

FTIR-S zur Emissionsbestimmung bei landwirtschaftlichen Quellen

Vergleich von Gaszellen- und Offenpfadmessungen

Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR-S) eignet sich für die Gas-Konzentrationsbestimmung an landwirtschaftlichen Objekten, da sie im Offenpfad-Modus weiträumige diffuse Quellen und im Gaszellen-Modus geführte Quellen hochgenau erfassen kann. Der Vergleich beider Messmodi zeigt, dass die gefundenen Konzentrationsunterschiede von etwa 2% darauf beruhen, dass sich die Auswertung auf ein Gaszellenspektrum bezieht. Da dies im Feldeinsatz vermieden werden kann, tritt der Fehler nicht auf; die Übertragbarkeit der Kalibration ist gegeben.

Dipl.-Phys. Georg Depta ist wissenschaftlicher Mitarbeiter, Dr. agr. Andreas Gronauer Leiter der Abteilung Umwelt und Energie an der Bayer. Landesanstalt für Landtechnik und dem Institut für Landtechnik der TUM (Leitung: Prof. Dr. Hans Schön), Am Staudengarten 3, 85354 Freising; e-mail: depta@tec.agrar.tu-muenchen.de Die Arbeiten werden finanziert von der DFG und den Bayerischen Staatsministerien für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten sowie für Landesentwicklung und Umweltfragen.
Referierter Beitrag der LANDTECHNIK, die Langfassung erscheint in Bd. 5 der Agrartechnischen Forschung, H. 2/99

Schlüsselwörter

Emission, FTIR, Messtechnik

Keywords

Emission, FTIR, measurement technique

Literaturhinweise sind vom Verlag unter LT 99605 erhältlich oder über Internet <http://www.landwirtschaftsverlag.com/landtech/local/fliteratur.htm> abrufbar.

Über den Nutzen der FTIR-S bei der Erfassung landwirtschaftlicher Emissionsquellen von klima- und umweltschädigenden Gasen und das von der Landtechnik Weihenstephan (LTW) eingesetzte Gerät wurde in dieser Zeitschrift und anderswo ausführlich berichtet [1 – 4]. Dabei wurde auch auf die Maßnahmen zur Qualitätssicherung und -kontrolle, die Kalibration und die erreichten Qualitätsparameter eingegangen.

Ein Vorbehalt wurde bei der Angabe von Messunsicherheit, Nachweisgrenze und weiteren Parametern immer gemacht: die noch nicht getestete Übertragbarkeit der mit einer Gaszelle durchgeführten Kalibration auf Offenpfadmessungen. Eine Gaszelle besteht aus einem mit dem Messgas gespülten Zylinder mit Spiegeln, zwischen denen der IR-Strahl mehrfach reflektiert wird. Die Offenpfadmessung misst ohne Zelle direkt zwischen Strahler und Spektrometer.

Die hier vorgestellten Messungen dienen der Untersuchung dieser Übertragbarkeit.

Grundlagen

Grundsätzlich arbeitet die FTIR-Spektroskopie wie alle IR-Verfahren: Zwischen einem Strahler und einem Detektor absorbiert das zu untersuchende Gas Strahlungsanteile bei charakteristischer Wellenzahl und in bestimmter Stärke. Dadurch kann auf die Gasart und -konzentration geschlossen werden. Dieser Zusammenhang wird durch das Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$I_v = I_{0,v} \exp(-\alpha_{v,G} \cdot l \cdot c_G) \quad (1)$$

Aus ihm folgt:

$$A = \ln(I_v/I_{0,v}) = -c \cdot \alpha_{v,G} \cdot l \quad (2)$$

Sind die Länge des Messpfades l , der Absorptionskoeffizient α (charakteristisch für das Gas G und die Wellenzahl ν) und das Verhältnis von der am Detektor auftretenden Strahlung I (bei einer bestimmten Wellenzahl ν) zu der ausgesandten Strahlung I_0 bekannt, lässt sich die Konzentration c bestimmen. Die Absorbanz, also der Logarithmus aus dem Verhältnis der Intensitäten, wird mit A bezeichnet.

Zwischen Gaszellen- und Offenpfadmessungen bestehen – bei gleicher Pfadlänge –

folgende wichtige prinzipielle Unterschiede:

- Anzahl der Fenster: Bei einer Offenpfadmessung wird der IR-Strahl durch ein Fenster eingekoppelt, bei der Gaszellenmessung zusätzlich durch die zwei Fenster der Gaszelle.
- Anzahl der Spiegel: Bei einer Gaszellenmessung addieren sich zu den Umlenkungen im Spektrometer noch die Spiegeldurchgänge der Vielfachreflexion in der Zelle. Es werden auch Spiegel verwendet, um den IR-Strahl in die Zelle und aus der Zelle in das Spektrometer zu koppeln.
- Unterschiedliche Strahler: Die Kennlinien der Strahler unterscheiden sich. Zusätzlich müssen die Strahler bei unterschiedlichen Temperaturen und damit unterschiedlichen Planck-Kurven (Intensität über Wellenzahl) betrieben werden, da bei der Gaszelle starke Intensitätsverluste durch die Vielfachreflexion und die Fenster entstehen.

