

# Tidsopløst spektroskopisk måling af gassammensætning

UV og Fourier transform infrarød spektroskopi (FTIR) er et stærkt værktøj til direkte optisk måling af gaskoncentrationer i processer med fluktuerende temperatur. Optisk måleteknik kan bruges i en bred vifte af anvendelser og giver mulighed for at måle gasserne direkte i et støvfyldt og reaktivt gasflow.

Af Sønnik Clausen, Alexander Fateev, Helge Grosch, DTU, Institut for Kemiteknik

Traditionelt foretages en ekstraktiv gasanalyse ved at gas suges ud fra proces via en opvarmet slange og igennem en gascelle ved kendt tryk og en fastholdt temperatur på typisk omkring

anvendt optiske målemetoder direkte i processen enten ved at måle via en lyslederbaseret måleprobe som sættes ind i processen eller ved at måle på tværs af rør eller kanal, se figur 1.

## UV- versus IR-spektroskopi

Hver gas har et unikt spektrum og absorberer lys på forskellig



Figur 1. Vandkølet UV-måleprobe indsat i kraftværksflamme via måleport i kedel (billede t.v.). Måling af NO kort efter udstødningsventil på MAN Diesels testmotor med høj tidslig opløsning med ind- og udkobling af UV-lys med kvartslysledere (blå i billede).

180°C. Gaskoncentrationen kan da bestemmes ud fra de enkelte gassers karakteristiske absorptionsspektra til en given vejlængde af lyset igennem gascellen.

Den ekstraktive metode har dog sine ulemper, da det ikke er muligt at følge hurtige tidlige procesvariationer under 1 sekund, snavs og støv må fjernes i et filter (som kan stoppe til), fare for kondensation af gaskomponenter (f.eks. fenol og tunge kulbrinter) i system, mulighed for kemiske reaktioner i målesystemet og ustabile komponenter (f.eks. OH-radikaler) vil ikke kunne måles. For at undgå disse problemer har vi derfor i stedet

vis, og der findes matematiske metoder til at håndtere problemet med overlappende gaslinjer eller gasbånd for en gasblanding. For både UV- og IR-spektroskopi anvendes normalt en bredbåndet lyskilde, så det er muligt at måle mange forskellige gaskomponenter samtidig. I praktiske gasmålinger dækker UV-området 200–400 nm og IR-området kan opdeles i nærinfrarød (NIR) 900–2000 nm, midtinfrarød (MIR) 2–25  $\mu\text{m}$  og fjerninfrarød (FAR) 25–300  $\mu\text{m}$ . I det synlige spektralområde (400–700 nm) ses kun meget svag absorption fra gasser. Den kraftigste absorption i IR ses i fundamentalbåndene i MIR og

**UV-spektroskopi:**

Absorption fra elektroniske overgange, egnet til måling af O<sub>2</sub>, NO, fenol, naftalin, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, OH,...

