

Photoakustisches Messsystem zur Produktüberwachung

*Heike Wünscher, Thomas Frank, Christoph Heinze, Toni Schildhauer
CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, Erfurt, 99099, Deutschland*

Zusammenfassung

Um den Restammoniakgehalt im Gas am Ausgang eines Crackers zu bestimmen, wurde ein nicht-resonantes photoakustisches Messsystem aufgebaut, das zunächst mit Labormesstechnik betrieben wird und für die Messung im Durchfluss vorgesehen ist. Es basiert auf einem innovativen thermischen Emitter und arbeitet ohne Chopper. Es wurde die Abhängigkeit des akustischen Signals vom Design der Detektionskammer studiert. Erste Ergebnisse werden vorgestellt. Die Versuche mit unterschiedlichen Gasfüllungen zeigen, dass ein starkes Hintergrundsignal auftritt, das überwiegend auf die thermomechanischen Wechselwirkungen des IR-Lichts mit den Komponenten des Messsystems zurückzuführen ist. Elektronische Einflüsse, die aus dem Betrieb des Strahlers oder der Kabel resultieren, erweisen sich als weitaus geringer.

Keywords: Gassensorik, optische Messverfahren, MEMS-Mikrofon, Emitter

Motivation

Beim Cracken von Ammoniak entsteht ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff. Dabei kann stets ein Restgehalt an nicht umgesetztem Ammoniak enthalten sein. Um die Einspeisung dieses Gases in einen Verbraucher (z. B. eine Brennstoffzelle) zu ermöglichen, muss der Ammoniakgehalt unterhalb eines definierten Limits gehalten werden. Dazu ist ein Sensor erforderlich, der kontinuierlich oder in kurzen Zeitintervallen messen kann und für den Einbau in eine Rohrleitung oder einen Bypass geeignet ist. Für diese Anwendung wird eine niedrige Nachweisgrenze für Ammoniak und eine hohe Ansprechgeschwindigkeit gebraucht.

Um beides zu erreichen, wurde ein photoakustischer Ansatz gewählt. In der Regel erfolgt die Detektion resonant, entweder mit gepulsten Laserquellen oder mit thermischen Emittoren unter Verwendung eines Blendenrads (Chopper) [1–2]. Bei Lasern besteht der wesentliche Nachteil in der Notwendigkeit einer Frequenzstabilisierung, was sich preislich niederschlägt. Die Nutzung eines thermischen Strahlers und Choppers reduziert dagegen die mechanische Robustheit. In dieser Arbeit wird daher ein nicht-resonanter Ansatz unter Verwendung eines innovativen thermischen Emitters vorgestellt.

Experimenteller Ansatz

Im Gas am Ausgang des Crackers ist nicht umgesetztes Ammoniakgas die einzige

infrarotaktive Komponente, sodass dessen Absorptionen zur Bestimmung genutzt werden können. Der Lösungsansatz basiert auf dem photoakustischen Effekt, bei dem die elektromagnetische Strahlung vom Gas absorbiert und akustisch detektiert wird.

Die Absorption verursacht eine lokale Erwärmung, die eine thermische Ausdehnung bewirkt und somit eine Druckwelle erzeugt, die registriert werden kann. Dafür wurde ein modulares System entwickelt, das für einen IR-Strahler in einem TO-39-Gehäuse ausgelegt ist. Strahler und Empfänger sind an den gegenüberliegenden Enden angebracht.

