

Hochschule Merseburg

Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Masterstudiengang Chemie- und Umweltingenieurwesen

Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG



Masterarbeit

mit dem Thema:

„Entwicklung einer Methode zur kontinuierlichen Erfassung der Formaldehydemissionen in Biogasanlagen auf der Grundlage eines spektrometerbasierten Heißgasanalysators“

zur Erlangung des Grades

Master of Engineering (M. Eng.)

vorgelegt von Herrn Tony Winkler

geboren am: 29. März 1990
in: Grimma
Matrikelnummer: 23502
Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepas
Zweitprüferin: Dr. rer. nat. Fanny Finger
Bearbeitungszeitraum: Juni 2018 – November 2018

Markranstädt, den 1.11.2018

Aufgabenstellung
für die Masterarbeit (M. Eng.)
von Herrn Tony Winkler
(Matrikelnummer 23502)

Thema: **Entwicklung einer Methode zur kontinuierlichen Erfassung der Formaldehydkonzentration in Biogasanlagen auf der Grundlage eines spektrometerbasierten Heißgasanalysators.**

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepus
Dr. rer. nat. Fanny Finger (Dr. Födisch Umweltmesstechnik)

Aufgabenstellung

Ein wichtiger Messparameter für die ökonomische und ökologische Bewertung von Biogasanlagen ist die Erfassung der Formaldehydkonzentration.

Bei der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG wurde hierzu ein Heißgasanalysator aufgebaut, der neben der Analytik anderer gasförmiger Komponenten auch die Bestimmung von Formaldehyd ermöglichen soll. Hierfür muss das spektrale Absorptionsverhalten anhand praktischer Labortests und die automatische Komponenten- und Konzentrationserkennung mittels mathematischer Analyse bearbeitet werden.

Schwerpunkte

1. Literaturrecherche und Marktanalyse über die kontinuierliche Emissionsüberwachung an Biogasanlagen
2. Labortests zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens von CHOH
3. Mathematische Auswertung mittels Chemometrie in MATLAB
4. Feldtest zur praktischen Erprobung der Messmethode und des chemometrischen Auswertemodells

abzugebende Exemplare: 2 schriftliche Arbeiten + PDF-Datei

.....
Prof. B. Reinhold

Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Reinhold
Vorsitzender des Prüfungsausschusses

.....
V. C.

Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepus
Themenstellender Hochschullehrer

Vorwort

Diese Arbeit entstand zum Abschluss meines Masterstudiums im Bereich Chemie- und Umweltingenieurwesen an der Hochschule Merseburg in Zusammenarbeit mit der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die mich im Laufe der letzten Monate bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Ein erster Dank gebührt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepus, der sich meiner Masterarbeit angenommen, diese betreut und bewertet hat. Außerdem danke ich ihm für die zahlreichen Konsultationen und die daraus resultierten Hilfestellungen.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meiner betrieblichen Betreuerin Frau Dr. rer. nat. Fanny Finger aussprechen. Sie stand mir zu jeder Zeit mit ihrem umfassenden Fachwissen als kompetente Ansprechpartnerin zur Seite und wusste jede noch so banale Fragestellung mit viel Geduld zu beantworten. Für die zahlreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung der Arbeit bedanke ich mich vielmals.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Holger Födisch für die Möglichkeit, meine Abschlussarbeit bei der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG anfertigen zu können und bei Herrn Hagen Amboldt für die Übertragung der Aufgabenstellung und die fachliche Unterstützung in Theorie und Praxis.

Ferner gilt mein Dank den Kollegen aus der Abteilung Gasanalytik der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG für die gute Zusammenarbeit und die große Hilfsbereitschaft, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden für den emotionalen Rückhalt und die Unterstützung auch abseits des Studiums.

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der benannten Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut wurde als solches kenntlich gemacht.

Markranstädt, den 1.11.2018

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Eidesstattliche Erklärung	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1. Einleitung	1
1.1 Motivation.....	2
1.2 Schwerpunkte der Arbeit	4
2. Grundlagen der Formaldehydemission.....	5
2.1 Einflussfaktoren auf Formaldehyd-Emissionen aus Biogas-BHKW.....	6
2.2 Grenzwerte für Formaldehyd-Emissionen aus Biogasanlagen	9
3. Physikalische Grundlagen	12
3.1 Elektromagnetische Strahlung.....	12
3.2 Strahlungsabsorption nach Bouguer-Lambert-Beer.....	14
3.3 Absorptionsverhalten von Formaldehyd	15
3.4 Grundlagen der Chemometrie	17
3.4.1 Hauptkomponentenanalyse	18
3.4.2 PLS-Regression	19
4. Stand der Technik der Formaldehyderfassung	20
4.1 Diskontinuierliche Messmethoden.....	20
4.2 Kontinuierliche Messmethoden	21
4.2.1 Photoakustische Messmethoden.....	21
4.2.2 FTIR-Spektroskopie	22
5. UV-Analysator UVA 17.....	25
5.1 Aufbau des Analysators	25
5.2 Funktionsweise des UVA 17.....	26
5.2.1 Der optische Weg.....	26
5.2.2 Pneumatik	28
5.3 Aufbau und Funktionsweise des UV-Spektrometers.....	29
6. Entwicklung einer Kalibriermethodik.....	33
6.1 Vorgehensweise bei der Geräte-Kalibrierung	33
6.1.1 Erzeugung von Kalibrierspektren	33

Inhaltsverzeichnis

6.1.2	Anwendung des chemometrischen Modells	36
6.2	Versuche zur katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd	39
6.3	Untersuchungen zur Depolymerisation von Paraformaldehyd	44
6.3.1	Versuchsaufbau	45
6.3.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	46
6.3.3	Zusammenfassung	47
6.4	Erzeugung von Kalibrierspektren aus Formalin-Lösung	47
6.4.1	Versuchsaufbau	48
6.4.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	48
6.5	Durchführung und Resultate der Gerätekalibrierung.....	49
7.	UVA 17 mit Langwegzelle	54
7.1	Aufbau und Prinzip der Langwegzelle	54
7.2	Vergleichsmessungen zur Kurzweg-Messzelle.....	55
8.	Geräteerprobung und Feldtest.....	57
8.1	Kalibrierung des UVA 17 mit Langwegzelle	57
8.1.1	Basislinien-Korrektur	57
8.1.2	Kalibrierung von Formaldehyd.....	58
8.1.3	Ergebnisse	59
8.2	Abgasuntersuchungen an der Gasturbine Capstone C65.....	61
8.2.1	Versuchsaufbau	61
8.2.2	Ergebnisse	62
8.3	Referenzmessung nach nasschemischem Verfahren.....	65
8.3.1	Versuchsaufbau und Durchführung der Probennahme	65
8.3.2	Ergebnisse der Referenzmessung.....	66
8.4	Auswertung des Feldversuchs	67
8.4.1	Messergebnisse	67
8.4.2	Berechnung der Kalibrierfunktion.....	69
8.4.3	Variabilitätsprüfung.....	70
9.	Zusammenfassung und Ausblick.....	72
Anhang.....		VIII
Literaturverzeichnis		XVII

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Bestandsentwicklung der Biogasanlagen in Deutschland (Liedmann, 2018)	2
Abb. 2-1: Modell des Formaldehyds (Musolf, 2015).....	5
Abb. 2-2: Übersicht zu möglichen Ursprüngen erhöhter Formaldehydemissionen	8
Abb. 2-3: Einfluss des Lambda-Wertes auf die Abgaszusammensetzung eines Gasmotors (Aschmann et al., 2018)	9
Abb. 3-1: Vektorielle Pfeildarstellung einer elektromagnetischen Welle (Ciesla, 2016).....	12
Abb. 3-2: UV-induzierte Elektronenübergänge beim Formaldehyd	13
Abb. 3-3: UV-Absorptionsspektrum von Formaldehyd, nach Daten von Bass et al. (1980).....	15
Abb. 3-4: Infrarotspektrum von Formaldehyd (Coblentz Society, 2009)	16
Abb. 3-5: Bildung zweier Hauptkomponenten eines Datensatzes (Mentorium GmbH, 2018)....	18
Abb. 4-1: Reaktion von DNPH mit einer Carbonylgruppe (Verein Deutscher Ingenieure, 2000)	20
Abb. 4-2: Schematischer Aufbau einer photoakustischen Messzelle (Wiegleb, 2016)	22
Abb. 4-3: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers (Thimm, 2009).....	22
Abb. 4-4: Erzeugung des Extinktionsspektrums aus Intensitätsspektren (Verein Deutscher Ingenieure, 2015)	23
Abb. 5-1: Aufbau des Analysators UVA 17 (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b).....	26
Abb. 5-2: Darstellung der optischen Bank mit Strahlengang (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b).....	27
Abb. 5-3: Reflexion verschiedener metallischer Materialien (Materion, 2012).....	28
Abb. 5-4: a) Funktionsprinzip eines Ejektors; b) Gaslaufplan des Analysators im Messbetrieb (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b)	29
Abb. 5-5: Aufbau der Spektrometer-Serie „Flame“ von Ocean Optics (Lisk, 2015)	30
Abb. 5-6: a) Schema eines Back-Thinned CCD, b) Schema eines front-beleuchteten CCD- Sensors (Hamamatsu, 2017).....	31
Abb. 6-1: Kalibriergasgenerator HovaCAL inklusive Verdampfereinheit (IAS GmbH, 2016)	34
Abb. 6-2: Charakteristisches Intensitätsspektrum der Xenon-Blitzlampe	35
Abb. 6-3: Überlagerung spektraler Informationen	38
Abb. 6-4: Verfahrensschema der katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd	40
Abb. 6-5: Zeitliche Änderung der FTIR-Spektren während der Methanol-Umsetzung.....	41
Abb. 6-6: Rohsignal des mittels UVA17 detektierten Formaldehyd und gleitender Mittelwert ...	42
Abb. 6-7: Versuchsaufbau mit Glühkerze und anschließender Messgaskühlung	43
Abb. 6-8: Zeitliche Änderung der FTIR-Spektren während der Methanol-Umsetzung mit Gaskühler.....	44
Abb. 6-9: Schematischer Aufbau des Feststoffverdampfers	45
Abb. 6-10: Messergebnisse zur Paraformaldehyd-Aufgabe.....	47
Abb. 6-11: Absorptionsspektren von Formalin	48
Abb. 6-12: Querempfindlichkeiten von CH ₂ O gegenüber SO ₂ und NO ₂	50
Abb. 6-13: Graphische Darstellung der Koeffizienten-Matrix aus MATLAB.....	50
Abb. 6-14: Konzentrationsverlauf von Formaldehyd aus der Formalin-Aufgabe	52
Abb. 7-1: Schematischer Aufbau der Langwegzelle	54
Abb. 8-1: Korrigierte Basislinien-Drift und Auswirkung auf ein Messsignal	58
Abb. 8-2: Formaldehyd-Konzentrationsverlauf des Kalibrierexperiments.....	59

