale im Wert senkt.

Messzelle 2: Mit Messzelle 2 wurden mit dem gleichen Prüfgas (synth. Luft) auch Erfassungsgrenzen unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Laserdioden-Temperaturen bestimmt (Tabelle 3). Von den angegebenen Messwerten ist der Anteil des PA-Signals von 630 nV, der auf der Lichtabsorption der Fenster (Kollimator) zurückzuführen ist, abgezogen. Dieser Wert resultierte aus Messungen von synth. Luft mit Licht aus einem Wellenlängenbereich, in dem keine Rotations-Schwingungsübergänge der $2\nu_3$ Oberschwingung angeregt werden können.

Laserdioden-Temperatur	PAS-Signal / nV
20°C	322282
30°C	255673
40°C	150476

Tabelle 3: Bestimmung der Methankonzentration (< 100 ppb) in synthetischer Luft (Linde) bei Atmosphärendruck; Messungen erfolgten mit der Messzelle 2, der Laserdiode und dem piezoelektrischen MEMS-Mikrofon VM1000/1001; Signalunschärfe: 10 nV;

Bezieht man sich auf den Wert des PA-Signals bei der Laserdioden-Temperatur von 20°C, so erzeugt unter diesen Messbedingungen eine Methankonzentration von 1 ppb ein Signal $3.22 \mu V$ bei Atmosphärendruck. Da die Unschärfe der Messwerte im Bereich von 10 nV liegt, ist mit diesem Messaufbau theoretisch eine Erfassungsgrenze von Methan im oberen zweistelligen ppt-Bereich unter Berücksichtigung der Norm DIN 32645 detektierbar. Dieser Signalwert wurde nicht durch die begleitenden Spurengase beeinflusst, da alle genannten Spurengase in dem Emissionswellenlängenbereich nicht angeregt werden können.

Vergleicht man die Messungen zur Bestimmung der Erfassungsgrenzen, die mit beiden Messapparaturen durchgeführt wurden, so lässt sich feststellen, dass sich trotz der geringeren Empfindlichkeit des piezoelektrischen Mikrophons mit der Messapparatur 2 aufgrund der größeren Lichtleistung von 2 W eine niedrigere Erfassungsgrenze erreichen ließ.

Während der Projektlaufzeit bestand die Gelegenheit, im Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik (IUTA) den Messaufbau 2 an zwei verschiedenen Drucklufttestständen über einen Bypass anzuschließen. Seitens des Instituts wurde gebeten, komprimierte Umgebungsluft, die, bevor sie in den Teststand geleitet wurde, einen Aktivkohlefilter passierte, auf Alkanenspuren zu untersuchen. Zuerst wurden an einem 8 bar Teststand gemessen (Abb. 15).

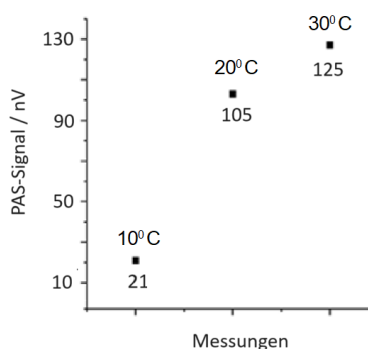


Abb. 15: PA-Messungen von komprimierter Umgebungsluft am 8 bar Teststand (Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik); Messungen von Restkonzentrationen an Alkanen mittels Messaufbau 2; Die Laserdioden-Temperaturen beziehen sich auf Wellenlängenintervalle des Anregungslichtes; der Beitrag zu den PAS-Signalen aus der Absorption der Fenster (630 nV) wurde abgezogen; Repetitionsfrequenz: 13200 Hz

Das Profil der Signalwerte bei unterschiedlich gewählten Wellenlängenintervallen des Anregungslichtes unterscheidet sich signifikant zu den Werten aus Tabelle 3. Aus dem zu den anderen gemessenen PA-Signalwerten relativ hohen Wert bei der Laserdioden-Temperatur von 30°C lässt sich schließen, dass vermutlich längerketten Kohlenwasserstoffe vom Kompressor emittiert wurden.

Die niedrigen Signalwerte zwischen 20 nV und 130 nV zeigen, dass in dem untersuchten Gas Ultraspuren an Kohlenwasserstoffen vorlagen. Eine genaue Konzentration lässt sich nicht angeben, da eine direkte Korrelation zwischen den Messwerten aus Tabelle 3 und den Messwerten zum Gasdruck von 8 bar nicht möglich ist, da

zum einem die Zusammensetzung der Alkanspuren unterschiedlich ist und nur grob angegeben werden kann, wie der Parameter η vom Druck abhängig ist. In den Messungen zum Druck von 8 bar lagen die Kohlenwasserstoffe sicher im Bereich zweistelliger ppt-Konzentrationen vor.

Wie bei den Messungen mit der Messzelle 1 wurde auch bei diesen Messungen die Repetitionsfrequenz der Laserpulse nicht auf die Frequenz der fundamentalen longitudinalen Resonanz des Messkanals (65 mm) von 2638 Hz eingestellt, sondern die Repetitionsfrequenz von 13200 Hz gewählt.

Spurengase wurden am zweiten Teststand bei 30 bar gemessen. Auch an diesem Messstand wurde der Restalkengehalt von Umgebungsluft gemessen, nach dem die Luft Aktivkohlefilter passiert hatte. Die Abb. 16 zeigt Alkanspuren der nachgereinigten Luft. Die Graphen der Messungen bei 8 bar und 30 bar unterscheiden sich signifikant. Die PA-Signale in der Messung bei 30 bar zeigen einen stetigen Abfall, wenn die Laseranregung bei längeren Wellenlängen erfolgt. Ein Grund für diesen Wechsel in den Signalintensitätsverhältnissen kann darin liegen, dass beide Messungen an zwei Testständen durchgeführt wurden, die sich in ihren Kompressoren und nachgeschalteten Filtern zur Reinigung der Umgebungsluft unterschieden. Ein elementarer Grund kann darin liegen, dass der Parameter η bei höheren Drücken auch davon abhängig ist, welche Art von Schwingung (C-H Streckerschwingung einer Methlgruppe oder einer Methylengruppe) angeregt wurde.

