

Wi.Tec-Sensorik GmbH Wesel



Entwicklung und Erprobung einer neuartigen Schwefelwasserstoffsensorik für Biogasanlagen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ.:36060/01-24/0 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

von

Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Wiegleb und Xiaoguang Yu M.Sc.

September 2022

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	6
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	8
Zusammenfassung.....	9
Einleitung.....	10
Ergebnisse.....	11
Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	42
Fazit.....	42
Literaturverzeichnis.....	43
Anhang.....	44

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

- Abbildung 1: Optischer Strahlengang des UV-LED-Fotometers ULTRA.sens®
- Abbildung 2: Absorptionsquerschnitt von H₂S bei Raumtemperatur
- Abbildung 3: UVLEDs werden auf der Platine montiert
- Abbildung 4: Optische und elektrische Eigenschaften der neuen LED-Lichtquelle, Quelle: UVC-LED in SMD Flat-top Package, FBH
- Abbildung 5: 233-nm-LED-Spektren bei verschiedenen Stromeinstellungen und Bestimmung des Peakmaximum
- Abbildung 6: Benutzerinterface des MARS-Tools
- Abbildung 7: Modul #19446 in der geöffneten Thermobox durch UVLED-Lichtquelle ersetzt
- Abbildung 8: Modul #19446 – Burn-in Phase
- Abbildung 9: UVLED-Intensität bei 233nm in Abhängigkeit von der Stromstärke
- Abbildung 10: Strahlungsverteilung der 233nm-UVLED
- Abbildung 11: Technische Zeichnung von Aluminiumadaptern
- Abbildung 12: 2,3-mm-Adapter für 3-D-Druckmodelle
- Abbildung 13: Kennlinie des Moduls #19446
- Abbildung 14: Cycletest 5–55 °C 19446
- Abbildung 15: UVLED-Platine mit Kühlrippe
- Abbildung 16: Cycletest 5–45 °C für Modul #19446 ohne Thermobox
- Abbildung 17: Modul #19446 – Kurvenanpassung für die Temperaturkompensation
- Abbildung 18: Cycletest mit Temperaturkompensation für das Modul #19446
- Abbildung 19: Modul #19446 – Endpunkt-Temperaturkompensation
- Abbildung 20: Modul #19446 – Drucktest
- Abbildung 21: Polynom für die Druckkompensation
- Abbildung 22: Überprüfung der Druckkompensation
- Abbildung 23: Modul #19446 – Stabilitätstest
- Abbildung 24: Modul #19446 – Lebensdauertest bei 25°C
- Abbildung 25: Lebensdauertest bei 15°C
- Abbildung 26: Lebensdauertest bei 35°C und 45°C
- Abbildung 27: Modul #19446 – Querempfindlichkeitstest für NH₃ und CO₂
- Abbildung 29: Modul #19446 – Querempfindlichkeitstest für CH₄
- Abbildung 29: Vorder- und Rückseite der neuen Leiterplatte
- Abbildung 30: 3-D-Modell des neuen Linsen-Adapters und das fertige Produkt
- Abbildung 31: Der neue Linsen-Adapter
- Abbildung 32: Drei Module für den Praxistest
- Abbildung 33: Kennlinie von Modul #21259
- Abbildung 34: Überprüfung von Modul #21259
- Abbildung 35: NPTK-Kennlinien für die drei Module
- Abbildung 36: EPTK-Kennlinien für die drei Module
- Abbildung 37: Beispiel T90-Testergebnisse für Modul #21260
- Abbildung 38: Betriebsbereit-Zeit-Testergebnisse für das Modul #21259
- Abbildung 39: Modul #21259 – Test zur Nachweisgrenze
- Abbildung 40: Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstests für Modul #21259
- Abbildung 41: Größenvergleich als Draufsicht auf das EDL-Modul (oben) und das LED-Modul (unten)

- Tabelle 1: Zielsetzung des Projekts
- Tabelle 2: Inhaltsstoffe von Rohbiogas
- Tabelle 3: Datenblatt von der neuen UVLED-Lichtquelle,
- Tabelle 4: Auswirkungen der Stromstärke und ihrer Stabilität
- Tabelle 5: Kalibrierungspunkte für Modul #19446
- Tabelle 6: Überprüfungsergebnis von Modul #19446
- Tabelle 7: Vergleich der Fehler vor und nach der EPTK
- Tabelle 8: Druckfehler bei ansteigendem Druck
- Tabelle 9: Druckfehler bei ansteigendem Druck nach Kompensation Quelle: Eigene Erstellung
- Tabelle 10: Der Einfluss unterschiedlicher Umgebungstemperaturen auf die Abklingrate
- Tabelle 11: Modul #21260 Burn-in-Verhalten
- Tabelle 12: Überprüfungsergebnis von Modul #21259
- Tabelle 13: Überprüfungsergebnis von Modul #21260
- Tabelle 14: Überprüfungsergebnis von Modul #21261
- Tabelle 15: Modulation und Temperaturdaten von NPTK
- Tabelle 16: Modulation und Temperaturdaten von EPTK
- Tabelle 17: Endpunkt-Temperaturfehler nach EPTK für die drei Module
- Tabelle 18: Ansprechzeit T90 für drei Testmodule
- Tabelle 19: Maximale Betriebsbereit-Zeit für die drei Module
- Tabelle 20: Ergebnisse zur Nachweisgrenze
- Tabelle 21: Erfassung des Reproduzierbarkeitstests
- Tabelle 22: Kosten Vergleich der Preise der beiden Module

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

UVLED	UV-Leuchtdiode
SMD	Surface mounted devices
SilcaGel	Trocknungsmittel
MARS-Tool	Auswertungssoftware (Wi.Tec)
OEM	Original Equipment Manufacturer
CE	Qualitätssiegel der EU
EDL	Electrodeless Discharge Lamp
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
EPTK	Endpunkt Temperaturkompensation
H ₂	Wasserstoff
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NDUV	Non-Dispersive Ultraviolet
NH ₃	Ammoniak
NO ₂	Stickstoffdioxid
NPTK	Nullpunkt Temperaturkompensation
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
PCB	Leiterplatte (Printed circuit board)
ppm	Teile pro Million (parts per million)
SO ₂	Schwefeldioxid
<i>u</i>	Unsicherheit

Zusammenfassung

In Deutschland existieren ca. 12.000 Biogasanlagen, die zur Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme genutzt werden.

Aktuell tritt zunehmend die ursprünglich geplante Verwertung von Abfällen (Tierhaltung, Lebensmittelreste usw.) wieder in den Vordergrund. Der **Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas** (H_2S -Anteil) ist bei dieser Nutzung i. d. R. wesentlich größer als bei den derzeit üblichen Mais/Gülle-Anlagen. Typische Biogasanlagen erzeugen H_2S -Konzentrationen im Bereich von 50 ppm bis 5000 ppm, je nachdem, welche Stoffe fermentiert werden.

H_2S muss beim Überschreiten bestimmter Grenzwerte (z. B. bei der Einspeisung ins Gasnetz: max. 5 mg/m^3 , entspr. 3,3 ppm) sicher aus dem Biogas entfernt werden, da er u. a. **giftig und sehr korrosiv** ist. Die entsprechende **Gasreinigung erfordert** eine zuverlässige und kostengünstige **Gassensorik** zur Regelung und Überwachung. Die einschlägigen Gerätehersteller nutzen aktuell zumeist **elektrochemische Gassensoren** zur Erfassung des H_2S -Gehaltes. Diese Sensoren sind leicht verfügbar, preiswert und klein.

Nachteilig ist die mögliche Vergiftung der Sensoren durch unbekannte Begleitstoffe im Biogas und ein stetiger Verbrauch des Elektrolyten durch die Messung an sich (\rightarrow chemische Reaktion). Aufgrund dieses natürlichen Alterungsprozesses müssen die Gassensoren regelmäßig kalibriert und kontrolliert sowie i. d. R. **nach spätestens ein bis zwei Jahren ausgetauscht** werden. Dies ist in der Praxis vor Ort nicht immer einfach durchzuführen und verursacht daher ggf. **hohe Folgekosten**. **Fehlmessungen** durch gealterte Sensoren kommen ebenfalls **häufig** vor, so dass Sicherheit und Zuverlässigkeit gefährdet sind.

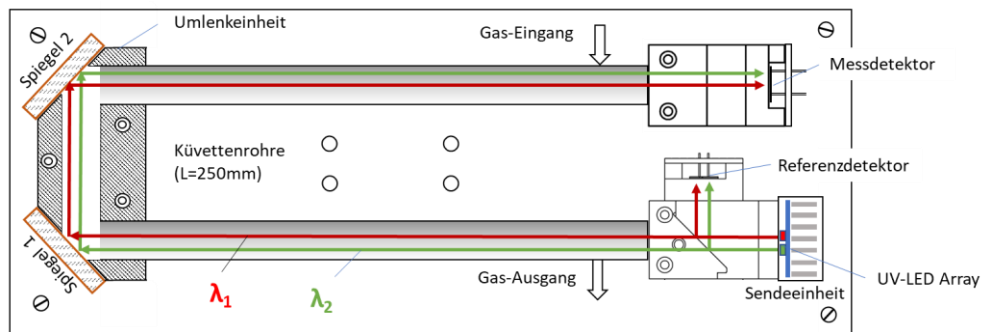
Entsprechend besteht schon seit Jahren der Bedarf nach **physikalischen H_2S -Sensoren** für die Biogasanwendung. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, optische Sensoren/Analysatoren einzusetzen, die auf der Absorption von Ultraviolettstrahlung (UV) basieren.

Als UV-Strahlungsquelle werden in derartigen Analysatoren aktuell Gasentladungslampen genutzt, die allerdings teuer und anfällig sind. Zudem müssen die Aufbauten auf eine konstante Temperatur beheizt werden, um stabile Messergebnisse zu erhalten. Die wesentlichen **Hemmnisse** für eine breite Anwendung im Biogasbereich sind die **Baugröße** (\rightarrow keine mobile Anwendung möglich), die **Leistungsaufnahme** (inkl. Thermostatisierung) und die hohen **Anschaffungskosten** ($> 4T€$).

Ziel des skizzierten Vorhabens ist die **Entwicklung eines kostengünstigen H_2S -Sensors** auf Basis der UV-Absorption, der wartungsfrei über einen langen

Zeitraum (mehrere Jahre) arbeiten kann. Der Sensor soll sowohl für mobile als auch für stationäre Gasmesseinrichtungen eingesetzt werden können.

Grundlage und gleichzeitig **Abgrenzung zum Stand** der Technik soll hier der **Einsatz neuartiger UV-LEDs** sein, die aktuell als erste Entwicklungsmuster verfügbar sind. Die neuartige UV-LED weist eine sehr kleine Strahlungsfläche auf und lässt sich daher sehr gut mit einer Linse abbilden. Entscheidendes Merkmal ist allerdings die Emissionswellenlänge zwischen 200nm – 245nm, die eine ausreichende Absorption im H₂S gewährleistet. Die folgende Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau des angedachten Sensors:



In der folgenden Tabelle sind die **Entwicklungsziele** des Vorhabens dem Stand der Technik gegenübergestellt:

Sensormerkmale	Elektrochemischer Gassensor (EC)	bisheriges UV-System	Zielsetzungen im Projekt
Baugröße	[24cm (L) 4,8 cm (d)] ¹⁰ 450cm ³	34x12x10cm 4000cm ³	22x10x8cm 1700cm ³
Gewicht	850g ¹	3300g	500g
Leistungsaufnahme	< 1Watt	10-35 Watt	<1Watt
Aufwärmzeit	mehrere Stunden	1 Stunde	1 Minute
Messbereich	0-50ppm..0-5000ppm	0-1000pm /0-5000ppm	0-200ppm 0-5000ppm
Langzeitstabilität	10% Signal/Jahr	2% FS ² /Woche	2%FS/Monat
Genauigkeit	±5% FS	2%FS	2%FS
Lagerfähigkeit	< 6 Monate	unbegrenzt	unbegrenzt
Lebensdauer	1 Jahr	3 Jahre	5 Jahre
TCO über 5 Jahre	2T€	4T€	1,5T€
Preis	0,25T€ ³	4T€	1,5T€

Das skizzierte Entwicklungsvorhaben umfasst die **Sensorentwicklung** und dessen **Erprobung** unter Praxisbedingungen in einer typischen Biogasanwendung gemeinsam mit potenziellen Anwendern und Herstellern kompletter Analysegeräte/Gasmesssysteme.

¹ SulfiLogger S1-1120-1000ppm von Unisense A/S Dänemark

² Full Scale = gesamter Messbereich

³ geschätzter Preis

Einleitung

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist ein unerwünschter Bestandteil von Biogas, der vor allem bei der Nutzung tierischer Abfälle entsteht. Die Nutzung von Biogas wird durch diese Komponente eingeschränkt und muss daher unbedingt entfernt werden [Abh19]. Insbesondere die Verbrennung in Gasmotoren wird durch das H_2S beeinträchtigt und kann zur Zerstörung der Motoren führen (SO_2 -Bildung).

Weiterhin ist H_2S giftig und schädlich für die Umwelt. Die Messung dieser Komponente ist daher eine wichtige Aufgabe und Voraussetzung zur umweltfreundlichen Nutzung von Biogas. Insbesondere in Entwicklungs- und vor allem Schwellenländern wird der Einsatz von Biogasanlagen immer wichtiger. Während in Deutschland die Anzahl der Biogasanlagen auf hohem Niveau stagniert, sind in diesen Ländern weiterhin deutliche Zunahmen zu verzeichnen. Es besteht daher ein erheblicher Bedarf nach einer zuverlässigen H_2S -Messtechnik, um den Einsatz von Biogasanlagen in diesem Bereich zu forcieren [DBF19]. Die aktuell eingesetzten Gassensoren erfüllen zwar einige Anforderungen, sind aber durch chemische Zersetzungsprozesse nicht langzeitstabil und wartungsarm zu betreiben. In Deutschland existieren über 12.000 Biogasanlagen, die zur Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme (thermische Energie) genutzt werden. Der Zubau hat in den letzten Jahren deutlich abgenommen (100-200 p.A.), da die zu Verfügung stehenden landwirtschaftlichen Flächen limitiert sind. Daher tritt zunehmend auch die ursprünglich geplante Verwertung anderer Abfälle (Tierhaltung, Lebensmittelreste usw.) wieder in den Vordergrund. Der im Biogas entstehende H_2S Anteil ist bei dieser Nutzung jedoch wesentlich größer. Für den Einsatz (energetische Verwertung) von Biogas muss deshalb das H_2S entfernt werden. Je nach Verfahren zur H_2S -Entschwefelung und Herkunft der Biomasse (Gülle oder Maissilage) kann der H_2S -Gehalt nach der Entschwefelung zwischen 10ppm und 1000ppm liegen. Die regelungstechnischen Maßnahmen für den Biogas-Prozess müssen daher mit einer entsprechenden Gassensorik überwacht und geregelt werden, um einen möglichst geringen H_2S -Gehalt im Rohgas zu erzeugen.

Ein zusätzlicher Bedarf an effizienten und umweltfreundlichen Biogasanlagen ergibt sich durch den deutlichen Zubau in Entwicklungsländern und vor allem in den Schwellenländern, wie z.B. in Indien und in China [Sin20]. In diesen Anwendungsbereichen wird auch eine entsprechend zuverlässige und kostengünstige Gasmesstechnik benötigt. Hierzu soll das geplante Projekt einen wesentlichen Beitrag liefern.

Biogas besteht zu einem hohen Anteil aus Methan (CH_4), das als Brennstoff genutzt wird (Tabelle 2). Schwefelwasserstoff und Ammoniak (NH_3) sind hingegen unerwünschte Bestandteile des Biogases. Es handelt sich hierbei um korrosive, chemische Verbindungen, die z.T. in großen Mengen im Biogas vorhanden sind. Da diese Bestandteile auch giftig sind kann es im Falle einer Leckage, zu Todesfällen und Verletzungen führen. Aus diesem Grund ist die Online-Echtzeitmessung von Biogas sehr wichtig.

Komponente	Anteil im Biogas Vol. %	Absorptionspeak
Methan CH ₄	40-75	10-140
Kohlendioxid CO ₂	25-55	70-80, 90-115
Schwefelwasserstoff H ₂ S	0,005-0,5	160-240
Ammoniak NH ₃	0-1	140-218
Wasserdampf H ₂ O	0-10	--
Stickstoff N ₂	0-5	--
Sauerstoff O ₂	0-2	130-170
Wasserstoff H ₂	0-1	30-120
Siloxane	<0,1	--
Staub	<0,1	--

Tabelle 2: Inhaltsstoffe von Rohbiogas

Mit diesem Vorhaben soll das Ziel verfolgt werden eine neuartige H₂S-Messtechnik zu entwickeln, die deutliche Vorteile gegenüber dem aktuellen Stand der Technik aufweist. Insbesondere soll die Messstabilität und die Genauigkeit gegenüber elektrochemischen Gassensoren verbessert werden und die Kosten, Baugröße sowie die Leistungsaufnahme im Vergleich zu etablierten Fotometern mit Gasentladungslampen reduziert werden. Dieses Ziel lässt sich nur durch den Einsatz entsprechender Leuchtdioden realisieren.

