

Photoakustische Detektion von BTEX-Komponenten im UV-Bereich

Photoacoustic detection of BTEX compounds in the UV range

Miguel Hamburger¹, Dr. Johannes Herbst¹, Thomas Strahl^{1,2}, Dr. Raimund Brunner¹, Ralph Kondziella³, Christian Weber^{1,2}, Dr. Katrin Schmitt^{1,2}, Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein^{1,2}

¹Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg im Breisgau

²Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK, Professur für Gassensoren, Universität Freiburg, Deutschland

³CS INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, Zindelsteiner Straße 15, 78052 VS-Tannheim
miguel.hamburger@ipm.fraunhofer.de, Telefon +49 761 8857-235

Zusammenfassung

Ein photoakustischer Sensor zur Detektion der leichtflüchtigen aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol (beide gehören zu den sogenannten BTEX-Gasen) wird vorgestellt. Der Sensor beruht auf der Absorption der Gase im ultravioletten Wellenlängenbereich. Als Lichtquelle dient eine UV-LED mit einer zentralen Emissionswellenlänge von 265 nm. Das Messkonzept ist die akustisch-resonante Photoakustik. Für die hochauflösende Bestimmung der Resonanzfrequenz des akustischen Resonators wird ein neuartiges Verfahren mit einer zweiten LED (Tracking-LED) verwendet. Durch den Einsatz von LEDs als Lichtquellen, zeichnet sich das Messsystem durch Kompaktheit und Kosteneffizienz aus. Die Nachweisgrenzen des Sensors für Benzol und Toluol liegen im sub-ppm Bereich – es konnten Nachweisgrenzen (3σ , 500 ms) von 310 ppb für Toluol und 500 ppb für Benzol gezeigt werden.

Keywords: Gasmesstechnik, akustisch-resonante Photoakustik, BTEX, Toluol, Benzol, Resonanz Tracking

Einleitung

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol, zusammen als BTEX bezeichnet, gehören zu den leichtflüchtigen aromatische Kohlenwasserstoffen und werden als gesundheits- und umweltschädlich eingestuft. Da die BTEX-Bestandteile in vielen industriellen Prozessen zum Einsatz kommen, ist die Überwachung und Quantifizierung dieser flüchtigen organischen Verbindungen von hoher ökonomischer und ökologischer Relevanz [1].

Zur Detektion der Gase Benzol und Toluol wurde in dieser Arbeit das photoakustische Messprinzip angewandt. Die periodische Anregung eines Gases mit einer molekulspezifischen Absorptions-Wellenlänge, bewirkt in einem geschlossenen Volumen eine Druckänderung [2]. Diese Schalldruckwelle ist die Messgröße und kann mit Hilfe eines Mikrofons detektiert werden. Die Schallamplitude ist dabei proportional zur

Konzentration des Zielmoleküls. Im Folgenden wird ein Messsystem vorgestellt, welches die photoakustische Detektion von Toluol und Benzol mit einer UV-Lichtquelle ermöglicht. Im benötigten Wellenlängenbereich sind kostengünstige LEDs erhältlich, deren Emissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum der Zielmoleküle überlappen. Ziel war es, ein selektives und empfindliches Messsystem aus kommerziell erhältlichen Bauteilen zu entwickeln, dessen Nachweisgrenze im sub-ppm Bereich liegt und potentiell kompakt und kostengünstig gebaut werden kann. Für eine maximale Sensitivität und Driftstabilität muss das konzentrations-abhängige Mikrofonsignal exakt bei der Resonanzfrequenz ausgewertet werden. Hierfür ist es wichtig, dass die Modulationsfrequenz der Lichtquelle immer mit der Resonanzfrequenz der angeregten akustischen Mode übereinstimmt. Um das zu gewährleisten, kommt ein neuartiges Resonanz-Tracking-Verfahren zum Einsatz [3].

Aufbau und Durchführung

Das Messsystem zur Detektion von BTEX-Gasen basiert auf einer akustisch resonant betriebenen Messzelle. In Abbildung 1 ist der Aufbau des Sensors zu sehen, bestehend aus Lichtquelle, Messzelle und Tracking-LED. Die Abmessungen des Messsystems, bestehend aus Sensor und Auswertelektronik, betragen $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$.

