

Jens Eichmann

# Zeitlich hochaufgelöste Analyse von Abgasen mittels Fourier-Infrarotspektroskopie



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







# Zeitlich hochaufgelöste Analyse von Abgasen mittels Fourier- Infrarotspektroskopie

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von  
Jens Eichmann

aus  
Bremen

2014



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2014

Zugl.: (TU) Hamburg-Harburg, Univ., Diss., 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Matz

2. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Eich

3. Gutachter: Prof. Dr. Roland Harig

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung  
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile  
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)  
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier  
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-847-2

eISBN 978-3-7369-4847-1



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Messtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. An dieser Stelle möchte ich allen Beteiligten für die Unterstützung danken.

Für die Betreuung der Arbeit und die Möglichkeit an seinem Institut zu forschen danke ich Herrn Prof. Dr. Matz. Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Harig für die fachliche Begleitung der vorliegenden Arbeit sowie die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Ebenfalls bedanke ich mich bei ihm für die Möglichkeit in weitere Gebiete der Infrarotspektroskopie einen Einblick bekommen zu haben. Herrn Prof. Dr. Eich danke ich für die Übernahme des Koreferates und Herrn Prof. Dr. Trieu für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungsausschuss.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Forschungsprojektes IRMA. Ich danke allen Teilnehmern des Projektes für die wertvollen fachlichen Diskussionen. Besonderer Dank gilt meinem Kollegen Herrn Dr. Lars Schomann für die Entwicklung des Massenspektrometers und die Integration der Analytoren in ein Gesamtsystem. Herrn Dr. Gohl von der Automobil Prüftechnik Landau danke ich für die Organisation der Messkampagnen und die Bereitstellung der Prüfstandsdaten der Motormessungen.

Bei den Mitarbeitern und Studenten des Instituts für Messtechnik möchte ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit und die freundliche und kreative Arbeitsatmosphäre bedanken. Ganz besonders danke ich Herrn Dr. Peter Rusch für die Einarbeitung in das Gebiet der Infrarotspektroskopie und seine stetige fachliche und persönliche Unterstützung. Bei Hendrik Fischer, Jörn Frank und Helge Fielitz möchte ich mich für die Unterstützung bei vielen kleinen technischen Problemen und die schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts bedanken. Vielen Dank an Jan Gorgas, Adam Kret, Horst Peters, Matthias Prahl, Timo Schröder und Yifei Wang für die Unterstützung bei der Realisierung des Gasanalysators. Herrn Dr. Robert Draheim danke ich für die kritische Durchsicht und Kommentierung des Manuskripts.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die stetige Motivation und das Interesse an meiner Arbeit. Ganz besonders danke ich dabei meinen Eltern für ihre Unterstützung. Von Herzen danke ich meiner Frau Anke für ihre stetige Unterstützung, ihre liebevolle Rücksichtnahme, ihre unendliche Geduld und die wohl dosierten notwendigen Ablenkungen, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.





## Zusammenfassung

Ein wachsendes Umweltbewusstsein und damit einhergehend stetig steigende Vorgaben des Gesetzgebers für die Schadstoffemission von Kraftfahrzeugen bedingt eine kontinuierliche Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren sowie die Entwicklung neuer Abgasnachbehandlungssysteme, zu deren Charakterisierung die Messung unterschiedlichster Bestandteile im Abgas nötig ist. Bei den derzeitigen Motorengenerationen treten zudem Schadstoffemissionen insbesondere während schneller Änderungen des Fahrzustands auf. In vielen Fällen kann die Aufgabe einer zeitlich hohen Auflösung der Messung des Abgases sowie die Erfassung der Emission spezieller Abgasbestandteile von standardisierten Messsystemen nicht erfüllt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein optisches Messsystem basierend auf einem Fourier-Spektrometer entwickelt, das Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 8 Messungen pro Sekunde bei schnellem Austausch des Probengases und zeitgleicher Erfassung vieler unterschiedlicher Bestandteile im Abgas ermöglicht. Eine zeitnahe und automatisierte Auswertung der gemessenen Infrarotspektren wurde entwickelt. Der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Gasanalysator ist daher für eine Vielzahl von Messaufgaben am Prüfstand einsetzbar.