Abb. 8-3: Formaldehyd-Konzentrationsrauschen im Nullgas-Betrieb	60
Abb. 8-4: Schematischer Aufbau der Mikrogasturbine (Haase, 2018) und Einbindung in den Feldteststandort.....	61
Abb. 8-5: Tagesgang der Turbinenleistung, sowie O ₂ -, H ₂ O- und CH ₂ O-Emissionen.....	64
Abb. 8-6: Versuchsaufbau zur Probenahme (Verein Deutscher Ingenieure, 2001).....	65
Abb. 8-7: Auftragung der SRM-Werte (AMS-Bedingungen) gegen die Messsignale der AMS ..	68
Abb. A-1: Gasverteilerblock mit Ventilstation	VIII
Abb. A-2: Gaslaufplan im Nullgas-Betrieb.....	IX
Abb. A-3: Tagesgang der Formaldehyd-Konzentration im Nullgas-Betrieb	XI

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Kalkulation zum Marktpotenzial des UVA 17 in Deutschland und Sachsen-Anhalt	3
Tab. 2-1: Eigenschaften von Gas-Otto- und Zündstrahlmotoren	7
Tab. 3-1: Übersicht zu den charakteristischen Peaks des Infrarotspektrums	16
Tab. 3-2: Zusammenhänge zwischen Daten und Informationen nach Badertscher (2013)	17
Tab. 4-1: Vergleich von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren.....	24
Tab. 5-1: Vor- und Nachteile der Spektroskopie im UV-Bereich	25
Tab. 6-1: Absorptionsstrukturen verschiedener Gase im ultravioletten Spektralbereich.....	37
Tab. 6-2: Konzentrationsangaben für die Formaldehyd-Kalibrierspektren	48
Tab. 7-1: Messergebnisse der Tests mit Langwegzelle	56
Tab. 8-1: Laborergebnisse der Referenzuntersuchung.....	67
Tab. 8-2: Messwerte für die Auswertung nach DIN EN 14181	68
Tab. A-1: Berechnungsschema zur Bestimmung der Formaldehyd-Konzentrationen	X
Tab. A-2: Protokoll der Probenahme zur Referenzmessung im Rahmen des Feldversuchs ...	XII
Tab. A-3: Berechnungsschema zur Erstellung der Kalibrierfunktion und Variabilitätsprüfung .	XVI

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheiten), unskalierte Einheiten zur Darstellung von Intensität und Absorbanz
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
AHMT	4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol
AMS	Automatisches Messsystem
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchG	Bundes-Immissionsschutz-Gesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutz-Verordnung
BMU	Bundesministerium für Umwelt
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BPSG	Borophosphosilikat-Glas
CCD	Charge-Coupled Device
DBFZ	Deutsches Biomasse-Forschungszentrum
DLaTGS	Deuteriertes, L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I/O-Board	Input/Output-Schnittstelle
IAS GmbH	Inspire Analytical Systems GmbH
IR	Infrarot
LAI	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen
LPG	Liquified Petroleum Gas
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MBTH	3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon
MLR	Multiple Linear Regression
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO _x	Summenparameter verschiedener Stickoxide
PCA	Poly Component Analysis
PCR	Poly Component Regression
PLS	Partial Least Squares
QEPAS	Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy
SCR	Selective Catalytic Reduction
SRM	Standardreferenzmethode
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
UV	Ultraviolett
UV/VIS	Ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich

Abkürzungsverzeichnis

UVA	Langwelliger UV-Bereich
UVB	Mittlerer UV-Bereich
UVC	Kurzwelliger UV-Bereich
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VIK	Verband der Industriellen Energie- und Kraftwirtschaft e.V.

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund verknappender, fossiler Brennstoffe und der stetig wachsenden Kritik an nuklearer Energieerzeugung und dem damit verbundenen Technologierisiko gewinnen Strategien der nachhaltigen Energieerzeugung und der Effizienzsteigerung immer mehr an Bedeutung. Auch die Gefahr eines irreversiblen Klimawandels als Resultat anthropogener Eingriffe in die Natur wird in der heutigen Gesellschaft immer kritischer wahrgenommen. Die deutsche Bundesregierung hat sich ambitionierte, energie- und klimapolitische Ziele gesteckt, um in Zukunft eine sichere, bezahlbare und umweltfreundliche Energieversorgung zu gewährleisten. So sollen einerseits bis zum Jahr 2030 mindestens 55 % der Treibhausgasemissionen (ausgehend vom Stand 1990) eingespart werden. Andererseits soll der Anteil erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch auf mindestens 30 % ansteigen, beim Bruttostromverbrauch sogar auf 50 % (BMW, 2018). Auch der Ausstieg aus der nuklearen Energiegewinnung im Jahr 2022 ist bereits beschlossene Sache. Um diese ambitionierten Ziele zu erreichen, sind zwei Kernstrategien, die Senkung des Primärenergiebedarfs und der Ausbau erneuerbarer Energien, zur Umsetzung des Energiekonzepts ausgerufen worden.

Neben Solarenergie und Windkraft stellt die Verwertung von Biomasse eine der wichtigsten Säulen nachhaltiger Energieversorgung dar. Durch stetige Entwicklungen in den letzten drei Jahrzehnten ist die Biomasseverwertung heute eine der ausgereiftesten Technologien der Energieerzeugung und in den drei großen Verbraucher-Sektoren Strom, Wärme und Verkehr etabliert. Ein klarer Vorteil der Biomasse im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energiequellen ist die Möglichkeit der Speicherung in Form von Biogas, Biomethan oder anderen biogenen Brennstoffen. Dadurch ist die Erzeugung und Verwertung von Biogas zum Ausgleich schwankender Energieangebote aus Wind- und Sonnenenergie und zur Gewährleistung der Versorgungssicherheit in den Fokus gerückt. Im Jahr 2017 betrug der Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtenergiemix 13,1 %. Von diesen verbrauchten 1.780 PJ stammten 61,4 % aus Biomasse oder biogenen Abfällen (FNR, 2018).

Die in den letzten Jahren kontinuierlich wachsende Zahl an Biogasanlagen in Deutschland ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Damit einhergehend ist die Anzahl an Biogas verbrennenden Blockheizkraftwerken (BHKW) ebenso gestiegen, wie die für Verbrennungsprozesse typischen Emissionen von Schadgasen. In der Öffentlichkeit sind Abgaskomponenten wie Kohlendioxid, Stickoxide oder Stäube einschlägig bekannt. Obwohl Formaldehyd Bestandteil aller Abgase unvollständiger Verbrennungsprozesse ist, ist die Emissionsproblematik des Schadstoffes in der Gesellschaft eher unbekannt. Das ist umso verwunderlicher, da die Verbindung mittlerweile sogar in der zweithöchsten Gefahrstoffklasse als krebserregend eingestuft ist.