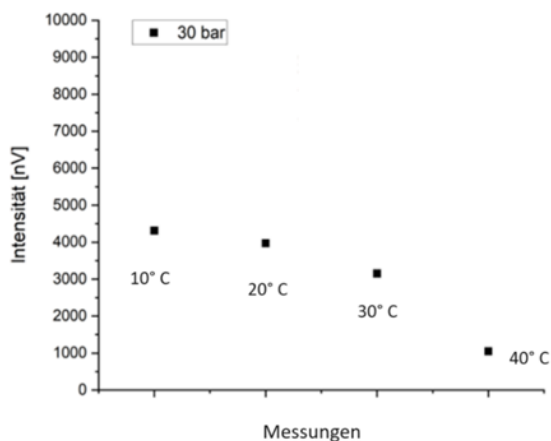


Abb. 16: Messungen des Gehaltes an Methan in komprimierter Luft (30 bar) im Vergleich zu den Messungen bei 8 bar aus Abb. 15

Unabhängig davon, welche Ursachen für die druckabhängigen Veränderungen in beiden Graphen 15 und 16 vorliegen, zeigt der Vergleich der PA-Signalwerte aus beiden Druckbereichen, dass die Signalwerte durch Erhöhung des Drucks im Trägergas sich nicht verkleinert, sondern zugenommen haben. Das Signal bei 8 bar beträgt für den Wellenlängenbereich, der durch die Laserdioden-Temperatur von 30°C eingestellt wird, 125 nV, bereinigt um den Beitrag des Messzellenfensters. Der Druck von 30 bar ist um den Faktor 3.75 größer als der bei 8 bar. Wieder bezogen auf den Wellenlängenbereich, der durch die Laserdioden-Temperatur von 30°C eingestellt wird, wächst das PA-Signal nach Abzug des Fensteranteils auf 2370 nV an. Multipliziert man den Signalwert, der bei 8 bar für die Restmenge an Methan erhalten wurde, mit 3.75 um auf 30 bar zu kommen, ergibt sich ein Wert von 480 nV, der ungefähr nur ein Fünftel des gemessenen Wertes bei 30 bar beträgt.

Diese markante Abweichung lässt den Schluss zu, dass der Parameter η stark vom Druck des jeweiligen Trägergases abhängig ist. Es kann vermutet werden, dass Sauerstoff im Trägergas für die Vergrößerung der PA-Signale verantwortlich ist. Bei Atmosphärendruck wird die lange Lebensdauer schwingungsangeregter O₂ Moleküle für eine Minderung von PA-Signalen in Luft verantwortlich gemacht. Diese Befund ist über Trägergase mit unterschiedlichen Konzentrationen an Sauerstoff abgeleitet worden. Bei höheren Drücken ist es möglich, dass die Konzentration an schwingungsangeregten O₂ Molekülen durch höhere Stoßraten mit umgebenden Molekülen reduziert wird und so die Schwingungsenergie in Translationsenergie (Schall) umgewandelt wird, so dass sich die PA-Signale bei steigenden Gasdrücken vergrößern.

Das Fazit dieser Messungen ist, dass Ultraspuren in komprimierter Luft aufgrund der hohen PA-Signalwerte problemlos messbar sind. Verlässliche Messergebnisse können gegenwärtig nur auf den jeweiligen Druckwert bezogen werden, weil die präzise Druckabhängigkeit der Parameterfunktion η noch aufzuklären ist.

Spurengasmessungen von CO in Wasserstoff bei Atmosphärendruck

Zur Bestimmung der erreichbaren Grenzkonzentration an CO in Wasserstoff wurde auf die Messung zweier Prüfgase mit zertifizierten Konzentrationen an CO (100 ppm und 10 ppm) zurückgegriffen. Auf weitere Konzentrationen zwischen diesen Konzentrationsstützpunkten wurde verzichtet, da diese durch eigene Gasmischungen mittels der Gasmischapparatur hätten zusammengestellt werden müssen. Obwohl die genutzte Mischapparatur zufriedenstellend eingestellt war, war sie für die exakte Einstellung dieser

Konzentrationen sicherlich nicht geeignet. Die Messungen von CO-Spuren in Wasserstoff wurden bei Atmosphärendruck gemacht, da der FiberPort für Messungen oberhalb Atmosphärendruck nicht ausgelegt ist. Abb. 17 zeigt die Signalwerte der beiden Prüfgase. Beide Messpunkte werden mit dem PA-Signal von reinem Wasserstoff N30 verglichen. Der Messwert von reinem Wasserstoff lieferte ein Mikrophonsignal von $W = 1.250$ mV, das durch die Absorption des Fenstermaterials erzeugt wurde, da zwischen 2150 cm^{-1} und 2180 cm^{-1} kein Gas eine Absorption zeigt. Das Prüfgas mit 10 ppm CO ergab ein Signal von 1.272 mV, so dass $22.7\text{ }\mu\text{V}$ auf die Anwesenheit von CO entfallen. Aus Gleichung (1) folgt, dass 100 ppb 227 nV liefern. Bei einer Signalunschärfe von 10 nV lässt sich trotz der Aufweitung des Messkanals in Messzelle 2 CO unterhalb des in Tabelle 1 angegebenen Grenzwertes gut bestimmen. Mit der eigentlichen Messzelle 2 kann die Erfassungsgrenze weiter abgesenkt werden. Werden die Messpunkte von der Mischung aus reinem Wasserstoff mit 10 ppm CO linear fortgesetzt, wird für die Mischung aus Wasserstoff mit 100 ppm CO ein wesentlich niedrigerer PAS-Signalwert errechnet, als er gemessen wurde. Für diese Nichtlinearität kann gemäß Gleichung (1) der Term η verantwortlich gemacht werden. Mit steigender Konzentration an CO nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass CO-Moleküle auch in den Energietransfer von Schwingungsenergie in mechanische Translationsenergie eingebunden werden und so den Schalldruck erhöhen.

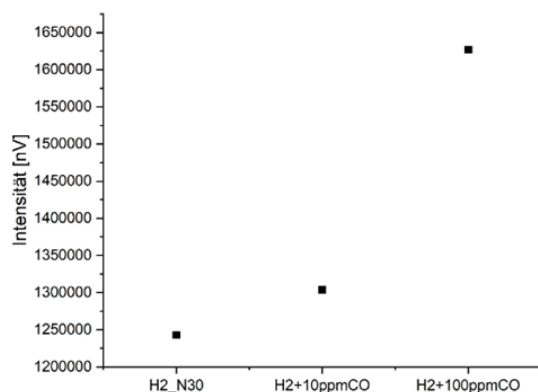


Abb. 17: PA-Signale von CO-Konzentrationen aus zwei Testgasen; Testgaskonzentrationen: 10 ppm in H_2 und 100 ppm CO in H_2

PAS-Messungen in komprimierten Gasen im Bereich akustischer Resonanzen

Da die Messzelle 2 über druckfeste optische Kollimatoren abgeschlossen wird, wurden mit ihr PA-Messungen an einem Prüfgas (10 ppm Methan in synth. Luft) über den Druckbereich von 1 bar bis 50 bar durchgeführt. Die Messungen wurden im Frequenzbereich der fundamentalen longitudinalen Resonanz des zentralen Inlets (bei Atmosphärendruck: 2638 Hz) und der fundamentalen longitudinalen Resonanz der gesamten Messzelle (bei Atmosphärendruck 672.5 Hz) eingestellt. Neben der Nutzung von Schallresonanzen sollte festgestellt werden, inwieweit akustische Kombinationstöne die PA-Signale in komprimierten Gasen beeinflussen. In diesem Frequenzbereich wurden die Repetitionsfrequenzen der Lichtpulse in Schritten von 25 Hz durchgestimmt, um zu vermeiden, dass durch eine durch Druck bedingte Verschiebung der Resonanzfrequenz bei fest gewählter Repetitionsfrequenz das PA-Signal aus dem Maximum der akustischen Resonanzhüllkurve herauswandert.