Zur Quantifizierung der Abgaszusammensetzung wurde eine Methode eingesetzt, die auf der nichtlinearen Modellierung eines gemessenen Spektrums basiert. Mittels spektral hochaufgelöster Referenzspektren werden einzelne Gasspektren berechnet, die den Signaturen des Gases, die mit dem Gasanalysator gemessen werden, entsprechen. Die Abhängigkeit der Messung von der Konzentration des zu messenden Gasbestandteils sowie der Druck und die Temperatur in der Gaszelle werden berücksichtigt und die optischen Eigenschaften des Gasanalysators mit eingerechnet. Für die Modellierung des Spektrums wurde ein Strahlungstransportmodell hergeleitet, das die Emission elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich durch die heiße Gasprobe berücksichtigt, so dass eine exaktere Modellierung ermöglicht wird und Einflüsse der Strahlung des Gases auf das Messergebnis minimiert werden. Die Überlagerung der einzelnen Gassignaturen, insbesondere durch die dominierenden Signaturen der Hauptverbrennungsprodukte (Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid) im Spektrum erfordern eine Modellbildung, bei der alle im auszuwertenden Spektralbereich relevanten Signaturen und der Basislinienverlauf zusammen angepasst werden. Ein in der vorliegenden Arbeit entwickelter Algorithmus berechnet Basislinienfunktionen aus einem gemessenen Spektrum, wobei nur geringe Anforderungen an dessen Messung gestellt werden und eine lange zeitliche Gültigkeit der Basislinienfunktionen gegeben ist.

Zeitlich hochaufgelöste Messungen über einen großen Konzentrationsbereich bei niedriger Nachweisgrenze und ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung mit Prüfgasen sind mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Gasanalysator möglich. Unter Laborbedingungen wurde das System mittels bekannter Gaszusammensetzungen charakterisiert und bei aktuellen Fragestellungen der Automobilindustrie am Motorenprüfstand erprobt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Zusammensetzung des komplexen Gemisches bei hoher Temperatur und bei hoher zeitlicher Abtastung sehr gut gemessen werden kann.







# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Analyse von Gasen mittels Infrarotspektroskopie . . . . .	4
1.2	Zielsetzung und Gliederung der vorliegenden Arbeit . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Gasanalytik mittels Fourier-Infrarotspektroskopie</b>	<b>7</b>
2.1	Strahlungsphysikalische Größen . . . . .	7
2.2	Molekülspektren . . . . .	8
2.2.1	Linienprofile . . . . .	9
2.2.2	Das Gesetz von Lambert und Beer . . . . .	10
2.2.3	Spektrenbibliotheken . . . . .	12
2.3	Fourier-Spektroskopie . . . . .	13
2.3.1	Michelson-Interferometer . . . . .	14
2.3.2	Interferogramm . . . . .	16
2.3.3	Spektrale Auflösung eines Fourier-Spektrometers . . . . .	17
2.3.4	Nichtlinearität des Detektors . . . . .	20
2.4	Gaszelle . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Methode zur Analyse von Gasgemischen mittels Infrarotspektroskopie</b>	<b>25</b>
3.1	Anforderungen an die Auswertung von Infrarotspektren in der Abgasmesstechnik	25
3.1.1	Abgaszusammensetzung und Entstehung von Schadstoffen . . . . .	26
3.1.2	Maßnahmen zur Reduktion von Schadstoffemissionen . . . . .	28
3.1.3	Relevante Abgasbestandteile und Anforderungen an die Messtechnik . .	29
3.1.4	Simulation des Spektrums einer typischen Rohabgasprobe . . . . .	30
3.1.5	Basislinie im Spektrum einer Abgasprobe . . . . .	32
3.1.6	Vergleich unterschiedlicher spektraler Auflösungen . . . . .	34
3.1.7	Transmission als Funktion der Säulendichte bei niedriger spektraler Auflösung . . . . .	37
3.1.8	Temperatur- und Druckabhängigkeit . . . . .	39
3.2	Mögliche Analyseverfahren . . . . .	46
3.2.1	Referenzspektren für die Analyseverfahren . . . . .	47
3.2.2	Mögliche Methoden zur Berechnung der Basislinie . . . . .	47
3.2.3	Bekanntes lineares Analyseverfahren . . . . .	48
3.2.4	Vorteile eines nichtlinearen Analyseverfahrens . . . . .	49
3.3	Strahlungstransport im Messsystem . . . . .	50
3.3.1	Strahlungstransport unter Berücksichtigung der Strahlung der Gasprobe	52
3.3.2	Auswertung im radiometrisch nicht kalibrierten Spektrum . . . . .	59
3.4	Algorithmus zur Messung der Bestandteile einer Gasprobe . . . . .	64