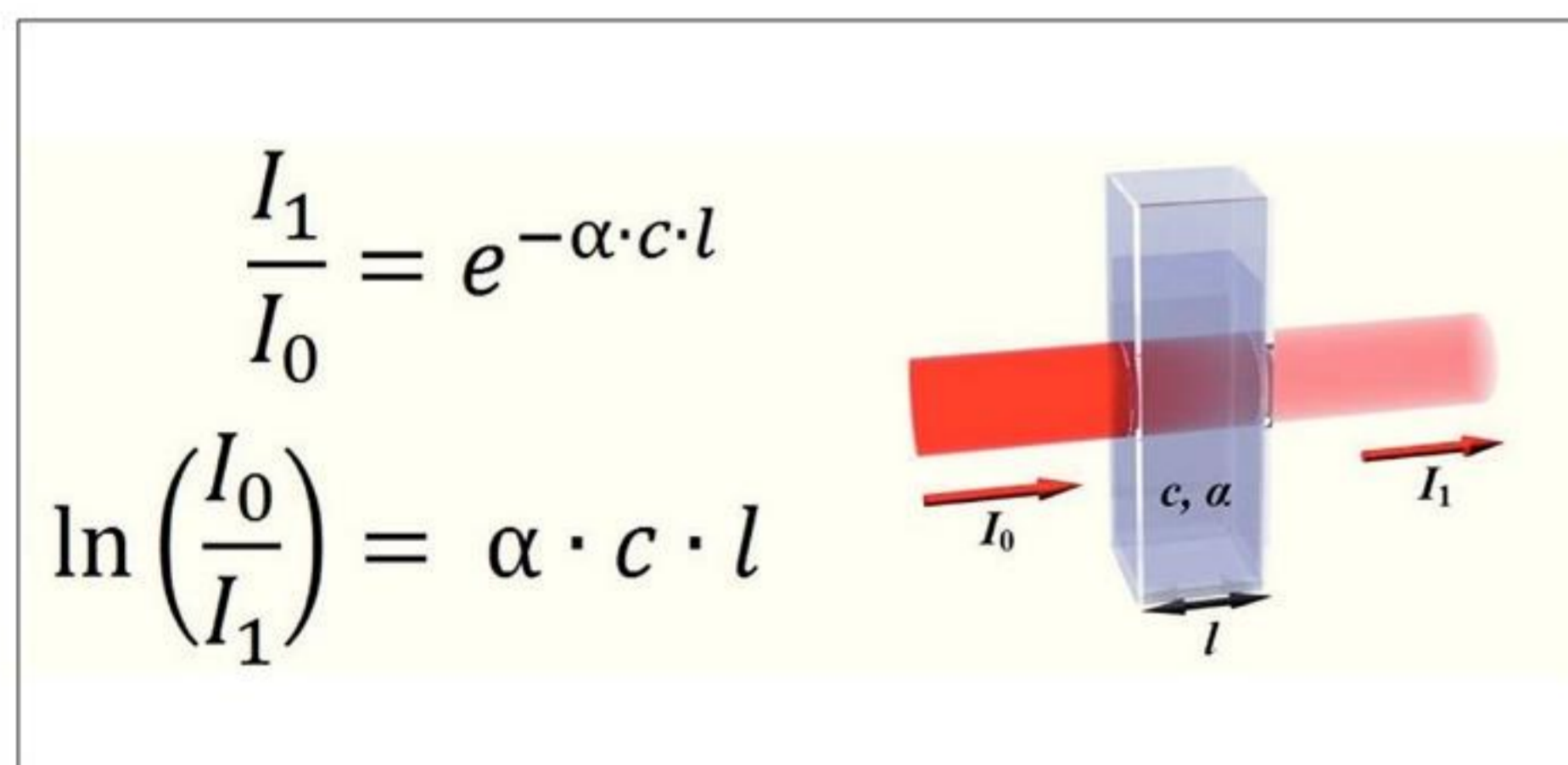
**IR-spektroskopi:**

Gasser med dipolmoment kan måles, såsom: H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO, HCl, HCN, NH<sub>3</sub>, ...

FAR, mens en del svagere absorption ses i overtonebåndene i NIR.

Gasser som SO<sub>2</sub> og NO kan måles med såvel UV- som IR-spektroskopi, men følsomheden for disse gasser er væsentlig større i UV- end i IR-området, og H<sub>2</sub>O giver ikke problemer med interferens i UV. Det er således muligt at foretage en måling af SO<sub>2</sub> og NO i ppm-området på blot 1 ms i UV.

Generelt bestemmes gaskoncentrationen (c) efter Beers lov ud fra forholdet imellem indkommende lys og udgående lys for en given optisk vejlængde (l) igennem gassen. Bemærk, at absorptionskoefficienten  $\alpha = \alpha(\lambda, p, T)$  er funktion af bølgelængden ( $\lambda$ ), trykket (p) og temperaturen (T).