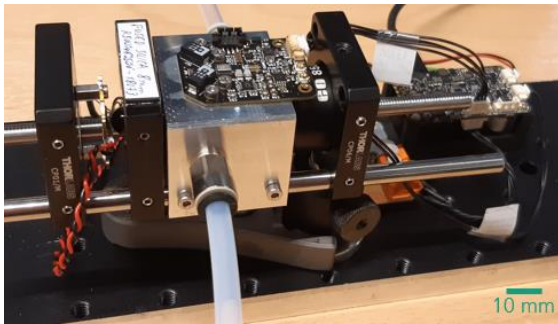
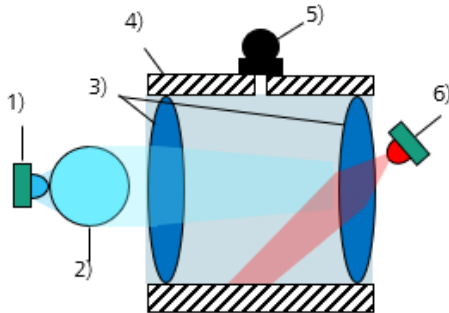


Abb. 1: Oben: Schematischer Querschnitt des photoakustischen Sensors. 1) UV-LED, 2) sphärische Linse, 3) bikonvexe Linsen als Fenster, 4) Zylinderresonator, 5) Mikrofon, 6) Tracking-LED. Unten: Foto des Messsystems zur Detektion von Toluol und Benzol.

Als Lichtquelle wird eine UV-LED eingesetzt. Die emittierenden Photonen des hochfrequenten UV-Lichts besitzen eine Energie, die ausreichend hoch ist um beim Zielmolekül elektronische Anregungen in höhere Energieniveaus zu bewirken. Damit verbunden sind Schwingungs- und Rotationsanregungen [4]. Eine Kugellinse aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 8 mm sammelt die LED-Strahlung, damit möglichst viel Licht in die Zelle gelangt und dort vom Gas absorbiert werden kann. Das zu messende Gas wird über Gasanschlüsse durch die Messzelle geleitet. Dort werden die Zielmoleküle durch die modulierte Strahlung der UV-LED angeregt. Die dabei entstehende periodische Temperaturänderung resultiert in einer Schallwelle, welche über eine kleine Öffnung in der Mitte der Messzelle mit Hilfe

eines Mikrofons detektiert wird. Die Auswertung des Photoakustik-Signals erfolgt mit einem digitalen Lock-In-Verstärker. Die zylindrische Messzelle mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 20 mm fungiert gleichzeitig als akustischer Resonator, sodass die Schallamplitude zusätzlich verstärkt wird. Die Enden der Zelle sind jeweils durch bikonvexe Linsen aus Quarzglas verschlossen. Die maximale Schallverstärkung findet statt, wenn die Modulationsfrequenz der UV-LED mit der Resonanzfrequenz des Resonators übereinstimmt. Ein Maß für die Verstärkung bietet der sogenannte Güte-Faktor Q . Dieser setzt sich nach Gl. (1) aus dem Quotienten der Resonanzfrequenz f_{res} und der Halbwertsbreite des Resonanzprofils Δf zusammen. Typische Gütefaktoren für zylindrische Resonatoren sind 10 bis 50 [5].