Aus Abb. 18 ist zu ersehen, dass die PA-Signale bei Atmosphärendruck in dem Bereich 3125 Hz bis 3450 Hz ein breites Maximum durchlaufen mit einem Zentrum zwischen 3275 Hz und 3300 Hz. Dies deckt sich ungefähr mit der Frequenz der Kombinationsfrequenz aus $2638\text{ Hz} + 672.5\text{ Hz} = 3310.5\text{ Hz}$. Bei Drücken von 2 barg bis 6 barg wurde das maximale PA-Signal bei dieser Kombinationsfrequenz detektiert, wobei die Signale nahezu gleiche Werte zeigen, obwohl mit steigendem Druck die Dichte der Analytmoleküle und somit die Teilchenzahl pro Volumen steigt. Diese zur Gleichung (1) abweichenden Ergebnisse setzen sich in weiteren Druckerhöhungen nicht systematisch fort. Ohne Interpretation von Details lässt sich ableiten, dass für PA-Messungen in komprimierten Gasen die Wahl der Repetitionsfrequenz des Anregungslichtes eine wichtige Rolle spielt. Die Messungen zeigten, dass wenn Repetitionsfrequenz und Resonanzfrequenz gleich sind, das PA-Signal zur Konzentration der Analytmoleküle nicht mehr proportional ist. Die fehlende Proportionalität liegt wahrscheinlich darin, wie mechanische Energie in einer stehenden Schallwelle gespeichert und dissipiert wird. Jede stehende Schallwelle kann vermutlich nur eine bestimmte maximale mechanische Energie speichern.

Dieses Resultat ist neu und überraschend. Daraus lässt sich für zukünftige Messungen bei hohen Drücken ableiten, dass Repetitionsfrequenzen nicht mit Resonanzfrequenzen der Messzelle zusammenfallen sollten, wenn Gleichung (1) erfüllt bleiben soll.

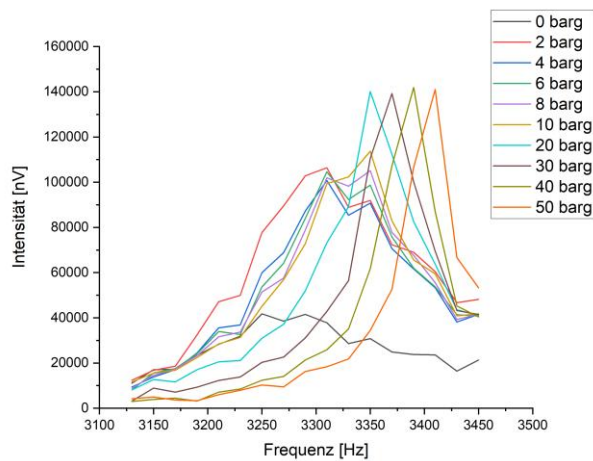


Abb. 18: Abhängigkeit der PA-Signale von der eingestellten Pulsrepetitionsfrequenz als Funktion des Gasdruckes zwischen Atmosphärendruck und 50 barg; die eingestellten Drücke sind farbig kodiert und folgen der eingeblendeten Legende; Die Messungen erfolgten mit Messzelle 2 bei Raumtemperatur und Verwendung eines Prüfgases (10 ppm Methan in synth. Luft); die Anregung des Methans erfolgte mit der Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200 bei einer Dioden-Temperatur von 20°C

Messungen in komprimiertem Wasserstoff mit Messzelle 1

Um zu bestätigen, dass Repetitionsfrequenzen und akustische Resonanzfrequenzen nicht identisch sein sollten, wurden mit einem Prüfgas (100 ppm Methan in Wasserstoff) Messungen mit der Apparatur 1 nachgestellt. Bezogen auf die Länge des offenen akustischen Resonators wurde die Repetitionsfrequenz auf die fundamentale longitudinale Resonanz (3837 Hz, Wasserstoff bei Atmosphärendruck, 20°C) eingestellt. Bei dieser Frequenz ließ sich kein stabiles Signal reproduzierbar messen. Ein stabiles Signal wurde bei einer Frequenz von 971.5 Hz erhalten (Abb. 19). Diese Frequenz mit $4 \times 971.5 \text{ Hz} = 3886 \text{ Hz}$ ist eine Subharmonische

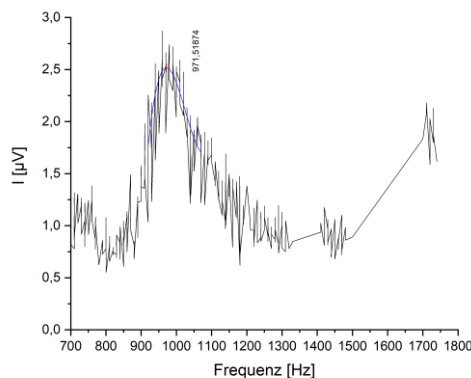


Abb. 19: Messung von Methan (100 ppm) in Wasserstoff bei Atmosphärendruck in Messzelle 1; die PAS-Signale sind Fourier-transformiert; im Bereich des Maximums ist eine spline-Funktion (blaue Kurve) über die Signale gelegt; Anregungsleistung 12.5 mW

zur fundamentalen longitudinalen Resonanz für die Länge des akustischen Resonators zu 16.78 cm (1.1 mm Mündungskorrektur). Subharmonische Schallwellen entstehen durch nichtlineare akustische Effekte sowie durch Schalldämpfung und bilden umlaufende Schallwellen aus. Das in Abb. 19 dargestellte PA-Signal ist von einem dichten Signalbündel eingehüllt, was zeigt, dass die subharmonischen Schallwelle mit Infraschallwellen kombiniert, die auch umlaufende Wellen sind. Das Maximum der in Abb. 19 gezeigten PA-Signalbande bei 971.5 Hz hat eine Signalintensität von 2.5 µV mit einem Sockelwert von 0.75 µV, so dass 100 ppm Methan $1.75 \text{ µV} = 1750 \text{ nV}$ als Signal liefern. Bei einer linearen Relation zwischen PA-Signalwert und Teilchendichte ergibt 1 ppm Methan ein Signal von 17.5 nV. Dieser Signalwert wurde bei einer Laserausgangsleistung von 12.5 mW erreicht. Erhöht man den Druck um 1 bar, verschiebt sich die Frequenz der akustischen Resonanz zu 1030.9 Hz, obwohl der Wert der Schallgeschwindigkeit sich nur unwesentlich ändert (Abb. 20).