Sensorarten	bisheriges Messsystem (EDL basiert)	Zielsetzung im Projekt (UVLED basiert)
Betriebsbereit Zeit	> 30Minuten	< 1 Minute
Wartungszyklus	> 8000 Stunden	> 5000 Stunden
Messbereich	5000 ppm	5000 ppm
Linearitätsfehler	≤ ±1 % F.S.	≤ ±1 % F.S.
Langzeitstabilität	≤ ±1 % F.S./24 h	≤ ±1 % F.S./24 h
Gewicht	ca. 1670 g	< 800 g
Ansprechzeit T90	< 15 Sekunden	< 5 Sekunden
Durchschnittlicher Stromverbrauch	< 30 W	< 2 W
Temperaturfehler bei Nullpunkt	≤ ±50 ppm/10 K	≤ ±50 ppm/10 K
Temperaturfehler bei Endpunkt	≤ ±100 ppm/10 K	≤ ±100 ppm/10 K
Druckfehler ohne Kompensation	< 7500 ppm/bar	< 5000 ppm/bar
Nachweisgrenze	≤ 1 ppm	≤ 1 ppm
Reproduzierbarkeit	< 25 ppm	< 25 ppm
Querempfindlichkeit von CH ₄ , NH ₃ und CO ₂	< 2 % F.S.	< 2% F.S.

Tabelle 1: Zielsetzung des Projekts

Ergebnisse

Online-Messung

Für den Bereich der Gasmessung bedeutet *Online-Messung*, dass das Messmodul mit einem Speicher- und Anzeigegerät verbunden ist und die Messdaten in Echtzeit aufgezeichnet und gespeichert werden, so dass die Messdaten direkt beobachtet und verwendet werden können.

Die Gasentnahme erfolgt meist mit der extraktiven Messmethode, das Modul analysiert und misst den Teil des zu messenden Gases, der dem Prozess durch die Gaspumpe entzogen wird.

Im Bereich der Gasmessung ist NDUV eine Technik für den Einsatz bei Gasen wie Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffdioxid (NO₂), Ozon (O₃) und H₂S, die im Vergleich zur NDIR (Infrarotstrahlung-Absorption) einen höheren Absorptionskoeffizienten im UV-Band haben, was zu einem größeren Anteil an Strahlungsabsorption führt [Che298]. Die NDUV-Technik ist daher besonders für die Spurenanalyse im ppm-Bereich geeignet. Zudem hat die NDUV-Methode im Vergleich zur NDIR-Methode keine Wasserdampfquerempfindlichkeit.

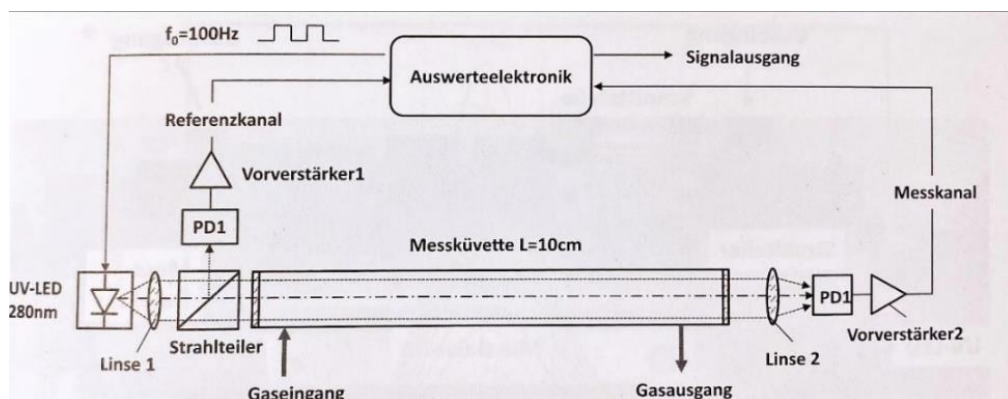


Abbildung 1: Optischer Strahlengang des UV-LED-Fotometers ULTRA.sens®

In der NDUV-Detektionsmethode [Wie16] wird ein paralleler Strahl mithilfe einer Kollimationslinse erzeugt. Ein Strahlenteiler wird verwendet, um den Strahl in zwei Strahlen aufzuteilen, einen in den Referenzpfad und einen in den Messpfad. Die Messgaskammer kann je nach Gaskonzentration mit unterschiedlichen Längen der Küvette gewählt werden. Am anderen Ende der Messgaskammer wird eine mit einer UV-durchlässigen Spotlinse verwendet, um den Messstrahl auf eine UV-Fotodiode zu konzentrieren, die dann in eine Messspannung umgewandelt wird.

Dieses Verfahren wird auch als Zweistrahlverfahren bezeichnet, der Referenzkanal wird zur Kompensation genutzt, um mögliche Intensitätsänderungen der Lichtquelle zu eliminieren. In der anschließenden Signalverarbeitung wird mit der folgenden Formel ein Differenzsignal gebildet das unabhängig von der Strahlungsintensität ist.

$$Mod = (Ref_{norm} - Mess_{norm}) / Ref_{norm}$$

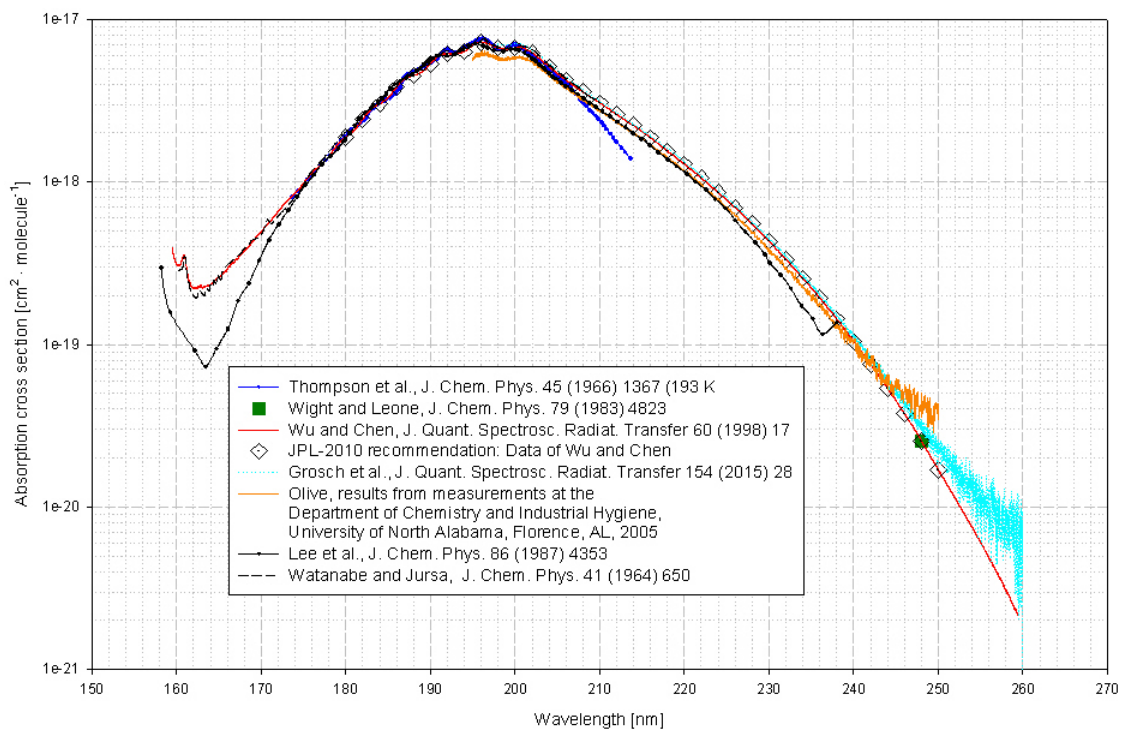
Dieser Wert beschreibt die Absorption durch ein zu messendes Gas. Wenn sich kein Messgas in der Messkammer befindet, z.B. N_2 (Stickstoff) ist die Modulation 0, bei maximaler Absorption z.B. H_2S bewegt sich der Wert in Richtung 1.

Dabei werden eine Reihe von verschiedenen Gaskonzentration über eine Prüfgasflasche und einem Gasteiler erzeugt, die Modulationswerte werden gegenüber der eingestellten Konzentration aufgetragen. Das daraus entstehende Polynom wird zur Linearisierung des Sensors verwendet.

Stoffeigenschaften von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist eine natürliche chemische Verbindung, die aus einem Schwefelatom und zwei Wasserstoffatomen besteht, die durch eine kovalente Einfachbindung verbunden sind. Schwefelwasserstoff ist ein giftiges, entflammables, farbloses Gas und entsteht in der Regel durch die Zersetzung von organischem Material in Abwesenheit von Sauerstoff durch Prokaryoten, zum Beispiel bei der Fermentation von Biogas, einem Prozess, der häufig als anaerobe Vergärung bezeichnet wird. Schwefelwasserstoff ist auch in einigen Quellen von Vulkangas, Erdgas und Brunnenwasser enthalten [Rein17].

Nach Grosch (2015) absorbiert H_2S bei 294,8 K bei Wellenlängen zwischen 160 und 250 nm. Nach der Tabelle der Inhaltstoffe von Biogas (siehe Tabelle 2) gibt es bei etwa 230 nm keine Absorptionsspitzen für andere Gase [Lu20], sodass bei Messungen bei dieser Wellenlänge Störungen durch andere Gase minimiert werden können.



Absorption cross sections of hydrogen sulfide H_2S at room temperature

Abbildung 2: Absorptionsquerschnitt von H_2S bei Raumtemperatur

Quelle: http://joseba.mpch-mainz.mpg.de/spectral_atlas_data/cross_sections_plots/Sulfur%20compounds/Inorganic%20S-compounds/H2S_160-260nm_log.jpg letzter Zugriff: 09.12.2021

UVLED als Strahlungsquelle

Es wurden bereits im Vorfeld mehrere unterschiedliche LEDs betrachtet, die für den Einsatz zur H₂S-Messung geeignet erschienen. Letztendlich fiel die Wahl auf Versuchsmuster vom Typ UVC LED in einem SMD Flat-top Package und einer Wellenlängenangabe von 230-235 nm. Im späteren Verlauf des Projektes wurde dann auch eine Version mit integrierter Linse untersucht. Diese UV-LED wurde in einen modifizierten Aufbau der Baureihe ULTRA.sens[®] integriert.

Für die geplante Referenzwellenlänge bei 265nm, die für das 4-Strahlverfahren erforderlich ist, wurde eine AlGaN basierte UVLED vom Typ PCC-02-V1 der Firma Photon Wave Solutions ausgewählt.

Weiterhin wurde ein Pt1000-Temperatursensor neben der UVLED angebracht, der die Temperatur in Echtzeit misst und für Kompensationszwecke genutzt wird.

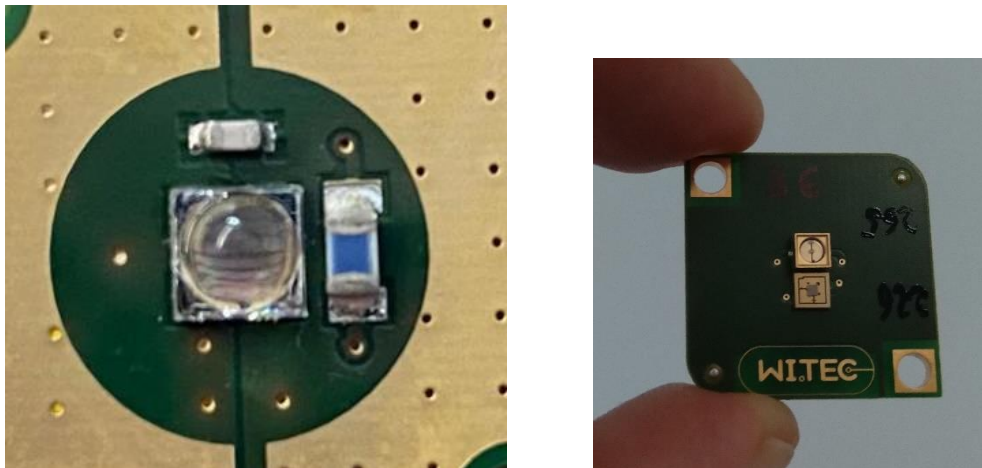


Abbildung 3: links: 233nm LED mit Linse, rechts: 2 UVLEDs Mess- und Referenzwellenlänge (265nm)

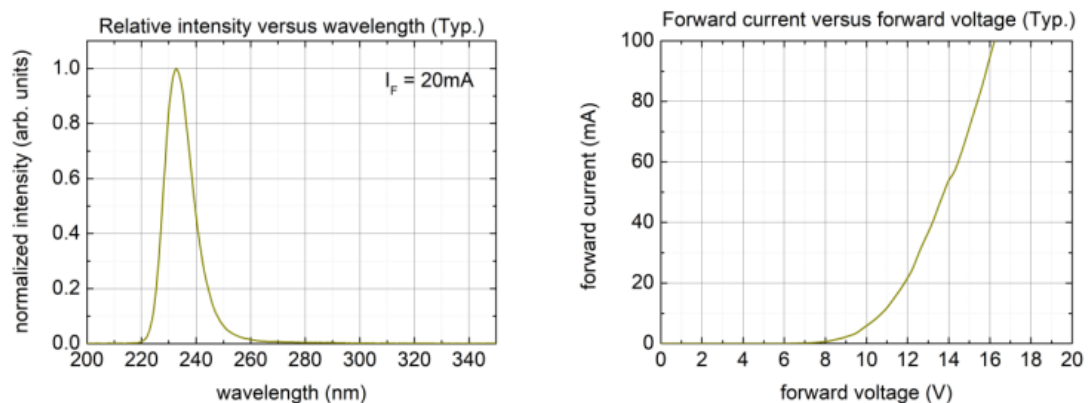


Abbildung 4: Optische und elektrische Eigenschaften der neuen LED-Lichtquelle vom Typ UVC LED

Package	Wide distribution angle
	Outer dimension: 3.5 x 3.5 x 1.4 mm ³ (L x W x H)
	High reliability hermetic sealing package for reducing influence of humidity and operational environment
	Lead-free soldering compliant
Product features	Maximum current (I _F): 100 mA @ T _{amb} = 20 °C
	Total power: 0.6 mW (TYP.) @ I _F = 100 mA, T _{amb} = 20 °C
	Forward voltage: 17 V (TYP.) @ I _F = 100 mA, T _{amb} = 20 °C

Tabelle 3: Datenblatt von der neuen UVLED-Lichtquelle vom Typ UVC LED

Ein Dioden-Array-Spektrometer (Ocean-Optics) wurde eingesetzt, um das Spektrum dieser UVLED bei verschiedenen Strömen zu untersuchen. Die Ergebnisse stimmten sehr gut mit der UVLED-Spezifikation überein und ergaben eine Bandbreite von 220 nm bis etwa 260 nm mit einem Maximum bei 233 nm. Das Maximum wurde durch die 1. Ableitung des Emissionsspektrums im Nulldurchgang bestimmt. Der Einfluss unterschiedlicher Diodenströme zeigte einen proportionalen Anstieg der Intensität, aber keine signifikante Verschiebung der Emissionswellenlänge.

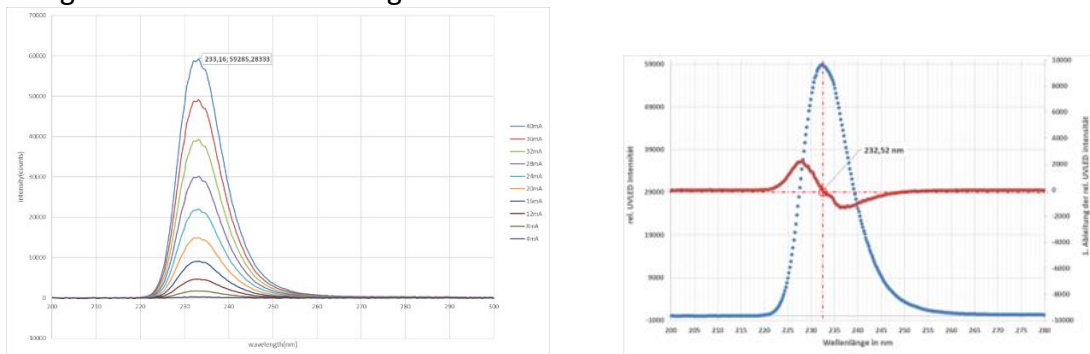


Abbildung 5: 233-nm-LED-Spektren bei verschiedenen Stromereinstellungen und Bestimmung des Peakmaximum

Die UVLEDs wurden dann in einen ULTRA.sens- Aufbau mit einer Küvettenlänge von 100 mm (AK100) integriert. Ein Temperaturregler und eine Flächenheizung wurden an der Außenseite des Moduls angebracht, um die Temperatur zu regeln. Das gesamte Modulsystem dann in einer Thermobox (Isolierung) untergebracht, um die erforderliche Temperaturstabilität zu gewährleisten.