$$Q = f_{\text{res}} / \Delta f \quad (1)$$

Auf der gegenüberliegenden Resonatorseite befindet sich eine zweite LED. Diese sogenannte Tracking-LED ist für das Resonanztracking zuständig [3]. Die maximale Sensitivität ist gewährleistet, wenn die konzentrationsabhängige Mikrofonamplitude bei der Resonanzfrequenz ausgewertet wird. Gerade bei geringen Zielgaskonzentrationen kann das Untergrundrauschen des Messsignals zu erhöhter Unsicherheit bei der Resonanz-Bestimmung führen. Zudem korreliert die Resonanzfrequenz mit der Schallgeschwindigkeit des zu untersuchenden Gases. Deshalb ist eine zuverlässige Nachverfolgung der Resonanzfrequenz notwendig. Eine Tracking-LED mit einer Peak-Wellenlänge von 450 nm ist auf die Innenwand des Resonators gerichtet und wird, analog zur UV-LED, im gepulsten Modus betrieben. Statt das Gas anzuregen, wird mit der Tracking-LED die Innenwand der Messzelle thermisch angeregt und so eine akustische Welle erzeugt, die vom Mikrofon gemessen wird. Die Amplitude des photoakustischen Wandsignals ist typischerweise um Faktor 10-100 höher als das vom Gas generierte Signal. Auf diese Weise kann unabhängig von der Gaszusammensetzung die Resonanzfrequenz genau bestimmt werden. Änderungen der Schallgeschwindigkeit aufgrund von Temperaturschwankungen oder Variationen in der Gasmatrix können auf diese Weise sofort ermittelt werden. Ein Messzyklus erfolgt dabei nach folgendem Schema: Zuerst wird die Resonanzfrequenz mit der Tracking-LED bestimmt [3]. Die Mess-UV-LED ist währenddessen inaktiv. In drei Einzelmessungen wird die Mikrofonamplitude in Abhängigkeit der LED-Modulationsfrequenz

gemessen. Im ersten Durchlauf erfolgt ein grober Frequenzscan zur Bestimmung der Resonanzfrequenz, indem in einem vordefinierten Frequenzbereich nach der maximalen Mikrofonamplitude gesucht wird. Hierfür muss die Position der zu erwartenden Resonanzfrequenz grob bekannt sein. Da in dieser Arbeit die Gasmessungen in Luft erfolgen, kann dieser mit 18-22 kHz abgeschätzt werden. Basierend auf den Daten des groben Scans wird in einem zweiten Durchlauf die Position der Resonanzfrequenz in einem engeren Frequenzbereich präzisiert. Zur finalen Bestimmung wird in einem dritten Schritt ein noch feinerer Messscan durchgeführt und die Daten gefittet. Aus diesem Fit wird die Resonanzfrequenz extrahiert. Erst nachdem die Resonanzfrequenz mit Hilfe der Tracking-LED bestimmt wurde, kommt die UV-LED zum Einsatz. Diese wird mit einem Peak-to-Peak-Strom von 250 mA betrieben und für 500 ms mit $f_{\text{mod}} = f_{\text{res}}$ moduliert. Das dabei generierte Mikrofonsignal ist unser Sensorsignal.

Absorptionsspektren und Lichtquelle

Zur Anregung der beiden BTEX-Moleküle Toluol und Benzol wird eine leistungsstarke, kommerziell erhältliche UV-LED (SU CZHEF1.VC) von Osram eingesetzt mit einer optischen Leistung von 100 mW. Die Zentralwellenlänge wird laut Datenblatt mit 265 nm angegeben. In Abbildung 2 ist das wellenlängenabhängige Emissionsspektrum der LED dargestellt, welches am FTIR gemessen wurde.

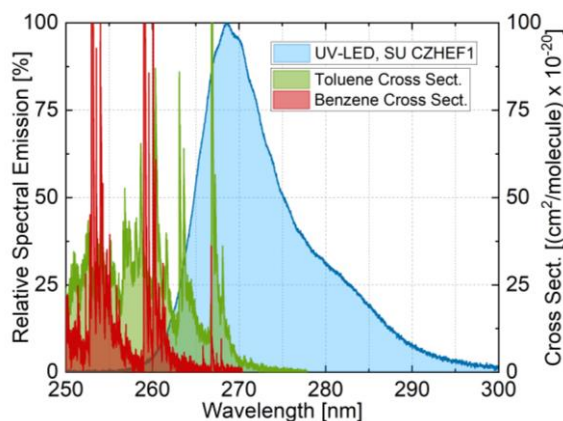


Abb. 2: Absorptionsquerschnitte von Toluol (grün) und Benzol (rot) bei einer Temperatur von 273K [6]. Das Emissionsspektrum der UV-LED (SU CZHEF1) ist als blaue Fläche dargestellt.