---

3.4.1	Modellierung von Spektren einzelner Gase . . . . .	65
3.4.2	Berechnung der Basislinie . . . . .	68
3.4.3	Methode der nichtlinearen Modellierung . . . . .	73
3.5	Quantifizierung einzelner Gase bei Umgebungstemperatur . . . . .	76
3.5.1	Messung von Methanol-Luft-Gemischen . . . . .	76
3.5.2	Messung bei unterschiedlicher spektraler Auflösung am Beispiel der Quantifizierung von Isobuten in Luft . . . . .	77
3.5.3	Vergleich zweier Fourier-Infrarotmesssysteme am Beispiel der Quanti- fizierung von Methan in Luft . . . . .	79
3.6	Messung von Gasgemischen bei hohen Gastemperaturen . . . . .	82
3.6.1	Messung einer Gasprobe bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	82
3.6.2	Messungen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Vergleich mit einer zertifizierten Abgas-Messanlage . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Gasanalysator zur Messung komplexer Gasgemische bei hohen Temperaturen</b>	<b>89</b>
4.1	Übersicht über die Module des Gasanalysators . . . . .	89
4.2	Gaszelle, Ein- und Auskoppeloptik . . . . .	93
4.2.1	Simulation wichtiger Komponenten des Spektrometers . . . . .	94
4.2.2	Durchmesser der Spiegel der Ein- und Auskoppeloptik . . . . .	95
4.2.3	Brennweite der Off-Axis-Parabolspiegel . . . . .	97
4.2.4	Justage von Ein- und Auskoppeloptik . . . . .	99
4.3	Optischer Durchsatz . . . . .	101
4.4	Geschwindigkeit des Gasaustausches . . . . .	102
4.5	Untersuchung von Messunsicherheiten und Stabilität . . . . .	105
4.5.1	Messung von Gaskonzentrationen . . . . .	107
4.6	Nachweisgrenzen wichtiger Abgaskomponenten . . . . .	110
4.6.1	Berechnung der rauschäquivalenten Konzentration . . . . .	111
4.6.2	Vergleich von berechneten Nachweisgrenzen und Messergebnissen . . .	112
4.6.3	Nachweisgrenzen für relevante Bestandteile im Abgas . . . . .	113
4.6.4	Unsicherheit bei der Messung von Kfz-Abgasen . . . . .	113
<b>5</b>	<b>Erprobung am Motorenprüfstand</b>	<b>115</b>
5.1	Vergleich mit einer zertifizierten Abgas-Messanlage . . . . .	115
5.2	Vergleich der spektralen Auflösung . . . . .	119
5.3	Untersuchungen am Partikelfilter . . . . .	121
5.4	Untersuchungen am SCR-Katalysator . . . . .	123
<b>6</b>	<b>Schlussbemerkungen und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang</b>	<b>141</b>



# 1 Einleitung

Das Ziel die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen führten in den 1960er-Jahren zur Einführung der ersten gesetzlichen Regelungen zur Schadstoffemission von Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren. In den folgenden Jahrzehnten wurden Motoren, die stetig weniger Schadstoffe emittieren, und Kraftfahrzeuge, deren Verbrauch deutlich gesunken ist, entwickelt sowie Kraftstoffe produziert, deren Verbrennungsprodukte die Umwelt weniger belasten.

Die ersten Emissionsgrenzwerte für Kraftfahrzeuge wurden in Kalifornien, aufgrund der besonderen Lage der Stadt Los Angeles und der daraus resultierenden besonderen Belastung der Bevölkerung durch beispielsweise Smogbildung, 1959 festgelegt und traten 1966 in Kraft. Bis heute gehören die gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte in Kalifornien zu den strengsten weltweit. Bereits zwei Jahre später wurden entsprechende Gesetze verabschiedet, die in den gesamten Vereinigten Staaten von Amerika gelten. In der Europäischen Union (*EU*), und somit für die Bundesrepublik Deutschland bindend, traten 1971 die ersten gesetzlichen Bestimmungen für Emissionsgrenzwerte in Kraft [1, 2]. In mehreren Stufen wurden die Grenzwerte der limitierten Schadstoffe nach den europäischen Normen (*EURO-Norm*) verschärft. Abbildung 1.1 stellt diese zusammen mit dem Jahr der Einführung der jeweiligen Norm dar.