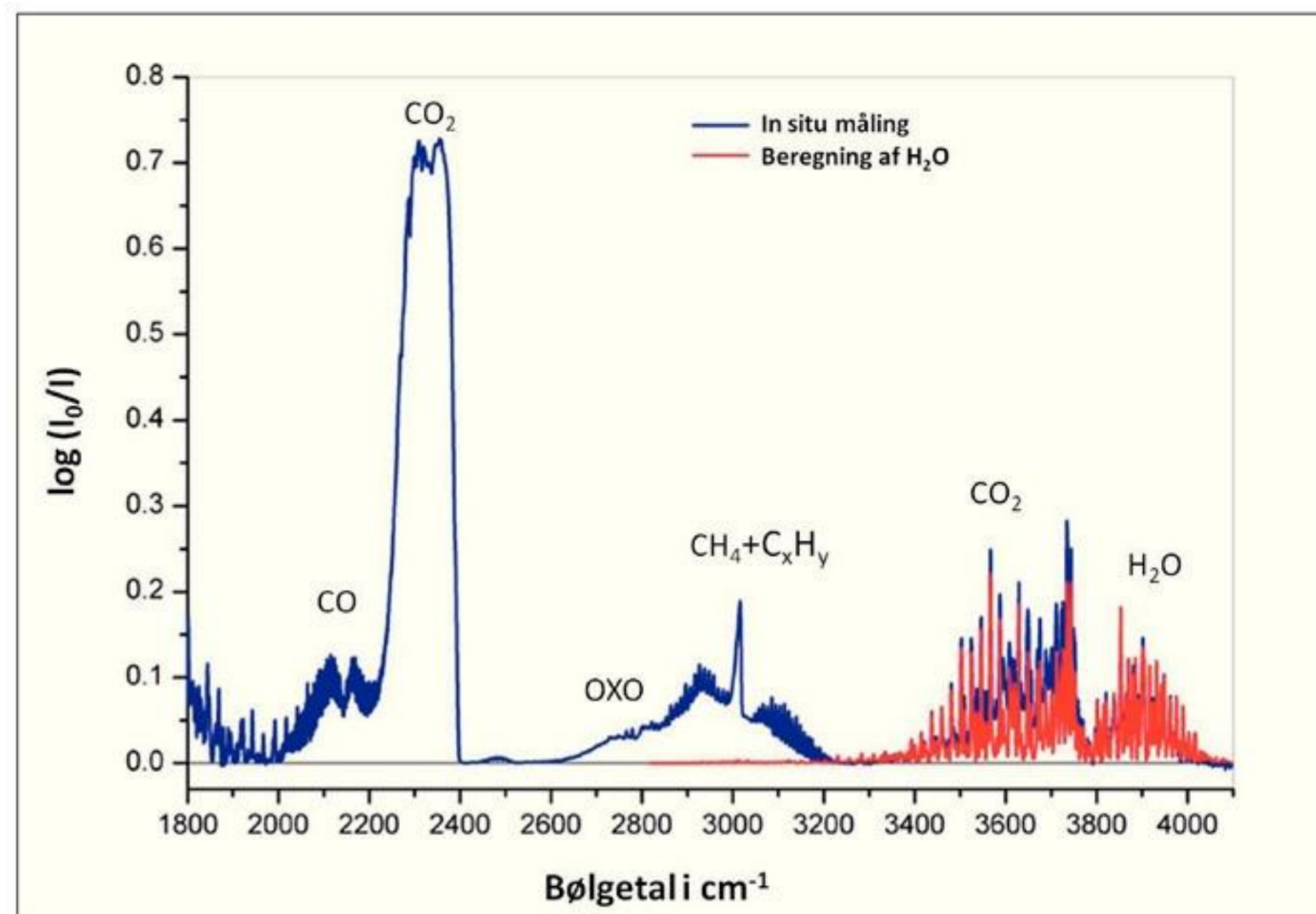


Figur 2. Beers lov. Indkommende lys ( $I_0$ ) dæmpes på sin vej igennem gas over vejlængden l. Gaskoncentrationen kan beregnes ud fra det målte signal ( $I_1$ ), når absorptionskoefficienter ( $\alpha$ ) kendes.

**Matematisk model for gas og målesystem**

Absorptionskoefficienterne for en gasblanding må findes for beregning af de enkelte gassers koncentration ud fra Beers lov og målte spektra. Disse kan beregnes ud fra en database eller litteraturværdier.

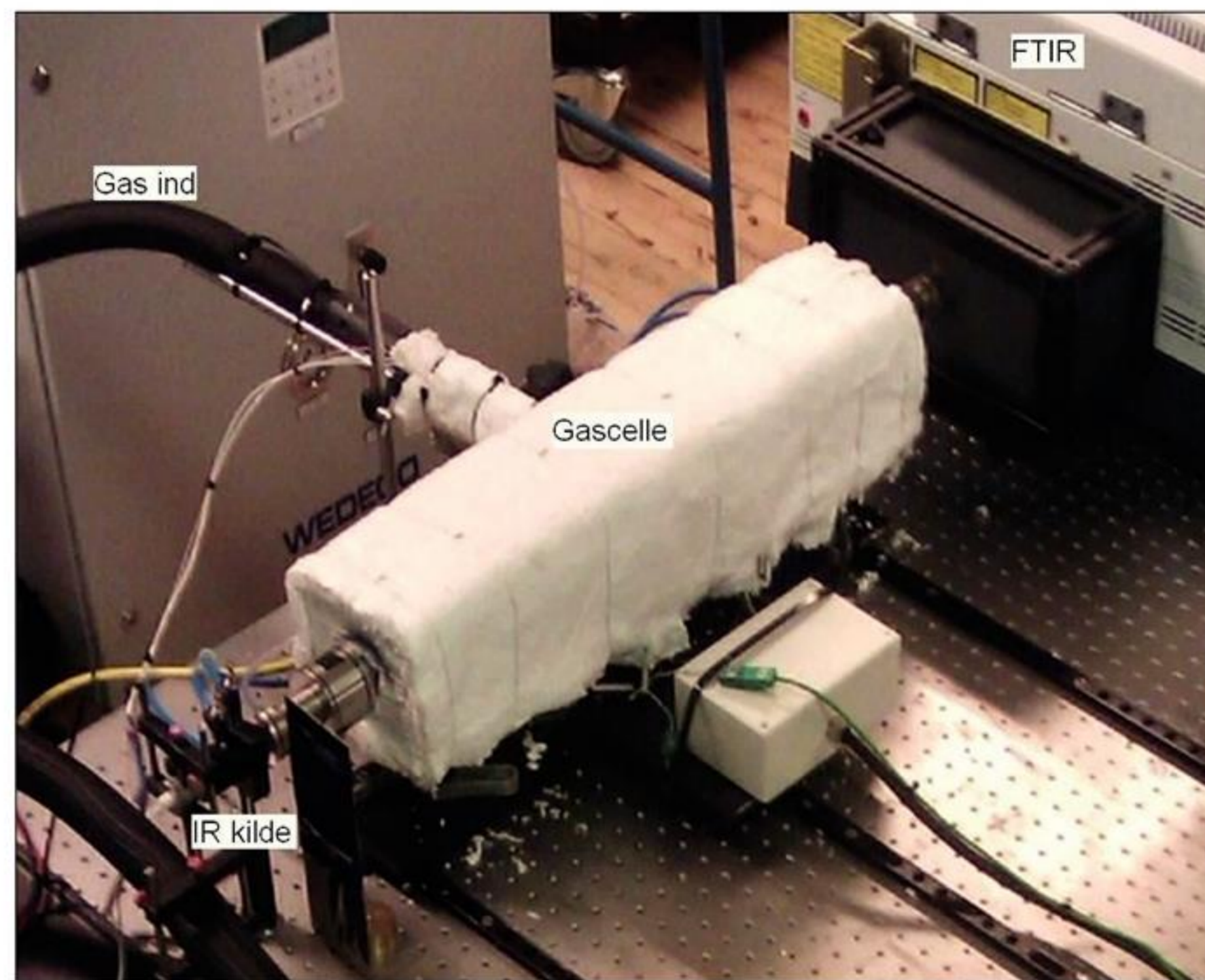
Linjebredden af en gaslinje er ca. 0.1 cm<sup>-1</sup> ved atmosfærisk tryk. De fleste spektrometre til gasanalyse måler med en væsentlig lavere spektralopløsning. Således er en opløsning på 2–8 cm<sup>-1</sup> almindeligt for kommercielle FTIR-gasanalysatorer. Den lave spektralopløsning betyder, at det målte spektrum langt fra ligner det egentlige (sande) spektrum. Det kan give anledning til misforståelser og introducerer ofte ikke-linearitet, så kalibreringskurverne krummer, hvilket giver et besværligt kalibreringsarbejde. Beers lov holder således ikke, hvilket kan tilskrives manglende spektralopløsning for en korrekt fysisk beskrivelse. Løsning på dette problem er at arbejde med højopløste kalibreringsgasspektra og tilpasse dem til det målte spektrum med spektrometerets lavere opløsning. Det gøres ved en foldning af det højopløste spektrum med instrument-linjeform-funktionen (ILS) [1]. Mange almindelige gasser findes i højopløst gas transmission molekylær absorption-databasen HITRAN [2]. I figur 3 er et eksempel på bestemmelse af vandmængden i gas vist ud fra fit af vandlinjer i området 3800-4100 cm<sup>-1</sup>, hvor kun vand er til stede i det målte spektrum. I området 3400-3800 cm<sup>-1</sup> kan CO<sub>2</sub>-koncentrationen findes ved subtraktion af H<sub>2</sub>O fra HITRAN-beregningen, etc.