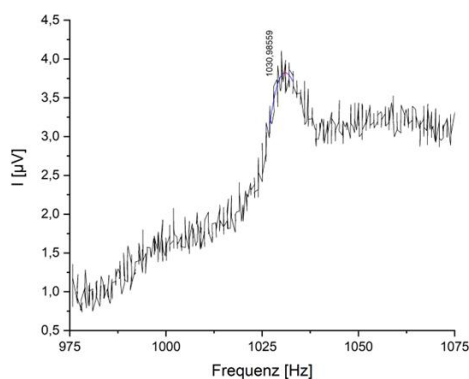


Abb. 20: Messung von Methan (100 ppm) in Wasserstoff bei einem Überdruck von 1 bar in Messzelle 1; die PA-Signale sind Fourier-transformiert; über den dargestellten Frequenzbereich ist eine spline-Funktion (blaue Kurve) über die Signale gelegt worden; Anregungsleistung 12.5 mW

Dieses Signal scheint bereits in der Messung bei Atmosphärendruck vorzuliegen, weil die Kontur des Signals aus der Messung bei Atmosphärendruck stark asymmetrisch ist. Die Messung bei 2 bar lieferte ein Signal von 1.15 μV , das im Vergleich zur Messung bei Atmosphärendruck deutlich niedriger ist.

Messungen von Methanspuren in industriell produziertem Wasserstoff an einer Abfüllanlage im Chemiepark Marl

Durch Kontakte aus einem vergangenen Vorhaben ergab sich, im Chemiepark Marl Messungen an komprimiertem Wasserstoff durchführen zu können. Vom Betreiber der Abfüllanlage wurden erbeten, den Alkangehalt des direkt produzierten Wasserstoffs, bevor es zu der ersten Filtereinheit geführt wird, zu messen. Abbildung 21 zeigt den Zugang zur Abfüllanlage, an der per Bypass die Photoakustik-Apparatur angeschlossen wurde. Der Aufbau der Apparatur fand in einem Freiluftlabor statt, das ungefähr 20 m von der Abfüllanlage entfernt stand. Für die Messungen verlegte der Betreiber von der Abfüllanlage eine Rohrleitung zum Freiluftlabor. Der Aufbau der Photoakustik-Apparatur im Freiluftlabor geschah innerhalb einer Stunde, so dass danach direkt mit den Messungen begonnen werden konnte.



Abb. 21: Ansichten zum Zugang zur Wasserstoff-Abfüllanlage im Chemiepark Marl

Zur Vorbereitung auf diese Messungen wurden Photoakustik-Spektren im Bereich des ersten Obertons der asymmetrischen C-H Streckschwingungen von einer Reihe kurzketziger Alkane aufgenommen (Abb. 22). Für die Aufnahme der Spektren wurden die Wellenlängenbereiche der Laseremission durch Änderung der Temperatur der Laserdiode TRIO-1680-3.5 W-FC200 in Schritten von 2 K durchgestimmt. Aus den Graphen in Abb. 22 lässt sich entnehmen, dass die einzelnen Verbindungen Ethan, Propan und n-Butan um den Spektralbereich, der durch die Laserdioden-Temperatur von 25°C ausgewiesen ist, jeweils ein maximales PA-Signal

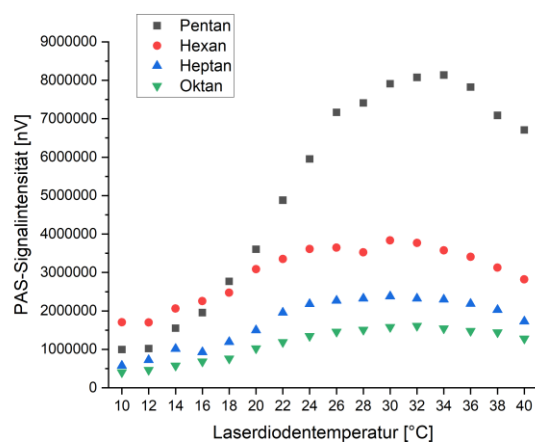
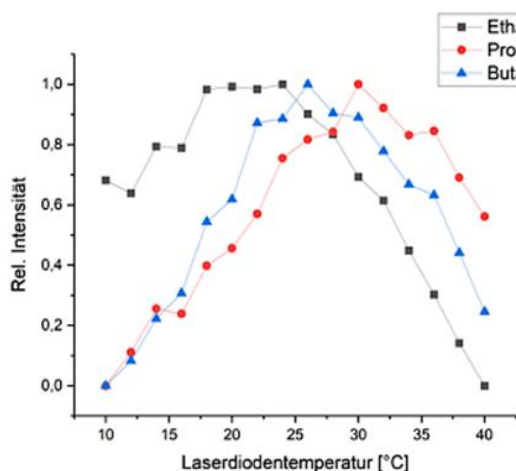


Abb. 22: PA-Signalintensitäten von Ethan, Propan und n-Butan (links) sowie Pentan, Hexan, Heptan und Okтан (rechts) bei Durchstimmen der Emissionswellenlängen durch Erhöhung der Laserdioden-Temperatur zwischen 10° und 40°C in 2 K Schritten; Anregung des 1. Obertons der asym. C-H Streckschwingungen; Pulsrepetitionsfrequenz: 13200 Hz

zeigen. Bei den nächst längerkettigen Alkanen werden die Maxima der PA-Signale in Bereiche längerer Wellenlängen verschoben, da im Vergleich zu den C-H Streckschwingungen der Methylgruppen die C-H Streckschwingungen der Methylengruppen bei längeren Wellenlängen angeregt werden.

Zur Bewertung, zu welchen Anteilen Kohlenwasserstoffe sich im direkt produziertem Wasserstoff befinden, wurde Wasserstoff vom Reinheitsgrad 3.0 als Vergleich herangezogen. Über den Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Wasserstoff 3.0 konnten keine verlässlichen Werte erhalten werden, da die zugehörigen Datenblätter diese Angabe nicht auswiesen. Aus dem Verlauf der PA-Signale im Spektrum von Wasserstoff 3.0 bei Atmosphärendruck ließ sich schließen, dass zum größten Teil Methan vorliegt (Abb. 23). Geht man davon aus, dass Methan ausschließlich das PA-Signal bei Anregung mit Wellenlängen aus dem Spektralbereich zur Laserdioden-Temperatur von 20°C aufbaut, lässt sich der Gehalt an Methan im Wasserstoff 3.0 aus den Messungen an synthetischer Luft mit gleichem Messaufbau bei Atmosphärendruck, dem Verhältnis der Zellkonstanten von Messzelle 2 für die Trägergase Luft und Wasserstoff und dem Verhältnis $\eta_{\text{Luft}}/\eta_{\text{H}_2}$ bestimmen. Aus den Messungen an synth. Luft ergab sich, dass 100 ppb Methan bzw. Kohlenwasserstoffe bei Anregung mit Licht aus dem Spektralbereich, der durch die Laserdioden-Temperatur von 20° C eingestellt wurde, ein Signal von 322282 nV liefern. Der Wasserstoff mit Reinheitsgrad 3.0 zeigt für denselben Wellenlängenbereich nach Abzug des Beitrages der Messzellenfenster (630 nV) ein Signal von 79370 nV. Um beide Signalwertangaben zum Methangehalt miteinander zu korrelieren, muss der Wert aus den Messungen im Trägergas Wasserstoff 3.0 gemäß abgeleiteter Relation mit dem Faktor 4.35 multipliziert werden. Der Wert von 345259 nV entspricht dann dem Methangehalt in Luft. Gemäß der Proportionalität zwischen PA-Signal und Konzentration ergibt dies einen Gehalt von 107 ppb Methan im Wasserstoff 3.0. Für 100 ppt Methan würden dann 79 nV gemessen werden, was ungefähr dem Achtfachen der Signalunschärfe entspricht.