Als Auswertesoftware wurde das MARS-Tool eingesetzt [Wit22]. Hierbei handelt es sich um eine eigene Softwareausführung. Sie enthält Funktionen zum Einstellen der Sensorparameter und zum Aufzeichnen von Messdaten. Die Stromversorgung (AC und DC möglich) zu den UVLEDs kann ebenfalls mit dem MARS-Tool im Bereich bis 20mA eingestellt werden. Mit einer erweiterten MARS-Tool Version konnten im weiteren Projektverlauf auch höhere Diodenströme realisiert werden.

Das MARS-Tool spielte eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung und Kalibrierung der Sensoren für die vorliegende Arbeit.

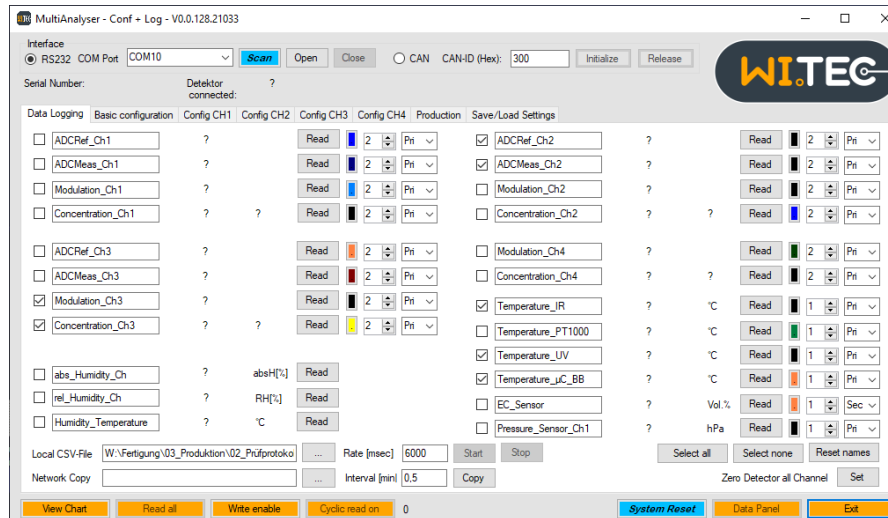


Abbildung 6: Benutzerinterface des MARS-Tools

Versuchsablauf

Der erste Versuchsaufbau ist in Abbildung 7 zu sehen. Das AK-100-NDUV-Modul (Serien Nr.19446) befindet sich in einer Thermobox und verfügt über eine RS232-Kommunikationsschnittstelle. Diese Thermobox wird zur Isolierung verwendet, um die Auswirkungen von Temperaturschwankungen auf die Messungen zu minimieren. Zunächst wurde das Modul mit der Basis-Firmware von Wi.Tec-Sensorik GmbH programmiert, um die Basisdaten korrekt anzuzeigen. Vier Tage nach Beginn der Burn-in-Phase (Einbrennphase) stabilisierte sich die Intensität der LED.



Abbildung 7: Modul 19446 in der geöffneten Thermobox durch LED-Lichtquelle ersetzt

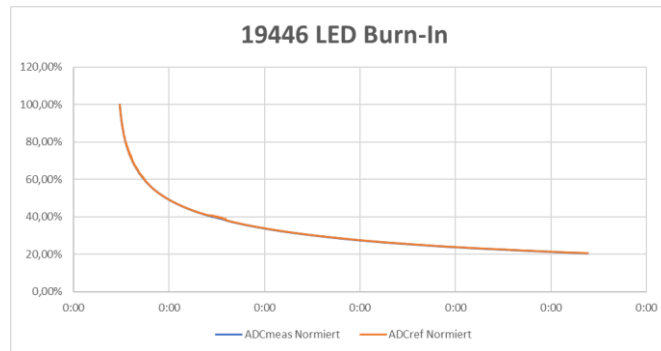


Abbildung 8: Modul #19446 – Burn-in Phase

Um die neue UVLED-Lichtquelle zu integrieren, wurde die Versorgungsspannung der UVLED-Schnittstelle auf der Originalplatine hardwaremäßig angepasst. Die UVLED konnte nun mit dem Vierfachen des ursprünglichen Stroms versorgt werden.

Strom in mA	Temperatur an LED 30min nach Starten	Konzentrationsänderung 10min-30min	ADCMeas nach 30 min	ADCRef nach 30 min
5	35,87	22	0,1192	0,09944
6	41,23	7	0,1654	0,13813
7	44,7554	22	0,2309	0,19229
8	46,01	24	0,2663	0,22159
9	48,4	53	0,3165	0,26329
10	50,83	25	0,3647	0,30323
11	53,27	41	0,4097	0,34024
12	55,75	52	0,452	0,37536
13	58,34	30	0,4887	0,40592

Tabelle 4: Auswirkungen der Stromstärke und ihrer Stabilität

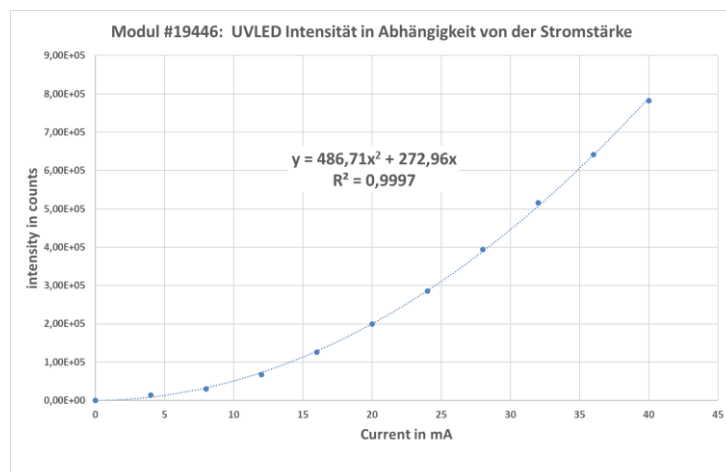


Abbildung 9: LED-Intensität bei 233nm in Abhängigkeit von der Stromstärke

Durch Variation des Stroms und Beobachtung im MARS-Tool hatte das Modul die beste Nullpunktstabilität bei einer Stromeinstellung von 6 mA (die tatsächliche Stromstärke beträgt 24 mA), wobei sowohl die Lichtstärke als auch die Betriebstemperatur berücksichtigt wurden. Bei den Tests des Prototyps wurden 6 mA als Standardeinstellung verwendet.

Abstrahlverhalten der UVLED

Aufgrund des Wechsels von der EDL-Lichtquelle auf die UVLED-Lichtquelle konnte die ursprüngliche optische Abbildung den Lichtstrahl nicht so effizient zum Detektor leiten, was zu einem geringen und somit instabilen Messsignal führte.

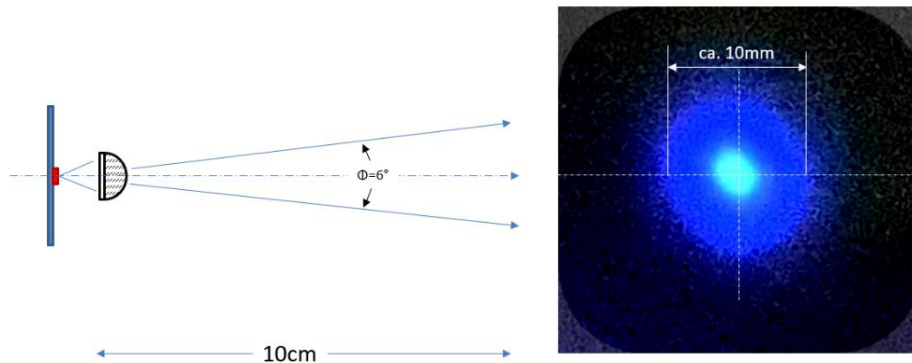


Abbildung 10: Strahlungsverteilung der 233nm-UVLED

Beim Testen der neuen LED-Lichtquelle in einer Dunkelkammer bildete sie nach dem Durchgang durch die Modullinse ein Leuchtfleck mit einem Durchmesser von 10 mm bei einem Abstand von 10 cm (entsprechend der Küvettenlänge). Der Streuwinkel der UVLED durch die Linse beträgt somit ca. 6°. Die Brennweite der Linse lag bei $f = 9 \text{ mm}$, sodass die Dicke des neuen Adapters zum Anschluss der LED-Platine an das Linsenmodul von 8 mm auf 2,3 mm reduziert werden musste.

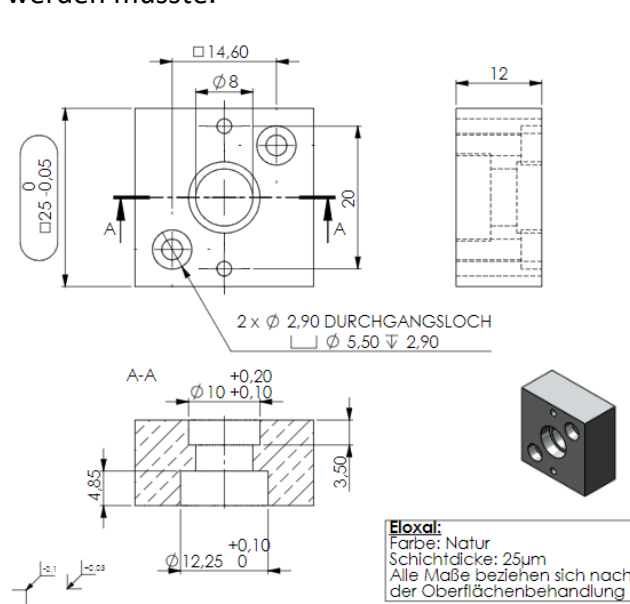


Abbildung 11: Technische Zeichnung von Aluminiumadapters

Ein Prototyp wurde aus PLA-Material mittels 3D-Druck hergestellt. Bei späteren Tests stellte sich jedoch heraus, dass es aufgrund der Materialeigenschaften von PLA nicht möglich war, Gewinde in den Adapter zu bohren. Daher wurde ein Aluminiumadapter hergestellt und als Ersatz für den bisherigen Adapter verwendet.

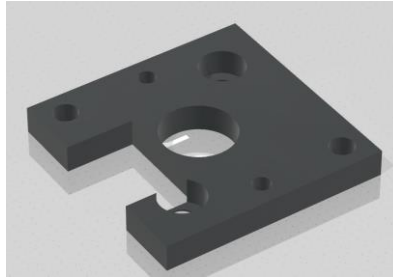


Abbildung 12: 2,3-mm-Adapter für 3-D-Druckmodelle

4-Strahl-Methode

Der Einsatz einer zusätzlichen Messung, bei einer Referenzwellenlänge (265nm), war zur Unterstützung der Nullpunktstabilität vorgesehen. Die ersten Ergebnisse hinsichtlich der Strahlungsintensität der 233nm UVLED zeigten allerdings, dass sich diese Intensität im Vergleich zur Referenzwellenlänge deutlich unterschied. Das Verhältnis lag bei 1:1000. Bei einem voreingestellten Verstärkungsgrad im Messvorverstärker liefert die Referenz-UVLED z.B. eine Spannung von 1 Volt, während die Mess-UVLED lediglich 1mV liefert. Dieser Dynamikbereich ist für eine sinnvolle Signalverarbeitung allerdings zu groß.

Eine Erhöhung des Verstärkungsgrades hätte zur Sättigung der Referenzmessung geführt. Um dies zu verhindern wurden Blenden vor der Referenz-UVLED platziert, um einen Teil der Strahlung abzuschatten. Danach war das Verhältnis immer noch 1:100. Noch kleinere Lochblenden führten zu Beugungseffekten der Referenzstrahlung, die den Strahlengang im Fotometer beeinträchtigten.

Erschwerend kam bei dieser Anordnung hinzu, dass sich beide UVLEDs auf der Leiterkarte nebeneinander befanden. Also sich beide außerhalb der optischen Achse befinden. Dies führte zu einer weiteren Verschlechterung der Strahlungsintensität, insbesondere für die Mess-UVLED.

Im weiteren Verlauf der Messungen zeigte sich, dass eine Unterstützung durch eine Referenzwellenlänge nicht unbedingt erforderlich ist. Daraufhin wurde entschieden, dass 4-Strahlverfahren nicht weiter zu verfolgen.

Kalibrierung

Als Prüfgas wurde 5000 ppm H₂S (Qualität 1.8) nach UN1956 der Westfalen AG und Stickstoff (Qualität 2.8) nach UN1066 der Gase Partner GmbH verwendet. Als Gasmischpumpe wurde das DIGAMIX-Modell 6KM 501 der Wösthoff Messtechnik GmbH verwendet. Diese Gasmischpumpe hat vier Kolben und kann somit Kalibriergase mit einer Auflösung von 1 % erzeugen [Yu22].

Während des Kalibrierungsprozesses wurden insgesamt zehn Datenpunkte von 0 ppm bis 5000 ppm H₂S als Kalibrierungspunkte ausgewählt. Die Messwerte des Moduls wurden gleichzeitig mit der Messung aufgezeichnet.

Modulation	Konzentration in ppm
0	0
0,03489	500
0,06825	1000
0,10016	1500
0,13005	2000
0,15808	2500
0,18469	3000
0,21013	3500
0,23364	4000
0,2571	4500
0,27815	5000

Tabelle 5: Kalibrierungspunkte für #19446

Durch Auftragen dieser zehn Punkte gegenüber der eingestellten Konzentration c kann die Kennlinie des Moduls zur Messung von H_2S berechnet werden.

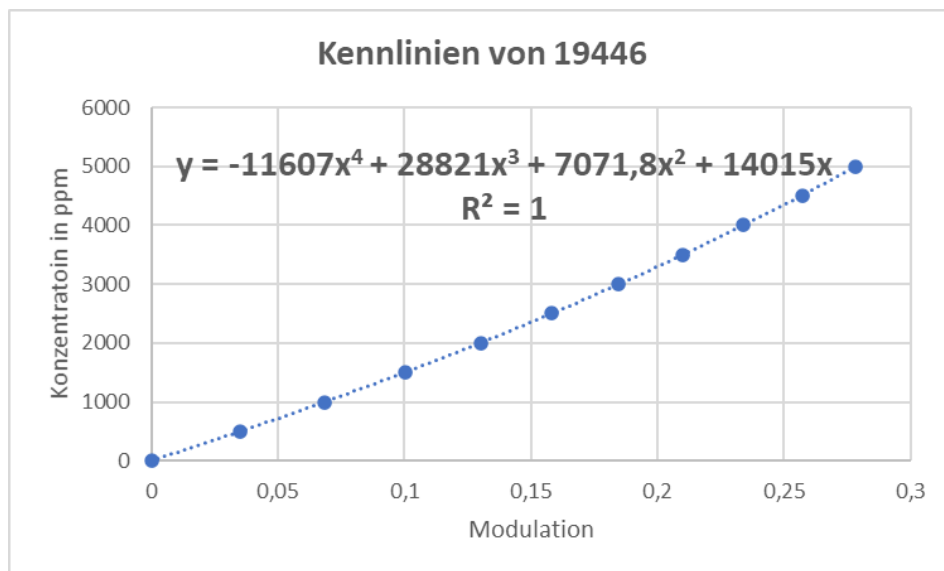


Abbildung 13: Kennlinie des Moduls #19446

Nachdem der Ausdruck für die Kennlinie in das Modul geschrieben wurde, wird Letzteres mit Kalibriergas überprüft. Dabei zeigt sich, dass der maximale absolute Fehler des Moduls nur 0,57 % von F.S. beträgt, was die Akzeptanzkriterien erfüllt.

Sollwert in ppm	Istwert in ppm	Fehler in ppm	Fehler in %
5000	5002,3	2,3	0,05%
4000	3988,24	11,76	0,29%
3000	2990,26	9,74	0,32%
2000	1988,534	11,466	0,57%
1000	999,26	0,74	0,07%
0	-1,5	1,5	

Tabelle 6: Überprüfungsergebnis vom Modul #19446

Temperaturfehler

Temperaturänderungen haben einen großen Einfluss auf das resultierende Signal der Gasmessung. Nach dem ersten Gesetz von *Gay-Lussac* verhält sich der Messwert $c(T)$ eines bei der Temperatur T_{cal} kalibrierten Messwerts c_{cal} wie folgt, wenn sich die Temperatur um ΔT ändert [Yu22]:

$$c(T) = c_{cal} * T_{cal} * \frac{1}{T_{cal} \pm \Delta T}$$

Um den Einfluss der Temperatur auf den Messwert zu minimieren, ist es von Bedeutung, sicherzustellen, dass die Temperatur des Messgeräts bei der Messung stabil ist oder dieser Fehler durch einen Algorithmus ausgeglichen wird.

Das Messgerät wird dann durch einen Cycletest geführt, d. h. das gesamte Messgerät wird in einen temperaturregelbaren Thermoschrank gestellt und bei verschiedenen Temperaturen (typischerweise 5 bis 45 °C in 10 °C Schritten) getestet. Während dieser Messung wird mit Stickstoff gespült, um den Nullpunktfehler bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zu überprüfen.