Figur 3. Eksempel på øjeblikmåling (blå kurve) med FTIR på tværs af afgangsrør fra forgasser. H<sub>2</sub>O-spektrum beregnet ud fra HITRAN-database og foldet med ILS er vist (røde kurve).

**Referencegascelle**

I de tilfælde hvor gasspektra ikke kan beregnes eller fremskaffes ad anden vej må de udmåles. Der er på DTU etableret flere



Figur 4. Referencegascelle i kvarts til udmåling af gasspektra ved kendt temperatur (23-500°C), tryk og vejlængde. På billedet udmåles SO<sub>3</sub>-spektrum med FTIR-spektrometer med en opløsning på ca. 0.1 cm<sup>-1</sup>.

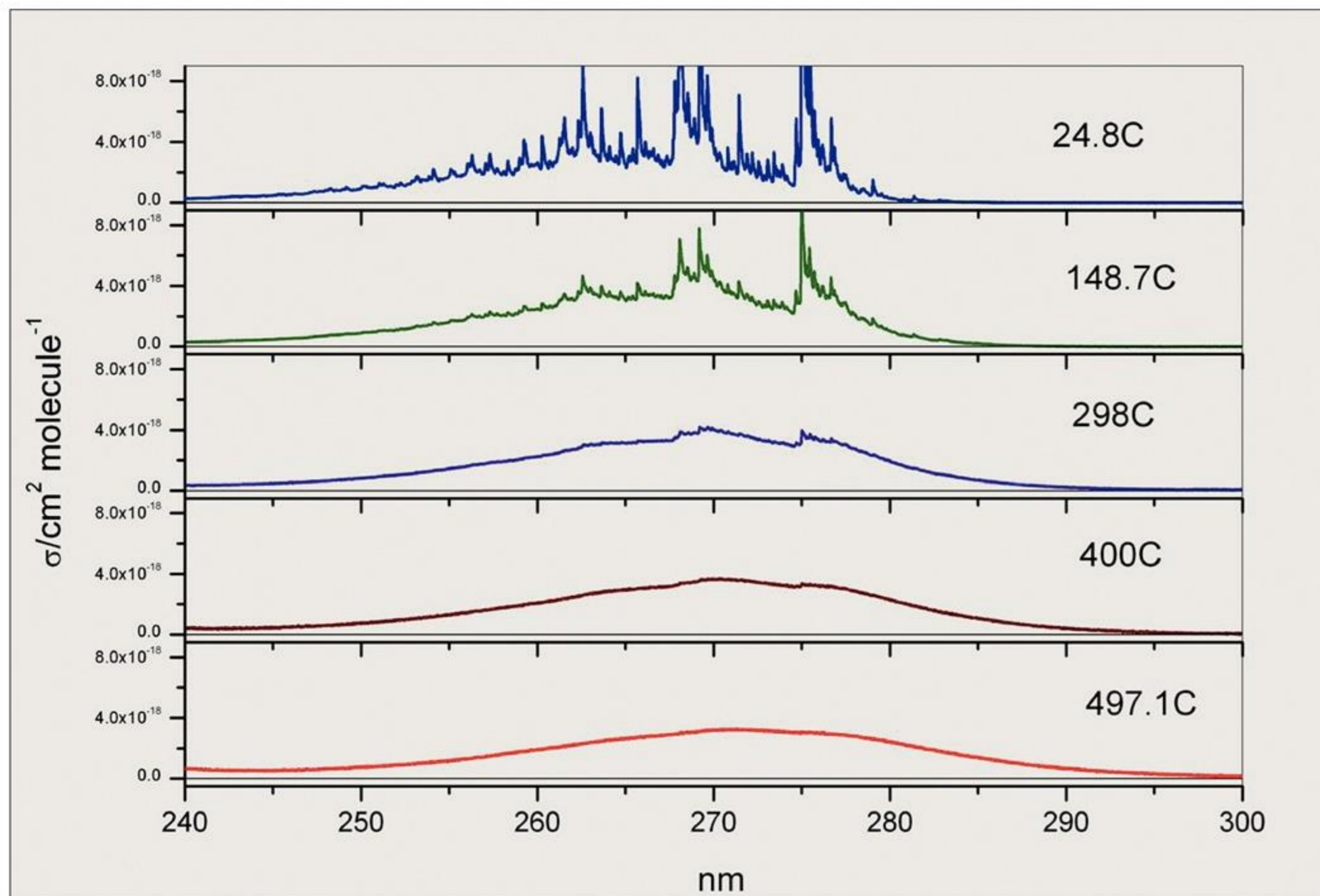
# Pipetteservice

Akkrediteret kalibrering  
Reparation • Vedligeholdelse

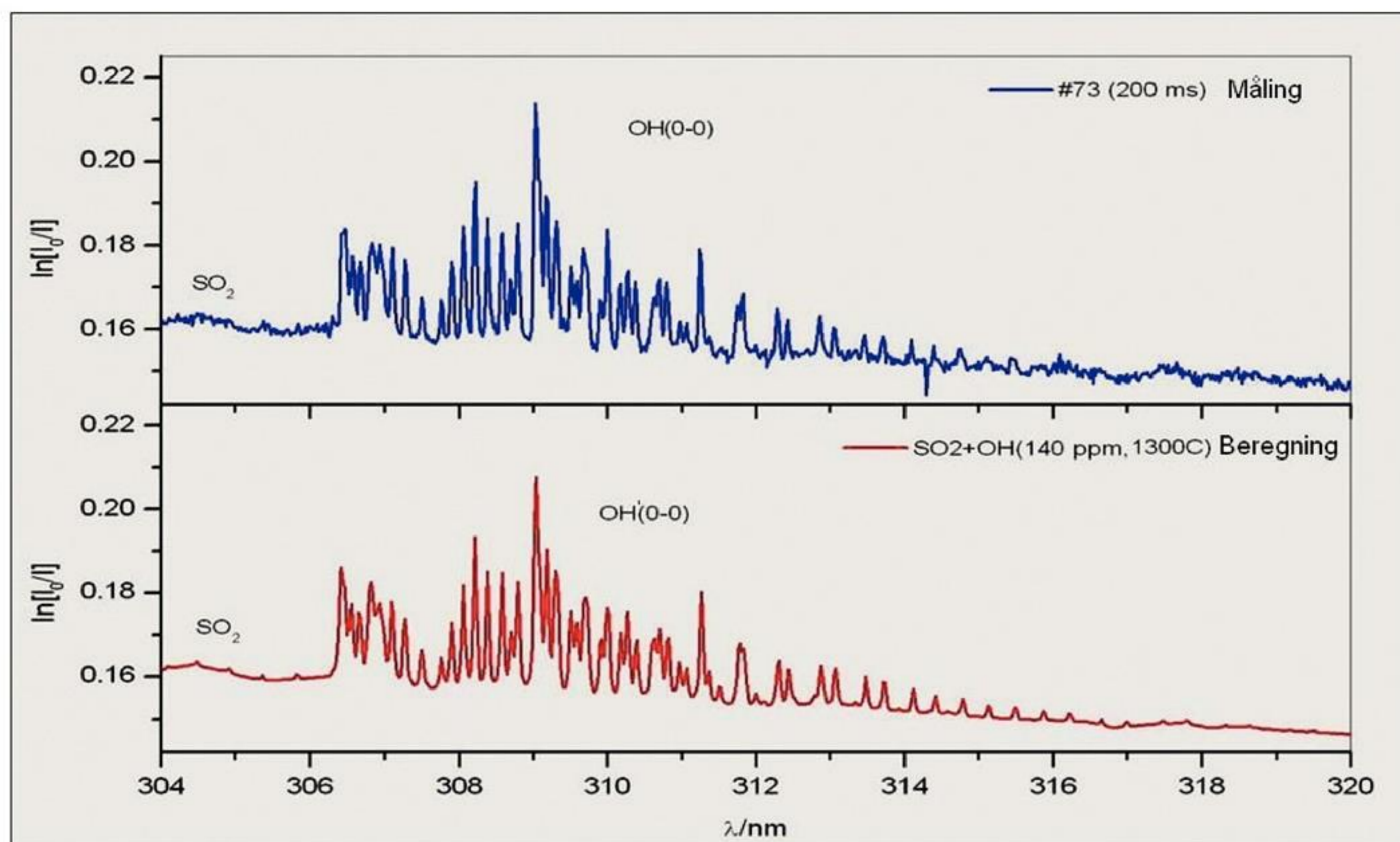
Gilson Center of Excellence • Certificerede teknikere • 20 års erfaring  
• Alle førende fabrikater • Elektroniske certifikater • Serviceaftaler

Biolab A/S,  
Sindalsvej 29, DK-8240 Risskov,  
Tlf: 8621 2866 Fax: 8621 2301  
E-mail: pipetteservice@biolab.dk  
www.biolab.dk

Cal. Reg. Nr. 482



Figur 5. Eksempel på referencespektre målt i kvartsgascelle på DTU med henblik på optisk måling af tjærestoffer i gas fra forgasser. Y-akse er angivet i absorptionstværsnit.



Figur 6. OH-koncentrationen i kraftværksflammen kan bestemmes til 140 ppm og temperatur til 1300°C. Øverst målt snapshot UV-spektrum (blå) sammenholdt med simuleret spektrum (rødt). Måleproben er vist i figur 1.

referencegasceller til udmåling af gasser i området 200 nm–300 μm med højopløste spektrometre. Gascellerne er designede med henblik på forskellige applikationer, f.eks. måling i kraftværksflammer ved høje temperaturer eller høje tryk i motorer. Det er muligt at gå op til 1600°C og høje tryk (0-200 bar abs) ved brug af bl.a. keramiske materialer til gascellerne. Jævn temperaturprofil i gascellen er afgørende for måling af gode reference-data. Gascellerne er et stærkt værktøj til at kortlægge nye gasser og eftervise nøjagtigheden af eksisterende data.

