

## Technische Informationen über das FT-IR Messverfahren sowie die FT-IR Gasanalytoren GASMET

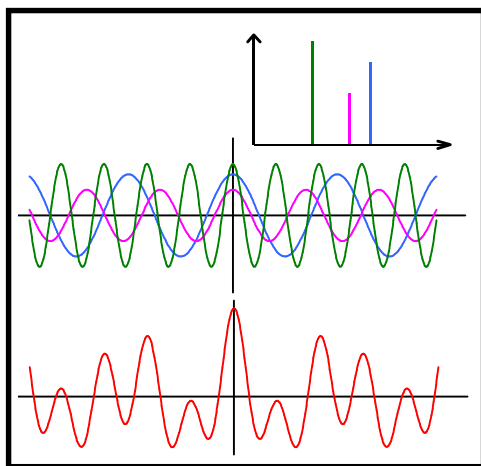
### Das FT-IR Messverfahren

Das Fourier Transform Infrarot- Messverfahren hat sich in den letzten Jahren zu einer der zuverlässigsten Messmethoden entwickelt. Es wird mehr und mehr in der Gasanalytik eingesetzt. Das FT-IR Verfahren ist in der Lage, die Konzentrationen von IR-aktiven Gasen zu messen. Es erlaubt die schnelle Aufnahme kompletter Infrarotspektren, mit der Möglichkeit, alle spektralen Informationen zur Analyse zu verwenden. Mit Hilfe einer entsprechenden Software ist es dann möglich, Einzelgase oft auch in komplexen Gasgemischen zu analysieren.

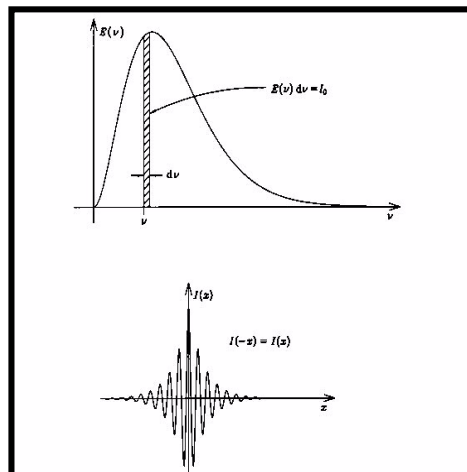
Bei dem Einsatz in der praktischen Gasanalytik muß auf die Unterschiede zu den weit verbreiteten Laborspektrometern geachtet werden. Besonderes Augenmerk gilt der Zuverlässigkeit und Stabilität des Interferometers, dem Energiedurchsatz der gesamten Messstrecke, den Gasmesszellen, der Bedien- und Auswertesoftware sowie der Kalibriermethode. Die FT-IR Analytoren der GASMET Dx-Serie bieten unübertroffene Merkmale und entsprechende Vorteile bei der on-line Gasanalyse.

### Das Interferometer

Ein Interferometer moduliert den von der IR-Quelle erzeugten Lichtstrahl. Der Lichtstrahl, der alle Wellenlängen im mittleren IR-Bereich enthält, wird an einem halbdurchlässigen Strahlteiler aufgeteilt. Die beiden Teilstrahlen legen im Interferometer verschiedene Wegstrecken zurück, werden zurück reflektiert und treffen sich wieder am Strahlteiler. Dort interferieren beide Teilstrahlen miteinander. Ist die Länge des Weges beider Teilstrahlen gleich, sind die Wellen in Phase. Das Signal beider Wellen verstärkt sich dann zu einem Maximum. In dieser Interferometerposition haben alle Wellenlängen ein Maximum (Center Burst). Ist der Weglängenunterschied der beiden Teilstrahlen gerade die Hälfte