Die Messungen an der Gasabfüllanlage wurden in den Druckbereichen 1 bar, 10 bar und 20 bar durchgeführt. Für den nicht aufgereinigten industriellen Wasserstoff ergaben sich für den Wellenlängenbereich, der auf die Laserdioden-Temperatur von 20°C bezogen ist, für 1 bar PA-Signale zwischen ungefähr 285000 nV und 315000 nV (Abb. 23). Diese Werte enthalten noch die Beiträge zu den PA-Signalen aus den Messzellenfenstern von 630 nV, so dass die korrigierten Werte bei 284370 nV und 314370 nV liegen. Multipliziert mit dem Faktor 4.35 ergeben sich 1237009 nV und 1367509 nV. Dies entspricht Methangehalten von 384 ppb bis 424 ppb für den industriellen noch nicht gereinigten Wasserstoff.

Im nächsten Schritt wurden die Messungen bei einem Gasdruck von 10 bar wiederholt (Abb. 24). Folgt man der Fundamentalgleichung der PAS-Spektroskopie, müssten sich die PA-Signalwerte aus den Messungen bei Atmosphärendruck formal um das ungefähr Zehnfache vergrößern. Beobachtet werden weitaus geringere Sig-

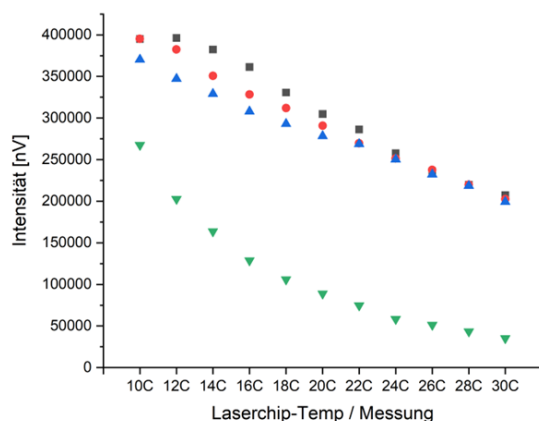


Abb. 23: Messungen von Alkanspuren im nicht gereinigten Wasserstoff an einer Wasserstoffabfüllanlage im Chemiepark Marl; Messungen mit dem Messaufbau 2 im Bereich des 1. Obertons der asym. C-H Streckschwingung bei Atmosphärendruck; Durchstimmung der Emissionswellenlängen durch Erhöhung der Laserdioden-Temperatur in 2 K Schritten im Bereich von 10 °C bis 40 °C; Pulsrepetitionsfrequenz: 13200 Hz; Darunter: Messungen an Wasserstoff 3.0 (grün); gleiche Messparameter

nalwerte. Für das PA-Signal zu dem Anregungswellenlängenbereich, der durch die Laserdioden-Temperatur von 20°C eingestellt wird, erhält man einen Wert, korrigiert um den Beitrag der Messzellenfenster, von 157370 nV. Bezieht man diesen Wert auf das arithmetische Mittel von 299370 nV der beiden Werte, die bei 1 bar gemessen wurden, so ist der Wert, der bei 10 bar erhalten wird, kaum größer als die Hälfte des Wertes, der bei Atmosphären gemessen wurde. Dieser Trend setzt sich bei der Messung des nicht gereinigten Wasserstoffs bei einem Druck von 20 bar fort (Abb. 24). Bei 20 bar sinkt das PA-Signal, das wieder auf die Laserdioden-Temperatur von 20°C bezogen ist, auf einen Wert, der mit 75000 nV unterhalb des Wertes bei 10 bar liegt. Bei einem Druck von 20 bar wird nur noch ein Viertel des ursprünglich Signalwertes aus der Messung bei Atmosphärendruck erreicht. Setzt man voraus, dass durch die Produktion des Wasserstoffs der Gehalt an Methan ungefähr konstant bleibt, kann man davon ausgehen, dass der Signalwert von 74370 nV (630 nV wurden von dem Messwert abgezogen) einem Methangehalt von ungefähr 400 ppb entspricht. Gemäß dieser

Rechnung ergibt 1 ppb 186 nV, so dass trotz des Druckverhaltens der PA-Signale bei Messungen in Wasserstoff Spurengaskonzentrationen noch ausreichend messbar sind, auch wenn DIN 32645 zugrunde gelegt wird.

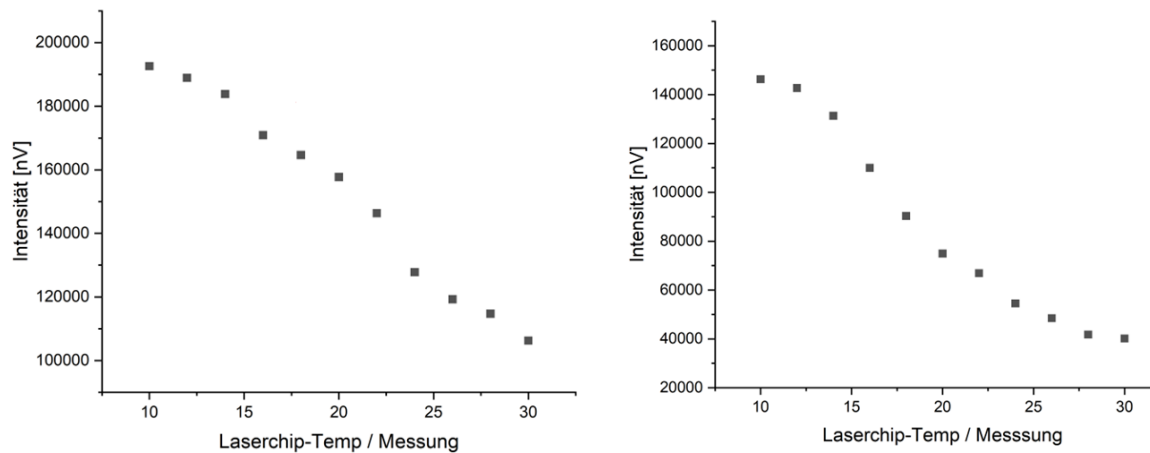


Abb. 24: Messungen von Alkanspuren im Rohwasserstoff an einer Wasserstoffabfüllanlage im Chemiepark Marl; Messungen bei 10 bar (links) und bei 20 bar (rechts) mit dem Messaufbau 2; Anregung im Bereich des 1. Obertons von asym. C-H Streckschwingungen; Durchstimmen der Emissionswellenlängen durch Erhöhung der Laserdioden-Temperatur in 2 K Schritten im Bereich von 10 °C bis 40 °C; Pulsrepetitionsfrequenz: 13200 Hz

Die Messungen zeigen, dass PA-Spurengasmessungen in komprimiertem Wasserstoff bei Gasdrücken höher als 20 bar und Umgebungstemperatur wenig erfolgsversprechend sind. Aus diesem Grunde erscheint es derzeit sinnvoll, Messungen von Gasspuren gleich auf den Druckbereich um 1 bar zu beschränken.