Schadstoffemissionen werden nach vorgegebenen Prüfverfahren (Testzyklen) ermittelt um so reproduzierbare und vergleichbare Daten zu erhalten. Allerdings sind die vorgeschriebenen Verfahren in vielen Ländern unterschiedlich. Wichtige Testzyklen sind [1]:

- die US-Prozedur FTP 75,
- der Neue Europäische Fahrzyklus (*NEFZ*, New European Driving Cycle, *NEDC*) und
- der japanische 10/15-Mode Heiß- und 11-Mode Kalttest.

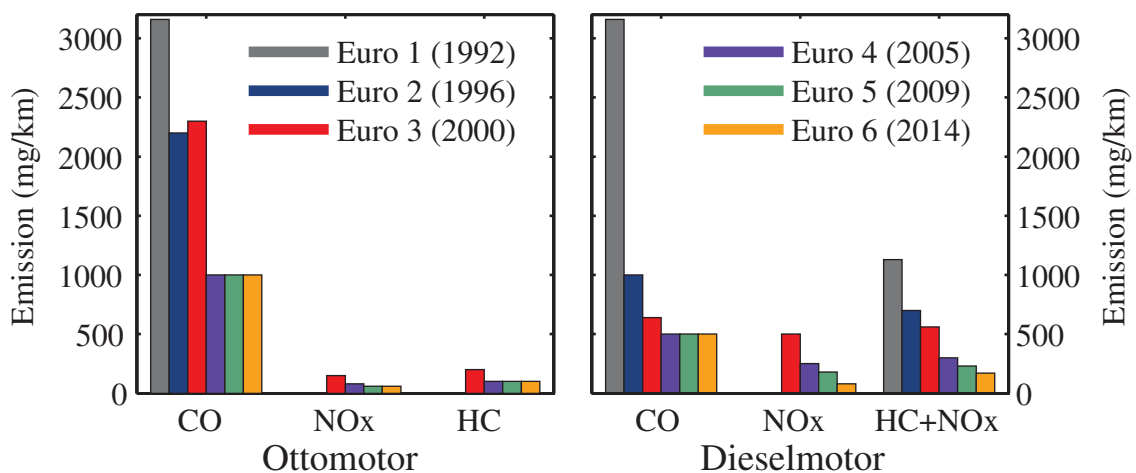
Für die vorliegende Arbeit wurden u.a. Messungen nach dem ETC-Zyklus (European Transient Cycle) durchgeführt, der von der Europäischen Union zur Emissionsmessung bei Nutzfahrzeugen vorgegeben ist [3, 4]. Der ca. 30 min dauernde Testzyklus bildet Stadt-, Land- und Autobahnfahrten ab und basiert auf vorgegebenen Drehzahl- und Drehmomentverläufen [5].

Der Gesetzgeber unterscheidet zusätzlich nach Typklasse des Kraftfahrzeugs, so dass sich weitere unterschiedliche Prüfverfahren ergeben. Typische Klassen von Kraftfahrzeugen sind Personenkraftfahrzeuge (*Pkw*), leichte oder schwere Nutzfahrzeuge (*Nkw*). Die vorgegebenen Testzyklen sollen ein typisches Fahrverhalten im Verkehr abbilden. Allerdings sind diese den aktuellen Fahrverhalten, wie ein überdurchschnittlicher Einsatz des Fahrzeugs in der Stadt oder eine hohe Geschwindigkeit auf der Autobahn, nicht angepasst. Der NEDC beispielsweise sieht keine Geschwindigkeiten über  $120 \text{ km h}^{-1}$  vor.

Für die Messung der Schadstoffemissionen unter gesetzlichen Vorgaben kann ein Prüfverfahren vorgeschrieben sein, dass eine Messung mittels Vollstrom-Verdünnungssystem (*CVS*, Constant Volume Sampling) vorschreibt. Hierbei wird ein Teil des verdünnten Abgases während des Testzyklus in einem Beutel gesammelt und im Anschluss an die Messung die Schadstoffkonzentrationen im Beutel gemessen. Mittels weiterer Prüfstandsdaten kann die kumulierte Emission während des Testzyklus berechnet werden. Für die Einstufung von Kraftfahrzeugen unter Anwendung gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzwerte sind die Messbedingungen sowie der Fahrzyklus des Motors vorgegeben. Aus den gemessenen Emissionswerten und unter Berücksichtigung weiterer fahrzeugspezifischer Kennwerte, wie zum Beispiel dem Strömungswiderstandskoeffizienten ( $c_W$ -Wert), wird die Schadstoffemission eines Kraftfahrzeugs berechnet und durch die mittlere emittierte Masse des jeweiligen Schadstoffs pro gefahrenen Kilometern in mg/km angegeben.