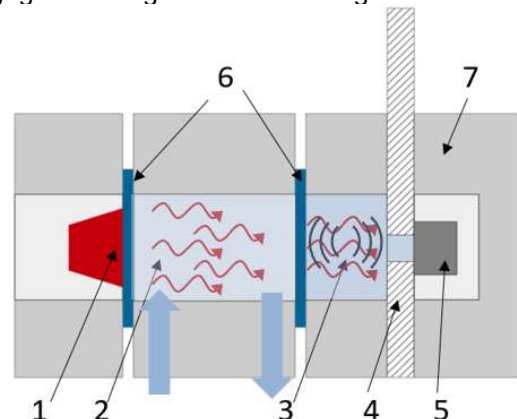


Abb. 1: Schematischer Aufbau: 1 Strahler, 2 Probenraum, 3 Detektionskammer, 4 PCB, 5 MEMS-Mikrofon, 6 Optische Fenster, 7 Abstandshalter und Rückplatte

Zur Konzentrationsbestimmung wird das Gas in den Probenraum geleitet und gepulst bestrahlt (Abb. 1). Da die stärksten Absorptionen im Bereich zwischen ca. 8 und 13 μm liegen, wird ein breitbandiger Infrarotstrahler genutzt. Das Licht wird entsprechend des Lambert-Beer-Gesetzes geschwächt. Das transmittierte Licht gelangt schließlich in die Detektionskammer und dient dort zur Schallerzeugung. Für eine selektive und empfindliche Erfassung wird die Kammer gewöhnlich mit dem hoch konzentrierten Zielgas gefüllt. Das durch die Lichtabsorption erzeugte akustische Signal wird von einem MEMS-Mikrofon erfasst. Die Frequenz des erzeugten Schalldrucks entspricht der des jeweils stimulierenden Lichts. Durch die niedrigen Modulationsfrequenzen der thermischen Strahler resultiert bei der hier verfolgten Lösung eine enorme Wellenlänge. Die Detektion findet daher im sog. Nahfeld statt, das stark durch die Zellgeometrie beeinflusst wird. Dadurch war es zunächst notwendig, den Einfluss des Designs auf das akustische Signal zu betrachten.

Setup

Entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit wurden nach Möglichkeit Komponenten genutzt, die entweder kommerziell erhältlich sind oder die durch Skalierung preisgünstig in größeren Stückzahlen hergestellt werden können. Der Aufbau wurde daher mit thermischen Strahlern realisiert, die gewöhnlich mit einer wenig aufwendigen Elektronik bei der Steuerung und Detektion auskommen.

Das Setup basiert auf einem kommerziellen bottom-port MEMS-Mikrofon ICS-40730 (TDK). Es zeichnet sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit auch bei sehr tiefen Frequenzen aus. Es wurde auf einer PCB aus FR4 aufgebaut (Abb.2).

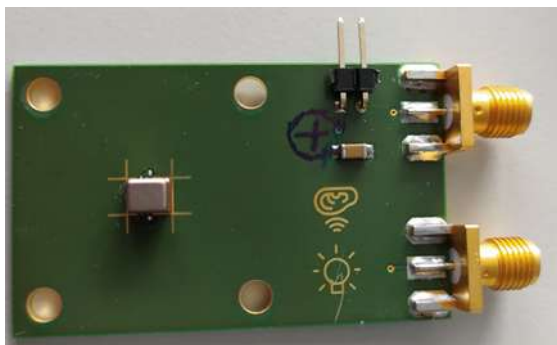


Abb.2: PCB mit MEMS-Mikrofon

Der Strahler wurde als Array aus 16 gleichartigen Einzelemitter aufgebaut, sodass sie mit vergleichsweise hoher Frequenz getaktet werden können [3]. Die einzelnen IR-Strahler wurden direkt auf einen TO-39 Sockel geklebt und durch Drahtbonden elektrisch verbunden. Sie sind in Zweiergruppen parallel verschaltet und haben eine nominale Leistungsaufnahme von insgesamt 1600 mW. Um den Anteil kurzwelligen Lichts im Vergleich zum Nutzlicht ($> 8 \mu\text{m}$) zu verringern und damit Falschlicht zu reduzieren, wurde das Array bei einer deutlich geringeren Leistung betrieben. Der Pulsbetrieb der Baugruppe wird mit einer Transistorschaltung realisiert, die einen Spannungsoffset und eine -amplitude generiert. Die Versorgung erfolgt jeweils spannungsbegrenzt. Der IR-Strahler und der Empfänger werden über einen Lock-In Verstärker (HF2LI, 50 MHz, 210 MSa/s, Fa. Zürich Instruments) synchronisiert. Dabei wird mit einer sinusförmigen Anregung gearbeitet.