Multikomponentenanalyse auf Basis der Photoakustikspektroskopie mittels einer über einen großen Wellenlängenbereich durchstimmbaren Laserdiode

Zur quantitativen Erfassung von Spurenkomponenten ist im ungünstigsten Fall für jede Verbindung jeweils eine Lichtquelle notwendig. Um dies zu umgehen, wird eine Multikomponentenanalyse vorgeschlagen. Dafür muss eine Lichtquelle existieren, deren Licht möglichst viele Substanzen anregt. Für Substanzen mit C-H Bindungen und für NH₃ ist dies die Laserdiode TRIO-1680-3,5W-FC200.

Liegt das Signal $W(\lambda)$ für die ausgewählten Wellenlängen durch gesonderte Messungen vor, wird zur besseren Anschaulichkeit $W(\lambda)$ vom Signal $S(\lambda)$ aus Gleichung (1) bereits abgezogen und die Größen Γ , η und F werden zu dem Term G zusammengefasst. Wenn insgesamt m Analytgase in Spurengaskonzentrationen das Licht zu einer eingestellten Wellenlänge λ_i absorbieren und so zum PAS-Signal $S(\lambda)$ beitragen, dann ergibt sich für m Wellenlängen unter Berücksichtigung, dass auch die P wellenlängenabhängig ist, eine Folge von Gleichungen, die sich zwecks Übersichtlichkeit über die Beziehung

$$\alpha_{ij}(\lambda_j) = G \cdot P(\lambda_j) \cdot \sigma_{ij}(\lambda_j) \tag{4}$$

vereinfachen lassen zu

$$\begin{aligned} S(\lambda_1) &= \sum_1^m \alpha_{i1} \cdot N_i \\ S(\lambda_2) &= \sum_1^m \alpha_{i2} \cdot N_i \\ &\vdots \\ S(\lambda_m) &= \sum_1^m \alpha_{im} \cdot N_i \end{aligned} \tag{5}$$

Sind in diesem linearen Gleichungssystem die Terme α_{ij} bekannt, lassen sich die einzelnen Teilchendichten N_i anschaulich über die Verwendung der Determinantenmethode (Cramersche Regel) eindeutig bestimmen. Mit der von null verschiedenen Determinante $A=(\alpha_{ij})$ und dem Vektor S

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1m} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \alpha_{m1} & \dots & \alpha_{mm} \end{bmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} S(\lambda_1) \\ \vdots \\ S(\lambda_m) \end{pmatrix} \tag{6}$$

wird die Teilchendichte N_j der j -ten Komponente errechnet, wenn man die j -Spalte der Matrix A durch den Vektor S ersetzt:

$$N_j = \frac{\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \dots S(\lambda_1) \dots & \alpha_{1m} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \alpha_{m1} & \dots S(\lambda_m) \dots & \alpha_{mm} \end{bmatrix}}{A} \quad (7)$$

Die exakte Bestimmung von Schadgasverbindungen in einem Multikomponentensystem hängt im Wesentlichen von der präzisen Bestimmung der α_{ij} Werte ab. Die Aufstellung der Determinante A verlangt Serienmessungen, aus denen die α -Werte jeweils für jede Komponente und für alle eingestellten Anregungswellenlängen bestimmt werden. Experimentell lassen sich die α_{ij} Komponenten nach zwei Varianten erhalten. In Variante (1) wird der α_{ij} Wert über die Änderung von Konzentrationen für jede einzelne Komponente und jede Wellenlänge über eine lineare Ausgleichsrechnung ermittelt.

$$\Delta S_j = \alpha_{ij}(\lambda_j) \Delta N_i = G \cdot P(\lambda_j) \cdot \sigma_{ij}(\lambda_j) \Delta N_i \quad (8)$$

In Variante (2) bestimmt sich α_{ij} für jede Wellenlänge und jede Komponente über eine lineare Ausgleichsrechnung, bei der die unabhängige Variable die Leistung der Anregungslichtquelle ist.

$$\Delta S_j = G \cdot \Delta P(\lambda_j) \cdot \sigma_{ij}(\lambda_j) N_i \quad (9)$$

Bei Variante (1) muss unter Verwendung einer Mischbatterie eine Serie von Konzentrationen eingestellt werden, während bei Variante (2) die Konzentration der Analytkomponente z.B. durch ein Prüfgas präzise vorliegen muss.

Das hier skizzierte Verfahren als Bestandteil der Gesamtmessmethodik kann dann direkt übertragen werden, wenn aus der gegenwärtigen Messzelle ein Messzellenprototyp entwickelt worden ist. Wichtig für die zukünftige Qualitätsanalyse ist auch, einen Prototyp zu entwickeln, dessen Eigenschaften bei Serienfertigung für alle einzelnen Messzellen identisch ist, so dass nicht jede gefertigte Messzelle einzeln kalibriert werden muss.

Raman-spektroskopische Detektion von N₂

Homonukleare zweiatomige Moleküle mit geschlossenen Elektronenhüllen können im mittleren und Nahen IR-Bereich kein Licht absorbieren. Deshalb kann Stickstoff mittels Photoakustik-Spektroskope nicht gemessen werden. Sauerstoff hingegen kann PA-spektroskopisch untersucht werden, weil sich im NIR-Vis-Bereich zwei Singulett-Elektronenzustände anregen lassen. Da der elektronische Grundzustand des O₂-Moleküls ein Triplettzustand ist, haben zwar diese spin-verbotenen Übergänge sehr kleine Absorptionsquerschnitte, aber für das O₂-Molekül sind sie groß genug, um verwertbare PAS-Signale erzeugen zu können. Für die Anregung des $b^1\Sigma_g^+$ Zustandes werden Lichtquellen verwendet, deren Emission im sichtbaren Spektralbereich liegt.

Die Detektion des N₂ kann mittels Raman-Spektroskopie erfolgen. Stickstoff hat eine Molekülschwingung bei 2358 cm⁻¹. Begleitende Rotations-Schwingungssignale der S-Banden (Rotationsquantenzahl ändert sich um +2) und O-Banden (Rotationsquantenzahl ändert sich um -2) sind intensitäts-schwach und können nur mit sehr großen Messzeiten registriert werden.

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der molekularen Lichtstreuung. Wie im Falle des Photoakustikeffektes ist die Raman-Streulichtintensität I_S direkt proportional zum Produkt aus Anregungslichtintensität I_A und der Konzentration (bzw. Dichte) N der Analytmoleküle (Gleichung 10).

$$I_S = \gamma_G \cdot \sigma \cdot \nu_S^4 \cdot N \cdot I_A \quad (10)$$

Weiterhin ist I_S proportional zum Streuquerschnitt σ , zur vierten Potenz der Streulichtfrequenz ν_S (Differenz aus Anregungsfrequenz ν_A und der Frequenz ν_{vib} der Molekülschwingung) und zur Gerätekonstanten γ_G .