Unterschiedliche Technologien wurden entwickelt, den Ausstoß der vom Gesetzgeber limitierten Schadstoffe zu senken. So werden beispielsweise geschlossene Kurbelgehäuseentlüftungen genutzt um Blow-By-Gase wieder in den Ansaugtrakt des Motors einzuleiten. Verschiedene Katalysator-Techniken werden zur Abgasnachbehandlung in den Abgastrakt eingesetzt oder die Motorsteuerung so entwickelt, dass möglichst niedrige Mengen der Schadstoffe während der Verbrennung entstehen [1, 2, 5, 6]. Typischerweise bewirken Techniken zur Reduktion der Schadstoffemissionen einen höheren Kraftstoffverbrauch. Autohersteller und Motorenentwickler optimieren daher und aufgrund gesetzlicher Vorgaben, wie beispielsweise dem Flottenverbrauch, ebenfalls ihre Motoren für einen geringen Kraftstoffverbrauch.

Die Zusammensetzung des Abgases kann durch unterschiedliche physikalische Prinzipien gemessen werden um so auf die Schadstoffemission und den Kraftstoffverbrauch zu schließen. Eine Abgasmessanlage (*AMA*), die üblicherweise an jedem Motorenprüfstand vorhanden ist, kann meist alle gasförmigen limitierten Schadstoffe sowie den Kohlenstoffdioxid-Anteil im Abgas messen. Für jedes zu analysierende Gas steht jeweils ein Analysator zur Verfügung.



**Abbildung 1.1:** Emissionsgrenzwerte in der Europäischen Union (*Euro-Norm*) für Personenkraftfahrzeuge (CO: Kohlenstoffmonoxid, NOx: Summe der Stickoxid-Verbindungen und HC: Summe der Kohlenwasserstoff-Verbindungen).

Die Analysatoren werden mittels Prüfgasen kalibriert [5]. Eine typische Messfrequenz der Abgasmessanlage liegt bei einer Messung pro Sekunde. Spezialisierte Messsysteme, die zum Beispiel auf den Prinzipien der Fourier-Infrarotspektroskopie oder der Massenspektrometrie basieren können, werden hauptsächlich zur Messung nicht limitierter Abgasbestandteile sowie der Messung bei höherer Messfrequenz am Motorenprüfstand eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit werden Methoden für ein Fourier-Spektrometer-System, die aus der Fernerkundung von Gefahrstoffwolken bekannt sind [7–9], angewendet. Diese wurden weiterentwickelt um das in einer Gaszelle vorhandene komplexe Abgasgemisch zu analysieren [10, 11].

Durch den Einsatz von Massenspektrometer basierten Systemen kann zum Beispiel der Öl-Gehalt im Abgas [12] oder die Menge einzelner Kohlenwasserstoffverbindungen [13] gemessen werden. Auch können einzelne Abgasbestandteile mittels laserbasierten Sensoren, die in einem kleinen Frequenzbereich der Infrarotstrahlung die Absorption der Laserstrahlung durch die Probe messen, zeitlich hochaufgelöst untersucht werden [14, 15]. Durch die hohe spektrale Auflösung ist eine niedrige Querempfindlichkeit zu anderen im Abgas vorhandenen Gasen bereits bei der Messung gegeben. Allerdings wird typischerweise ein Sensor zur Messung eines Gases benötigt.

Ein Messsystem basierend auf einem Fourier-Spektrometer (*FTIR*, Fourier transform infrared) misst ebenfalls die Absorption der die Probe durchleuchtenden Strahlung. Bei niedriger spektraler Auflösung erfolgt dies über einen vergleichsweise großen Spektralbereich, so dass Absorptionen der Strahlung, die durch das Vorhandensein unterschiedlicher Gase begründet sind, erfasst werden. Mit lediglich einem Messsystem können so zeitgleich viele relevante Abgasbestandteile bei einer im Vergleich zur Standardmesstechnik hohen zeitlichen Auflösung gemessen werden [16]. Unterschiedliche Systeme, die auf einem Fourier-Spektrometer basieren, werden bereits an Motorenprüfständen eingesetzt [17–20].