Für die Versuche wurde die Pulsfrequenz des Emitters im Sweep-Modus des Lock-in-Verstärkers zwischen 1 und 100 Hz variiert. Bei geschlossener Kammer konnte durch Anwendung des Low-Pass-Filters mit einem Abklingverhalten von mindestens 24 dB/oct eine weitest gehende Ausblendung der Umgebungsgeräusche erreicht werden, sodass keine zusätzliche Abschirmung erforderlich war.

Design der Detektionskammer

Das Detektionssystem wurde optimiert, indem die Abhängigkeit des akustischen Signals mit unterschiedlichen Gasfüllungen vom Design der Detektionskammer ermittelt wurde. Dazu wurde der Aufbau ohne Probenkammer verwendet, sodass die Detektionskammer direkt bestrahlt wird (Abb. 3). Es wurden mehrere systematisch variierte Kammerkonstruktionen mit zylindrischem bzw. konischem Innenraum untersucht, die sich auch in der Länge des optischen Pfades unterscheiden (Tab. 1). Für eine gute Lichtausbeute sind alle beleuchteten Bereiche poliert ausgeführt. Die Schallgeneration wurde bei Füllung mit Luft und reinem Stickstoff betrachtet. Das Nutzsignal stellt das Differenzsignal aus beiden Füllungen dar (Abb. 4). Es zeigt sich bei allen bisher durchgeführten Versuchen, dass die intensivsten akustischen Signale bei einer sehr niedrigen Stimulationsfrequenz des thermischen Emitters erreicht wird ($< 10 \text{ Hz}$).

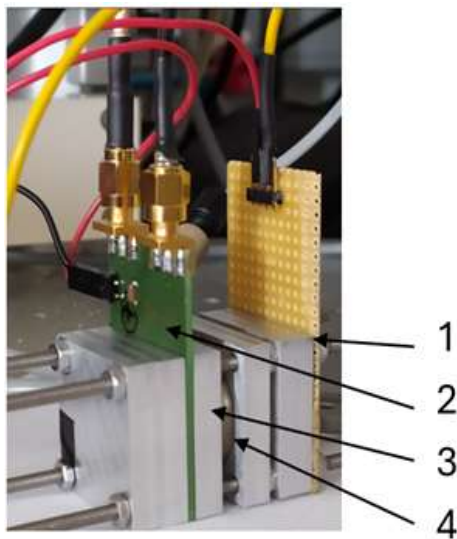


Abb.3: Detektionseinheit des photo-akustischen Sensors, 1 Halterung Strahler-Array, 2 MEMS-Mikrofon, 3 Detektionskammer, 4 Ge-Fenster, AR-coated 7 – 12 μ m

Tab. 1: Untersuchte Kammerdesigns, ¹⁾ die Konusöffnung ist zum Mikrofon gerichtet

	Form	Länge in mm	Ø in mm
Z8	zylindrisch	8	8,5
Z12	zylindrisch	12	8,5
Z50	zylindrisch	50	8,5
K8	konisch ¹⁾	8	8,5 / 12,5

Im Falle der luftgefüllten Kammer absorbieren das enthaltene CO₂ sowie der Wasserdampf die IR-Strahlung, sodass ein akustisches Signal resultiert. Obwohl reiner Stickstoff IR-Licht nicht absorbiert, wurde auch bei dieser Füllung ein intensives Signal erhalten (Tab. 2, Abb. 4), was auf thermomechanische Wechselwirkungen des IR-Lichts mit den Gehäusekomponenten, die sich im Strahlengang befinden (Fenster, Seitenwände der Kammer, Leiterplatte usw.) zurückzuführen ist und ein Hintergrundsignal bildet.