Die UVLED-Temperatur lag immer 14 °C über der Umgebungstemperatur und wurde durch Stromüberlastung aufgrund der hohen UVLED-Temperatur von über 60°C beschädigt. Während hohe Temperaturen zu einem beschleunigten Abbau des Substratmaterials führen, können sich Risse im Material oder Delaminationen an der Schnittstelle zwischen den Materialien aufgrund von Ungleichheiten in der Wärmeleitfähigkeit, Temperaturgradienten und ungleichmäßiger Temperaturverteilung zwischen den Substraten entwickeln. Dies führt zu einer Beschädigung der Isolierschicht zwischen dem Plus- und Minuspol des LED-Chips, was zu einem Kurzschluss führt.

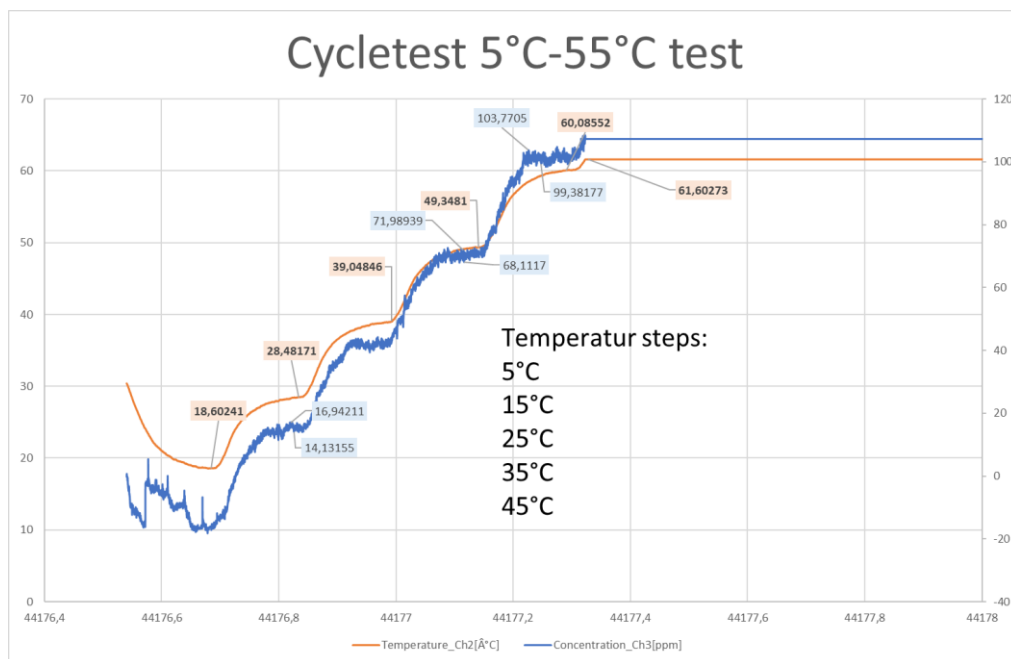


Abbildung 14: Cycletest 5–55 °C, Modul #19446

Der Einsatz eines Peltierelementes zur Kühlung der UVLED wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich allerdings, dass die daraus resultierenden technische Probleme erheblich waren. Insbesondere folgende Punkte wurde analysiert und bewertet:

1. Die thermische Ankopplung des Peltierkühlers an die Leiterkarte ist schwierig. Für eine optimale Ankopplung wäre eine Metallkernleiterkarte erforderlich gewesen. Diese hat jedoch keine Möglichkeiten einer erforderlichen Durchkontaktierung. Daher musste eine Leiterkarte aus faserverstärktem Kunststoff eingesetzt werden, die eine schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweist.
2. Die Temperaturregelung des Peltierelementes muss sehr genau sein. Dies hätte zu höheren Herstellungskosten geführt.
3. Niedrige Kühltemperaturen (z.B. 20°C) führen zu Kondensationen von Wasserdampf (Kurzschlussgefahr). Abhilfe hätte hier eine integrierte Variante unter Schutzgas ermöglicht, die aber auch aus Kostengründen ausschied.

Um die Temperatur der LED mit einfachen Mitteln zu reduzieren, wurde ein kleiner Kühlkörper auf der Rückseite der LED-Platine angebracht, der mit einem wärmeleitenden Klebstoff verbunden wurde. Während des Verifizierungsprozesses konnte jedoch die von der Leiterplatte über die Lamellen abgegebene Wärme, aufgrund des geschlossenen Systems innerhalb der Thermobox, nicht effektiv abgeleitet werden.



Abbildung 15: LED-Platine mit Kühlkörper

Die Thermobox wurde also entfernt und durch eine algorithmische Temperaturkompensation ersetzt. Ein Temperatursensor, der auf der Leiterplatte der LED angebracht ist, überträgt die erfasste Temperatur in Echtzeit. Durch Aufzeichnung der Messwerte des Moduls bei verschiedenen Temperaturen kann eine Gleichung für den Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur berechnet werden.

Mithilfe dieser Gleichung konnte der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die gemessene Konzentration beseitigt werden. Beim Cycletest, der ohne die Thermobox durchgeführt wurde, lag die Temperatur der UVLED nur etwa 5 °C über der Umgebungstemperatur (siehe Abbildung 16) und der Temperaturfehler des Moduls am Nullpunkt betrug etwa 2,5 ppm/K.

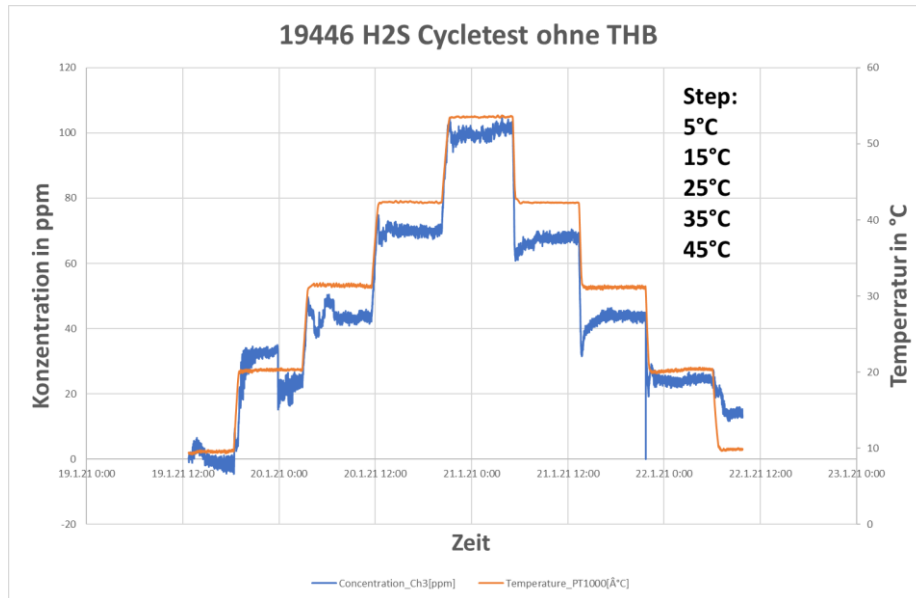


Abbildung 16: Cycletest 5–45 °C für das Modul # 19446 ohne Thermobox

Durch die Zusammenstellung der aus den Cycletests erhaltenen Daten wurde eine angepasste Kurve simuliert.

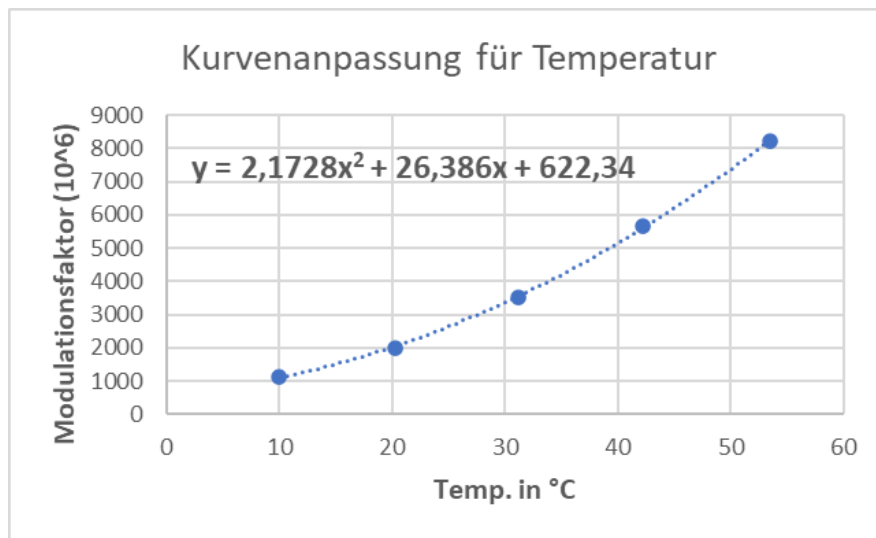


Abbildung 17: Modul #19446 – Kurvenanpassung für die Temperaturkompensation

Nachdem die NPTK (Nullpunkt-Temperaturkompensation) in den Speicher des Moduls geschrieben wurde, erfolgte eine zusätzliche Überprüfung im Thermoschrank. Der Fehler am Nullpunkt war nun auf etwa $0,5 \text{ ppm/K}$ reduziert, was einem Fünftel des Wertes vor der Kompensation entspricht.

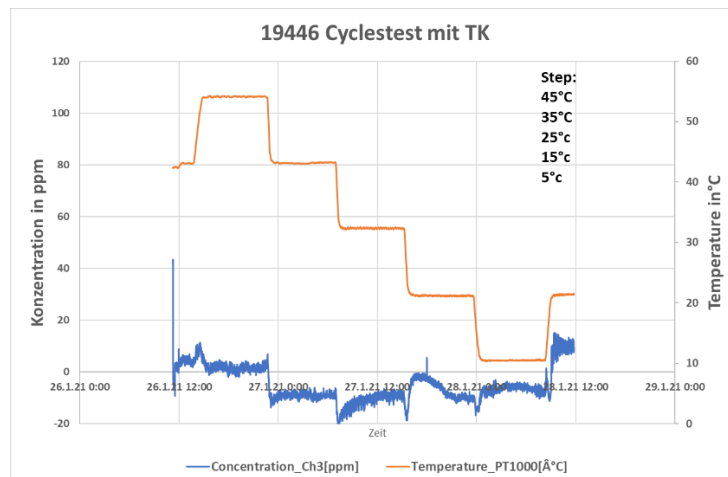


Abbildung 18: Cycletest mit Temperaturkompensation für das Modul #19446

Neben der NPTK ist auch die EPTK (Endpunkt-Temperaturkompensation) entscheidend. Das Modul wurde dazu in den Thermoschrank gestellt und die Messwerte bei verschiedenen Temperaturen und Prüfgas (5000 ppm) aufgezeichnet. Diese Messwerte bildeten dann die Basis für die nachfolgende Endpunkt-Temperaturkompensation.

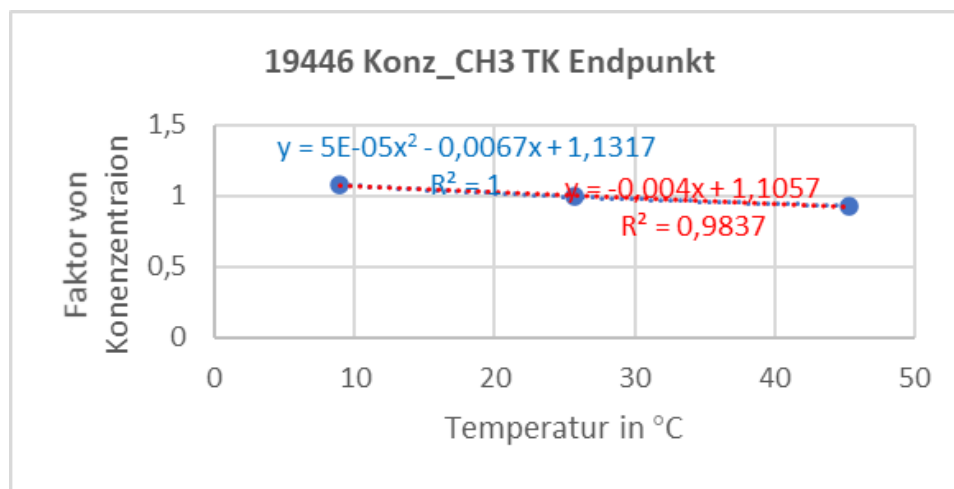


Abbildung 19: Modul #19446 – Bestimmung der Endpunkt-Temperaturkompensation

Vor EPTK		Nach EPTK	
Temperatur in °C	ppm Konzentration	Temperatur in °C	ppm Konzentration
8,93	5380	13,25	5087
25,65	4964	28,17	5092
45,36	4650	45,46	5056
Fehler in ppm/10K	204	Fehler in ppm/10K	8,7

Tabelle 7: Vergleich der Fehler vor und nach der EPTK

Mit der EPTK wird der bisherige Fehler von 200,4 ppm/10K bei voller Skala auf 8,7 ppm/10K verringert.

Barometrischer Druckfehler

Bei der Messung von Gasen kann der Gasdruck im Messsystem einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis haben. Nach der idealen Gasgleichung ändert sich bei einer Druckänderung des Gases aufgrund des konstanten Volumens der Küvette auch die Dichte des Gases, was zu einer Änderung des Messergebnisses führt [Yu22].

Atmosphärischer Druck von ca. 1013 hPa wird im Allgemeinen als Standarddruck für die Kalibrierung und Messung bei der Gasmessung verwendet, wobei ein Durchflussventil zum Einsatz kommt, um die Durchflussrate und den Druck des gemessenen Gases mit einer Standardrate von 1 L/min zu steuern.

Für einige Anwendungen mit Gasen ist ein zusätzliches Druckmessmodul für die Druckmessung in Echtzeit erforderlich, damit der Druck kompensiert wird.

Bei der Messung von H₂S wird aufgrund seiner toxischen und korrosiven Eigenschaften in der Regel eine NaOH (Natriumhydroxid)-Lösung an die Abgasseite des Messmoduls angeschlossen, mit der H₂S aus dem zu messenden Gas gebunden wird. Der durch die NaOH-Lösung verursachte hydrostatische Druck führt zu einem Anstieg des Drucks des gemessenen Gases im Messmodul. Gleichzeitig kann es vorkommen, dass die Durchflussrate des gemessenen Gases während der eigentlichen Messung schwankt, was zu einer Druckänderung führt. Das P.Sens® Modul (Drucksensor von Wi.Tec Sensorik GmbH) wird auf dem Modul verwendet, so dass der Druck des gemessenen Gases in den Küvetten des Moduls in Echtzeit überwacht werden kann.

Ein Standardmesswert von 5000 ppm H₂S wird mit der Durchflussrate (1 L/min) in das Modul eingeleitet und der Messwert wird an diesem Punkt aufgezeichnet. Ein Durchflussregler wird verwendet, um den Gasdurchfluss und damit den Gasdruck im zu messenden Modul zu steuern. Daraufhin wird der Gasfluss abgeschaltet und die Messwerte werden mit den vorherigen Messwerten verglichen.