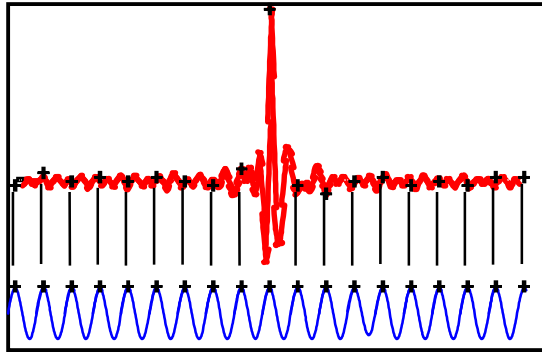
Interferogramm mit 3 Wellenlängen



Interferogramm mit Wellenlängenkontinuum

einer Wellenlänge, so löschen sie sich gegenseitig aus. Mit der stetigen Veränderung der Interferometerposition und damit des Unterschiedes der Weglängen für beide Lichtstrahlen treten nun abwechselnd Verstärkungen und Auslöschungen aller Wellenlängen auf, die am Detektor registriert werden. Für jede Sinuswelle mit gegebener Wellenlänge resultiert eine neue Sinuswelle, die vom Wegunterschied der Teilstrahlen (bzw. von der Interferometerposition) abhängt. Sinuswellen mit anderen Wellenlängen ergeben andere Sinuswellen, die ihre Maxima bei anderen Interferometerpositionen haben. Die Überlagerung aller interferierenden Wellen zusammen, die der Detektor letztendlich registriert, ergeben das Interferogramm. Es enthält die Informationen sämtlicher

Wellenlängen gleichzeitig (Fellgett / Multiplex- Vorteil). Da keine Blenden oder Gitter zur Auftrennung der Wellenlängen verwendet werden, trifft der gesamte Strahl den Detektor und es resultiert ein hoher Energiedurchsatz (Jacquinot / Throughput Vorteil).

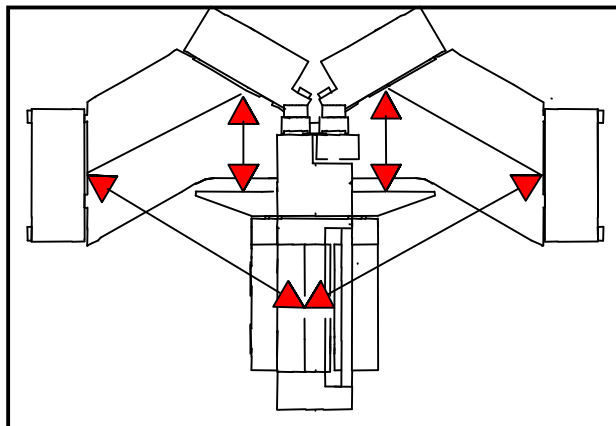


Interferogramme von Probe und Laser

Simultan wird ein Laser mit viel kleinerer Wellenlänge eingestrahlt und dessen Interferogramm an einem separaten Detektor erfaßt. Da die Laserwellenlänge konstant und bekannt ist, kann aus den Daten der Laser-Interferogramm- Maxima sowie der Lage des Center Burst, der Weglängenunterschied beider Teilstrahlen bei den verschiedenen Interferometerpositionen bestimmt werden. Damit ergibt sich eine hohe Wellenlängengenauigkeit und Stabilität des Spektrums (Connes Vorteil).

Die Fourier- Transformation erlaubt es, aus einem Interferogramm die Anteile der Einzelwellen zu berechnen. Nach der Fourier- Analyse des Interferogramms ergibt sich ein Transmissionsspektrum. Dieses ergibt nach Berücksichtigung des Nullspektrums das bekannte IR-Spektrum einer Probe, in dem die Absorption jeder Wellenlänge angezeigt wird.

### Das Karussell- Interferometer



Planspiegel. Das Karussell- Interferometer ist so stabil, daß es sogar zur Aufnahme von FT- UV-Spektren verwendet werden kann.

In der Sekunde werden vom GASMET 10 Interferogramme aufgenommen, wobei sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückbewegung des Karussells registriert wird. Mehrere Interferogramme können gemittelt werden, um ein besseres Signal/ Rausch- Verhältnis zu erlangen. Das permanent justierte, durch seine außergewöhnliche Bauweise auffällige Karussell- Interferometer zeichnet sich durch den einfachen, kompakten und äußerst robusten Aufbau sowie die hervorragende thermische und Langzeitstabilität aus. Strahlteiler und Retroreflektor sind fest miteinander verbunden. Ein beweglicher Arm enthält insgesamt 4 einfache