Insbesondere zur Messung nicht limitierter Abgasbestandteile oder falls eine höhere zeitliche Auflösung benötigt wird, wie zur Messung der Kaltstartphase eines Verbrennungsmotors [21], werden Systeme basierend auf dem Prinzip der Fourier-Infrarotspektroskopie genutzt. Mobile Ausführungen können auch direkt am Kraftfahrzeug eingesetzt werden [22]. Zudem ist ein Fourier-Spektrometer-System für Messungen bei unterschiedlichen Prüfverfahren und verschiedenen Typklassen von Verbrennungsmotoren sehr gut geeignet. Eine kalibrierfreie Messung, so dass keine Zeit für die Messung von relativ teuren Prüfgasen berücksichtigt werden muss, ist möglich. Messungen können bei einer geforderten Gastemperatur von 200 °C erfolgen. Eine Auswertung der gemessenen Spektren kann mittels computergestützter Analyse in nahezu Echtzeit erfolgen.

Allerdings werden an ein Fourier-Spektrometer basiertes Messsystem besondere Anforderungen für die Messung am Motorenprüfstand gestellt [23, 24]. Eine Querempfindlichkeit der Messung gegenüber anderen im Abgas vorkommenden Gasen muss ausgeschlossen werden. Auch muss die Auswertung für viele unterschiedliche Mischungsverhältnis und bei niedrigen Nachweisgrenzen erfolgen. Eine niedrige Ansprechzeit des Systems ist bei einer im Vergleich hohen zeitlichen Abtastung notwendig.

Für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte zeitlich hochauflösende System erfolgten daher umfangreiche Simulationen zur Optimierung der Ansprechzeit sowie der Berechnung des idealen

Verhältnis von Nachweisgrenze und möglichen Mischungsverhältnissen für die zu untersuchenden Bestandteile einer Abgasprobe. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden zur Auswertung eines Infrarotspektrums kompensieren mögliche Querempfindlichkeiten der Messung und ermöglichen die Messung unterschiedlichster Abgaszusammensetzungen ohne die Notwendigkeit der Kalibrierung des Systems mit Prüfgasen. Aus der zeitlich aufgelösten Messung der Zusammensetzung der Abgasprobe kann unter Berücksichtigung weiterer Messdaten vom Motorenprüfstand, wie beispielsweise dem Abgasvolumenstrom, die zeitlich aufgelöste Schadstoffemission eines Kraftfahrzeugs berechnet werden. Die Summe über die Schadstoffemission bei einem festgelegten Fahrzyklus ermöglicht eine Aussage über die Einhaltung gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzwerte.

## 1.1 Analyse von Gasen mittels Infrarotspektroskopie

Moleküle einer gasförmigen Probe absorbieren einen Teil der eingestrahlten Infrarotstrahlung und gehen dabei in einen höheren Energiezustand über. Bei Emission von Infrarotstrahlung gehen Moleküle in einen niedrigeren Energiezustand über. Übergänge finden je nach Molekülsorte bei bekannten Frequenzen und mit bekannten spezifischen Wahrscheinlichkeiten statt. Für jede Molekülsorte ergeben sich so charakteristische Kombinationen von Linien im Spektrum. Das zu einer Molekülsorte gehörende Muster von Linien, das im Spektrum beobachtet werden kann, wird in der vorliegenden Arbeit als Signatur der Molekülsorte im Spektrum bezeichnet. Aus der Ausprägung der Signatur im Spektrum kann bei bekannten Messbedingungen die Menge der jeweiligen Molekülsorte in der Probe berechnet werden [25]. Die Auswertung von Infrarotspektren kann dabei automatisiert erfolgen. Es stehen unterschiedliche mathematische Verfahren zur Verfügung, auf die im Abschnitt 3.2 der vorliegenden Arbeit genauer eingegangen wird.

Die Messung von Infrarotspektren erfolgt häufig mit einem Fourier-Spektrometer, wobei die in die Probe einfallende Strahlung durch ein Michelson-Interferometer moduliert wird. Gegenüber Gitterspektrometern besitzen Fourier-Spektrometer mehrere Vorteile [26]:

- Die auf den Detektor treffende Strahlungsleistung ist bei einem Fourier-Spektrometer durch die Verwendung großer Blenden deutlich größer. Dadurch kann das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich erhöht werden, falls das Rauschen des Detektors der dominierende Rauschanteil ist (Jacquinot-Vorteil).
- Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis, die auch auf Gitterspektrometer, die mit einem Detektorarray ausgestattet sind, zutrifft, ist dadurch gegeben, dass die Strahlung aller Frequenzen während der gesamten Messzeit auf den Detektor trifft ( Fellgett-Vorteil). Bei einem Gitterspektrometer mit einem Detektorelement beleuchtet die Strahlung einzelner Frequenzbereiche dagegen sequentiell den Detektor während der Messung.
- Eine sehr gute Frequenzgenauigkeit wird bei Fourier-Spektrometern durch die Messung des optischen Gangunterschieds mit einem HeNe-Laser erreicht. Damit ermöglichen Fourier-Spektrometer Messungen bei sehr hoher spektraler Auflösung (Connes-Vorteil).