Einleitung

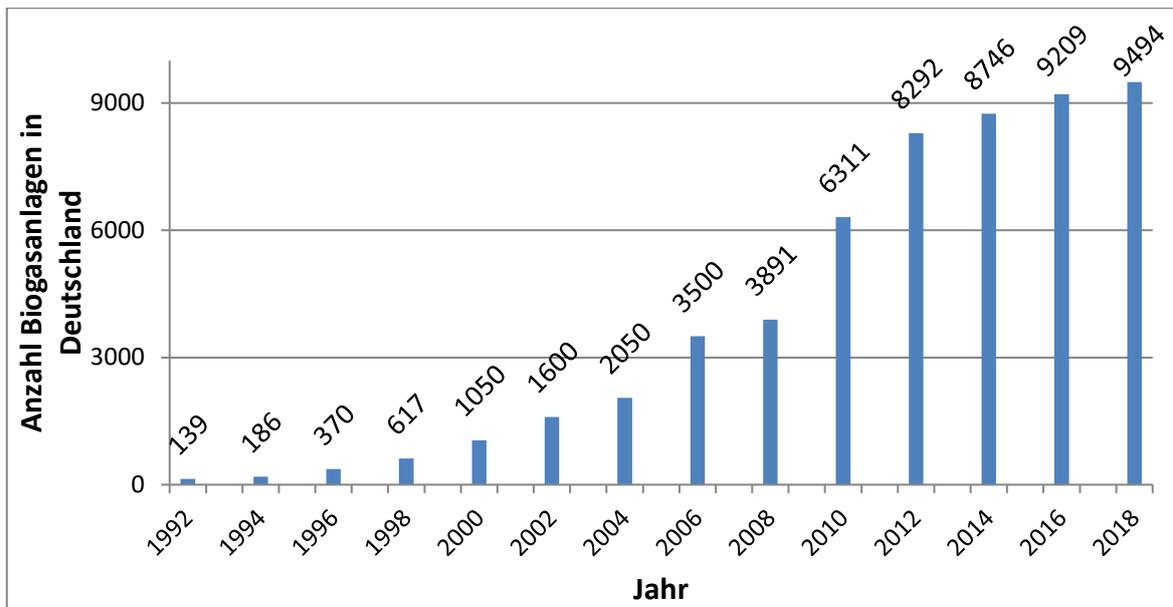


Abb. 1-1: Bestandsentwicklung der Biogasanlagen in Deutschland mit Prognose für 2018 (Liedmann, 2018)

1.1 Motivation

Biogas verbrennende Anlagen produzieren aufgrund der meist schwankenden Gasqualitäten des Brennstoffs höhere, meist un stetige Emissionen von Formaldehyd. Die von der Bundesregierung geforderte Flexibilisierung der Stromerzeugung durch bedarfsorientierten Teillastbetrieb der Anlagen trägt zu diesem Negativeffekt bei. Um Anlagenbetreiber zur Durchführung emissionsmindernder Maßnahmen zu motivieren, sieht der Gesetzgeber einen Emissionsminderungsbonus vor, sofern die entsprechenden Grenzwerte für den Formaldehydausstoß eingehalten werden. Emissionsmessungen erfolgen dabei meist diskontinuierlich unter Anwendung nasschemischer Methoden. Diese Art der Überwachung passt nicht zur Emissionscharakteristik von Formaldehyd aus Gasmotoren, da sie nur ein punktuelles Bild zeichnen kann. Es ist davon auszugehen, dass die Problematik der Formaldehyd-Emissionen in Zukunft weiter an Brisanz gewinnen wird, sodass eine kontinuierliche Überwachungspflicht für Anlagenbetreiber nur eine Frage der Zeit ist (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2017).

Die Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG ist im Bereich der Emissionsmesstechnik einer der führenden Hersteller in Deutschland. Seit 1991 werden hier für Anlagen der Energiebranche oder der chemischen Industrie Geräte zur Überwachung von umweltschädlichen Gasen, Stäuben oder Volumenströmen entwickelt, gefertigt und vertrieben. Seriengeräte gehören ebenso zum Portfolio wie kundenspezifische Sonderlösungen (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018a).

Eine der aktuellen Entwicklungen der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG ist ein Analysator zur kontinuierlichen Erfassung von Gasen, der auf dem Messprinzip der UV-Spektroskopie basiert. Mit Hilfe des UVA 17 Heißgas-Analysators können bereits Komponenten wie Schwefeldioxid, Ammoniak oder Stickstoffdioxid bis in den einstelligen ppm-Bereich erfasst werden. Auch Formaldehyd ist eine im ultravioletten Spektralbereich aktive Komponente. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Messung von Formaldehyd in das Portfolio an messbaren Verbindungen

Einleitung

aufgenommen werden. Ziel ist es, eine kontinuierliche Erfassung von Formaldehyd unter Einhaltung der folgenden Anforderungen zu ermöglichen:

- Hohe Sensibilität der Messung zur Erfassung niedriger Konzentrationen von $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Formaldehyd
- Hohe zeitliche Auflösung, um auch kurzzeitige Konzentrationsspitzen zu erfassen
- Selektive Formaldehyd-Erfassung ohne Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Abgasbestandteilen
- Hohe Stabilität der Messung bei Langzeitbetrieb und geringe Anfälligkeit gegenüber externen Einflüssen

Zielgruppe des UV-Analysators mit implementierter Formaldehyd-Messung sind vor allem Betreiber mittlerer ($501 - 1000 \text{ kW}_{el}$) und großer Biogasanlagen ($\geq 1000 \text{ kW}_{el}$) in Deutschland. Im Vergleich zu herkömmlichen, kontinuierlichen Messsystemen ist der Analysator verhältnismäßig günstig, sodass sich das finanzielle Risiko gerade bei den wirtschaftlich gut aufgestellten, größeren Anlagen minimiert. In Tabelle 1-1 ist die Anzahl potenzieller Käufer des Gerätes kalkuliert. Die Zahlen basieren auf einer eigenen Hochrechnung auf Grundlage von Daten der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2017).

Tab. 1-1: Kalkulation zum Marktpotenzial des UVA 17 in Deutschland und Sachsen-Anhalt auf Basis eigener Hochrechnung nach Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2017)

	Deutschland	Sachsen-Anhalt
Bestandsanlagen 2018	9500	440
Mittelgroße Anlagen	1890	90
Große Anlagen	470	20
10 % Marktanteil mittlere Anlagen	190	9
60 % Marktanteil große Anlagen	280	12
20 % abgeschriebene Anlagen	94	4
Gesamtpotenzial	376	17

Damit gibt es deutschlandweit allein im Bereich der Biogasnutzung 376 potenzielle Kunden für den UVA 17. Der UV-Analysator bietet sich aber auch branchenübergreifend für zahlreiche Messaufgaben an.

1.2 Schwerpunkte der Arbeit

Zu Beginn der Arbeit fand ein ausführliches Studium einschlägiger Literatur zu folgenden Themen statt:

- Eigenschaften von Formaldehyd
- Emissionsverhalten von Verbrennungsmotoren
- Rechtliche Grundlagen (Grenzwerte, Überwachung)
- Physikalische und mathematische Grundlagen
- Stand der Technik der Formaldehyd-Erfassung

Anschließend wurden sowohl der Aufbau des Analysators UVA 17 als auch die Funktionsweise eingehend beschrieben.

Es folgten Untersuchungen zur Entwicklung der Kalibriermethodik, welche ebenso Analysen des Absorptionsverhaltens von Formaldehyd umfassten, wie Versuche zur Erzeugung stabiler Konzentrationen aus flüssigen oder festen Vorlagen des Formaldehyds. Einen wichtigen Aspekt bei der Kalibrierung stellte die Berechnung und Erstellung des chemometrischen Modells dar. Dabei wurden mit Hilfe multivariater Methoden der Datenanalyse, wie z.B. der Hauptkomponentenanalyse, aus Spektraldaten Konzentrationen berechnet.

Aufgrund zu niedriger Absorptionssignale der Komponente wurde die Konstruktion der Messzelle des Analysators überdacht und durch eine Langwegküvette ersetzt.

Das modifizierte Messgerät wurde in einem Feldtest erprobt, bei dem es das Abgas einer Gasturbine analysierte. Abschließend wurde eine Standardreferenzmessung vorgenommen, um die behördliche Eignung des UVA 17 zur emissionsseitigen Erfassung von Formaldehyd zu überprüfen.

2. Grundlagen der Formaldehydemission

Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes und hoch reaktives Gas. Bei der Bezeichnung handelt sich um den Trivialnamen von Methanal, dem einfachsten Aldehyd. Die chemische Formel lautet CH_2O . Das planare Molekül, dessen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Carbonylgruppe bestimmt werden, ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

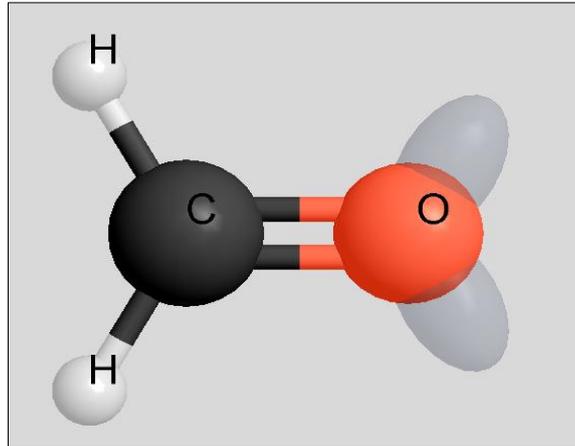


Abb. 2-1: Modell des Formaldehyds (Musolf, 2015)

Formaldehyd ist in geringen Konzentrationen ein natürlicher Bestandteil der Troposphäre, wo es durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von Ozon, OH-Radikalen oder UV-Strahlung ständig neu entsteht. Aufgrund seiner Instabilität und dadurch geringen Halbwertszeit erfolgt keine Anreicherung in der Atmosphäre. Anthropogene Emissionen führen allerdings vor allem in Ballungsräumen zu erhöhten Messwerten der Formaldehydkonzentration. Als Hauptemittent ist der Straßenverkehr zu nennen. Doch auch bei anderen unvollständigen Verbrennungsprozessen, wie in Ölheizungen, Müllverbrennungsanlagen oder Biogasanlagen findet sich Formaldehyd als Bestandteil der Abgase wieder.