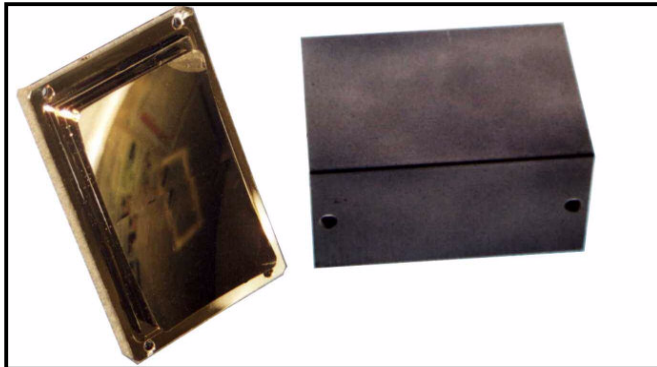
### Korrosionsfeste Messzellen

Die GASMET Geräte können mit Zellen mit unterschiedlicher optischer Weglänge geliefert werden. Die Weglängen können bei 960 cm/ 480 cm/ 240 cm bzw. 200 cm/ 40 cm liegen.

Auch Kurzwegzellen für Prozeßapplikationen stehen zur Verfügung. Je kleiner die zu messenden Konzentrationen sind, desto größer sollte die optische Weglänge sein. Selbst mit knapp 10 m optischer Weglänge treten aufgrund der computeroptimierten Zellenentwicklung nur geringe Intensitätsverluste auf. Das Zellvolumen beträgt entweder 1 Liter, oder 250 ml oder nur wenige ml. Die Zellen können vom Anwender ohne jegliche Justagearbeiten gewartet werden. Alle Messzellen sind bis 180 °C beheizbar.

Die Messzellen für die GASMET Dx-Geräte sind korrosionsfest. Sie bestehen aus einem Aluminiumkörper und sind komplett mit einem Goldbelag versehen. Somit ergibt sich eine inerte

Oberfläche, die nicht von korrosiven Gasen angegriffen wird. Die Zellen haben keine Glaseinbauten, denn die Spiegel sind Teil der Endplatten des Zellenkörpers. Die Weglängen sind unveränderlich und es brauchen keine komplizierten Justagen durchgeführt werden.



Zellenkörper und Endplatte der Messzelle mit vergoldeter Spiegeloberfläche

### Thermoelektrisch gekühlte Detektoren

Der Standard- Detektor ist ein thermoelektrisch gekühlter MCT-Detektor mit einem Wellenlängenbereich von  $900-4200\text{ cm}^{-1}$ . Er arbeitet mit Peltierkühlung bei ca.  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine Alternative bietet ein DTGS- Detektor (ebenfalls thermoelektrisch gekühlt) mit einem Wellenlängenbereich von  $650-4200\text{ cm}^{-1}$ . Der erweiterte Wellenlängenbereich hat Vorteile z.B bei der Messung von leichtflüchtigen Aromaten oder chlorierten Methanen. Der MCT-Detektor besitzt etwa die 2 fache Empfindlichkeit eines DTGS- Detektors, bzw. die MCT- Messzeit ist 2 mal kürzer (normal 1 sek bis 1 min). Im Falle des MCT- Detektors wird  $\text{BaF}_2$  als optisches Material für Strahlteiler und Zellenfenster verwendet. Bei einem DTGS- Detektor ist das Material  $\text{ZnSe}$ . Beide Materialien sind stabil und resistent gegen Feuchte.

Für Standardmessungen ist kein flüssiger Stickstoff notwendig. Dies ist prinzipiell ein Vorteil, vor allem bei Dauermessungen und Messungen vor-Ort. Nur in Ausnahmefällen, wenn sehr schnelle Messungen anstehen oder sehr niedrige Konzentrationen gemessen werden sollen, könnte auch eine Stickstoffkühlung des Detektors eingesetzt werden.

Es wird eine langlebige SiC- IR- Quelle verwendet, die bei niedriger Temperatur arbeitet.