Generelt ændres spektra for alle gasser med temperaturen. I figur 5 ses en voldsom ændring i udmålte spektra for fenol ved selv en mindre temperaturændring. Generelt sker der en forbredning af gasbåndene med stigende gastemperatur (Boltzmann-fordeling af energiniveauer). Absorptionsniveauet falder desuden med stigende temperatur, da antallet af gasmolekyler pr. volumenenhed falder (konsekvens af idealgasloven).

### Anvendelser af optiske målemetoder

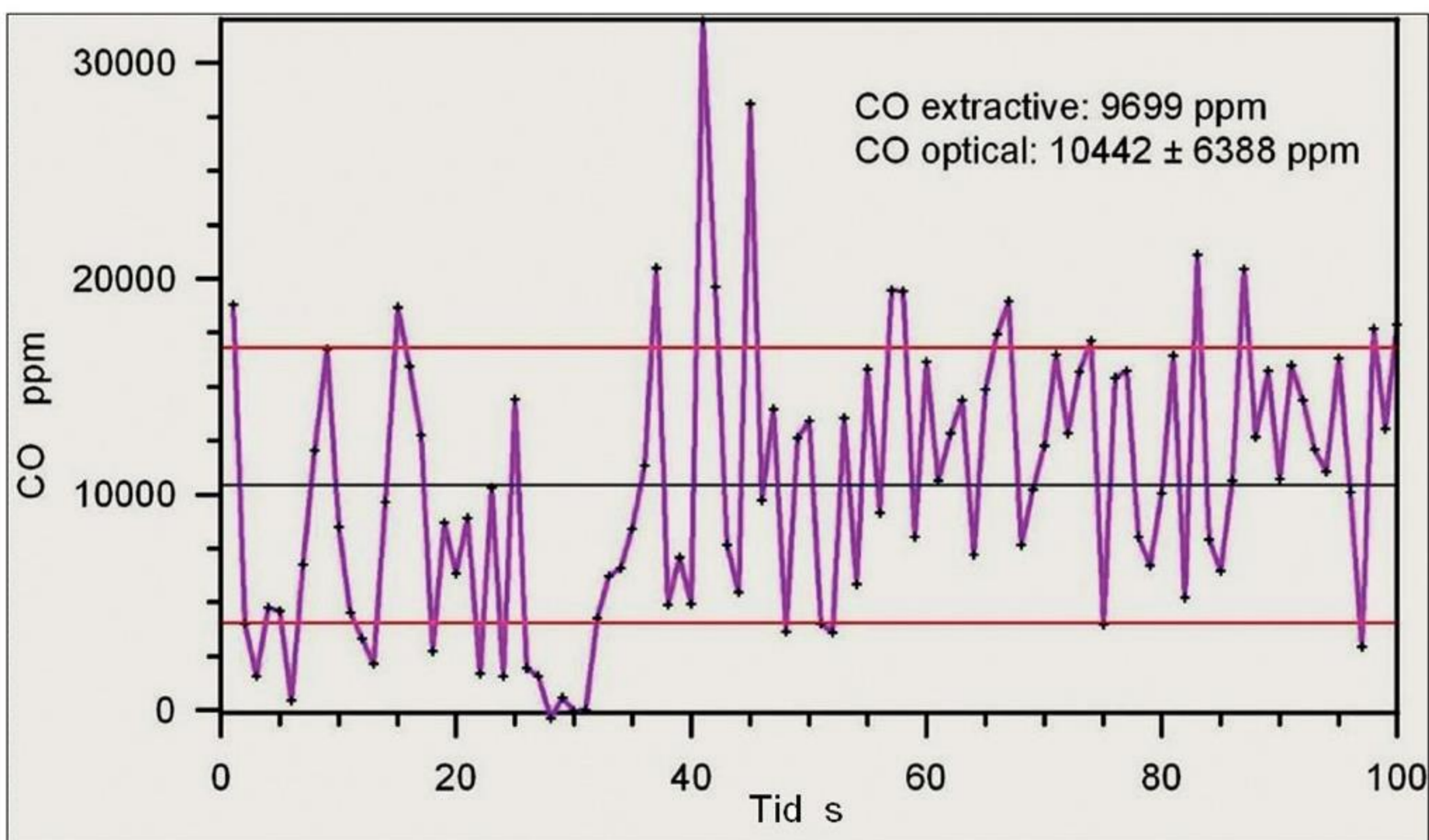
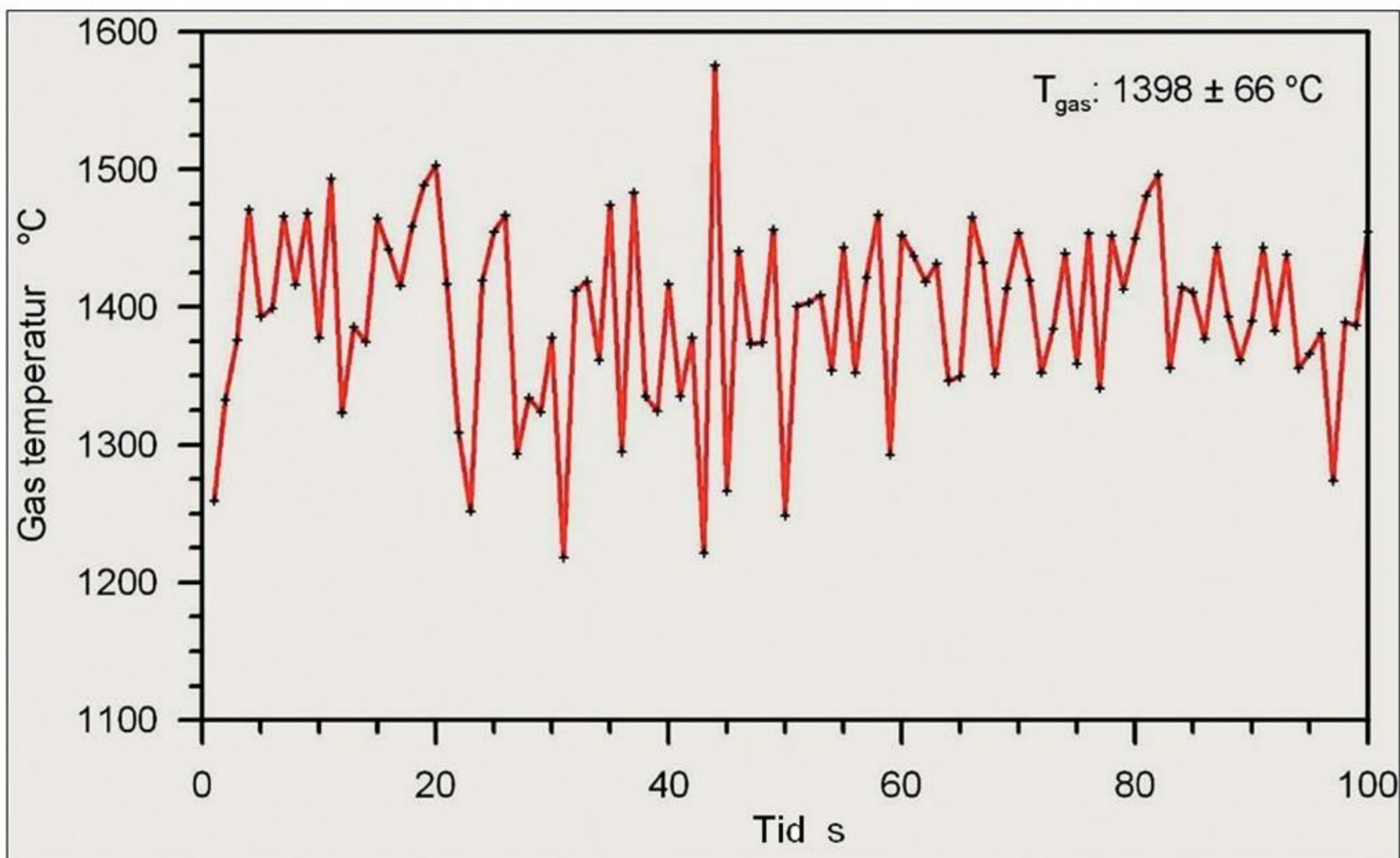
Der er mange anvendelser af optiske målemetoder, ikke mindst indenfor energiområdet, hvor de traditionelle målemetoder ofte kommer til kort. I figur 6 er en måling af OH-koncentrationen i en 30 MW kraftværksflamme foretaget på ca. 3 ms. Det er kun muligt ved at have målestrækningen direkte inde i flammen. En UV-lyskilde er i dette tilfælde indbygget i en vandkølet måleprobe, og lyset ledes igennem ca. 17 cm af flammen, før lyset opsamles