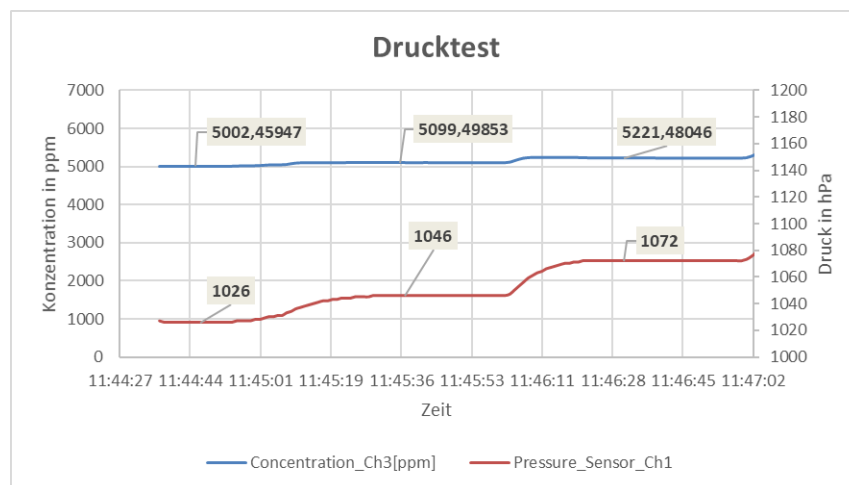


Abbildung 20: Modul #19446 – Drucktest

Druck in hPa	Konzentration in ppm	Druckfehler in ppm/hPa	Druckfehler in ppm/100 hPa
1026	5002	4,85	485,00
1046	5099	4,69	469,23
1072	5221	4,87	487,03

Tabelle 8: Druckfehler bei ansteigendem Druck

Die Druckkompensation wird dann über eine lineare Abhängigkeit kompensiert, die in der nachfolgenden Abbildung 21 dargestellt ist:

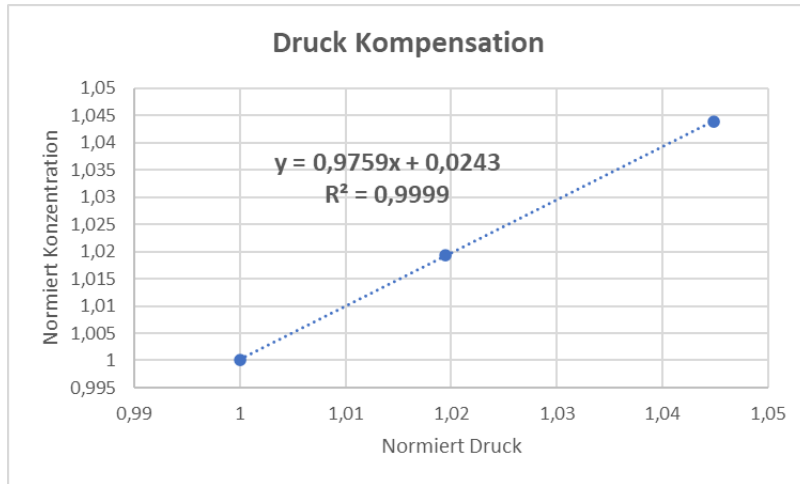


Abbildung 21: Polynom für die Druckkompensation

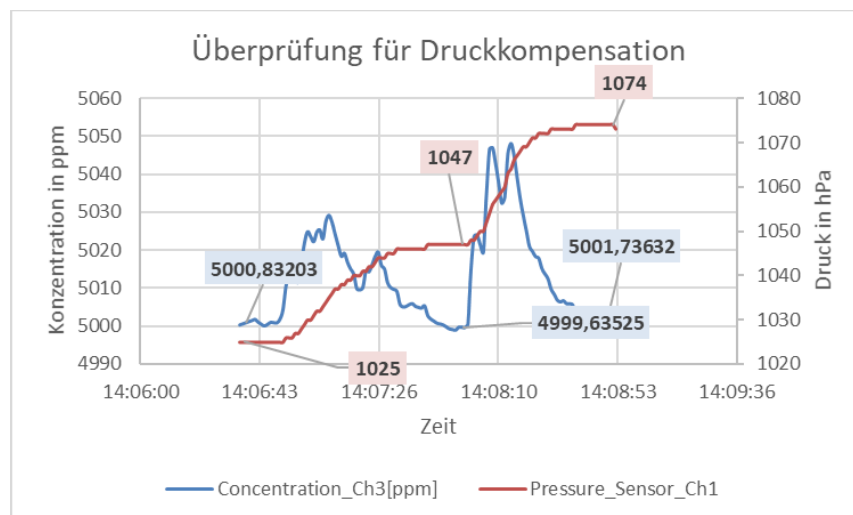


Abbildung 22: Überprüfung der Druckkompensation

Nachdem das Polynom in das Modul geschrieben worden war, wurde ein weiterer Prüfdruck als Überprüfung durchgeführt. Nach der Kompensation ergaben sich folgende Messwerte:

Druck in hPa	Konzentration in ppm	Druckfehler in ppm/hPa	Druckfehler in ppm/100 hPa
1025	5000,8	-0,05	-5,32
1047	4999,63	0,08	7,78
1074	5001,73	0,02	1,90

Tabelle 9: Druckfehler bei ansteigendem Druck nach Kompensation

Nach der Druckkompensation beträgt der Druckfehler des Moduls ca. 0,05 ppm/hPa, d.h. 0,1% F.S. /100 hPa.

Stabilität und Lebensdauer

In verschiedenen Versuchen wurde das Signalrauschen und Nullpunktstabilität (Nullpunktdrift) erfasst und als Schlüsselindikatoren für die Stabilität des Moduls definiert. In der praktischen Anwendung von Messmodulen ist das Messergebnis häufig kein fester Wert, sondern es schwankt innerhalb eines bestimmten Bereichs, der durch unregelmäßige und unvorhersehbare Größenänderungen gekennzeichnet ist. Da Sensorsignale immer von statistischen Schwankungen überlagert werden, lassen sich diese Schwankungen nicht vermeiden.

Um dieses Signalrauschen zu minimieren und die Stabilität der Messung zu erhöhen, verwendet das Modul zusätzlich zur bereits erwähnten Temperaturkompensation einen elektronischen Mittelwertfilter. Dieser sammelt eine bestimmte Menge an Signaldaten, die dann gemittelt werden, um die Schwankungen zu minimieren. Der Filter für dieses Modul ist auf die allgemeine Modul Werkseinstellung von 25 gesetzt, d. h. der Durchschnitt wird aus 25 Messdaten ermittelt [Yu22].

Die Drift ist eine irreversible Veränderung des Sensorsignals. Sie wird im Allgemeinen als die zeitliche Änderung des Messwerts im Nullpunkt, unter konstanten Bedingungen ausgedrückt. Dies kann durch alternde Lichtquellen, unzureichende Lichtabdichtung, Verschmutzung des Lichtwegs durch Partikel in der Ansaugluft oder Temperaturschwankungen verursacht werden. Im Allgemeinen ist eine Drift von weniger als 1 % des Messspans bzw. 50 ppm/Woche akzeptabel.

Im Rahmen dieses Stabilitätstests wurde das Modul sieben Tage lang bei 25 °C im Thermoschrank gelagert, um seine Signalstabilität und die Höhe der Nullpunktdrift zu testen, während es mit N₂ beströmt wurde.

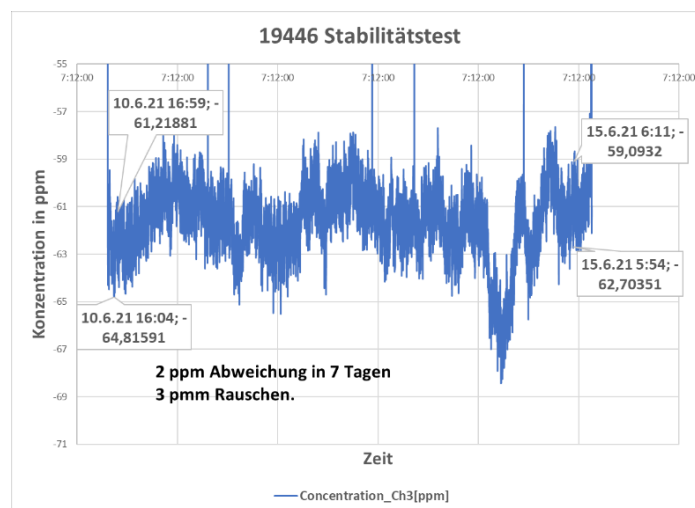


Abbildung 23: Modul #19446 – Stabilitätstest

Bei diesem Stabilitätstest lagen die tägliche Nullpunktdrift des Moduls bei $u_{Nullpunktdrift} \leq \pm 0,28 \text{ ppm}$ und das Signalrauschen bei 3 ppm (3sigma). Damit befindet sich das Zielniveau für beide Indikatoren deutlich unter dem akzeptablen Mindeststandard von 1 %.

Die Lebensdauer der LED-Lichtquelle ist ein weiterer zentraler Aspekt für das gesamte Modul. Eine zu geringe Lebensdauer macht den Kostenvorteil zunichte. Die Lebensdauer

einer UVLED-Lichtquelle wird im Allgemeinen durch externe physikalische Größen wie Temperatur, Feuchtigkeit, Strom und Spannung beeinflusst.

Ein vollständiger Lebensdauerstest konnte aufgrund des Zeitrahmens des Projekts nicht durchgeführt werden – er hätte bis zu einem Jahr gedauert. Für eine schnelle Einschätzung der Lebensdauer von LED-Lichtquellen wird die Abklingrate des Signals, das vom Referenzdetektor des Moduls empfangen wird, als Referenzstandard verwendet. Der Referenzdetektor ist ein optischer Detektor, der dazu dient, Lichtsignale einer bestimmten Wellenlänge direkt von einer Lichtquelle zu empfangen und in elektrische Signale umzuwandeln. Er wird im Gesamtmodul zum Vergleich mit dem Messdetektor verwendet, der das vom Testgas in der Küvette absorbierte Lichtsignal empfängt und dadurch Messfehler reduziert [Yu22].

Bei diesem Versuch wurden die Module für einen ununterbrochenen Betrieb in einem Thermoschrank bei einer konstanten Temperatur von Raumtemperatur 25 °C untergebracht. Die Betriebstests wurden zehn Tage lang in völliger Isolation von der äußeren Umgebung durchgeführt. Danach wurde die Geschwindigkeit des Intensitätsabfalls anhand der Veränderung der vom Referenzdetektor empfangenen Signalstärke ermittelt.

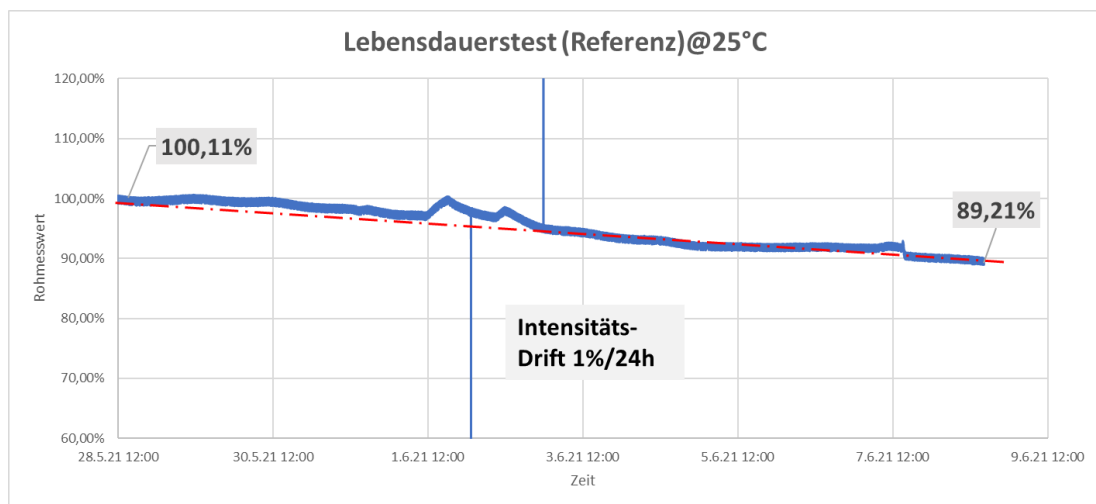


Abbildung 24: Modul #19446 – Lebensdauerstest bei 25°C

Beträgt die Rohmesswert-Einstellung des Referenzdetektors zu Beginn des Tests noch 100 %, so verringert sich diese nach zehn Tagen bereits auf 89,21 %. Dies bedeutet, dass die Intensität der Lichtquelle während der ersten zehn Tage des Tests um >10 % abnahm und die Abklingrate der Lichtquellenintensität dieses Moduls 1 %/24 h betrug (relativ zur Anfangsintensität).

Bei den bisherigen Produkten von Wi.Tec-Sensorenik GmbH muss die Lichtquelle ausgetauscht werden, wenn diese auf 20 % der ursprünglichen Anfangsintensität sinkt. Dies bedeutet, dass die Lebensdauer des Moduls 1920 h beträgt.

In der praktischen Anwendung der Biogasmessung wäre es möglich die Lichtquelle nicht kontinuierlich zu betreiben, sondern nur 1x pro Minute. Dies bedeutet, dass die tatsächliche Lebensdauer des Moduls länger als 1920 h sein wird, was in der weiteren Entwicklungsphase untersucht werden soll.

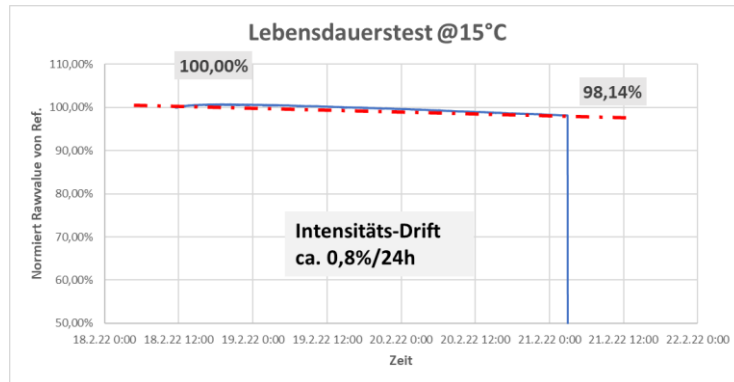


Abbildung 25: Lebensdauerstest bei 15°C

Danach wurde das Modul in den Thermoschrank gestellt und der Lebensdauerstest wurde erneut bei einer Umgebungstemperatur von 15°C durchgeführt. Im Vergleich zu den Testergebnissen bei 25°C (siehe Abbildung 25) beträgt die Abklingrate der Lichtquellenintensität dieses Moduls jetzt nur noch 0,8 %/24 h. Anschließend wurden die Module auf die gleiche Weise bei 35°C und 45°C getestet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

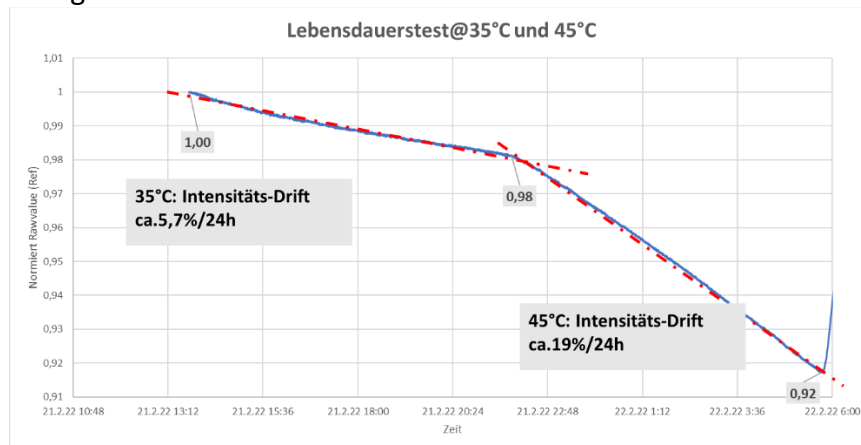


Abbildung 26: Lebensdauerstest bei 35°C und 45°C

Umgebungstemperatur	Abklingrate
15°C	0,8%/24h
25°C	1%/24h
35°C	5,7%/24h
45°C	19%/24h

Tabelle 10: Der Einfluss unterschiedlicher Umgebungstemperaturen auf die Abklingrate

Bei einer Umgebungstemperatur von 35°C steigt die Abklingrate der Lichtquellenintensität dieses Moduls auf 5,7%/24h, während bei einer Umgebungstemperatur von 45°C die Abklingrate 19%/24h erreicht. Das bedeutet, dass die UVLED-Lichtquelle bei niedrigeren Umgebungstemperaturen eine längere Lebensdauer hat.

Querempfindlichkeit durch andere Gasbestandteile im Biogas

Bei der Messung von H_2S in Biogas können auch zahlreiche andere Gase im Biogas einen Einfluss auf die Messung haben. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass neben H_2S auch CH_4 , NH_3 , H_2O und CO_2 als Hauptbestandteile von Biogas vorhanden sind. Obwohl die Wellenlänge von 233 nm theoretisch außerhalb des Absorptionsbereichs der anderen Hauptgase in Biogas liegt, sind experimentelle Tests erforderlich, um dies zu bestätigen [Bin06].

Bei diesem Test wurde das Modul zunächst mit N_2 und dann mit dem zu testenden Gas beaufschlagt. Die endgültige Querempfindlichkeit wurde durch den Vergleich der Messwerte vor und nach der Beaufschlagung ermittelt.

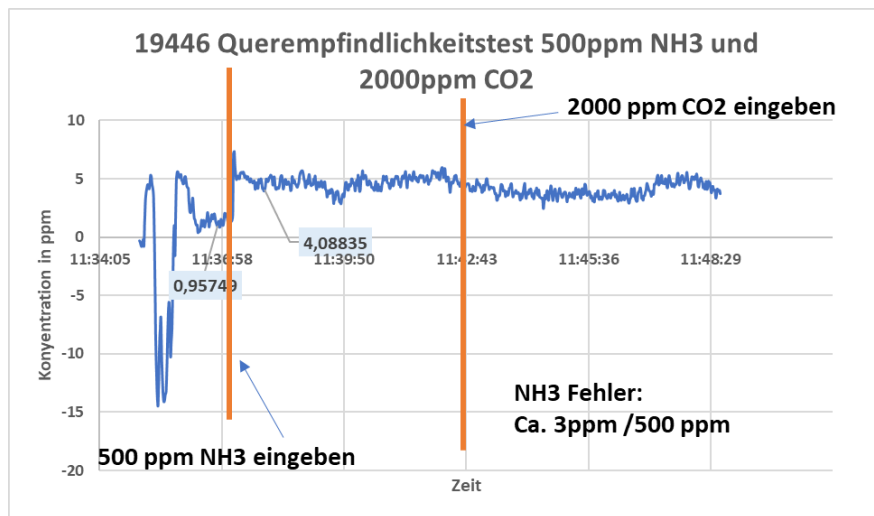


Abbildung 27: Modul #19446 – Querempfindlichkeitstest für NH_3 und CO_2

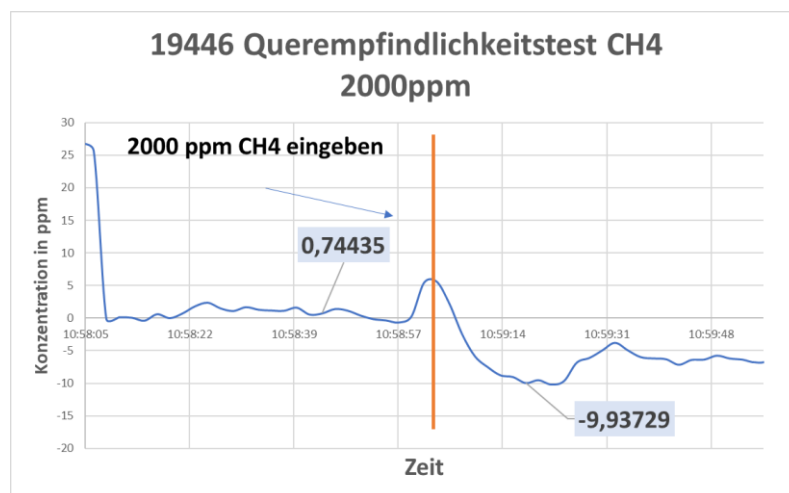


Abbildung 29: Modul #19446 – Querempfindlichkeitstest für CH_4

Es wurde festgestellt, dass die Querempfindlichkeit bei 500 ppm NH_3 etwa 3 ppm beträgt, bei 2000 ppm CH_4 etwa 10 ppm und bei 2000 ppm CO_2 keine Auswirkungen hat. Dies ergibt eine Querempfindlichkeit von 0,6 % für NH_3 , 0,5 % für CH_4 und keine für CO_2 , was daran liegt, dass die Bandbreite der Lichtquelle tatsächlich von 220 bis etwa 260 nm reicht.