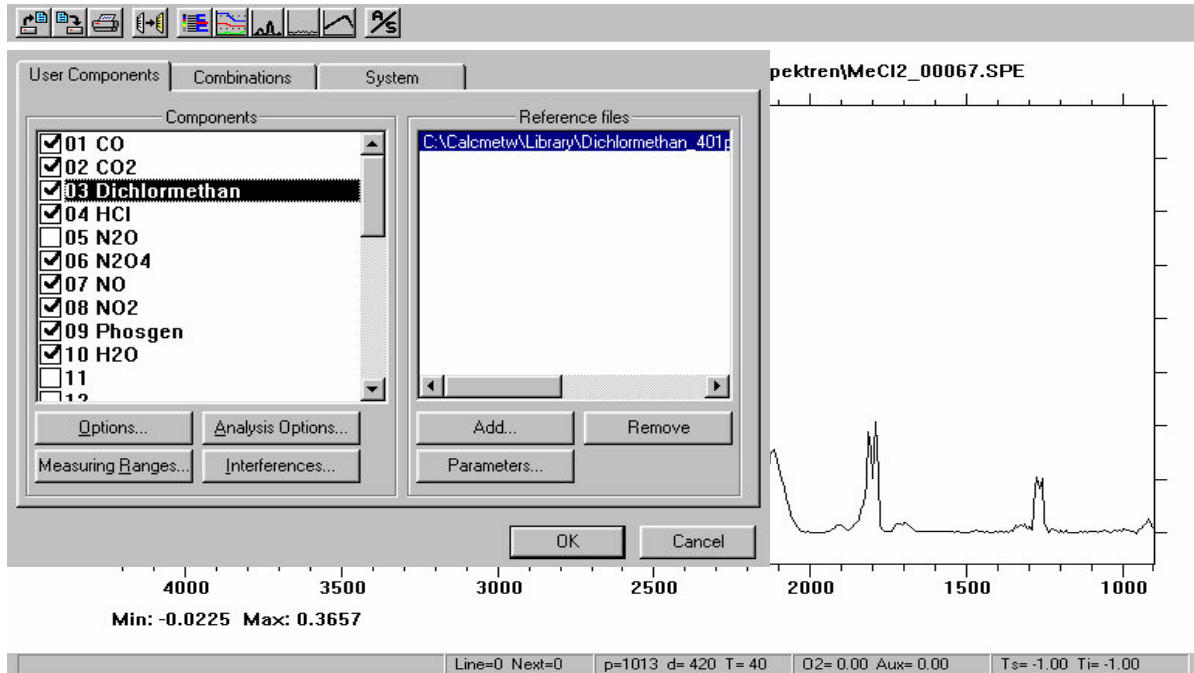
### CALCMET- Auswertesoftware für Gasgemische

Die "CALCMET für Windows" Software dient zur Steuerung des Analysators, führt aber auch die Auswertung der IR-Spektren durch. Die Software arbeitet mit Standard- Windows- Befehlen im Klartext und mit Symbolen. Die Software enthält alle benötigten Funktionen für Gasmessungen. Unwichtige Funktionen wurden weggelassen.

Messbibliothek, Messkomponenten und Messzeit werden einfach vorgegeben. Zur Quantifizierung wird eine patentierte Routine angewendet, die auch starke Bandenüberlagerungen verschiedener Komponenten automatisch berücksichtigt. Die Software bestimmt den Anteil der vorgegebenen Komponentenspektren im Summenspektrum. Diejenige lineare Kombination der Kalibrierspektren, die den kleinsten Unterschied zum Messspektrum aufweist, stellt die Lösung dar. Aus den entsprechenden Anteilen der Spektren und den bekannten Kalibrierkonzentrationen wird die Ist-Konzentration in Sekunden errechnet. Die Konzentrationen von bis zu 30 Komponenten lassen sich in einem Gasgemisch simultan bestimmen. Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß automatisch alle Bandenüberlagerungen berücksichtigt werden. Zur Analyse werden alle Absorptionen in Wellenlängenbereichen und nicht nur einzelne Linien herangezogen. Auch spektral sehr ähnliche Komponenten lassen sich so meist nebeneinander selektiv bestimmen.