## 1.2 Zielsetzung und Gliederung der vorliegenden Arbeit

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Messsystems basierend auf einem Fourier-Spektrometer zur zeitlich hochaufgelösten Messung der Zusammensetzung von Abgasen, die beim Betrieb von Verbrennungsmotoren entstehen. Wesentliche Ziele waren dabei eine zeitlich hohe Abtastung der Abgaszusammensetzung zu realisieren sowie das komplexe Gemisch ohne die Notwendigkeit einer regelmäßigen Kalibrierung mit Prüfgasen zu analysieren. Abgasbestandteile, die bei Konzentrationen von deutlich über 10 % (Hauptverbrennungsprodukte) als auch in sehr niedrigen Konzentrationen ( $<0,005\%$ ) im Abgas vorkommen, müssen quantitativ erfasst werden. Die Messungen sollen bei vergleichsweise hoher Temperatur ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erfolgen um ein Auskondensieren relevanter Bestandteile und damit auch ein Auswaschen weiterer Abgasbestandteile zu verhindern.

Das zu entwickelnde System soll mit einem Massenspektrometer zu einem hybriden Messsystem (*IRMA*, InfraRot-MAssen-Spektrometer-Mess-System für KFZ-Abgase) kombiniert werden [27]. Hierbei ergänzen sich die Vorteile beider Technologien und mögliche Einschränkungen der Einzelanalysatoren können ausgeglichen werden. Mit einem Infrarotspektrometer basierten Messsystem können viele relevante Abgasbestandteile bei guter zeitlicher Auflösung erfasst werden. Die Messung aller zu analysierenden Gase erfolgt dabei zur gleichen Zeit. Es ist möglich Methoden zur quantitativen Messung zu entwickeln bei denen auf eine Kalibrierung des Systems verzichtet werden kann. Wenige relevante Gase werden mit der Methode der Infrarotspektroskopie nicht erfasst. Diese können allerdings mit einem Massenspektrometer basierten Messsystem gemessen werden. Auch kann, bei reduzierter Anzahl der zu messenden Gase, mit einem Massenspektrometer eine sehr hohe Messfrequenz erreicht werden. Abgasbestandteile, die von beiden Analysatoren erfasst werden, können dazu genutzt werden das Massenspektrometer-Messsystem abzugleichen um so das hybride Messsystem ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung zu betreiben. Zusätzlich ermöglicht die Kombination beider Systeme eine Messung aller relevanter gasförmiger Bestandteile im Abgas. Einzelne Gase können mit dem hybriden Messsystem zudem mit einer sehr hohen zeitlichen Abtastung erfasst werden.

Ergebnisse erster Experimente mit einem Infrarot-Messsystem, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass für eine zeitlich hohe Abtastung des Abgasstroms und eine hohe Nachweisstärke die Entwicklung eines auf die Messaufgabe abgestimmten Messsystems notwendig ist. Eine strömungsdynamisch optimierte Gaszelle mit einem kleinen Innenvolumen und einer dabei vergleichsweise hohen optischen Länge wird an das Fourier-Spektrometer *IRCube* (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) optisch optimal angekoppelt. Zur Entwicklung einer geeigneten Einkoppeloptik sind optische Simulationen notwendig. Eine Elektronik, die die Bedingungen in der Gaszelle (Temperatur und Druck) misst und die Ergebnisse zeitnah den Auswertelgorithmen zur Verfügung stellt, muss ebenfalls realisiert werden.

Die Auswertung von Infrarotspektren basierend auf einem Modell, das das gemessene Spektrum approximiert, ist aus der Fernerkundung luftgetragener Gefahrstoffwolken bekannt [9]. Auch stand dem Autor der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zur Verfügung, das ein Messsystem analytisch mittels einer zu berechnenden Apparatfunktion des Systems beschreibt [28]. Für



die Auswertung von Infrarotspektren in der Abgasmesstechnik werden zusätzlich Methoden benötigt, die berücksichtigen, dass Infrarotstrahlung, die von der heißen Abgasprobe emittiert und die zusätzlich zur Strahlung, die von der Infrarotquelle stammt, gemessen wird. Aufgrund der aus vielen Gasen zusammengesetzten Abgasprobe wird ein Spektrum mit einem hohen Informationsgehalt gemessen. Methoden zur quantitativen Messung einzelner Bestandteile erfordern daher die Berücksichtigung der Komplexität des gemessenen Spektrums und werden für die Auswertung entwickelt. Zudem ändern sich die Bedingungen in der Gaszelle (Temperatur und Druck) stetig, so dass dies von der Auswertung zusätzlich berücksichtigt werden muss.