Seit Mitte der siebziger Jahre sind die gesundheitsschädlichen Eigenschaften des Formaldehyds weitreichend bekannt und gaben sowohl emissions- als auch immissionsseitig Anlass zu zahlreichen Untersuchungen bezüglich vorhandener Konzentrationen und damit einhergehender Gesundheitsrisiken sowie Minderungsmaßnahmen. Formaldehyd wirkt bei höheren Belastungen der Raumluft akut reizend auf Schleimhäute von Atemwegen und Augen, bei längerer Exposition können Gedächtnis, Konzentrationsfähigkeit und Schlaf gestört werden (Zimmermann et al., 2015). Hohe Konzentrationen können von akuter Pneumonie und toxischen Lungenödemen bis hin zum Tod führen. Vor allem aber das im Jahre 2006 durch das Bundesinstitut für Risikobewertung neu beurteilte karzinogene Risiko von Formaldehyd gibt Anlass zu besonderer Vorsicht und zum verantwortungsbewussten Umgang mit diesem Gefahrenstoff. Im Rahmen einer Reklassifizierung für Gefahrstoffe nach Verordnung 2008/1272/EG wurde Formaldehyd schließlich zum 1. Januar 2016 rechtsverbindlich in der zweithöchsten Kategorie Carc 1B eingestuft und gilt damit als krebserzeugend beim Menschen. Da für karzinogene Stoffe in der Regel keine Konzentration angegeben werden kann, unterhalb der keine Krebsgefahr besteht, ist die Festlegung einer Wirkschwelle für Formaldehyd ein

Novum (Hebisch et al., 2015). Die MAK-Kommission (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) sowie der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) teilen die Ansicht, dass unterhalb einer bestimmten Konzentration keine akut oder chronisch schädlichen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit zu befürchten sind. Der daraus abgeleitete Arbeitsplatzgrenzwert aus dem Jahr 2014 beträgt $0,37 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Dieser spielt vor allem in der chemischen Industrie (Textilveredelung, Polymerherstellung, Zusatzstoff in Farben und Klebstoffen), in der Pathologie (Konservierung von Gewebe) und der Humanmedizin (Flächendesinfektion) eine Rolle. Für diese und weitere Gewerke werden weltweit rund 21 Millionen Tonnen Formaldehyd pro Jahr produziert. Die dabei am häufigsten angewandte Methode ist die katalytische Oxidation von Methanol an Metall- oder Metalloxid-Katalysatoren (Römpf, 2011).

2.1 Einflussfaktoren auf Formaldehyd-Emissionen aus Biogas-BHKW

Nicht zuletzt vor dem Hintergrund der karzinogenen Wirkung von Formaldehyd kommt sowohl der Minderung von Emissionen aus gasbetriebenen Verbrennungsmotoren als auch der kontinuierlichen Überwachung selbiger ein gesteigertes Interesse entgegen. Solche Aggregate kommen beispielsweise bei der Vor-Ort-Verstromung von Biogas oder Biomethan bei Biogasanlagen zum Einsatz. Die von der Politik geforderte Flexibilisierung der Stromerzeugung in Erneuerbare-Energien-Anlagen führt seit einigen Jahren zu einem kontinuierlichen Anstieg der Anzahl an installierten Blockheizkraftwerken in Biogasanlagen (Zell-Ziegler & Gores, 2017). Aufgrund von diversen chemischen und technisch-konstruktiven Rahmenbedingungen, welche im Folgenden näher erläutert werden, kommt es bei diesen Energieumwandlungsanlagen zu erhöhten Formaldehydemissionen.

Ende 2016 gab es in Deutschland circa 8700 Biogasanlagen mit insgesamt 10551 verbauten Blockheizkraftwerken und einer installierten Anlagenleistung von 4378 MW_{el} (DBFZ, 2017). Die Technologie der Kraft-Wärme-Kopplung ermöglicht hohe Gesamtwirkungsgrade dieser Verbrennungsanlagen von bis zu 90 % (FNR, 2014). Neben der mechanischen Energie zur Stromerzeugung wird bei dieser Technik auch die thermische Energie in Form von Verbrennungswärme nutzbar gemacht. Diesbezüglich werden die Betriebsweisen von BHKWs je nach gewünschter Energieform in strom- und wärmegeführt eingeteilt.

BHKWs bestehen prinzipiell aus Verbrennungsaggregat und Generator. Überwiegend werden Zündstrahlmotoren und speziell auf Gasbetrieb umgerüstete Gas-Otto-Motoren verwendet. Beide Motorenarten sind in Tabelle 2-1 gegenübergestellt. Der Gas-Otto-Motor arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie Viertakt-Motoren aus Kraftfahrzeugen. Ab einem Methangehalt von 45 % kann das Biogas durch Fremdzündung direkt verbrannt werden. Um Stickoxide im Abgas unter dem Grenzwert zu halten, wird diese Art Motoren meist mit Luftüberschuss im Magerbetrieb gefahren. Die dadurch verminderte Leistung wird durch Abgasturbolader kompensiert. Ein wirtschaftlicher Einsatz dieser Motoren ist eher bei großen Biogasanlagen gegeben. Im Gegensatz dazu werden Zündstrahlmotoren bei kleineren Anlagen bevorzugt. Sie funktionieren nach dem Dieselprinzip, bei dem es durch Einspritzung eines Zündöles in ein komprimiertes Biogas-Verbrennungsluft-Gemisch aufgrund des hohen Druck- und Temperaturniveaus zur Selbstentzündung kommt. Auch diese Motoren werden in der Regel mit Luftüberschuss betrieben.

Tab. 2-1: Eigenschaften von Gas-Otto- und Zündstrahlmotoren (FNR, 2016)

	Gas-Otto-Motor	Zündstrahlmotor
Elektr. Leistung	<ul style="list-style-type: none"> • bis max. 1 MW, • selten unter 100 kW 	<ul style="list-style-type: none"> • bis ca. 340 kW
Wirkungsgrad elektrisch	<ul style="list-style-type: none"> • 34-42 % 	<ul style="list-style-type: none"> • 30-44 %
Wirkungsgrad thermisch	<ul style="list-style-type: none"> • 35-55 % 	<ul style="list-style-type: none"> • 34-41 %
Standzeit	<ul style="list-style-type: none"> • ca. 60.000 Betriebsstunden 	<ul style="list-style-type: none"> • ca. 35.000 Betriebsstunden
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Speziell für Gasverwertung konstruiert • Weitgehende Einhaltung von Emissionsgrenzwerten • Geringer Wartungsaufwand • Höherer Gesamtwirkungsgrad 	<ul style="list-style-type: none"> • Preisgünstiger Einsatz von Standardmotoren • Höherer elektrischer Wirkungsgrad
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Höhere Investitionskosten • Geringerer elektrischer Wirkungsgrad 	<ul style="list-style-type: none"> • Höhere Abgasbelastungen • Häufigere Wartung • Keine spezifische Entwicklung für Gasanwendungen • Zusätzlicher Brennstoff (Zündöl)

Im Zuge der idealen Verbrennung methanhaltiger Gasgemische entsteht Formaldehyd als Zwischenprodukt, welches bei Temperaturen ab 1200 K schnell umgesetzt wird. Bei vollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen sind somit keine relevanten Emissionen von Formaldehyd zu erwarten. Allerdings läuft nahezu jede reale Feuerung unvollständig ab, weshalb sich im Abgasstrom stets unverbrannte Reste des Brennstoffes (Methanschluß) und der Reaktionszwischenprodukte in Form von Kohlenwasserstoffen wiederfinden. Die Gründe für unvollständige Reaktionen in Gasmotoren sind vielfältig. Der Motorenkonstruktion geschuldet kann es zur Ausbildung kälterer Brennraumzonen, im Extremfall sogar von Totzonen kommen, in denen die Flammfront bereits vor Erreichen der Zylinderwand erlischt und das Brennstoff-Luft-Gemisch, welches sich zwischen Kolben und Zylinder befindet, nicht zündet. Dieses unverbrannte Gemisch oxidiert bei deutlich niedrigeren Temperaturen nur unvollständig und bildet Formaldehyd als stabiles Endprodukt. Auch das in Folge von Methanschluß in die Abgasanlage gelangende und dort aufoxidierte Methan ist eine Quelle von Formaldehydemissionen (Wagner, 2011). Dies ist vor allem bei Biogas-Otto-Motoren der Fall, bei denen aufgrund langer Zündwege und der geringen Flammgeschwindigkeit von Biogas unverbranntes Methan-Luft-Gemisch in den Abgasstrang gelangt. Dort kann es aufgrund niedrigerer Temperaturbereiche nur unvollständig oxidiert werden.

Die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) sowie das Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie des Freistaates Sachsen (LfULG) führten in den Jahren 2006 bis 2010 umfangreiche Untersuchungen zu dem Thema durch, auf welche Weise Formaldehyd in Verbrennungsmotoren entsteht, welche Parameter besonderen Einfluss auf die

Grundlagen der Formaldehydemission

Formaldehydbildung haben und welche Möglichkeiten bestehen, eine Einhaltung der geltenden Abgasgrenzwerte sicherzustellen (Abb. 2-2). In den Versuchen von Bauer & Wachtmeister (2008) zeigte sich, dass magere Gemische mit hohem Luftanteil die Bildung von Formaldehyd begünstigen. Späte Zündzeitpunkte und niedrige Turbineneintrittsdrücke sowie niedrige Verdichtungsverhältnisse und ein kleines Feuerstegvolumen führen hingegen zur Verringerung der Formaldehydemissionen. Allerdings geht die Beeinflussung dieser Parameter stets mit einem zum Teil erheblichen Anstieg der Stickoxidemissionen einher oder führt zu einem Wirkungsgradverlust von bis zu 5 %, was einem Mehrverbrauch an Brennstoff von 10 % bis 13 % entspricht.