Weitere Verbesserungen

Nach der Modifizierung der Hardware und der Anpassung der Software hat das Prototypmodul in den Tests seine technische Machbarkeit bewiesen. Die Schlüsselindikatoren wurden ebenso erfüllt wie das Projektziel. Im Vergleich zu den Datenspezifikationen des bestehenden EDL-Lichtquellenmoduls wurden erhebliche Verbesserungen erzielt.

Die Lebensdauer des UVLED-Moduls muss weiter verbessert werden, da die Werte etwas schlechter sind als bei der derzeit eingesetzten EDL. Dazu gibt es auch bereits Überlegungen die UVLED in einem Puls Modus zu betreiben der mit Intervallzeiten von 1-2 min und Messzeiten von 10 sec. denkbar wäre.

Der nächste Schritt wird sein, den Adapter und die Leiterplatte der LED weiter zu optimieren und dann mit den Tests für die Serienproduktion fortzufahren.

Die UVLEDs wurden zuvor per Handlötung verbunden, einschließlich des Pt1000-Temperatursensors und der Kommunikationsschnittstelle. Zu diesem Zweck wurde von Wi.Tec-Sensorik GmbH eine Leiterplatte speziell für die Verwendung in diesem Projekt entwickelt. Alle Komponenten können mit der SMD-Methode auf der Leiterplatte platziert werden.

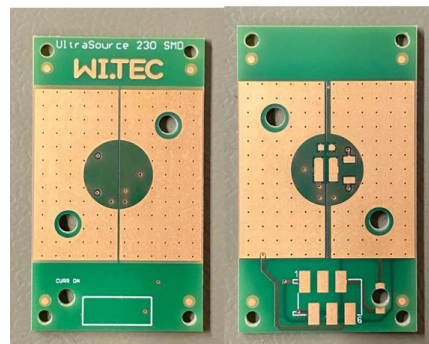


Abbildung 29: Vorder- und Rückseite der neuen Leiterplatte

Gleichzeitig wurde ein neuer Linsen-Adapter entwickelt. Während die Linse eingebaut ist und deren horizontale Position eingestellt werden kann, wird eine neue Schraubverbindung verwendet, um die neue Leiterplatte direkt am Modul zu befestigen. Der Prototyp wurde dann zusammen mit neuen Verbesserungen fertiggestellt.

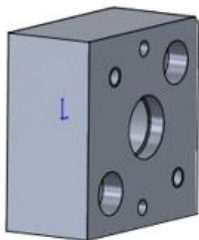


Abbildung 30: Modell des neuen Linsen-Adapters

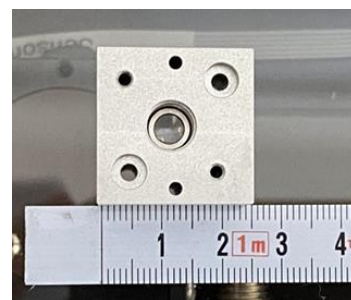


Abbildung 31: Der neue Linsen-Adapter.

Prototypen für Praxistest

Die oben beschriebenen Ergebnisse wurden mit einer Küvettenlänge von 100mm durchgeführt (AK100). Diese Küvettenlänge wurde bisher auch bei den mit einer EDL bestückten Modulen eingesetzt. Die Ergebnisse, hinsichtlich der Messeigenschaften, waren durchaus befriedigend. Der Wechsel auf eine AK250 lässt sich mit einfachen Mitteln realisieren. Problematisch ist bei diesem Aufbau allerdings, dass die Gesamtlänge bei einigen Geräteherstellern zu Integrationsproblemen führen (passen nicht ins Gehäuse!). Das gleiche gilt für die AK550, die zudem auch deutlich höhere Kosten aufweist als die AK100/250 Serie. Daher wurde für den Prototypenbau die AK100 eingesetzt.

Drei fertige Produktionsmodule wurden von der Produktionsabteilung der Wi.Tec-Sensorik GmbH hergestellt (Serien Nr. 21259, 21260 und 21261). Es handelt sich um ULTRA.sens-AK100-H₂S-Module mit einem Messbereich von 0-5000 ppm.



Abbildung 32: Drei Module für den Praxistest

Alle drei Module durchliefen denselben Burn-in-Prozess wie der Prototyp. Wenn die Eigenschaften der aktuellen UVLEDs beobachtet werden, kann festgestellt werden, dass die Leistung zu Beginn des Burn-ins rasch sinkt, woraufhin sich die Abnahme mit der Zeit verlangsamt (→Stabilisierungsphase).

Relative Verlustrate von Leistung	Leistungsänderungen	Einbrennzeit
67 %/24 h	(100 %–33 %)	in 0–24 h
24 %/24 h	(33 %–25 %)	in 24–48 h
14 %/24 h	(25 %–21,4 %)	in 48–72 h
8,7 %/24 h	(21,4 %–15,8 %)	in 72–144 h

Tabelle 11: Burn-in-Verhalten von Modul #21260

Die UVLED-Lichtquellen aller drei Module wurden durch Burn-in stabilisiert und dann mit den gleichen Prüfgasen und der Gasmischpumpe kalibriert. Bei der Kalibrierung werden die Kennlinien (Koeffizienten Polynom 4.Grades) der drei Module berechnet und in das Modul geschrieben:

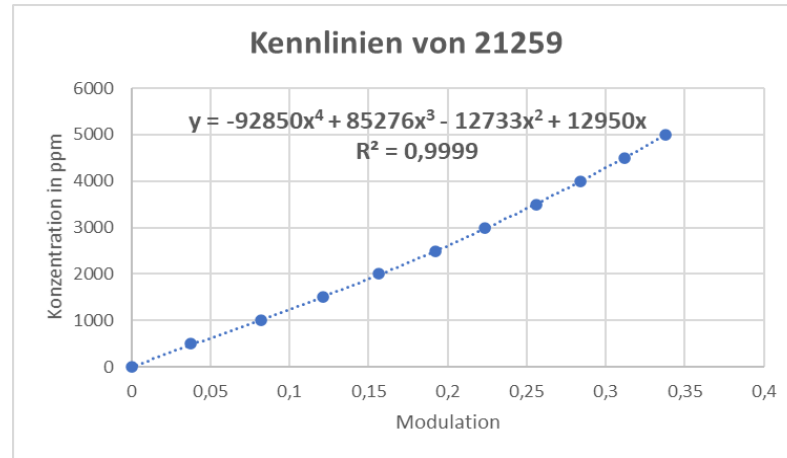


Abbildung 33: Kennlinie von Modul #21259

Daraufhin wurde die Überprüfung mit H₂S-Gas durchgeführt und die Abweichungen ermittelt:

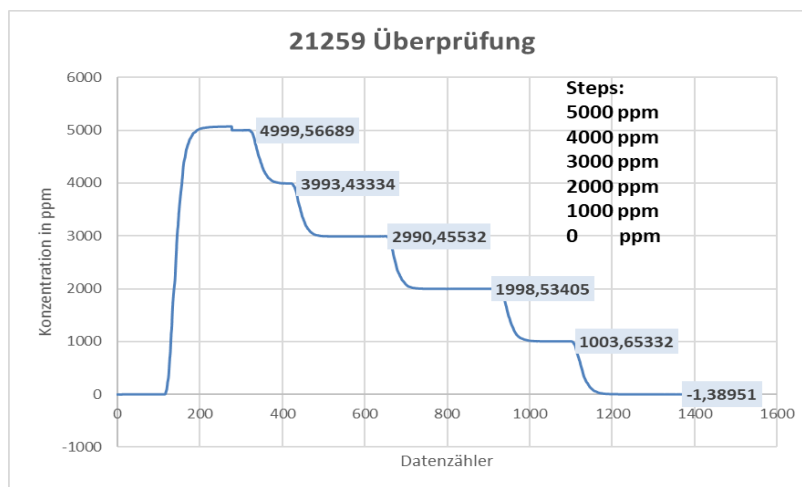


Abbildung 34: Überprüfung von Modul #21259

21259			
Sollwert in ppm	Istwert in ppm	Fehler in ppm	Fehler in %
5000	4999,56	0,44	0,01%
4000	3993	7	0,14%
3000	2990	10	0,20%
2000	1998	2	0,04%
1000	1003	3	0,06%
0	-1,398	1,398	0,03%

Tabelle 12: Überprüfungsergebnis von Modul #21259

21260			
Sollwert in ppm	Istwert in ppm	Fehler in ppm	Fehler in %
5000	4997,8	2,2	0,04%
4000	3999,96	0,04	0,00%
3000	3002,28	2,28	0,05%
2000	2014,23	14,23	0,28%
1000	1011,9	11,9	0,24%
0	6,39	6,39	0,13%

Tabelle 13: Überprüfungsergebnis von Modul #21260

21261			
Sollwert in ppm	Istwert in ppm	Fehler in ppm	Fehler in %
5000	5001,8	1,8	0,04%
4000	3997	3	0,06%
3000	3002,28	2,28	0,05%
2000	2013,68	13,68	0,27%
1000	1013,81	13,81	0,28%
0	3,98	3,98	0,08%

Tabelle 14: Überprüfungsergebnis von Modul #21261

Die Testergebnisse zeigen mit einer maximalen absoluten Linearitätsabweichung von 14,23 ppm und einer maximalen relativen Linearitätsabweichung $u_{Linearität}$ von $\pm 0,28\%$ von F.S. und $\pm 1,38\%$ des aktuellen Messwerts, dass alle drei Module genau sind. Dieser Fehler liegt innerhalb des Standards von $\pm 1\%$ relativer Linearitätsabweichung.

Temperaturkompensation

Wie beim Prototyp wurden die drei Module in einen Thermoschrank gegeben und bei verschiedenen Temperaturen für die Nullpunkt- und Endpunkt-Temperatur-Kompensation getestet.

21259 21259 Modu_CH3 TK Nullpunkt			21260 21260 Modu_CH3 TK Nullpunkt		
Temp.	Modu_CH3	Faktor (10 ⁶)	Temp.	Modu_CH3	Faktor (10 ⁶)
4,741	-0,01072	-10720	5,57453	0,00273	2730
15,2271	-0,00658	-6580	15,75806	-0,0004	-400
25,74505	-0,00289	-2890	25,87316	-0,00393	-3930
36,38999	-0,00024	-240	35,99697	-0,00614	-6140
46,79943	0,00204	2040	46,311312	-0,00779	-7790

21261 21261 Modu_CH3 TK Nullpunkt		
Temp.	Modu_CH3	Faktor (10 ⁶)
6,69172	-0,00877	-8770
16,22695	-0,00539	-5390
26,06535	-0,00408	-4080
35,59948	-0,00231	-2310
45,5574	0,00084	840

Tabelle 15: Modulation und Temperaturdaten von NPTK

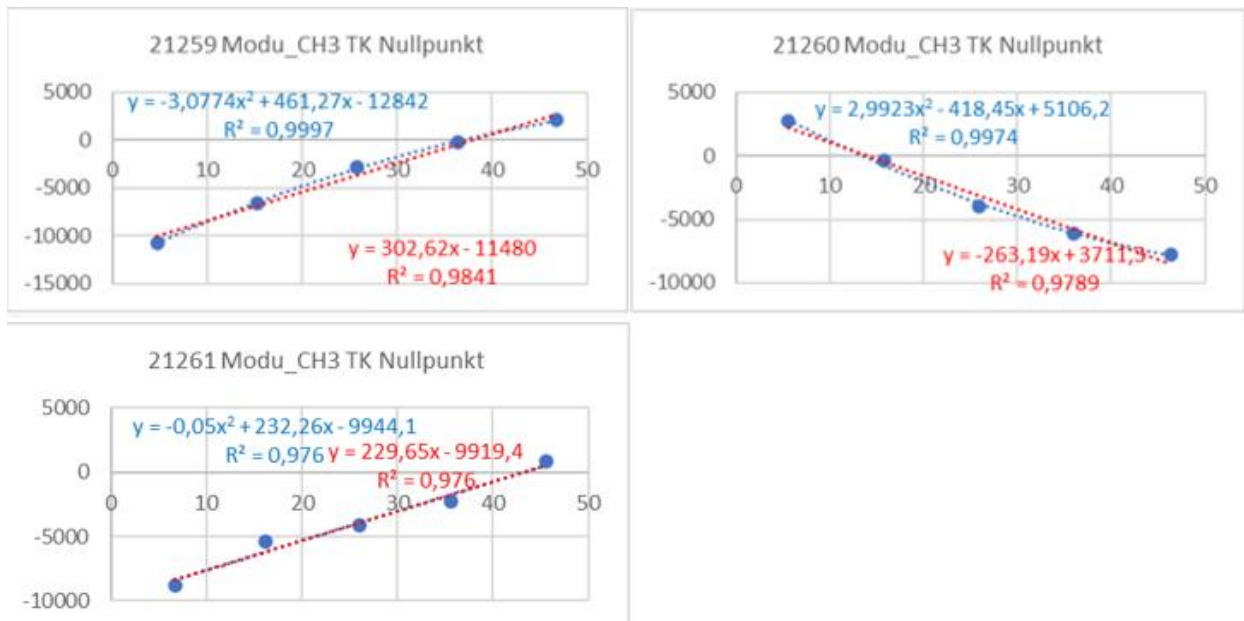


Abbildung 35: NPTK-Kennlinien für die drei Module

Hier ist zu erkennen, dass sich die Nullpunkt-Temperatureigenschaften des Moduls #21260 von denen der anderen beiden Module unterscheiden, was auf die unterschiedliche Empfindlichkeit der Temperaturen seiner Ref.- und Mess.-Detektoren zurückzuführen sein könnte.

21259 21259 Konz_CH3 TK Endpunkt			21260 21260 Konz_CH3 TK Endpunkt		
Temp.	Konz_CH3	Faktor	Temp.	Konz_CH3	Faktor
5,42275	5413,78	1,082756	5,76685	5444,239	1,0888478
25,8	5100	1,02	25,53	5095	1,019
46,88	4725	0,945	46,29	4722	0,9444
		0			0
		0			0

21261 21261 Konz_CH3 TK Endpunkt		
Temp.	Konz_CH3	Faktor (10^6)
7,42481	5427,678	1,0855356
25,33	5106	1,0212
45,51	4730	0,946
		0
		0

Tabelle 16: Modulation und Temperaturdaten von EPTK

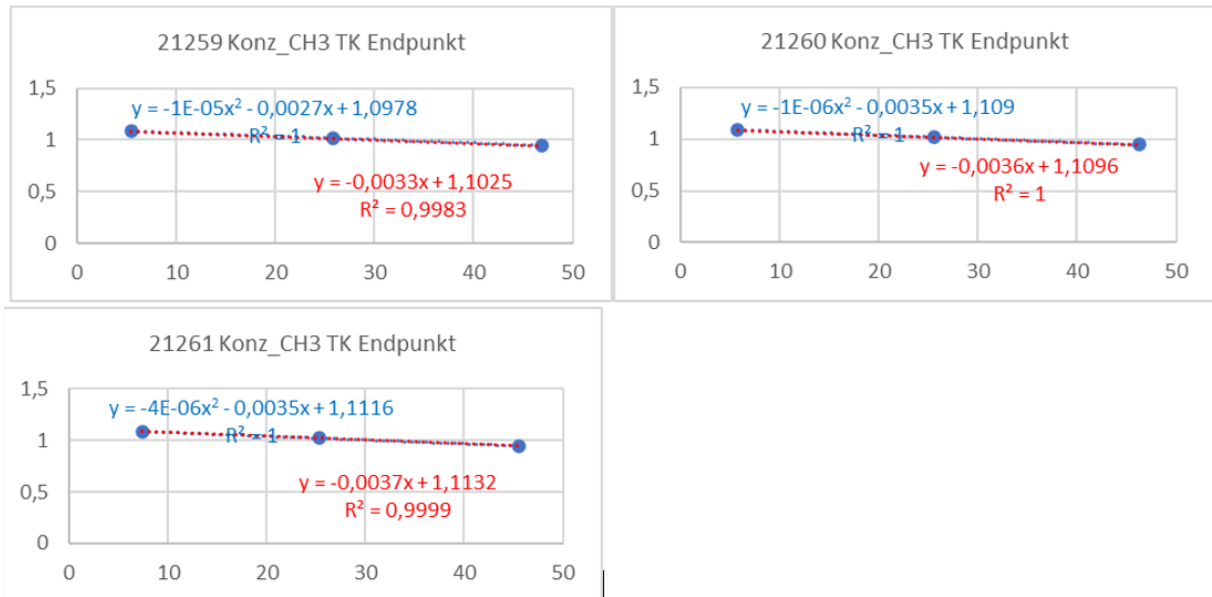


Abbildung 36: EPTK-Kennlinien für die drei Module

Nach zwei Arten der Temperaturkompensation für die drei Module wurden diese weiter auf Temperaturfehler überprüft. Ihr maximaler Temperaturfehler betrug 48,92 ppm/10K bei Modul #21260, mit einem durchschnittlichen Fehler von weniger als ±30 ppm/10K für alle drei Module, was den Zielkriterien des Projekts entspricht.