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Gasanalytik mit einem Fourier-Spektrometer erläutert. Anschließend wird auf die Anforderungen an die Analytik mittels Infrarotspektroskopie in der Abgasmesstechnik eingegangen, die Entstehung von Schadstoffen bei der Verbrennung diskutiert und relevante Aspekte bei der Auswertung von Abgasproben hergeleitet. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Strahlungstransportmodell sowie die Methoden zur Auswertung werden vorgestellt. Durch Messungen unterschiedlicher Gasgemische, die im Labor hergestellt wurden, wird die Auswertung validiert. Im vierten Kapitel wird das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Messsystem vorgestellt und mittels Messungen werden wichtige Eigenschaften, wie die Ansprechzeit des Systems, evaluiert. Methoden zur Berechnung von gerätespezifischen Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen für ein Fourier-Spektrometer-System werden hergeleitet und für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte System angewendet. Im fünften Kapitel werden Ergebnisse der Erprobung an Motorenprüfständen gezeigt. Vergleichende Messungen mit einer Abgasmessanlage werden dargestellt. Zudem werden die Vor- und Nachteile bei Messungen mit unterschiedlicher spektraler Auflösung diskutiert. Messergebnisse zu aktuellen Fragestellungen in der Automobiltechnik werden gezeigt und diskutiert. Die vorliegende Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einer kurzen Beschreibung weiterer Applikationen des Messsystems und der entwickelten Auswertemethoden.



## 2 Grundlagen der Gasanalytik mittels Fourier-Infrarotspektroskopie

Im Folgenden werden Grundlagen zur Beschreibung von Infrarotspektren vorgestellt. Der Strahlungstransport durch eine gasförmige Probe wird erläutert. Anschließend wird der prinzipielle Aufbau für den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Analysator vorgestellt.

### 2.1 Strahlungsphysikalische Größen

In der Infrarotspektroskopie ist es üblich, spektrale frequenzabhängige Größen in Abhängigkeit der Wellenzahl  $\sigma$  anzugeben. Diese ist definiert durch den Quotienten von Frequenz  $\nu$  und Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  ( $\sigma = \nu/c_0$ ). Die Einheit der Wellenzahl ist  $\text{cm}^{-1}$ , auch Kayser genannt. Da die Wellenzahl proportional zur Frequenz ist, wird in der vorliegenden Arbeit die Wellenzahl auch als örtliche Frequenz, beziehungsweise wenn Verwechslungen auszuschließen sind auch kurz als Frequenz, bezeichnet.

Zur Herleitung der Strahlungstransportgleichungen werden in der vorliegenden Arbeit die Größen spektrale Strahlungsstärke  $S(\sigma)$ , definiert als Strahlungsleistung pro Flächen- und Wellenzahleinheit, und spektrale Strahldichte, auch spektrale Strahlungsdichte,  $L(\sigma)$  verwendet. Der Zusammenhang zwischen der senkrecht zur Strahlungsrichtung projizierten Strahldichte und der (spektralen) Strahlungsleistung  $\Phi(\sigma)$  lautet:

$$\Phi(\sigma) = \int_{\Omega} \int_A L(\sigma) \, dA \, d\Omega. \quad (2.1)$$

Ein schwarzer Strahler verhält sich wie ein Lambertscher Strahler, dessen Strahldichte unabhängig von der Orientierung zum Beobachter ist [29]. Die Strahldichte ist dann dem Quotienten von Strahlungsleistung und Fläche proportional und kann bei Abstrahlung in den Halbraum zur Berechnung der Strahlungsleistung genutzt werden:

$$\Phi(\sigma) = \pi \Omega_0 \cdot A \cdot L(\sigma). \quad (2.2)$$

Die Größe des Einheitsraumwinkel  $\Omega_0$  ist 1 sr.

Die spektrale Bestrahlungsstärke  $S(\sigma)$  entspricht der gesamten Leistung der auf die Fläche  $A_E$  einfallenden Strahlung und kann aus der Strahldichte  $L(\sigma)$  der einfallenden Strahlung