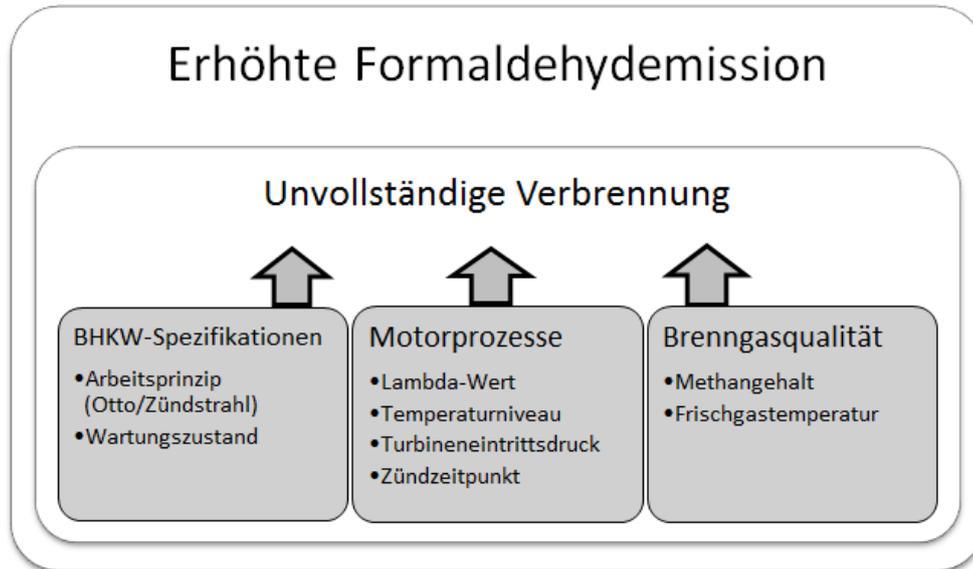


Abb. 2-2: Übersicht zu möglichen Ursprüngen erhöhter Formaldehydemissionen

Beim Betrieb von Verbrennungsmotoren besteht also stets ein Interessenkonflikt zwischen dem Erreichen des maximalen Wirkungsgrades, der Minimierung der Stickoxidemissionen sowie der Reduktion des Ausstoßes von unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Eine entscheidende Stellgröße ist hier das Verbrennungsluftverhältnis λ , welches das Verhältnis von tatsächlich zugeführter und stöchiometrisch benötigter Verbrennungsluft angibt:

$$\lambda = \frac{m_{Luft,vorhanden}}{m_{Luft,benötigt}} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

λ	Verbrennungsluftverhältnis
$m_{Luft,vorhanden}$	Masse der tatsächlich vorhandenen Verbrennungsluft in kg
$m_{Luft,benötigt}$	Masse der stöchiometrisch benötigten Verbrennungsluft in kg

Bei einem λ gleich 1,0 findet die Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen statt. Zusammen mit dem hohen Stickstoffanteil der Luft resultieren aus dieser Fahrweise sehr hohe Stickoxidemissionen. Je größer λ gewählt wird, desto energieärmer (magerer) wird das Brennstoff-Luft-Gemisch, sodass Verbrennungstemperatur und Stickoxidausstoß sinken (Abb. 2-3). Allerdings verschlechtert sich dadurch auch die Effizienz der Verbrennung, sodass der

Wirkungsgrad sinkt. Gleichzeitig erhöht sich der Ausstoß unverbrannter Kohlenwasserstoffe, darunter Formaldehyd (Aschmann et al., 2018).

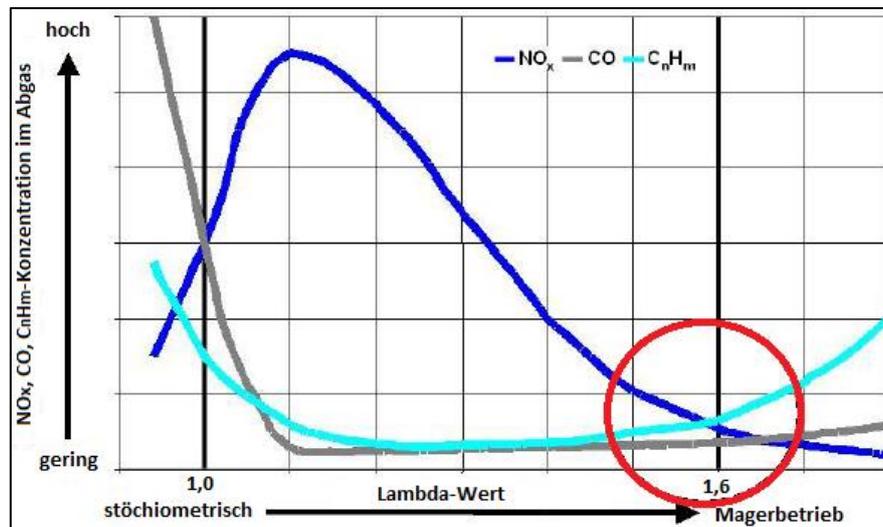


Abb. 2-3: Einfluss des Lambda-Wertes auf die Abgaszusammensetzung eines Gasmotors; Kreismarkierung: typischer Arbeitsbereich von Biogas-BHKW (Aschmann et al., 2018)

Neumann & Hofmann (2008) indes vermuten einen Zusammenhang zwischen dem Methangehalt des Biogases und dem Zündzeitpunkt des Kraftstoff-Luft-Gemisches, dessen Einfluss auf die Formaldehydbildung bereits nachgewiesen wurde.

Fest steht, dass die sichere Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte nicht ohne zusätzliche Abluftreinigungstechnik zu erreichen ist. Werden beispielsweise die Stickoxidwerte mittels Motoreneinstellung unterhalb des Grenzwertes gehalten, ist ein nachgeschalteter Oxidationskatalysator (thermische Nachverbrennung) zur Kohlenmonoxid- und Formaldehydeliminierung notwendig. Andersrum können Stickoxide mittels SCR-Katalysators (Selective Catalytic Reduction) nachträglich aus dem Abgas entfernt werden.

2.2 Grenzwerte für Formaldehyd-Emissionen aus Biogasanlagen

Biogasanlagen unterliegen inzwischen einer Vielzahl von Gesetzen und Richtlinien, welche Themen wie Emissionsverhalten, Anlagensicherheit oder Vergütungsmodelle regeln. Als Beispiele sind hier das Wasserhaushaltsgesetz, das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) und die Störfallverordnung im Rahmen der Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (12. BImSchV) zu nennen. Der Regulierung der Formaldehydemissionen wird aufgrund der hohen Toxizität und der weiten Verbreitung des Schadstoffes eine besondere Bedeutung beigemessen.

Bereits im Jahre 2002 wurde im Rahmen der dritten Novellierung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) ein erster Grenzwert für Formaldehyd-Emissionen aus Verbrennungsmotoranlagen festgelegt. Dieser betrug $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Bundesumweltministerium, 2002). Seither gilt nach Abschnitt 5.2.7 das Emissionsminimierungsgebot für organische Verbindungen mit krebserzeugenden, erbgutverändernden oder reproduktionstoxischen Eigenschaften. Mit dem EEG 2009 wurde der sogenannte Formaldehyd-Bonus für nach Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) genehmigungsbedürftige Bestands- und

Neuanlagen eingeführt. Dieser sieht eine Zusatzvergütung von 1 Cent pro Kilowattstunde für bis zu 500 kW installierte Leistung vor, sofern die Anlage den damals geltenden Grenzwert von $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ um mindestens $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ unterschreitet. Kann dies vom Anlagenbetreiber durch eine jährliche Überprüfung durch eine nach § 29b BImSchG bekannt gegebene Stelle nachgewiesen werden, erhöht sich die Einspeisevergütung bei einer unterstellten Auslastung von 8000 Betriebsstunden um bis zu 40.000 € (= $0,01 \text{ € kWh}^{-1} \cdot 500 \text{ kW} \cdot 8000 \text{ h}$). Mit Hilfe der Bonuszahlungen sollen in erster Linie die Zusatzkosten der Anlagenbetreiber kompensiert werden, welche in die Technik zur Emissionsminderung investiert werden muss. Der besagte EEG-Grenzwert von $40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ wurde aus der Vollzugsempfehlung Formaldehyd der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) vom 18.09.2008 übernommen und basierte auf dem damaligen Stand der besten verfügbaren Technik. Weiter hieß es, dass eine jährliche Überprüfung und gegebenenfalls Neufestlegung des Grenzwertes stattfinden werde. Ende 2015 wurde die erste Anpassung dieser Art vorgenommen. In Anbetracht der rechtsverbindlichen Neueinstufung von Formaldehyd als wahrscheinlich kanzerogen beim Menschen wurde der Emissionsgrenzwert in einer weiteren Vollzugsempfehlung des LAI vom 09.12.2015 auf $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ herabgesetzt. Anlagenarten, welche diesen Grenzwert nicht ohne unverhältnismäßigen Aufwand einhalten können, werden mit abweichenden Emissionsgrenzwerten ausgestattet. Dies gilt auch für Biogas verbrennende BHKW-Anlagen, welche $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ nicht überschreiten dürfen. Für Altanlagen, welche den alten Grenzwert von $40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ bereits sicher einhalten, gilt eine Übergangsfrist bis Anfang 2019. Für alle anderen Bestandsanlagen ist der Stichtag bereits der 05.02.2018 gewesen (Fleischmann, 2015). In Bezug auf den im EEG 2009 verankerten Formaldehydbonus wurde der Emissionsgrenzwert auf $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ abgesenkt. Dieser soll ab 2020 für alle Neuanlagen rechtlich bindend sein.