21259			
Temperatur °C	Konzentration ppm	Fehler ppm/10K	Durchschnittlicher Fehler ppm/10K
42,02	4898	-25,20	±23,82
27,34	4935	-22,49	
10,89	4972	-23,77	
21260			
Temperatur °C	Konzentration ppm	Fehler ppm/10K	Durchschnittlicher Fehler ppm/10K
46,35	5032	48,92	±29,83
26,52	4935	-22,13	
11,61	4968	20,44	
21261			
Temperatur °C	Konzentration ppm	Fehler ppm/10K	Durchschnittlicher Fehler ppm/10K
39,93	4896	-27,64	±25,87
28,52	4928	-24,25	
13,36	4964	-25,71	

Tabelle 17: Endpunkt-Temperaturfehler nach EPTK für die drei Module

Ansprechzeit T90

Die Ansprechzeit T90 ist die Zeit, die der Sensor benötigt, um bei einer plötzlichen Änderung der Messgröße am Ausgang 10 % seines anfänglichen Reaktionswertes und dann 90 % seines Endwertes zu erreichen. Die Ansprechzeit T90 wird im Allgemeinen verwendet, um die allgemeine Reaktionsfähigkeit eines Moduls zu beschreiben. Ansprechzeit T90 ist so eingestellt, dass sie aus 10 % des Endwertes berechnet wird und die Zeit, in der das Gas durch das Rohr strömt, sowie andere Einschaltverzugszeiten nicht berücksichtigt werden. Für die drei Module in diesem Versuch wurde die Ansprechzeit T90 durch die gleichzeitige Einleitung desselben Bereichs von Gaskonzentrationen (5000 ppm H₂S) bei einer Durchflussrate von 1 L/min bestimmt. Jedes Modul wurde fünfmal getestet und die endgültige T90-Zeit war der Durchschnitt der fünf Tests.

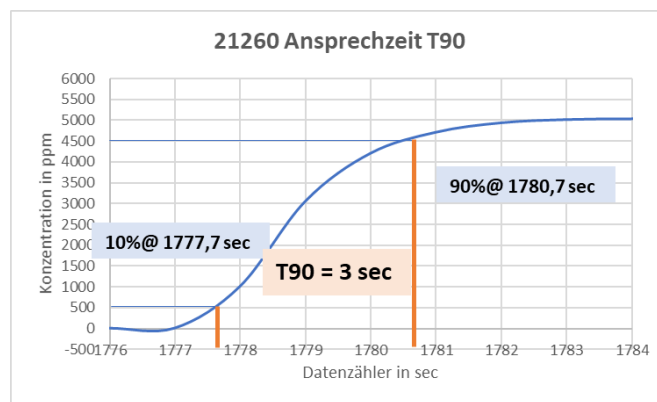


Abbildung 37: Beispiel T90-Testergebnisse für Modul #21260

Module Nr.	1. Ergebnis in sec	2.	3.	4.	5.	Durchschnittliche Zeit in sec
21259	2,1	2,6	2,4	2,6	2,5	2,44
21260	3	2,5	2,9	2,4	2,6	2,68
21261	2,3	2,4	2,5	2,2	2,4	2,36

Tabelle 18: Ansprechzeit T90 für drei Testmodule

Die endgültigen Testergebnisse zeigen, dass die Ansprechzeit für alle drei Module innerhalb von 3 sec lag und damit die geplanten Zielannahmekriterien erfüllt. Dies ist etwa 10 sec schneller als bei den 15 sec der Standardmodule mit der EDL-Lichtquelle.

Variables Messintervall

Beim Lebensdauertest wurde die Abklingrate der Lichtquellenintensität des Moduls mit 1 %/24 h (relativ zur Anfangsintensität) gemessen, was zu einer theoretischen Lebensdauer von 1920 h führte. In der Praxis müssen Onlinemodule dauerhaft am Messort befestigt werden, was bedeutet, dass aufgrund der theoretischen Lebensdauer der Lichtquelle die Wartungsintervalle bzw. der Lebenszyklus des gesamten Moduls deutlich reduziert wird.

Bei der Anwendung der H₂S-Messung in Biogas, dem Ziel dieses Projekts, verlängern sich die Wartungsintervalle bzw. die Lebensdauer des Moduls jedoch insgesamt deutlich. Da die Messung von H₂S in Biogas ein langsamer Prozess ist, arbeitet das Onlinemodul nicht

kontinuierlich, sondern wird einmal pro Minute oder pro zehn Minuten eingeschaltet, um einen Messwert zu erhalten. Dies bedeutet, dass das Wartungsintervall des Moduls nicht 1920 h beträgt, sondern in hohem Maße von der Zeit abhängt, die das Modul braucht, um ein einziges Mal eingeschaltet zu werden, bis ein stabiler Messwert der Gaskonzentration ermittelt werden kann. Dies war ursprünglich mit der EDL-Lichtquelle schwierig zu erreichen, da die Betriebsbereitschaftszeit (ca.60 Sekunden) nach dem Ausschalten und Wiedereinschalten zu lang war [Yu22].

Bei diesem *On-off-Test* (Ermittlung der Betriebsbereitschaft) wurde das Modul kontinuierlich mit 5000 ppm H₂S-Gas beströmt und die UVLED-Lichtquelle wurde durch das MARS-Tool ein- und ausgeschaltet. Die Messwerte wurden dazu permanent aufgezeichnet, sodass aus dem Signalverlauf die Zeit ermittelt werden konnte, nach der stabile Konzentrationswerte angezeigt werden.

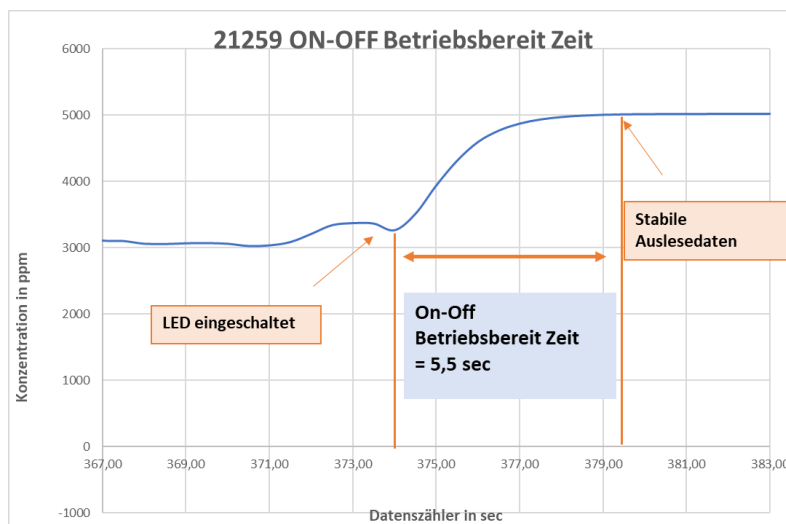


Abbildung 38: Betriebsbereit-Zeit-Testergebnisse für das Modul #21259

Module Nr.	On-off-Zeit in sec
21259	5,5
21260	5,5
21261	5

Tabelle 19: Maximale Betriebsbereit-Zeit für die drei Module

Alle drei Module wurden getestet, um die maximale Zeit für diesen Stabilisierungsvorgang zu bestimmen. Diese lag bei 5,5 Sekunden. In der Praxis bedeutet dies, dass die LED-Lichtquelle nur 6 bis 7 Sekunden pro Minute eingeschaltet werden muss, um eine Messung durchzuführen und die Daten aufzuzeichnen. Die Lebensdauer der Module wird somit auf über 20.000 h verlängert.

Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

Wie bereits erwähnt, kommt es im Messergebnissignal zwangsläufig zu Signalrauschen (Signalschwankung) aufgrund von Störungen durch andere Signale. Um den exakten Messbereich des Sensors zu bestimmen, muss daher die Nachweisgrenze gemessen werden. So ist nach VDI 2449 Blatt 2 die Nachweisgrenze als die kleinste Änderung der Gaskonzentration definiert, die mit einer statistischen Sicherheit von 95 % nachgewiesen werden kann. Dies ist ein bedeutsamer Marker, um die Genauigkeit des Moduls zu bestätigen.

Im Bereich der Gasmessung wird sie im Allgemeinen als ein Vielfaches des Dreifachen der Standardabweichung bei einer Messung des Messmodules am Messnullpunkt ausgedrückt. Die drei Module wurden in einer stabilen Temperaturumgebung von 25 °C platziert, vorgeheizt und mit N₂ gefüttert. Mit einer Rate von einmal pro Sekunde wurden 700 Datenpunkte aufgezeichnet. Die endgültige dreifache Standardabweichung dieser 700 Datenpunkte war die Nachweisgrenze des Moduls.

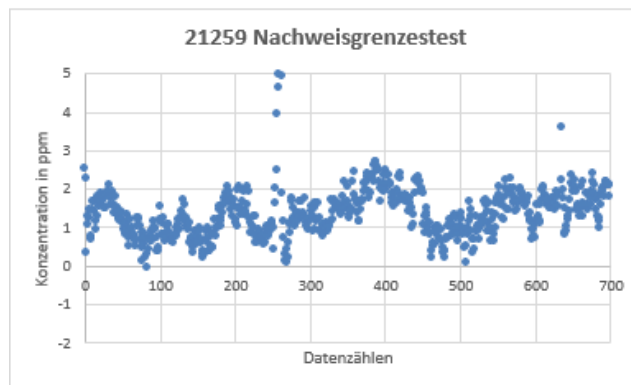


Abbildung 39: Modul #21259 – Test zur Nachweisgrenze

	Standardabweichung in ppm	Nachweisgrenze in ppm
21259	0,71	2,13
21260	0,79	2,38
21261	0,47	1,40

Tabelle 20: Ergebnisse zur Nachweisgrenze

Die Testergebnisse zeigen, dass die Nachweisgrenzen der Module alle unter 2,5 ppm liegen, d. h. weniger als ±0,05 % von F.S. betragen.

Die Reproduzierbarkeit (Repeatability) bezieht sich im Allgemeinen auf die Fähigkeit, mit einem Messgerät konsistente Ergebnisse (Genauigkeit) zu erzielen. Im Bereich der Gasmessung wird die Reproduzierbarkeit durch die Standardabweichung der Messergebnisse charakterisiert, wenn ein Gerät wiederholt dieselbe Konzentration des gemessenen Gases misst. Die drei Module wurden ebenfalls in einer stabilen Umgebung bei einer Temperatur von 25 °C platziert. Nach dem Durchleiten von N₂ -zur Bestätigung des Nullpunkts- wurden 5000 ppm H₂S-Gas eingeleitet und die Messwerte der Module ermittelt, wenn sich die Messwerte stabilisierten. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit des Moduls zu bestimmen.

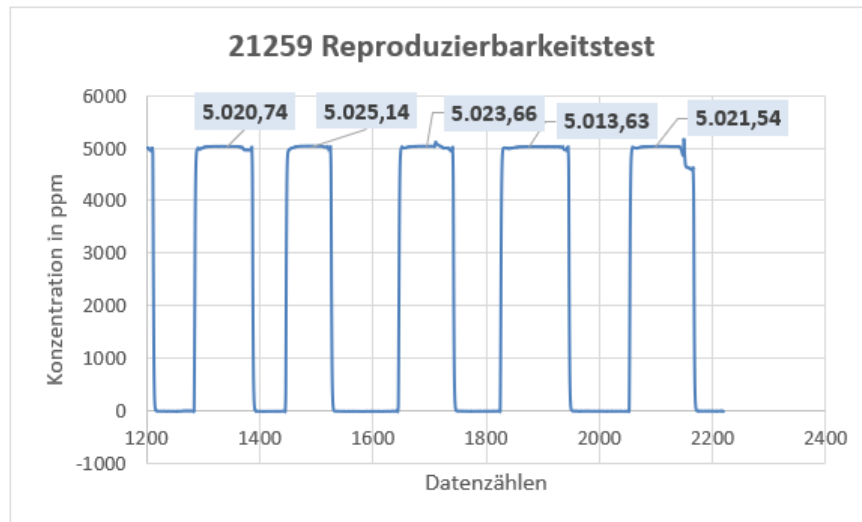


Abbildung 40: Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstests für das Modul #21259

Die Daten werden folglich in einer Tabelle erfasst und ihre Standardabweichung bzw. Reproduzierbarkeit wird berechnet:

	Wiederholung	Konzentraion ppm
21259	1	5021
	2	5025
	3	5024
	4	5014
	5	5022
STAW		3,867815921
21260	1	5013
	2	5042
	3	5040
	4	5025
	5	5021
STAW		11,16064514
21261	1	5025
	2	5037
	3	5038
	4	5024
	5	5024
STAW		6,468384652

Tabelle 1

Tabelle 21: Erfassung des Reproduzierbarkeitstests

Die Standardabweichung der fünf Testergebnisse für die drei Module beträgt 3,87 ppm, 11,16 ppm und 6,47 ppm, was auch ihrer Reproduzierbarkeit entspricht. Dies bedeutet, dass die Reproduzierbarkeit der Module $u_{\text{Reproduzierbarkeit}} \leq \pm 0,3 \%$ von F.S. (15 ppm) beträgt.

Kombinierte Unsicherheit als Genauigkeit

Die kombinierte Unsicherheit ist immer die Summe der Quadrate der Teilunsicherheiten. Die Bestimmung der kombinierten Unsicherheit orientiert sich an der *DIN EN ISO 14956:2002*, beginnend mit dem GUM („*Guide Ausdruck der Unsicherheit bei Messungen*“). Hier wird die Unsicherheit des Gesamtmoduls als die Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate von Reproduzierbarkeit, Nullpunkt und der mit $1/\sqrt{3}$ multiplizierten Linearitätsabweichung beschrieben [DIN03]:

$$u_{\text{komplett}} = \sqrt{u_{\text{Reproduzierbarkeit}}^2 + u_{\text{Nullpunktdrift}}^2 + \frac{u_{\text{Linearität}}^2}{\sqrt{3}}}$$

Auf diese Weise kann die Gesamtunsicherheit des Moduls berechnet werden:

$$u_{\text{komplett}} = \sqrt{15\text{ppm}^2 + 0,28\text{ppm}^2 + \frac{15\text{ppm}^2}{\sqrt{3}}}$$
$$u_{\text{komplett}} = 17,32[\text{ppm}] = 0,35\% \text{ F.S.}$$

Zum Vergleich: Die mit der gleichen Methode berechnete Gesamtunsicherheit für das Modul mit der EDL-Lichtquelle betrug $62,9 \text{ ppm}$ oder $1,25\% \text{ F.S.}$

Gewicht und Energieverbrauch

Das Gesamtgewicht des Moduls wurde erheblich reduziert, indem die Lichtquelle durch eine UVLED-Lichtquelle ersetzt wurde. Das Gewicht der UVLED-Lichtquelle ist beinahe vernachlässigbar im Vergleich zu den 550 g der EDL-Lichtquelle und der zusätzlich benötigten Stromversorgungsplatte und unteren Stützplatte. Nachdem das Modul auf eine geeichte, elektronische Waage mit einer Auflösung von 1 g gelegt wurde, wog das Modul nach drei Messungen 580 g .

Zum Vergleich: Das Gesamtgewicht des H_2S -Moduls mit der EDL-Lichtquelle beträgt 1630 g .

Der Energieverbrauch des Gesamtmoduls ist ein bedeutsamer Referenzparameter für Geräte zur Langzeit-Onlinemessung. Das Modul ist an eine DC-Stromversorgung mit Echtzeit-Strom- und Spannungsanzeige angeschlossen. Der von der Stromversorgung angezeigte Strom wird in Echtzeit aufgezeichnet, während das Modul mit der Nennspannung (24 V) versorgt wird. Die aktuellen Werte werden alle 3 Sekunden für 5 Minuten ab dem Einschalten des Moduls aufgezeichnet. Der durchschnittliche Energieverbrauch des Moduls über drei Minuten beträgt $1,45 \text{ W}$.