Bei den Kammern mit den kurzen optischen Wegen (Z8, Z12 und K8) wird hinsichtlich des akustischen Signals ein Maximum bei einer Stimulationsfrequenz von ca. 5 Hz erhalten (Abb. 4, oben). In der längeren Kammer Z50 wird ein deutlich verändertes akustische Verhalten der Gase beobachtet. (Abb. 4, unten). Bei beiden Gasen fällt das Signal nahezu im gesamten betrachteten Bereich mit

zunehmender Frequenz monoton ab. Ein lokales Maximum ergibt sich nur im Differenzsignal. Letzteres liegt bei deutlich höheren Frequenzen als bei den übrigen Kammern (ca. 17 Hz).

Um den Einfluss der Seitenwände auf das Hintergrundsignal zu reduzieren, wurde die konische Zelle K8 entworfen. Sie weist dieselbe Länge auf wie die zylindrische Zelle Z8, besitzt allerdings ein deutlich größeres Innenvolumen. Diese wurde so eingesetzt, dass die größere Öffnung zum Mikrofon zeigt. Auf diese Weise werden die Kammerwände abgeschattet.

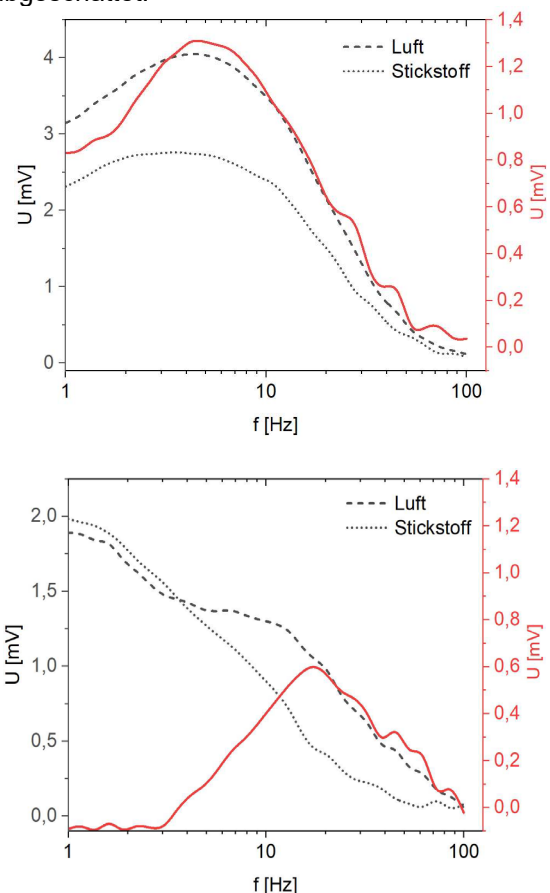


Abb. 4: Frequenzabhängigkeit des akustischen Signals, erhalten mit dem Emitterarray bei 330 mW; Z8 (oben) und Z50 (unten), rot: Differenzsignal

Es zeigt sich jedoch, dass sich bei der konischen Zelle zwar das Hintergrundsignal verringert, aber der in Luft gemessene Wert nimmt noch deutlich stärker ab, sodass sich letztlich das Nutzsignal reduziert. Die Wechselwirkungen mit den Seitenwänden sind offenbar weniger bedeutsam für die Qualität der Gasmessung. Wie in Tab. 2 zu erkennen ist, wird von allen untersuchten Varianten das größte Nutzsignal mit Z8 erhalten.