Die sichere Einhaltung (Messwert + Messunsicherheit) der Grenzwerte für Kohlenmonoxid, Stickoxide und Formaldehyd muss laut TA Luft 2002 alle drei Jahre in Form von Einzelmessungen durch akkreditierte Messinstitute nachgewiesen werden. Für Anlagen, die gemäß EEG 2009 den Formaldehydbonus beziehen, gilt aktuell eine jährliche Nachweispflicht der Formaldehydemissionen. Im Zuge der nächsten Novellierung der TA Luft ist mit einer Verschärfung der Nachweiserbringung zu rechnen. Laut aktuellem Referentenentwurf zur Anpassung der TA Luft vom 16.07.2018 soll die behördliche Überprüfung der Formaldehyd-Emissionen zukünftig jährlich erfolgen, unabhängig vom Anspruch auf Emissionsminderungsbonus (BMU, 2018). Eine kontinuierliche Überwachungspflicht wird es entgegen stichhaltiger Argumente nicht geben. Gerade in der aktuellen energiepolitischen Entwicklung, in der flexible Stromerzeugung immer mehr in den Vordergrund rückt, lässt sich nur mittels kontinuierlicher Messung eine ganzheitliche Emissionscharakteristik darstellen. Des Weiteren lassen sich durch andauernde Messungen Alterung/Desaktivierung von Katalysatoren sowie Beeinflussungen durch den Anlagenbetreiber (Interessenkonflikt Emissionen-Wirkungsgrad) erkennen bzw. ausschließen (Baas, 2017). Eine Einführung der kontinuierlichen Überwachungspflicht aus einem früheren Entwurfsstadium wurde in der aktuellen Fassung der Novelle nicht zuletzt aufgrund des Widerstandes aus Industrie und Wirtschaft verworfen. Der Verband der Industriellen Energie- und Kraftwirtschaft e.V. (VIK) beispielsweise lehnte die Anforderungen als unverhältnismäßig ab, da sie die Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen enorm belasten würden (Stemmer, 2016).

Grundlagen der Formaldehydemission

Auch in Zukunft wird durch Weiterentwicklung der Technologien mit weiteren Absenkungen der Grenzwerte sowie einer Verschärfung der Nachweispflicht zu rechnen sein. Sobald den Anlagenbetreibern bezahlbare Messsysteme zur kontinuierlichen Überwachung zur Verfügung stehen, werden sich diese aufgrund der beschriebenen Vorteile flächendeckend durchsetzen.

3. Physikalische Grundlagen

3.1 Elektromagnetische Strahlung

Unter dem Begriff Strahlung versteht man die Ausbreitung von Energie oder Teilchen in Form von Strahlen, welche von einer Strahlungsquelle emittiert werden. Unterschieden wird sie je nach Bestandteilen (z.B. Teilchenstrahlung), Herkunft (z.B. kosmische Strahlung) oder ihrer Wirkung auf Materie (z.B. ionisierende Strahlung). Der aus der Quantenphysik bekannte Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet die Eigenschaft einer jeden Strahlung, sich sowohl wellen- als auch teilchentypisch zu verhalten. So kann mit Hilfe des Doppelspaltexperiments Beugung und Interferenz, bezeichnend für Wellen, nachgewiesen werden. Der Compton-Effekt wiederum, bei dem sich die Wellenlänge eines Photons im Zuge der Streuung an einem Teilchen vergrößert, lässt sich nur anhand des Teilchenmodells erklären. Photonen sind Elementarteilchen der Quantenphysik und besitzen je nach Wellenlänge bzw. Frequenz der Strahlung eine Energie von:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} . \quad (\text{Gl. 3-1})$$

E	Energie des Photons in J	c	Lichtgeschwindigkeit in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum in J·s	λ	Wellenlänge der Strahlung in m
ν	Frequenz der Strahlung in s^{-1}		

Elektromagnetische Strahlung, zu der auch das sichtbare Licht zählt, überträgt Energie durch elektromagnetische Wellen bzw. Photonen. Die Wellen entstehen durch die Kopplung von elektrischen und magnetischen Feldern (Abb. 3-1).

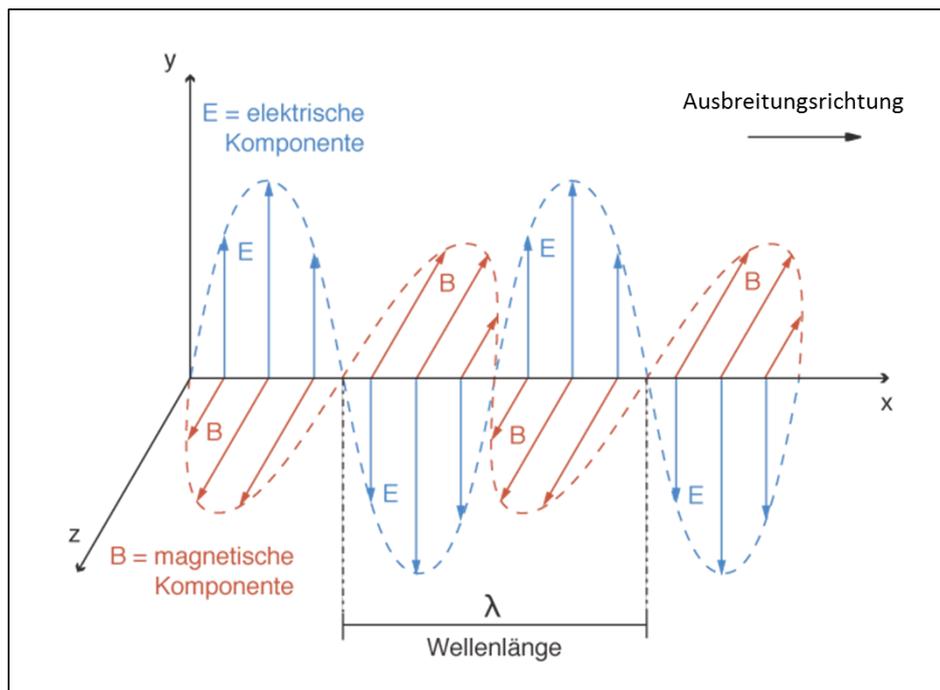


Abb. 3-1: Vektorielle Pfeildarstellung einer elektromagnetischen Welle (Ciesla, 2016)

Diese Strahlung lässt sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge in ionisierende und nicht ionisierende Strahlung einteilen. Sowohl kosmische Höhenstrahlung als auch Röntgenstrahlung und kurzwellige UVC-Strahlung ($\lambda < 250 \text{ nm}$) sind energetisch in der Lage, Elektronen durch Stoßprozesse aus Atomen oder Molekülen zu entfernen. Bei dieser kurzwelligen, hochenergetischen Strahlung kommt der Teilchencharakter verstärkt zum Vorschein. Langwellige und damit energieärmere Strahlung lässt sich dagegen besser mit dem Wellenmodell beschreiben. Dazu gehören UVA und -B, sichtbares Licht und Infrarotstrahlung sowie Mikro- und Rundfunkwellen.

Die Übertragung von Strahlungsenergie auf Atome oder Moleküle kann in Abhängigkeit von der Photonenenergie, welche gemäß Gleichung 3-1 indirekt proportional zur Wellenlänge der Strahlung ist, auf drei verschiedene Arten erfolgen: Rotation, intramolekulare Schwingungen und Anregung der Valenzelektronen. Auch Kombinationen der verschiedenen Anregungsformen sind möglich. Der für die Anwendung in dieser Arbeit besonders interessante, ultraviolette Spektralbereich befindet sich zwischen 100 nm und 380 nm. Hier beruht die Strahlungsabsorption vorrangig auf der Anregung der äußeren Elektronen. Strukturelemente in Molekülen, welche im UV-Bereich absorbieren, nennt man Chromophore. Das können beispielsweise C=C- oder C=O-Doppelbindungen sowie freie Elektronenpaare sein. Die Anhebung der Elektronen erfolgt dabei stets aus besetzten σ -, π - oder n-Orbitalen (HOMO=highest occupied molecular orbital) in leere, antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital). In Abbildung 3-2 sind beispielhaft die Elektronenübergänge in Formaldehyd-Molekülen unter UV-Bestrahlung dargestellt. Strukturell weist Formaldehyd mit der C=O-Bindung und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms zwei chromophore Gruppen auf.