Raman-Streulichtintensitäten sind durch die Größe von σ klein. Als Faustregel gilt, dass 10⁶ Photonen des Anregungslichtes 1 Raman-Photon erzeugen. Aufgrund der geringen Dichten N an Analytmolekülen in Gasen müssen die Proportionalitätsfaktoren aus Gleichung (1) möglichst groß gewählt werden. Vor allem müssen die Anregungsleistung, die Eingangsapertur, mit der die Raman-Streuung aus dem Probenvolumen abgenommen wird, zusammen mit dem Lichtleitwert der Monochromatoreinheit, der die Lichtintensitätsverluste bei dem Durchgang durch den Monochromator angibt, groß sein. Das Gleiche gilt auch für die Quantenausbeute des Detektors, also die Konversionsrate der Raman-Photonen in ein Messsignal. Durch diese apparativen Vorgaben kann davon ausgegangen werden, dass nur geringe Verluste an Streulicht durch die Apparatur erfolgen, so dass geschätzt 10⁷ Photonen des Anregungslichtes ein verwertbares Raman-Photon liefern. Für Messungen von Spurenkomponenten in Gasen muss deshalb die Messzeitdauer hochgesetzt werden.

Um für die Erfassung von N₂ Spuren die Messbedingungen insbesondere die Messzeiten festzustellen, wurden Raman-Signale aus einem vorhandenen Messaufbau ausgewertet (Abb.25).

Daneben wurde ein Messaufbau entwickelt, Raman-Signale in einer erweiterten PA-Messzelle 2 zu messen. Das durch einen leistungsstarken Laser (5 W, 445 nm, Lasertack) erzeugte Streulicht wurde über ein Mikroskopobjektiv aufgenommen, durch einen optischen Bandpassfilter geleitet und anschließend auf die Tragetfläche eines Photomultipliers fokussiert. Der optische Bandpassfilter ersetzte in diesem Messansatz einen Monochromator. Gemessen wurden die Raman-Signale von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft. Trotz des einfachen Strahlengangs ließen sich nicht annähernd die notwendigen Signalgrößen beider Gaskomponenten für Messungen von Spurenkonzentrationen in kurzen Messzeiten (wenige Minuten) erreichen. Zurückzuführen war dies u.a. auf das Emissionsprofil der Lichtquelle, das sich aus zahlreichen Einzelemissionen zusammensetzte und insbesondere auf die realisierte Gerätekonstante.

Die Raman-Apparatur (Abb. 25) basiert auf einem opto-mechanischen Aufbau, bei dem die Raman-Signale in Rückstreuung detektiert werden. Die Raman-Apparatur verfügt über einen Laser (Laser Quantum, Modell gem 532, Emissionswellenlänge 532 nm, max. Leistung 2 W einstellbar, Strahlprofil TEM₀₀; Strahldivergenz < 1 mrad), dessen Emission direkt in einen multi-mode Lichtleiter geführt wird. Am Ausgang des Lichtleiters weitet ein Kollimator das Laserlicht zu einem parallelen Lichtbündel auf, damit in der Messzelle eine scharfe Lasertaille mit einer hohen lokalen Photonendichte erzeugt werden kann. Die in der Lichtleiterfaser erzeugte Raman-Streuung wird durch einen Anti-Notch-Filter (laser-line-filter) zurückgehalten. Der nachfolgende dichroitische Spiegel reflektiert das Laserlicht in Richtung Messzelle, das vor Eintritt in die Messkammer durch eine CaF₂ Linse fokussiert wird. CaF₂ liefert selbst keine Raman-Signale. Deshalb besteht das Eingangsfenster der Messzelle auch aus CaF₂. Das rückgestreute Raman-Licht wird durch die Fokussierlinse gesammelt und als paralleles Lichtbündel zum dichroitischen Spiegel geleitet, der für die Wellenlängen des Streulichtes durchlässig ist.

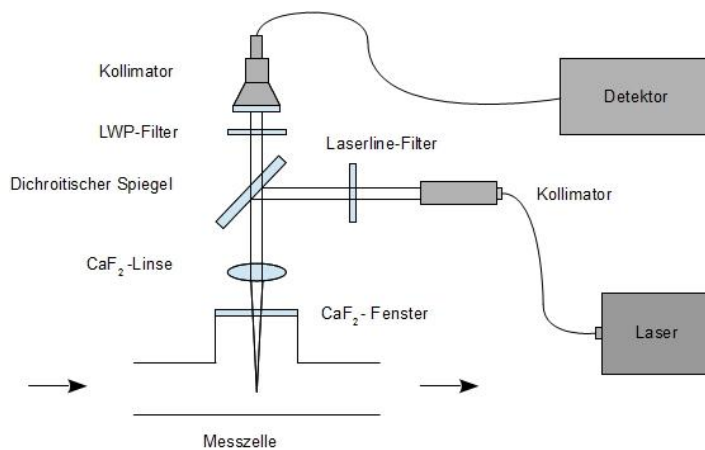


Abb. 25: Skizze des optischen Aufbaus zu den Raman-Messungen

Nach Passieren eines Kantenfilters, der die intensive Rayleigh-Streuung zurückhält, erfolgt mittels eines Kollimators die Einkopplung des Streulichtes in einen multi-mode Lichtwellenleiter, der das Licht verlustfrei in die Detektoreinheit einkoppelt, die aus einem Spektrometer und einer CCD-Kamera (Avantes BV, SensLine ULS-2048-RS-TEC (Gitter: 1200 lines/mm, symmetrische Czerny-Turner Geometrie, 2048 Pixel CCD (charge-coupled-device) Detektor; thermoelektrisch gekühlt) besteht. Ein lichtdichtes Gehäuse umkleidet den optisch-mechanische Aufbau, damit kein Falschlicht aus der Umgebung die Messung beeinflusst.

Raman-Messungen an Verbindungen in niedrigen Konzentrationen

Um festzustellen, welche Grenzkonzentrationen in vertretbarer Messzeit (60 s) mit der Apparatur zu erreichen sind, wurde ein Multi-Komponenten-Testgas vermessen, in dem Stickstoff zu 1.4 % vorlag. Abb. 26 zeigt einen Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum des untersuchten Multi-Komponenten-Gasgemisches im Bereich der Raman-Signale von O₂ und N₂. Zusätzlich sind im Spektrum auch Raman-Signale des CO₂ sichtbar. Die übrigen Signale stammen aus Komponenten der Messapparatur z.B. von optischen Filtern.

Das Signal des Stickstoffs erreicht bei einer Messzeit von 30 s 2500 counts. Bezogen auf 60 s bezogen, entfallen bei einer maximalen Signalbreite des Rauschens von 150 counts auf 1.4 Promille 500 counts. Legt man entgegen der DIN 32645 ein Signal/Rauschverhältnis von 3:1 zugrunde, beläuft sich die Erfassungsgrenze für N₂ damit auf 1.4 Promille unter Atmosphärendruck. Erhöht man den Druck des Trägergas, ändert sich zwar nicht die relative Konzentrationsangabe in ppm, wohl aber die absolute Konzentration der Analytmoleküle, die mit dem Gasdruck proportional ansteigt. Erhöht man den Gasdruck z.B. auf 20 bar, entsprechen, bezogen auf die Grenzwerte bei Atmosphärendruck von N₂, 1.4 Promille 10000 counts. Damit ergeben 70 ppm 500 counts.