Die Messung zeigt – im Vergleich zur Angabe im Datenblatt – eine leicht verschobene

Zentralwellenlänge von 268 nm mit einer Halbwertsbreite von 10 nm. Im gleichen Diagramm ist der Absorptionsquerschnitt von Toluol und Benzol aufgetragen. Bei spektraler Überlappung von emittierender Strahlung des UV-LED mit der spektralen Absorption des Zielmoleküls, kommt es zur Lichtabsorption und Anregung der Elektronen in ein höheres Energieniveau. Es sind LEDs mit kürzeren Wellenlängen erhältlich, die aufgrund eines größeren Überlappungsgrades von Emissions- und Absorptionsspektrum eine höhere relative Lichtabsorption aufweisen. In der Regel besitzen diese wiederum eine deutlich geringere optische Leistung (Faktor 100) und erzeugen dabei ein geringeres akustisches Signal.

Resonanzmoden

In einem zylindrischen Resonator treten nach Gl. (2) unterschiedliche Resonanzmoden f_{lkr} auf, welche von der Schallgeschwindigkeit c des Gases und der Resonator-Dimension (Länge L und Radius R) abhängig sind. Die Indizes l, k, r beziehen sich auf die Longitudinal, Azimutal und Radial Moden.

$$f_{lkr} = \frac{c}{2} \left[\left(\frac{l}{L} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{kr}}{R} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Der Koeffizient α_{kr} ergibt sich aus der k -ten Nullstelle der Ableitung der r -ten Bessel-Funktion dividiert durch π . In Tabelle 1 sind die Werte für α_{kr} zur Berechnung der Resonanzfrequenz aufgetragen [7].

Tab. 1: Koeffizienten zur Bestimmung der Resonanzmoden im zylindrischen Resonator.

α_{kr}	$r=0$	$r=1$	$r=2$
$k=0$	0	1,2197	2,2331
$k=1$	0,5861	1,6971	2,7171
$k=2$	0,9722	2,1346	3,1734
$k=3$	1,3373	2,5513	3,6115

Das Frequenzspektrum der Messzelle in einem Bereich von 5-25 kHz ist in Abbildung 3 dargestellt. Der rote Graph zeigt das von der Tracking-LED erzeugte Wandsignal. Die Messzelle wurde währenddessen mit einem konstanten Gasfluss von 200 ml/min Stickstoff gespült. Mit Hilfe von Gl. (2) lassen sich die Moden zuordnen. Zusätzlich sind weitere Moden erkennbar, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen. Ursache hierfür können parasitäre Resonanzen, hervorgerufen durch die Mikrofonöffnung und Gasanschlüsse sein. Der blaue und der schwarze Graph zeigt im selben Frequenzbereich den Einfluss von Toluol (5 ppm und 10 ppm) auf das photoakustische Signal, sobald die Moleküle

mit UV-Licht angeregt werden. Wie zu erwarten, ist das Signal deutlich kleiner als das Wandsignal der Tracking-LED. Analog zur Tracking-LED sind auch hier die Resonanzmoden erkennbar. Bei der ersten Radialmode [001] ist deutlich ein Unterschied in der Amplitudenhöhe zu erkennen. Bei dieser Frequenz ist das Signal von der Gaskonzentration abhängig. Je höher die BTEX-Konzentration im zu untersuchenden Gas, desto höher die Schallamplitude.

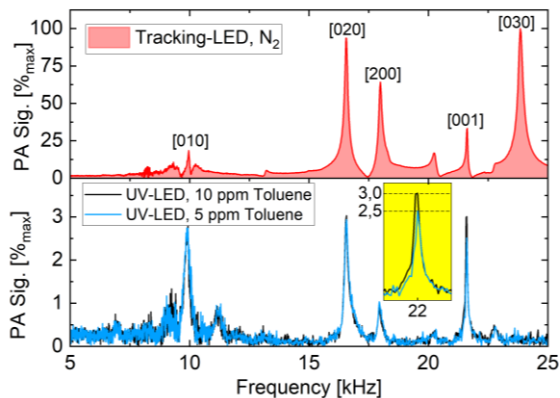


Abb. 3: Oben: Frequenzspektrum der Resonanzmoden gemessen mit der Tracking-LED. Unten: Photoakustiksignal in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz der UV-LED. Bei ~ 22 kHz hängt die Signalamplitude von der Toluol-Konzentration ab.