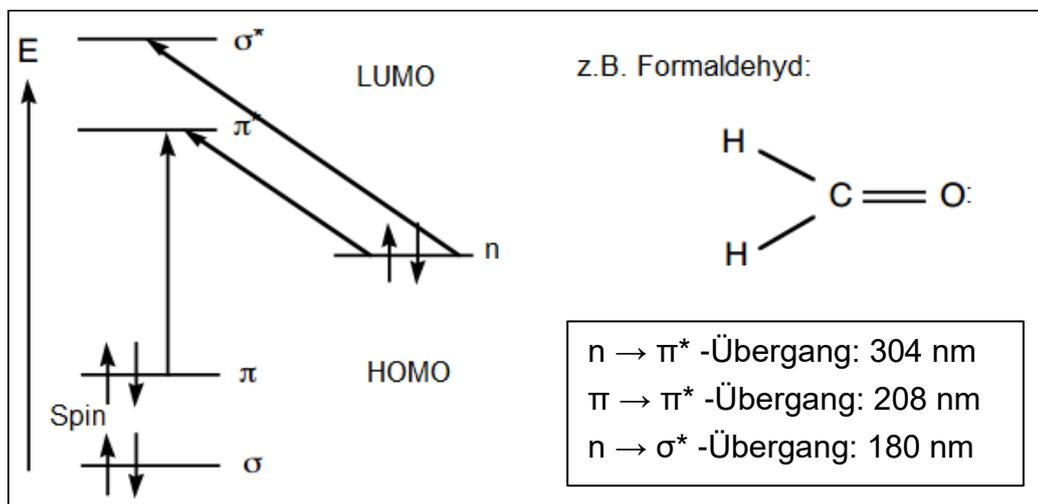


Abb. 3-2: UV-induzierte Elektronenübergänge beim Formaldehyd nach Sperner (2016)

Entspricht die Energiemenge eines absorbierten Photons genau der Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus, so wird das Elektron auf das höhere Orbital befördert. Dabei wird die Strahlung im Bereich der Wellenlänge des absorbierten Photons abgeschwächt. Bei den spektroskopischen Methoden macht man sich diese Eigenschaft der Moleküle zunutze. Die der Strahlungsabsorption zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten werden im nächsten Kapitel erläutert.

3.2 Strahlungsabsorption nach Bouguer-Lambert-Beer

Mit seiner Abhandlung zu Untersuchungen der Lichtintensität aus dem Jahre 1729 gilt Pierre Bouguer (1698-1758) als Begründer der Fotometrie. Wird elektromagnetische Strahlung definierter Intensität $I_0(\lambda)$ durch eine mit gasförmiger oder flüssiger Probe gefüllte Küvette geleitet, wird die austretende Strahlung $I(\lambda)$ um den Betrag $\Delta I(\lambda)$ geschwächt sein.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) - \Delta I(\lambda) . \quad (\text{Gl.3-2})$$

Bouguer entdeckte dabei die direkte Abhängigkeit der Intensitätsabschwächung von der Schichtdicke d der Probe:

$$-\Delta I(\lambda) \sim d . \quad (\text{Gl.3-3})$$

Johann Heinrich Lambert (1728-1777) konkretisierte diesen Ansatz in seinem Werk „Photometria“ (1760), indem er den exponentiellen Charakter der Intensitätsabnahme einführte:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-k(\lambda) \cdot d} . \quad (\text{Gl.3-4})$$

Dabei ist $k(\lambda)$ ein material- und spektralabhängiger Absorptionskoeffizient. 1852 wurde das Bouguer-Lambert'sche Gesetz von August Beer (1825-1863) zum Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe Gl.3-7) vervollständigt. Er entdeckte die indirekte Proportionalität zwischen Strahlungstransmission und der Konzentration c des Absorbanten:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-k(\lambda) \cdot c \cdot d} . \quad (\text{Gl.3-5})$$

Durch Umformen erhält man:

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = k(\lambda) \cdot c \cdot d . \quad (\text{Gl.3-6})$$

Unter Berücksichtigung des linearen Zusammenhangs zwischen natürlichem und dekadischem Logarithmus, wonach gilt: $\log(x) \approx 0,4343 \cdot \ln(x)$, sowie der Umrechnung $\varepsilon = 0,4343 \cdot k(\lambda)$ ergibt sich:

$$E(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d . \quad (\text{Gl.3-7})$$

Unter $E(\lambda)$ versteht man die spektrale Extinktion, also die Auslöschung von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge λ . Der dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ ist eine stoffspezifische Konstante, die außerdem abhängig von der Wellenlänge ist. Die Einheit von $\varepsilon(\lambda)$ wird in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben und kann für stark absorbierende Lösungen Werte von bis zu $10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreichen (Merten, 2005).

Auf Basis des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes lässt sich zu jeder Wellenlänge einer emittierten Strahlung die entsprechende Abschwächung $E(\lambda)$ berechnen. Daraus erhält man

das für jede chromophore Verbindung charakteristische UV-Bandenspektrum. Aussagen zu Lage, Intensität und Gestalt der Banden tragen zur Strukturaufklärung der Probe bei.

3.3 Absorptionsverhalten von Formaldehyd

Aufgrund der hohen gesundheitlichen Relevanz und der weiten Verbreitung von Formaldehyd in vielen Bereichen des Alltags, sind seine chemisch-physikalischen Eigenschaften schon weitgehend aufgeklärt. Dazu gehört auch das Absorptionsverhalten, welches sich anhand der Absorptionsspektren der Verbindung analysieren lässt. Formaldehyd ist sowohl im ultravioletten als auch im infraroten Spektralbereich aktiv. In der Literatur findet man bereits zahlreiche Spektren in unterschiedlichen Datenbanken, wie dem NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemistry WebBook der Coblenz Society (2009) oder dem UV/VIS Spektral-Atlas des Max-Planck-Instituts Mainz (Keller-Rudek, 2013).

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, entstehen Absorptionsbanden durch die Übertragung von Strahlungsenergie auf Atome oder Moleküle und der daraus folgenden Anregung selbiger. Dabei sind im ultravioletten Spektralbereich die Möglichkeiten der Übertragung aufgrund zusätzlicher Energieübergänge vielfältiger. Das bedeutet allerdings auch, dass es in dem vergleichsweise schmalen Wellenlängenbereich häufig zu Überlappungen und Überschneidungen unterschiedlicher Banden kommt, was die Interpretation der Spektren mitunter erschwert. Im relativ breiten, infraroten Spektralbereich ($780 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ mm}$), in dem aufgrund der niederenergetischen Strahlung weniger vielfältige Anregungsformen auftreten, sind die Banden in der Regel schmaler und besser aufgelöst, sodass Aussagen zu Struktur oder Konzentration einer Probe leichter getroffen werden können.

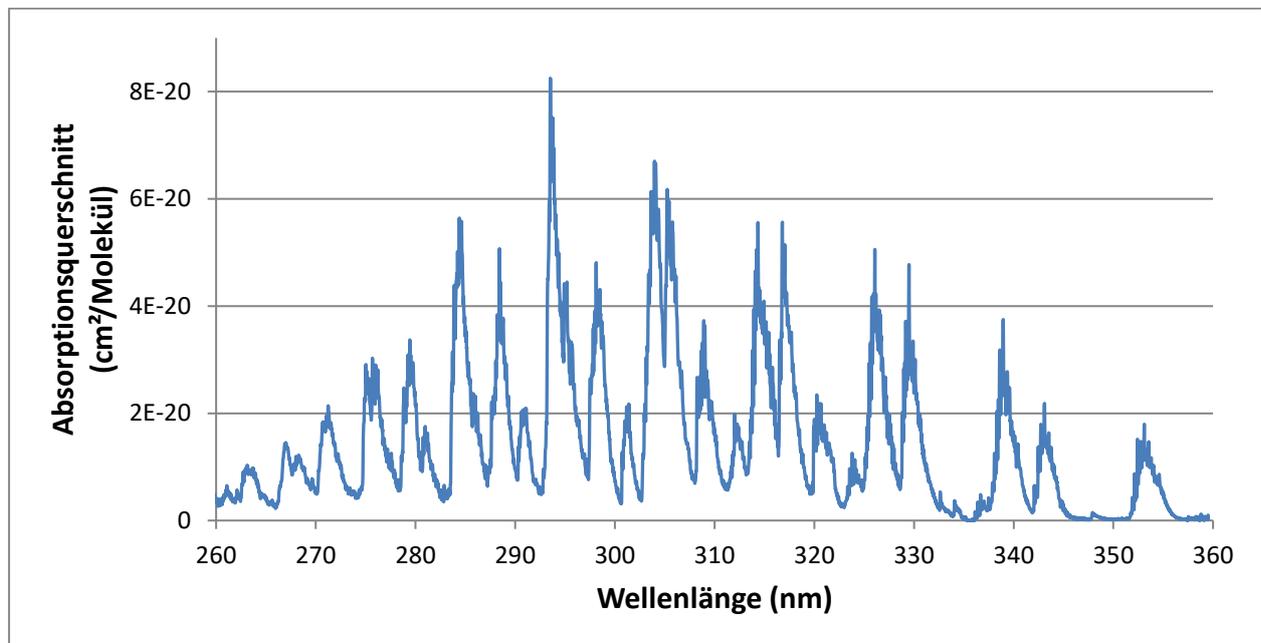


Abb. 3-3: UV-Absorptionsspektrum von Formaldehyd, nach Daten von Bass et al. (1980)

Unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht kommt es bei Formaldehyd, wie bereits in Abbildung 3-2 gezeigt, zu elektronischen Übergängen. In der Regel werden dadurch gleichzeitig auch

Schwingungen und Rotationsbewegungen angeregt (Harris, 2014). Aufgrund der vorhandenen chemischen Struktur mit vier Atomen und drei Achsen kann sich das Molekül zusätzlich in zwölf verschiedenen Varianten bewegen. Durch diese Vielzahl der möglichen Anregungsformen, welche mit nur einem Elektronenübergang einhergehen, sind die Absorptionsbanden im UV sehr breit und zum Teil unübersichtlich (Abb.3-3).