Kostensenkung

Als Ergebnis früherer Tests und Verbesserungen konnten die Produktionskosten der Module mit LED-Lichtquellen im Vergleich zu den früheren Modulen mit EDL-Lichtquellen deutlich gesenkt werden. Was die Lichtquelle selbst betrifft, so liegen die Materialkosten für ein UVLED-Lichtsystem im SMD-Verfahren bei < 130 €, während die Materialkosten für ein EDL-Lichtsystem (Lichtquelle plus Stromversorgungsplatine) > 550 € betragen. Dadurch kann die UVLED-Lichtquelle die EDL-Lichtquelle in Bezug auf die Hauptleistung übertreffen und gleichzeitig die Materialkosten für das gesamte Modul um ca. 420 € senken.



Abbildung 41: Größenvergleich als Draufsicht auf das EDL-Modul (oben) und das LED-Modul (unten)

Dank des Ersatzes des EDL-Lichtsystems durch ein UVLED-Lichtsystem kann das Gewicht des Moduls erheblich reduziert und die Konstruktion der zuvor verwendeten unteren Halterungen vereinfacht werden. Eine Integration in mobile Gasmessgeräte wird somit möglich. Die Kosten für die neue untere Halterung liegen bei ca. 15 € im Vergleich zu 30 € für die vorherige. Materialkosten von etwa 15 € wurden eingespart.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Modul mit dem UVLED-Lichtquellensystem nicht nur eine erhebliche Kostenreduzierung bietet, sondern auch eine Kosteneinsparung durch die Optimierung der Struktur aufgrund ihrer Leistung. Die endgültigen Materialkosten werden auf etwa 435 € verringert.

Teile/Kosten	Module mit EDL-Lichtsystem	Module mit UVLED-Lichtsystem	Unterschied
Lichtquelle	550 €	130 €	420 €
Unter Halterung	30 €	15 €	15 €
Insgesamt	580 €	145 €	435 €

Tabelle 22: Kosten Vergleich der Preise der beiden Module

Weitere Kostenersparnisse ergeben sich durch die Möglichkeit einer automatisierten Kalibrierung, die mit dem EDL-System nicht möglich ist.

Feldtest

In der Antragsphase zu diesem Projekt wurden bereits Kontakte zu potenziellen Anwendern (Messgerätehersteller) geknüpft, die eine Unterstützung der geplanten Feldtests zugesagt hatten. Die geplanten Feldtests sind in den Arbeitspaketen 13. und 14. im Antrag beschrieben worden und sollten wichtige Erkenntnisse zum Einsatz unter Praxisbedingungen liefern. Insbesondere Signalstabilität (Drift- und Alterungseffekte) standen im Fokus dieser Untersuchungen.

Infolge der Corona-Pandemie konnten diese Feldtests allerdings nicht planmäßig durchgeführt werden, da sowohl der Zugang zu den Biogasanlagen als auch die verfügbaren Kontaktbeschränkungen keine sinnvolle Durchführung der Untersuchungen zuließen. Daher wurde insbesondere das Arbeitspaket 16 (Durchführung des Dauertests) ausgeweitet und intensiviert. Die Ziele aus den Arbeitspaketen 13. und 14. wurden versucht unter Laborbedingungen zu ermitteln. Dies waren insbesondere die Signalstabilität (Drift- und Alterungseffekte) und der Einfluss äußerer Temperaturänderungen.

Mit diesen ausgedehnten Untersuchungen konnten weitere wichtige Eigenschaften der UVLEDs gewonnen werden. Insbesondere das Alterungsverhalten der UVLEDs wurde genauer betrachtet, da dies für den späteren Einsatz in Biogasanlagen von großer Bedeutung ist.

Wie bereits im Kapitel *Stabilität und Lebensdauer* aufgezeigt wurde, ist das Alterungsverhalten der eingesetzten UVLEDs für einen kontinuierlichen Einsatz (24/7) über mehrere Jahre noch nicht ausreichend. Untersucht wurden wie bereits beschrieben, der Einfluss unterschiedlicher Ströme, Temperaturen sowie der modulierte AC-Betrieb. Die Zielsetzung einer Lebensdauer > 5 Jahre lässt sich im Dauerbetrieb auch mit diesen Maßnahmen bisher nicht erreichen.

Daher wurden zusätzliche Entwicklungsschritte durchgeführt, die in der ursprünglichen Projektplanung nicht vorgesehen waren.

Die zu messenden Gaskonzentration ändern sich in Biogasanlagen nur sehr langsam, daher können die Messintervalle an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Dazu wird die UVLED nur zu den Zeiten eingeschaltet, in denen eine Messung durchgeführt werden soll. Dies kann z.B. 1x pro Minute oder 1x pro Stunde erfolgen. Die erforderliche Mindestzeit für eine Messung beträgt nach bisherigen Erkenntnissen <10 Sekunden. Bei einem Messintervall von 1x pro Minute wird die Lebensdauer der UVLED um den Faktor 5 erhöht. Bei einem Messintervall 1x pro Stunde ist der Gewinn sogar >350. Die Intervallzeiten lassen sich vom Anwender per Software (MARSTOOL), oder von einer übergeordneten Elektronik (z.B. SPS), beliebig einstellen bzw. ansteuern. Die so vorgegebene Routine (on-off-Zeiten) erhöht die Lebensdauer in der Anwendung erheblich, sodass bei einem Messintervall von 1x pro Minute das Projektziel einer Lebensdauer >5 Jahre durchaus realistisch ist. Statistische Untersuchungen laufen z.Z. noch, um diese Aussage zu festigen.

Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

In einem nächsten Schritt sollen weitere Module aufgebaut werden, die als Betatest bei ausgesuchten Kunden installiert werden sollen. Entsprechende Zusagen von Kunden liegen vor und werden zeitnah umgesetzt werden.

- Die Vorstellung auf Messen ist eine weitere Möglichkeit die Verbreitung der Ergebnisse zu fördern. Geplant ist die Teilnahme an der SENSOR & TEST 2023 in Nürnberg an der die Wi.Tec-Sensorik GmbH regelmäßig teilnimmt.
- Zusätzlich wäre die Teilnahme an einer branchenspezifischen Messe (z.B. Biogas Expo & Congress 2023 in Offenburg) sinnvoll. Dies könnte ggf. auch mit einem Kooperationspartner (Geräte- und Systemhersteller) durchgeführt werden.
- Weiterhin sollen die Ergebnisse in einer Fachzeitschrift (Laborpraxis oder Biogas Journal) veröffentlicht werden.

Fazit

Die vor Projektbeginn gesetzten Ziele, zur Entwicklung einer UVLED basierten H₂S Gassensoren, konnten umfangreich erfüllt werden. Mithilfe dieses neuen technologischen Ansatzes ist eine weitere Verbreitung der hochpräzisen H₂S-Messung im UV-Bereich realisierbar geworden. Neben der Erfüllung sämtlicher technischen Spezifikationen wurde auch die Basis für eine wirtschaftliche Lösung geschaffen. Die Herstellungskosten konnten um den Faktor 2 gesenkt werden, sodass auch das Ziel für einen konkurrenzfähigen Marktpreis erreicht wurde. Durch die signifikante Verlängerung der Lebensdauer der Strahlungsquelle (UVLED) wird auch der Service-Einsatz deutlich reduziert. Der Austausch der UVLED im Servicefall wird einfacher als bei der bisherigen EDL (Gasentladungslampe). Dies ist insbesondere für den Einsatz in Indien, China und Entwicklungsländern von deutlichem Vorteil.

Literaturverzeichnis

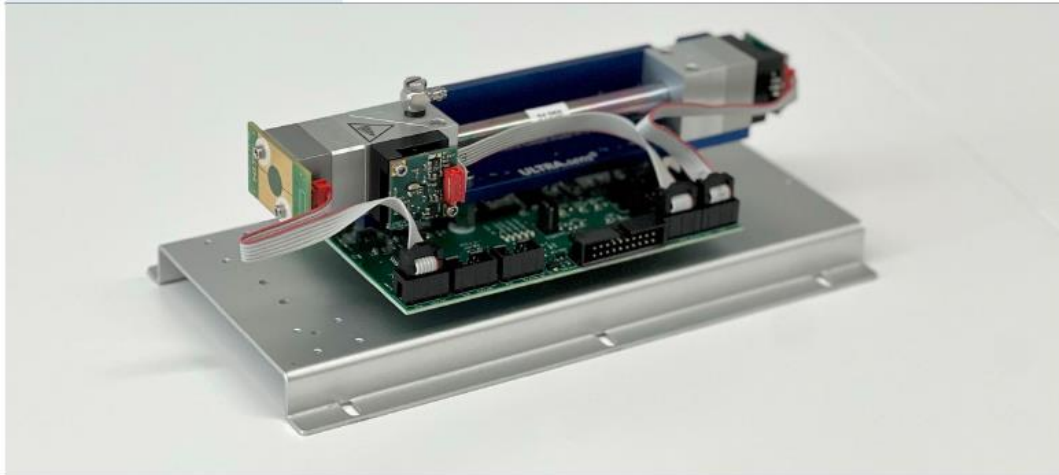
- [Abh19] Abhinav Choudhury, T. S. (2019). Evaluation of Hydrogen Sulfide Scrubbing Systems for Anaerobic Digesters on Two U.S. Dairy Farms. Basel, Switzerland: MDPI.
- [Bin06] Bing-Ming Cheng, H.-C. L.-K.-P.-C. (2006). Absorption Cross Sections of NH₃, NH₂D, NHD₂, and ND₃ in the Spectral Range 140-220 nm and Implications for Planetary Isotopic Fractionation. In The Astrophysical Journal.647 (S. 1535-1542). Chicago, USA: Institute of Physics Publishing (USA).
- [Bac76] Backx, G. W. (1976). Oscillator strengths (10-70 eV) for absorption, ionization and dissociation in H₂, HD and D₂, obtained by an electron-ion coincidence method. In Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (S. 315-331). Bristol, England: IOP Publishing Ltd .
- [Che98] Chen, C. W. (1998). Temperature-dependent photoabsorption cross sections of H₂S in the 1600-2600 Å region. In I. 1. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer Volume 60.
- [DBF19] DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. (2019). Collection of Measurement Methods for Biogas. Leipzig, Germany.
- [DIN03] DIN. (2003). DIN EN ISO 14956:2003-01 Luftbeschaffenheit - Beurteilung der Eignung eines Messverfahrens durch Vergleich mit einer geforderten Messunsicherheit. Düsseldorf: DIN.
- [Lu20] Lu, K. : Absorption cross section of molecular oxygen in the transition E 3Σ_u-, v = 0 - X 3Σ_g-, v = 0 at 38 K. Astronomy& Astrophysics. Paris, France: EDP Sciences for European Southern Observatory. 2020
- [Sin20] The Sino-German Energy Partnership. (07 2020). Biomethane German Experience Study. Beijing, China.
- [Rein17] Reinelt, T.:(2017). Ermittlung des H₂S-Gehaltes in Behältern. Dresden: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG).
- [Wit22] Wi.Tec-Sensorik GmbH. (12. 01 2022). mars-tool-user-manual. Von <https://www.witec-sensorik.de/downloads/mars-tool-user-manual/>
- [Wie16] Wiegleb, G.: Gasesstechnik in Theorie und Praxis. Springer Vieweg (2016)
- [Yu22] Yu, Xiaoguang: Master Thesis FH-Westfalen Gelsenkirchen 2022, Aufbau und Charakterisierung eines UV-Gassensors, mit einer 233nm SMD-UVLED, zur Online-Messung der H₂S-Konzentration in Biogas

Anhang: Datenblatt

ULTRA.sens® H₂S-LED-AK100



H₂S



Applications

- > Biogas monitoring
- > Industrial gas analyzer
- > Environmental monitoring
- > Process control
- > Leakage detection

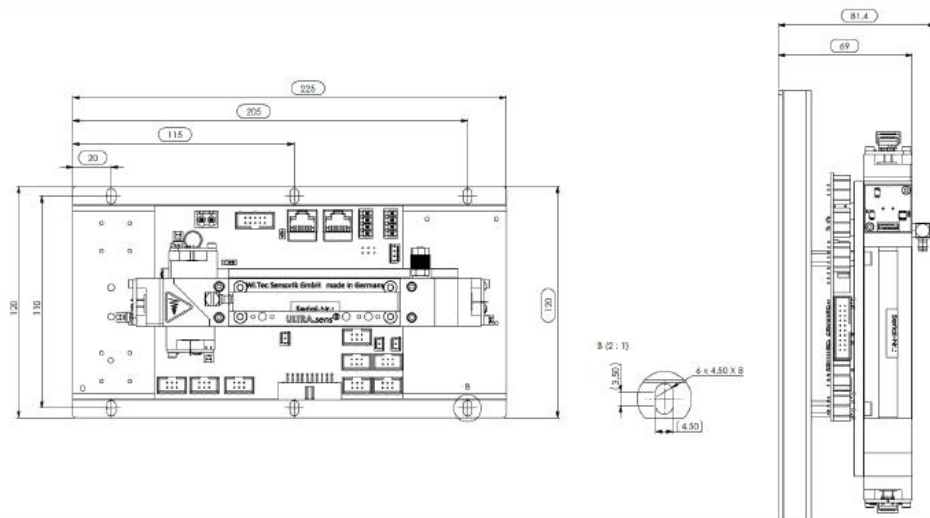
Options

- > O2.sens (Oxygen sensor)
- > P.sens (Pressure sensor)
- > Analogboard (0-10V)
- > Thermobox

Features & Benefits

- > High dynamic range
- > applicable for continuous measurements
- > different Interfaces (RS232, CANbus)
- > Adjustable measurement rate 1min to 120min

Dimensions



For more and most recent information please have a look on our website at www.witec-sensorik.de/en/

Subject to change without notice. // 2021-07 Rev.04

ULTRA.sens® H₂S-LED-AK100

H ₂ S		gas channel 1*	gas channel 2*	gas channel 3*	gas channel 4*	Option**	
Single Gas Module				H ₂ S		O ₂	P
		H ₂ S				O ₂	P
Dual*** Gas Module		CH ₄		H ₂ S			

* one gas per column selectable
 ** P = pressure sensor
 *** possibility to add an additional UV or IR channel on request

List of measurement ranges

Measurement range*	O ₃	Cl ₂	H ₂ S	SO ₂	NO ₂	NO
100Vol.%						
50Vol.%						
30Vol.%						
20Vol.%						
10Vol.%						
5Vol.%						
1Vol.%			✓			
5000ppm			✓			
2000ppm			✓			
1000ppm			✓			
500ppm			✓			
300ppm						
100ppm						
50ppm						
10ppm						

* Full scale value (F.S.)
 For other measuring ranges please refer to our further datasheets



THE GAS MEASUREMENT COMPANY
 CAUSE IT MAKES SENS

Subject to change without notice. // 2021-07 Rev.04

ULTRA.sens® H₂S-LED-AK100

H ₂ S	
General features	
Measurement principle	Non-dispersive ultraviolet (NDUV); dual beam
Measurement range	see list of measurement ranges
Gas flow	0.1 – 1.5 l/min
Dimensions	300mm x 100mm x 81mm
Weight	approx. 1670g
Tube connector	4/6mm tube
Lifetime of UV radiation source	> 1.500h – 180.000h ¹
Measuring response²	
Warm-up time	5 min (initial), <45 min ³
Response time (t ₉₀)	1min – 120 min
Detection limit (3-σ)	< 5ppm ⁵
Linearity error	< ± 1% F.S.
Repeatability	± 0.5% F.S.
Long term stability (zero)	< ± 1% F.S./24h
Long term stability (span)	< ± 1% F.S./month
Temp. Influence zero	< 1% F.S./10K
Temp. Influence span	< 2% F.S./10K ⁶
Cross sensitivity	< 2% F.S. ⁷
Pressure influence	< 1.5%/10hPa of reading ⁸
Electrical inputs and outputs	
Supply voltage	24 (15 – 30) VDC
Supply current (peak)	< 0.4A
Average power consumption	< 7.5W
Digital output signal	RS 232 (ASCII) or CAN bus
Climatic conditions	
Operating temperature	5 – 45 °C ⁹
Storage temperature	-20 – 60 °C
Air pressure	800 – 1200 hPa (mbar)
Ambient humidity	0 – 95% rel. humidity (not condensing)

F.S. full scale ¹ depends on measurement rate² related to P_a = 1020hPa; T_a = 25°C; flow = 1l/min ³ full specification, demands to environmental conditions
⁴ depends on digital filter settings ⁵ at zero point ⁶ with span temperature compensation ⁷ to each calibrated gas channel, other gases on request
⁸ without pressure compensation ⁹ stable climatic conditions recommended, please check dewpoint considerations



THE GAS MEASUREMENT COMPANY
 'CAUSE IT MAKES .SENS

Subject to change without notice. // 2021-07 Rev.04

MARSTOOL Anpassung:

Einstellmöglichkeiten der Intervallzeiten für das Variable Messintervall