Für die folgenden Gasmessungen erfolgt die Auswertung des Sensorsignals somit bei der ersten Radialmode. Dafür wird das Messsystem so initialisiert, dass die Tracking-LED nach der ersten Radialmode trackt. In Tabelle 2 sind theoretische und gemessene Resonanzfrequenzen mit jeweiliger Abweichung gegenübergestellt. Die für diese Arbeit relevante Radialmode erster Ordnung weicht lediglich 0,7 % vom theoretischen Wert ab.

Tab. 2: Vergleich der experimentell ermittelten Resonanzmoden und der berechneten Moden in N₂ @ 25°C.

lkr	Theor. f_{res} /Hz	Gemessene f_{res} /Hz	Fehler
[010]	10315	9967	3,5 %
[020]	17110	16550	3,3 %
[030]	23536	23850	1,3 %
[100]	8803	-	-
[200]	17600	17985	2,2 %
[001]	21467	21620	0,7 %

Güte

Ein Maß für die Verstärkung des Sensorsignals aufgrund der Resonanzüberhöhung bietet der Gütefaktor Q. Zur Güte-Bestimmung wurde die UV-LED in einem Frequenzbereich von 20 kHz bis 22 kHz moduliert und dabei das Photoakustik-Signal aufgenommen. In Abbildung 4 ist das Ergebnis bei 100 ppm Toluol in Luft zu sehen. Mit Hilfe von Gl. (1) ergibt sich für den zylindrischen Resonator eine Güte von $Q=192$.

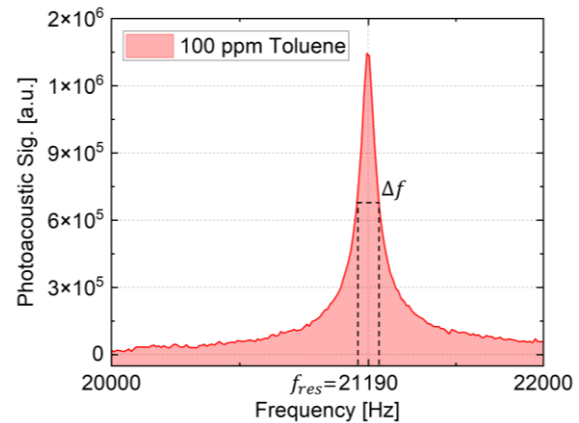


Abb. 4: Zur Bestimmung der Resonator-Güte Q wurde ein Frequenzscan von 20 kHz bis 22 kHz bei 100 ppm Toluol in synthetischer Luft durchgeführt.

Gasmessungen

Die Detektion der Zielgase Toluol und Benzol erfolgt in Druckluft bei Umgebungsdruck. Hierfür wurden die beiden BTEX-Gase mit Massflowcontrollern (MFC) auf die gewünschte Sollkonzentrationen gemischt und mit einem konstanten Fluss von 200 ml/min durch die Messzelle geleitet. Als Trägergas wurde Druckluft verwendet. Es wurden jeweils zehninütige Konzentrationstrecken eingestellt und währenddessen das Photoakustik-Signal mit dem Mikrofon gemessen. Die Signalauswertung erfolgte bei der vom Resonanz-Tracking ermittelten Resonanzfrequenz. In Abbildung 5 ist eine Gasmessung mit Toluol aufgezeichnet. Das obere Diagramm zeigt das photoakustische Signal in Abhängigkeit der Toluol-Konzentration (@ $f_{mod} = f_{res}$). In 2 ppm Stufen wurde die Toluol-Konzentration von 10 ppm auf 0 ppm (entspricht 100 % Druckluft) verdünnt. Die Resonanzfrequenz während der Gasmessung wurde mit Hilfe der Tracking-LED bestimmt und ist im unteren Diagramm zu sehen.