Tab. 2: Maximale akustische Signale, erhalten bei 330 mW, ^{a)} bei 17 Hz

	Luft $U_{\max}$ in mV	Stickstoff $U_{\max}$ in mV	Nutzsignal ΔU in mV
Z8	4,06	2,74	1,32
Z12	3,20	2,18	1,02
Z50	1,04 ^{a)}	0,43 ^{a)}	0,61
K8	2,73	2,20	0,53

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Arbeiten [4-7].

Zweikammeraufbau

Für die angestrebten Messungen im Durchfluss wurden erste Versuche mit einem 5 cm langen Probenraum und der luftgefüllten Detektionskammer Z8 durchgeführt. Dabei zeigte sich allerdings, dass die Signalhöhe auch von äußeren Bedingungen des Probenraums und den Gaszuleitungen (wie Krümmungen oder geöffnete bzw. geschlossene Hähne) abhängt. Vermutlich ist dies auf mechanische Kopplungen zwischen beiden Kammern zurückzuführen, sodass das in der Detektionskammer erzeugte akustische Signal modifiziert wird. Weitere Arbeiten zur Entkopplung der Komponenten sind daher notwendig.

Elektronische Störungen

Um elektronische Einflüsse auf das akustische Signal zu bewerten und das System zu optimieren, wurde das Übersprechen zwischen den elektronischen Komponenten untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Emitter im Messsystem betrieben, indem die Rückseite der Strahlerhalterung der Messzelle zugewandt wurde, sodass weder Licht- noch Wärmeeinflüsse in die Kammer gelangen konnten. Es zeigte sich, dass bei Betrieb des Emitters ein Mikrofonsignal von etwa 80 μV auftritt, unabhängig von der Strahlungsleistung und der Kammerfüllung. Der Einfluss der Kabelanordnung war noch geringer.

Schlussfolgerungen

Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts am Ausgang eines Crackers soll ein photoakustisches System entwickelt werden, das mit hoher Empfindlichkeit und kurzer Ansprechzeit kontinuierlich oder in kurzen Zeitintervallen messen kann.

Ein erster Aufbau wurde realisiert und zunächst mit Labormesstechnik betrieben. In Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen wurde gefunden, dass die Kammer

mit dem kleinsten Innenvolumen (Z8) das stärkste Nutzsignal liefert. Die Versuche zeigen auch, dass das starke Hintergrundsignal überwiegend auf die thermomechanischen Wechselwirkungen des IR-Lichts mit den Komponenten des Messsystems zurückzuführen ist, wobei den Seitenwänden eine geringere Bedeutung zukommt.

Eine deutliche Effektivierung der mechanischen Entkopplung der Komponenten des Messsystems muss zudem erreicht werden, um reproduzierbare Messergebnisse bei Integration in ein Rohrleitungssystem zu erhalten. Weitere Entwicklungen dazu sind im Gange.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWE) für die finanzielle Unterstützung des Projekts NH3-BZ (49MF220229).

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literaturnachweis

- [1] O. E. Bonilla-Manrique, J.E. Posada-Roman, J. A. Garcia-Souto, M. Ruiz-Llata, *Sensors* 19, 2890 (2029); doi:10.3390/s19132890
- [2] S. Palzer, *Sensors* 20, 2745 (2020); doi:10.3390/s20092745
- [3] T. Schildhauer, A. T. Winzer, J. Baldauf, Fast IR-MEMS-emitters for NDIR applications Terahertz, RF, Millimeter, and Submillimeter-Wave Technology and Applications XVII. SPIE, 2024.
- [4] M. Dreßler, Entwicklung eines auf dem Prinzip der Photoakustik beruhenden Detektors für Spuren wasserfreien, gasförmigen Fluorwasserstoffs, Dr. Ing. thesis, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg 2010
- [5] Y.-H. Pao, *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, pp. 194, Academic Press, New York, (1977)
- [6] A. Rosencwaig, A.: *Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy*, John Wiley & Sons, (1980)
- [7] F.J.M. Harren, S.M. Cristescu, Part of book (Meyers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring* (2019); <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub3>