Spektralanalyse

Eine univariate Methode zur Spektralanalyse wurde in [1 – 4] vorgestellt. Ein multivariate Methode, die größere Bereiche eines Spektrums zur Analyse heranzieht, sollte Messwerte mit geringeren Streuungen ergeben [5]. Die für die folgenden Auswertungen

Tab. 1: Relative Differenz zwischen der Gaszellen- und Offenpfadmessungen in der Konzentration von H_2O und CH_4 in %

Table 1: Relative differences between gas cell and open-path measuring in the concentration of H_2O and CH_4 in %

Zeit	H_2O	CH_4
14:10	- 1,19	0,56
14:14	- 1,47	- 1,10
14:23	- 1,68	0,79
14:27	- 1,61	- 0,95
14:48	- 2,08	0,64
14:53	- 1,61	1,18
15:05	- 2,10	1,01
15:10	- 2,47	1,55
15:19	- 2,71	0,52
15:24	- 2,70	2,12
15:32	- 2,42	2,55
15:37	- 2,26	1,23

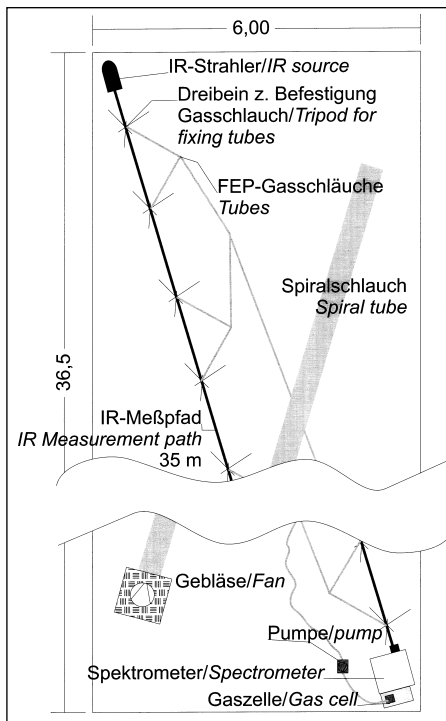


Bild 1: Skizze des Versuchsaufbaus (nicht maßstabsgetreu)

Fig. 1: Scheme of experimental design

angewandte cls-Methode (classical least squares, [6]) verwendet als I_0 -Spektrum eines, dass die Signaturen der interessierenden Gase nicht enthält, als I -Spektrum das eigentliche Messspektrum (Gleichung 2). Diese beiden Spektren werden durcheinander geteilt und logarithmiert, was ein Absorbanzspektrum ergibt. Das Absorbanzspektrum wird segmentweise mit Kalibrationspektren bekannter Konzentration und Pfadlänge verglichen, die so lange skaliert werden, bis sich eine möglichst gute Übereinstimmung (kleinster quadratischer Fehler) ergibt.

Stand des Wissens

Wie bereits erwähnt, werden Kalibrationspektren für FTIR-Offenpfadmessungen mit Gaszellen erstellt. Zwar ist den Autoren einschlägiger Richtlinien zur Offenpfadmessung [7 bis 9] bei VDI-DIN und US-EPA (United States Environmental Protection Agency) dieses Dilemma bekannt, es werden aber keine Lösungen vorgeschlagen. Über einen direkten Vergleich von Offenpfad- und Gaszellenmessungen unter sonst gleichen Bedingungen wird bisher auch in der Literatur nicht berichtet.

Messtechnik

Bei dem von der LTW eingesetzten Gerät kann die IR-Strahlung – je nach Stellung ei-

nes Schwenkspiegels – sowohl über ein Teleskop eingekoppelt werden (Offenpfadmessung) als auch über einen zweiten optischen Zugang aus der Gaszelle.

Bei der Gaszelle handelt es sich um ein Quarzglas-Profilrohr mit elliptischer Grundfläche, das zwischen zwei Edelstahlflansche gespannt ist. Die Pfadlänge beträgt maximal 42 m. Die Gaszelle wird über eine Transferoptik, die auch den Strahler enthält, mit sechs goldbedampften Spiegeln an das Spektrometer angekoppelt.