med en linse og sendes videre til et UV-spektrometer med en lysleder. OH spiller en væsentlig rolle for dannelse af NO i forbrændingsprocesser og har ikke tidligere kunne kortlægges i store turbulente kraftværksflammer. Ud over NO kan gastemperaturen, O<sub>2</sub>- og SO<sub>2</sub>-koncentrationen bestemmes i en og samme måling. Opblanding mellem brændstof og luft kan følges, da målinger foretages flere hundrede gange i sekundet.

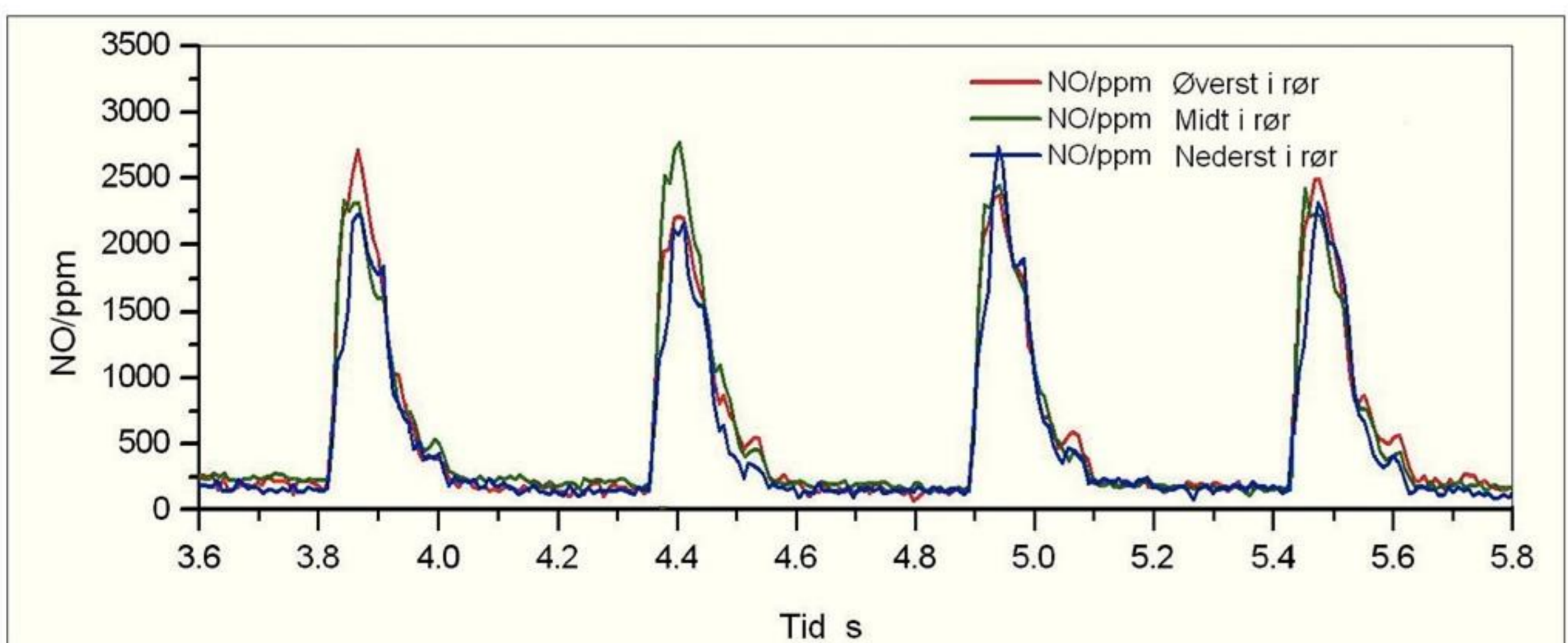
I figur 7 er tidlig variation vist for gastemperatur og CO over 100 s målt med FTIR-spektrometer. I dette tilfælde er målingerne alene baseret på den termiske udstråling fra gas og partikler. Måleresultatet er identisk [3] med måling foretaget passivt ud fra gasserne termiske egenudstråling eller aktivt ved at lyse igennem gassen. Den passive målemetode giver flere

**SKANLAB** **Retsch**  
Solutions in Milling & Sieving

[www.retsch.dk](http://www.retsch.dk)  
birte@skanlab.com



Figur 7. Tidslig variation af temperatur (øverst) og CO-koncentrationen i turbulent kraftværksflamme (nederst) bestemt ud fra 100 øjebliksmålinger med FTIR. God overensstemmelse for CO mellem ekstraktiv og middelværdi af den optiske måling (sort vandret linje, spredning vist med to røde linjer). Resultat fra målekampagne på Studstrupværket med samfyring.



Figur 8. Tidlig måling af NO-koncentration i røggas fra skibsmotor kort efter udstødningsventil i afgangsrør før manifold (figur 1). NO-koncentration er vist for 3 positioner under 4 stempelslag. NO-top ses, når ventil åbnes. Resultat fra EU-project Hercules Beta foretaget med UV-spektroskopi.

fordele, dels kræves der ingen lyskilde, dels kan gastemperaturen bestemmes direkte og nøjagtigt ud fra intensiteten af  $\text{CO}_2$ -udstrålingen ved  $4.3 \mu\text{m}$ . Traditionelt måles gastemperaturen med et sugepyrometer ved høje temperaturer, hvor et termoelement afskærms mht. termisk stråling. Metoden er dog vanskelig at bruge i en partikelfyldt varm gas, og responstiden er typisk 1-2 minutter. Med den passive FTIR-metode [4] kan målingerne foretages hurtigere, information om hurtige temperaturfluktuationer fås (opblanding) og mere nøjagtigt end med et sugepyrometer. Ud over gastemperaturen og CO kan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , strålingsintensitet-spektrum bestemmes ud fra det målte passive spektrum. Desuden kan absolutte tal for strålingsfluks fra overflader/partikler og gas bestemmes særskilt mht. termisk strålingsudveksling af energi i anlæg.

Optiske målinger kan synkroniseres med stor nøjagtighed med andre målinger. Et eksempel er vist i figur 8, hvor UV-måling af NO er synkroniseret med et utal af andre samtidige målinger såsom tryk, stempelposition og injektion af brændsel for skibsmotor.

Vi vil givetvis i fremtiden se en øget anvendelse af optiske online-metoder til måling af gassammensætning. Der eksisterer allerede en del kommercielle løsninger til industrielle behov baseret på laserteknikker og nye metoder og gaskomponenter kommer løbende til.

E-mail

Sønnik Clausen: sqcl@kt.dtu.dk  
Alexander Fateev: alfa@kt.dtu.dk

Referencer

1. Fourier Transform Infrared Spectrometry by Peter Griffiths, James A. De Haseth, John Wiley & Sons, Mar 16, 2007.
2. Link til HITRAN gas database: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
3. FTIR transmission-emission spectrometry of gases at high temperatures: Demonstration of Kirchhoff's law for a gas in an enclosure. /Bak, J.; Clausen, Sønnik, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 61, 1999, p. 687-694.
4. Local measurement of gas temperature with an infrared fibre-optic probe. Clausen, Sønnik, Meas. Sci. Technol., Vol. 7, 1996, p. 888-896.