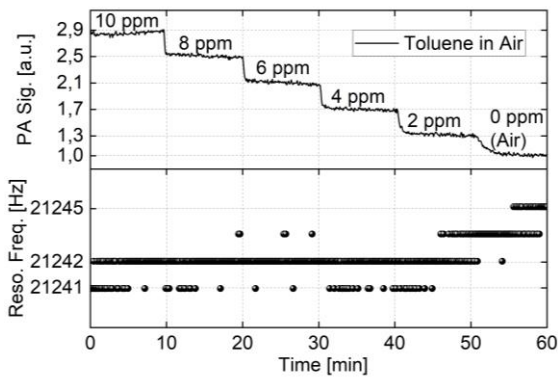


Abb. 5: Oben: Die modulierte Anregung der Toluol-Moleküle mit der UV-LED liefert ein konzentrationsabhängiges Photoakustik Signal. Unten: Mit Hilfe des Resonanz-Tracking-Verfahrens wird die Resonanzfrequenz während der Toluol-Messung bestimmt.

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Benzol-Messung zu sehen. Die Durchführung erfolgte analog zur Toluol-Messung. Die Soll-Konzentration wurde in 1 ppm Stufen von 5 ppm auf 0 ppm Benzol (entspricht 100 % Druckluft) schrittweise reduziert.

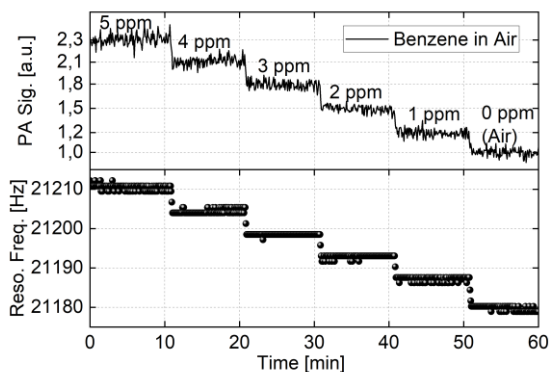


Abb. 6: Oben: Die modulierte Anregung der Benzol-Moleküle mittels UV-LED liefert ein konzentrationsabhängiges Photoakustik-Signal. Unten: Mit Hilfe des Resonanz-Tracking-Verfahrens wird die Resonanzfrequenz während der Benzol-Messung bestimmt.

Bei beiden Messreihen sind die vorgegebenen Konzentrationsstufen deutlich voneinander zu unterscheiden. Die Resonanzfrequenz während der Toluol-Messung liegt im Bereich 21241 Hz bis 21245 Hz und schwankt lediglich um 4 Hz. Bei der Benzol-Messung variiert diese deutlich mehr. Zwischen 5 ppm Benzol und reiner Druckluft liegt der Frequenzunterschied bei ca. 34 Hz. Auffällig ist die Korrelation zu den Konzentrationsstufen. Mit

jeder Konzentrationsänderung verschiebt sich die Resonanzfrequenz um bis zu 7 Hz. Ursache hierfür ist die Änderung des Feuchtegehalts im Gasgemisch. Es konnte gezeigt werden, dass sich in der Benzol-Gasflasche Restfeuchte befindet. Ein Feuchtesensor im Gasstrang vor der Messzelle zeigte bei 5 ppm Benzol, (was die volle Konzentration der Gasflasche entspricht) eine um 1,5 % höhere relative Feuchte (@ 22,8°C) als bei reiner Druckluft. Je größer die Benzol-Beimischung, desto höher der Feuchtegehalt. Dies hat direkte Auswirkungen auf die Schallgeschwindigkeit des Gases und nach Gl. (2) auf die Resonanzfrequenz. Vergleicht man bei der Toluol- und Benzol-Messung die Resonanzfrequenzen des „Nullsignals“ (100 % Druckluft) miteinander, gibt es ein Delta von 65 Hz. Diesen Unterschied lässt sich mit Temperaturschwankungen während den beiden Messreihen erklären. Bereits Abweichungen von ein Kelvin bewirkt eine Frequenzverschiebung von bis zu 85 Hz aufgrund der temperaturabhängigen Schallgeschwindigkeit.