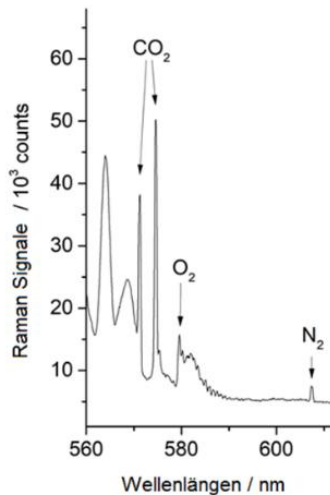


Abb. 26: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum eines Multi-Komponenten-Gasgemisches; neben den Signalen von O₂, N₂ und CO₂ stammen die übrigen Signale aus Komponenten der Messapparatur (z.B. optische Filter); die Wellenlängen kennzeichnen die spektrale Position der Raman-Signale relativ zur Anregungswellenlänge 532 nm; Messzeit: 30 s ; Laserleistung: 2 W

Wird das Rauschen ausschließlich auf das Ausleserauschen der CCD-Kamera zurückgeführt, liegt dieser Messwert über dem Dreifachen des Rauschsignals.

Für eine sichere Beurteilung einer Grenzkonzentration wird nach DIN 32645 gefordert, dass das zu detektierende Signal den zehnfachen Wert der Rauschsignalintensität aufweisen muss. Um diese Vorgabe zu erfüllen, muss die Messzeit proportional hoch gesetzt werden.

Als Fazit der Raman-spektroskopischen Untersuchungen lässt sich feststellen, dass der eingeforderte Grenzwert von N₂ mit konventionellen Raman-Gas-Apparaturen schwerlich erreichbar ist.

Durchführung des Projektes

Die Bearbeitung der experimentellen Aufgaben wurde von Nachwuchswissenschaftlern mit einem Masterabschluss im Fach Physikalische Chemie durchgeführt, die aus den bewilligten Personalmitteln des Vorhabens finanziert wurden. Ebenso konnte die Ausbildung wissenschaftlichen Nachwuchses in das Projekt eingebunden werden. Ergebnisse aus 3 Bachelorarbeiten und einer Masterarbeit haben zur Bearbeitung der Projektaufgaben unterstützend beigetragen.

Die für Durchführung der experimentellen Arbeiten benötigten Geräte insbesondere die Laserdioden für die PA-Messungen samt peripherer Versorgungskomponenten, Aufbau- und Verbrauchsmaterialien einschließlich der Prüfgase wurden aus den bewilligten Sachmitteln des Vorhabens beschafft. Ergänzend dazu kamen einige Geräte aus vergangenen Vorhaben zum Einsatz.

Entwicklung und Fortschritt der Messmethoden wurden monatlich den Partnern aus dem Gesamtprojekt vorgestellt und mit ihnen diskutiert.

Verwertung der Ergebnisse aus dem Vorhaben

Die Verwertung der in dem Vorhaben gewonnenen Resultate lassen sich in verschiedenen Bereichen weiterentwickeln.

1) In nachfolgenden Master- und Bachelorarbeiten wird die Werteentwicklung der Parameterfunktion η aus Gleichung (1) untersucht werden. Es muss geklärt werden, warum η in komprimierter Luft mit steigendem Druck überproportional wächst und in komprimiertem Wasserstoff bei Druckerhöhung nichtlinear abnimmt. Lösungen werden mittels thermodynamischer Ansätze bzw. mittels statistischer Thermodynamik erwartet. Die genaue Beschreibung der η -Funktion eröffnet dann die Möglichkeit in der Spurenanalytik auf Referenzmessungen an Prüfgasen verzichten zu können, da mit Kenntnis der Funktion η die Beziehung zwischen PA-Signal und Konzentration explizit darstellbar und damit die Spurengasdetektion wesentlich vereinfacht wird.

2) Bei der Charakterisierung der akustischen Eigenschaften von Messzelle 2 mittels Fourier-Transformation der Schallpulse zeigte sich, dass bei nicht-resonanter Anregung also mit Lichtpulsen, deren Repetitionsfrequenz nicht mit einer akustischen Resonanz der Messzelle zusammenfällt, akustische Oberschwingungsmuster entstehen, die für das jeweilige Gas einen Fingerabdruck darstellen. Dieses vermutlich nicht-linear akustische Phänomen ist an zahlreichen Reingasen und Gasgemischen untersucht worden. Je nach Zusammensetzung eines Gasgemisches gibt es ein spezifisches Fourier-Spektrum, das bei bekannten Komponenten des

Gemisches deren jeweilige Konzentrationen angibt. Mit der Zusammenstellung des theoretischen Hintergrundes wird zurzeit eine Veröffentlichung vorbereitet.

3) In diesem Vorhaben wurden Spurengase zur Entwicklung der Messmethode sowohl in komprimiertem Wasserstoff als auch in komprimierter Luft vermessen. Daraus ergibt sich neben der Qualitätsanalyse für Wasserstoff auch das Aufgabenfeld, Qualitätskontrollen von Druckluft vorzusehen. Viele Herstellungsprozesse benötigen hochreine Druckluft. Dies betrifft z.B. die Herstellung und Abfüllung von Lebensmitteln, Getränken, Chemikalien und Pharmazeutika. An die Qualität von Druckluft werden insbesondere, wenn die Druckluft im direkten Kontakt zu End- und Zwischenprodukten steht, hohe Anforderungen gestellt, die in der ISO 8573-1:2010 zusammengestellt wurden.

4) Mit den externen Messkampagnen in einem Technikumslabor am Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik (IUTA) und an der industriellen Wasserstoffabfüllanlage im Chempark Marl ließ sich feststellen, dass die bestehende Apparatur unter realen (industriellen) Gegebenheiten außerhalb eines Entwicklungslabors für on-line Messungen einsatzfähig ist. Nach beiden Messkampagnen kann der Technologie-Reifegrad (TRL) der aktuellen Apparatur mit TRL 5 bewertet werden.

Eine Patentierung der Messmethode ist seitens der HHU nicht geplant.

Auf Grundlage der bestehenden PA-Apparatur beabsichtigt ein KMU, das auf Gasanalytik spezialisiert ist, die Messmethode weiterzuentwickeln. Neben dem Ersatz der peripheren Bauteile in der Messapparatur durch OEM-Komponenten ist vorgesehen, die Apparatur so auszurüsten, dass Explosionsschutz-Richtlinien (ATEX) erfüllt werden, damit die weiterentwickelte Apparatur uneingeschränkt im Bereich der Wasserstoffwirtschaft zur Detektion von Schadgaskomponenten eingesetzt werden kann.