In einer Bibliothek sind mehr als 200 Spektren gängiger Gase und Dämpfe bereits vorgegeben, so daß sich diese ohne Gemischkalibrierung sofort nebeneinander messen lassen. Der Anwender hat

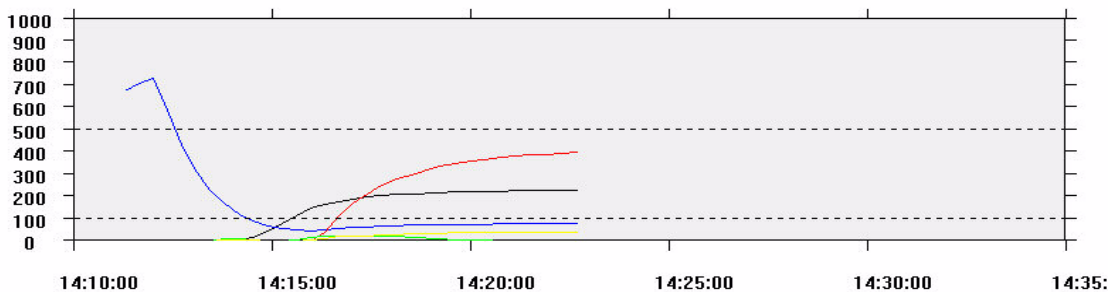
nichts mit Gemischkalibrierung, Peakauswahl, PLS- Rechnungen bzw. PLS- Programmierungen zu tun. Alles läuft automatisch im Hintergrund ab. Die Umstellung auf andere Applikationen ist dementsprechend mit nur wenigen Bedienbefehlen zu bewerkstelligen, sofern die Kalibrierspektren einmal vorliegen.



### Auswahl von Messkomponenten in einer Messbibliothek

1999-04-16 14:19:37 C:\Calcmew\Samples\RLD\_160499\Spektren\MeCl2\_00067.SPE

1	CO	224 ppm		1000	0.0038
2	CO2	52 ppm		1000	0.0318
3	Dichlormethan	78 ppm		1000	0.0074
4	HCl	351 ppm		1000	0.0104
6	N2O4	10.7 ppm		100	0.0075
7	NO	41.4 ppm		100	0.0075
8	NO2	0.24 ppm		100	0.0069
9	Phosgen	5.3 ppm		100	0.0069



### Anzeige der Konzentrationen und zeitlichen Verläufe

Der Analysator zeigt nach jeder Spektrenmessung sofort das Konzentrationsergebnis der Komponenten an. Der Verlauf der Konzentrationen von 5 Gasen kann gegen die Zeit on-line angezeigt werden. Alle Spektren und Ergebnistabellen werden gespeichert und können in andere Programme zur Weiterverarbeitung exportiert werden.

### **Einfachste Kalibrierung**

Die Art der Kalibrierung stellt einen wichtigen Unterschied zu Laborgeräten oder anderen FT-IR Gasanalysatoren dar. Dies hängt eng mit der patentierten Quantifizierungsroutine zusammen. Die Kalibrierung auf ein Gas erfolgt lediglich durch die Aufnahme eines Spektrums des Kalibrierungsgases. Im Kalibrierspektrum werden die Informationen über den Namen der Komponenten, die Konzentration sowie physikalische Parameter wie Temperatur, Druck und optische Weglänge gespeichert. Die Spektren werden in einer Bibliothek gespeichert. Der Anwender aktiviert einfach die Kalibrierspektren der Messkomponenten, auch wenn Gemische gemessen werden sollen.

Es können auch mehrere Spektren mit verschiedenen Konzentrationen einer Komponenten vorgegeben werden. Damit ergibt sich ein großer dynamischer Messbereich. Die Software wählt dasjenige Kalibrierspektrum aus, dessen Konzentration am nächsten der Ist- Konzentration liegt. Zusätzlich können quadratische Linearisierungsfaktoren zur weiteren Korrektur möglicher Nichtlinearitäten eingegeben werden.

Kalibrierspektren sind stabil, so daß im Normalfall keine Nachkalibrierung notwendig ist. Die Höhe der Absorption hängt nur von Konzentration, Wellenlänge, optischer Weglänge und dem Nullspektrum ab. Die Konzentrationsgröße ist im Kalibrierspektrum vorgegeben. Wellenlänge und Weglänge sind stabil und der Nullpunkt wird regelmäßig kontrolliert.