Sensorkalibration und Nachweisgrenze

Für jede Konzentrationsstufe wurde aus mindestens 50 Einzelmessungen der Mittelwert gebildet. Sowohl die Toluol- als auch die Benzol-Messung zeigen eine lineare Sensorantwort. In Abbildung 7 sind die Messdaten mit der dazugehöriger Standardabweichung und einem linearem Fit aufgetragen.

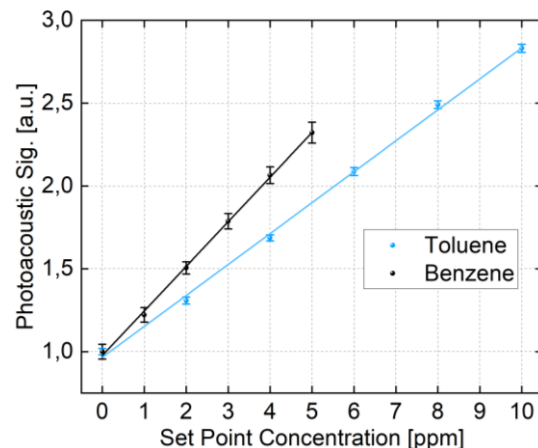


Abb. 7: Die Sensorantwort als Funktion der Konzentration für Toluol und Benzol zeigt ein lineares Verhalten. Anhand der Messdaten wurde jeweils eine Kalibriergerade erstellt und die Standardabweichung pro Konzentrationsstufe eingezeichnet.

Anhand der Steigung und der Standardabweichung des Nullsignals bei reiner Druckluft, ergeben sich folgende Nachweisgrenzen (Limit of Detection):

$$\begin{aligned} LOD(3\sigma)_{Toluol} &= 310 \text{ ppb}, \\ LOD(3\sigma)_{Benzol} &= 500 \text{ ppb}. \end{aligned}$$

Zusammenfassung und Ausblick

Ein kostengünstiges und kompaktes Messsystem (10x10x10 cm³) zur Detektion der BTEX-Komponenten Toluol und Benzol wurde entwickelt. Das Messprinzip ist die akustisch resonante Photoakustik. Für die Anregung der Zielmoleküle kommt eine kommerziell erhältliche UV-LED mit einer Zentralwellenlänge von 265 nm zum Einsatz. Für das Tracking der Resonanzfrequenz wurde ein neuartiges Verfahren basierend auf Wandabsorption der Zelle verwendet, angeregt durch eine Tracking-LED, was für eine zuverlässige und hochauflösende Bestimmung der Resonanzfrequenz sorgt. Mit dem Messsystem werden Nachweisgrenzen von 310 ppb (Toluol) und 500 ppb (Benzol) erreicht. Die Resonator-Güte der Messzelle liegt bei Q=192. Angesichts der vielversprechenden Ergebnisse ist geplant, den Einfluss der anderen BTEX-Komponenten, Ethylbenzol und Xylol, auf das Sensorsignal zu untersuchen.

Literatur

- [1] Bian Yu et. al.: "BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis and removal techniques," *Chemical Engineering Journal* 435 (2022) 134825; doi: 10.1016/j.cej.2022.134825
- [2] Palzer: "Photoacoustic-Based Gas Sensing: A Review," *Sensors* 2020, 20, 2745; doi: 10.3390/s20092745
- [3] Weber et. al.: "Novel approach for efficient resonance tracking in photoacoustic gas sensor systems based on a light-induced wall signal," *Photoacoustics* 31 (2023) 100495; doi: 10.1016/j.pacs.2023.100495
- [4] Breuer, D. (2012). Molekülspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich [Air Monitoring Methods in German language, 2003]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety* (eds and). <https://doi.org/10.1002/3527600418.amuvvisd0013>
- [5] D. C. Dumitras, et. al.: "Laser photoacoustic spectroscopy: principles, instrumentation, and characterization," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 9, no. 12, pp. 3655–3701, 2007.
- [6] S. Fally, et. al.: "UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 766-782 (2009); doi: 10.1016/j.jqsrt.2008.11.014
- [7] Baumann et. al.: Eigenmode analysis of photoacoustic sensors via finite element method. *Rev. Sci. Instrum.*, 77, 044901, 2006.; doi: 10.1063/1.2186808