Versuchsaufbau

Der Versuch wurde in einem alten Lagerkeller der Brauerei Weihenstephan durchgeführt (Bild 1). Über den Messpfad wurden acht Ansaugstellen für die Gaszelle verteilt. Über einen „Baum“ aus FPE-Messgas-schläuchen (Innendurchmesser 4 mm) wurde garantiert, dass die Probe von jeder Messstelle eine gleich lange Schlauchlänge zu überwinden hat. Eine Pumpe am Ende der Baumes saugte die Luft an; druckseitig war die Gaszelle angeschlossen, die mit einem Durchfluss von 360 l/h durchspült wurde. Eine gute Durchmischung des Raumes wurde durch ein Gebläse mit einer Leistung von 1000 m³/h garantiert.

Ergebnisse und Diskussion

Um den Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Messmodi festzustellen, bietet es sich nach Gleichung 2 an, das Absorbanzspektrum aus Offenpfad- und Gaszellenspektrum zu bilden. Die auswertbaren Absorbanzpeaks zeigen aber die Form einer „Oszillation“.

Das Phänomen kann durch den unterschiedlichen Verlauf der Basislinien bei sonst annähernd gleichen Spektrallinienformen erklärt werden. Diese „künstlichen“ Absorbänzen führen bei der Konzentrationsbestimmung zu einer Fehlinterpretation durch die Software. Damit kann ein direkter Vergleich nicht durchgeführt werden.

Deshalb wurden die Absorbanzspektren jeweils mit einem Spektrum der Gaszelle bei Stickstoffspülung gebildet. Da das jetzt eingesetzte Hintergrundspektrum dem Verlauf des Messspektrums nicht folgt, tritt die oben genannten „Oszillation“ nicht auf. Ein Hintergrundspektrum der Offenpfadmessung lässt sich leider nicht herstellen, denn dazu müsste das gesamte Kellergewölbe mit Stickstoff ausgefüllt werden.

Da ein zeitlicher Versatz zwischen den Gaszellen- und Offenpfadmessungen von 10 min besteht, wurde die Gaszellenkonzentration mit der linearen Interpolation der Offenpfadspektren vor und nach der Gaszellenmessung verglichen. Tabelle 1 gibt die so

gewonnenen Unterschiede bei einer typischen Messreihe wieder. Stellvertretend für alle untersuchten Gase werden Wasser und Methan, die zwei Wellenzahlbereiche im Spektrum repräsentieren, gezeigt.

Auffällig ist, dass für Wasser alle, für Methan mit einer Ausnahme die Werte um 15:05 h von ihrem Median geteilt werden. Von einer zufälligen Verteilung (der auch nicht normalverteilten) Werte kann also nicht ausgegangen werden. Weiter steigen die Beträge der Unterschiede mit der Zeit. Für Wasser liegen die Konzentrationen bei der Gaszellenmessung niedriger, für Methan bei der Offenpfadmessung.

Die erkannten Phänomene können mit einer sich über die Versuchsdauer verstärkenden Basislinienverschiebung zwischen dem Offenpfad-Messspektrum und dem Hintergrundspektrum (Gaszelle) erklärt werden.

Die Unterschiede im Verlauf des Hintergrundspektrums (Gaszelle) und des Messspektrums (Gaszelle) sind um so größer, je später das Messspektrum aufgenommen wurde. Solche Effekte können durch eine zeitliche Änderung des Alignments der Spiegel im Spektrometer verursacht werden, etwa auf Grund von Temperaturunterschieden. Die Basislinienkorrektur durch Fit einer quadratischen Funktion war hier nicht ausreichend.

Fazit

Die bei der Auswertung gefundenen Differenzen zwischen der Gaszellen- und der Offenpfadmessung lassen sich auf einen in diesem Vergleich unvermeidbaren Fehler zurückführen: Die Offenpfadmessung muss mit einem in der Gaszelle gewonnenem Hintergrundspektrum verglichen werden, um eine Konzentration angeben zu können. Trotz der gleichen Pfadlänge schlagen dabei Unterschiede im Spektrum zu Buche, die etwa durch die Fenster der Gaszelle hervorgerufen werden. Die Unterschiede in den Konzentrationen liegen in der Größenordnung von 2% (relativ).

Bei einer typischen Offenpfadmessung wird das Hintergrundspektrum die zu untersuchenden Gase nur in den Hintergrundkonzentrationen enthalten. Dies wird durch Messungen im Wind vor der Quelle erreicht. Dann wird die Messstrasse in den Abwind der Quelle gelegt. Auf diese Weise kann ein mit Offenpfadmessung gewonnenes Hintergrundspektrum eingesetzt werden, um die Konzentrationserhöhungen zu bestimmen. Dadurch lassen sich die oben gefundenen Fehler vermeiden.