Infrarot-Spektren zeichnen sich im Vergleich zu UV/VIS-Spektren durch Strukturiertheit und schmale Bandenbreiten aus. So lässt sich der Spektralbereich von etwa 3500 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} in charakteristische Bereiche einteilen. Zwischen 3500 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} sorgen beispielsweise nur Streckschwingungen von Einfachbindungen, wie sie im Formaldehyd-Molekül gleich zweimal vorkommen (C-H-Bindungen), für Absorptionsbanden. Im unteren Wellenzahl-Bereich bis circa 1500 cm^{-1} befindet sich der Fingerprint-Bereich, in dem zahlreiche Banden das Molekül als Ganzes charakterisieren. In Abbildung 3-4 ist das IR-Spektrum von Formaldehyd dargestellt. Die signifikantesten Peaks lassen sich jeweils auf Eigenheiten der Molekülstruktur zurückführen (siehe Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Übersicht zu den charakteristischen Peaks des Infrarotspektrums von Formaldehyd (Skrabal, 2008)

Peak-Nummer	Wellenzahl	Molekülstruktur	Anregungsform
1	2843 cm^{-1}	C-H-Einfachbindung	Streckschwingung
2	2783 cm^{-1}	C-H-Einfachbindung	Streckschwingung
3	1746 cm^{-1}	C=O-Doppelbindung	Streckschwingung
4	1500 cm^{-1}	2x C-H-Einfachbindungen	Spreizschwingung
5	1249 cm^{-1}	2x C-H-Einfachbindungen	Schaukelschwingung

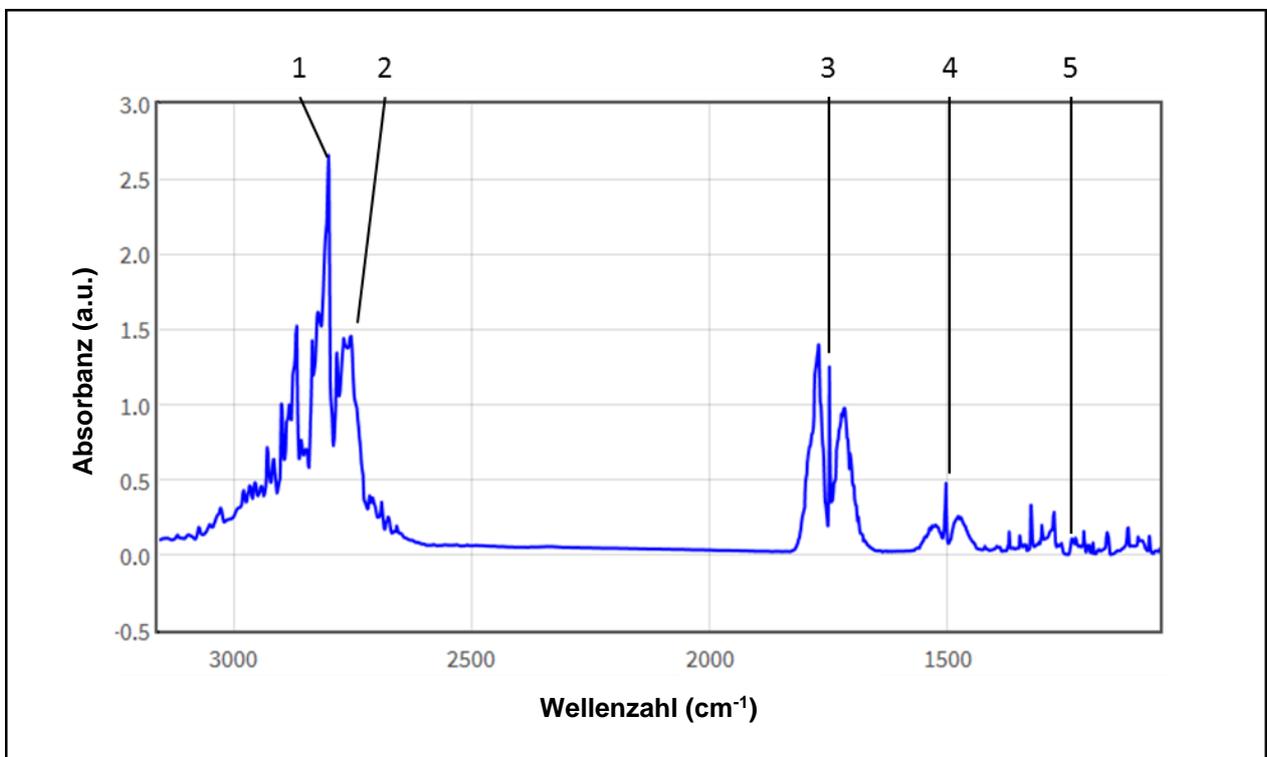


Abb. 3-4: Infrarotspektrum von Formaldehyd aus der NIST-Datenbank (Coblentz Society, 2009)

3.4 Grundlagen der Chemometrie

Nicht zuletzt mit dem Aufkommen der Spektroskopie als Methode der Umweltanalytik führen heutige Untersuchungen zu immer größeren Datenmengen, die mittels einfacher Statistik nicht mehr auszuwerten sind. Durch die ebenfalls enormen Entwicklungen in der Computertechnologie seit Ende der 1980-er Jahre gewannen deshalb die multivariaten, statistischen Methoden der Chemometrie immer mehr an Bedeutung.

Mit Hilfe der Chemometrie werden aus Datensätzen relevante Informationen gewonnen. In Tabelle 3-2 ist der Zusammenhang zwischen Daten und Informationen dargestellt.

Tab. 3-2: Zusammenhänge zwischen Daten und Informationen nach Badertscher (2013)

	Daten	Informationen
Darstellung	<ul style="list-style-type: none"> • Unabhängige Variablen • Messwerte 	<ul style="list-style-type: none"> • Abhängige Variablen • Eigenschaften
Merkmale	<ul style="list-style-type: none"> • Messbar • Nicht unmittelbar gewichtig • Nicht interpretierbar 	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht direkt messbar • Unmittelbar relevant • interpretierbar
Beispiel	<ul style="list-style-type: none"> • Chromatogramme • Absorptionsspektren 	<ul style="list-style-type: none"> • Chemische Strukturen • Konzentrationen

Die Ziele der Chemometrie sind die Strukturierung und Reduzierung großer Datensätze, die Trennung relevanter Informationen vom Rauschen und die damit verbundene Extraktion der Informationen. Schlussendlich können auch Vorhersagen aus Daten unbekannter Proben getroffen werden. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Chemometrie ist, dass der Datensatz tatsächlich über einen Informationsgehalt verfügt und eine Korrelation zwischen Information und Eigenschaft der Probe existiert.

Als Bestandteil der multivariaten (d.h. mehrdimensionalen) Datenanalyse werden in chemometrischen Modellen numerische Lösungsansätze verwendet. Dabei werden neben den eigentlichen Daten auch sogenannte Metadaten analysiert. Metadaten werden erst aus den ursprünglichen Daten gewonnen und nicht im Zuge einer Messung generiert. Als qualitative Werkzeuge der multivariaten Statistik stehen beispielsweise Clusteranalyse, Diskriminanzanalyse oder Hauptkomponentenanalyse zur Verfügung. Quantitative Methoden sind unter anderem die MLR (multiple, lineare Regression), die PCR (Principal Components Regression) und die PLS-Regression (Partial Least Squares).

Chemometrische Modelle finden mit zunehmender Automatisierung in immer mehr Bereichen Anwendung. Große Bedeutung haben sie bereits bei der Qualitätskontrolle von Lebensmitteln oder Treibstoffen, in der Umweltanalytik und in der chemischen Industrie, z.B. bei der Auswertung pharmazeutischer Messungen. Ebenso können Messdaten aus Array-Detektoren, wie sie beispielsweise in Spektrometern vorkommen, aufgrund ihres enormen Umfangs nur chemometrisch ausgewertet werden.

Auch die in die Software des UVA 17 implementierte Mathematik zur Auswertung der Absorptionsspektren basiert auf einem Modell der Chemometrie. Die Bestimmung von Gasgemischen mit bis zu 20 verschiedenen, im ultravioletten Spektralbereich aktiven

Komponenten erfolgt durch die Verrechnung einzelner Absorptionsspektren mit einer Koeffizienten-Matrix, in welcher die wichtigsten Charakteristika jeder einzelnen, kalibrierten Verbindung gewichtet sind. Um diese Matrix erstellen zu können, bedarf es einer komplexen Mathematik-Software wie MATLAB und einer hohen Rechenleistung. Die chemometrische Methode sieht zunächst eine Hauptkomponentenanalyse vor, ehe eine PLS-Regression durchgeführt wird.

3.4.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) dient in erster Linie dazu, Varianzen aus einem Datensatz zu extrahieren. Dadurch lassen sich in komplexen Daten markante Strukturen und wichtige Tendenzen erkennen. Es werden Metadaten erzeugt, welche vom Umfang her wesentlich kleiner sind, als der Originalsatz, aber dennoch alle Varianzen der ursprünglichen Variablen enthält. Schlussendlich wird aus einem hochdimensionalen Datensatz ein niederdimensionaler, bestehend aus nicht-korrelierten, senkrecht zueinanderstehenden Eigenschaftsvektoren, die Hauptkomponenten genannt werden.

Mathematisch betrachtet, resultieren die Hauptkomponenten aus Linearkombinationen. Wie in Abbildung 3-5 ersichtlich, stellt die erste zu bildende Hauptkomponente eine Gerade durch die Variablen dar, welche den Großteil der Varianzen des Datensatzes beschreibt und die Summe der quadrierten Abweichungen minimiert. Die zweite Komponente steht orthogonal zur ersten und erfasst den Großteil der Varianzen, die nicht durch die erste Hauptkomponente beschrieben werden konnten.

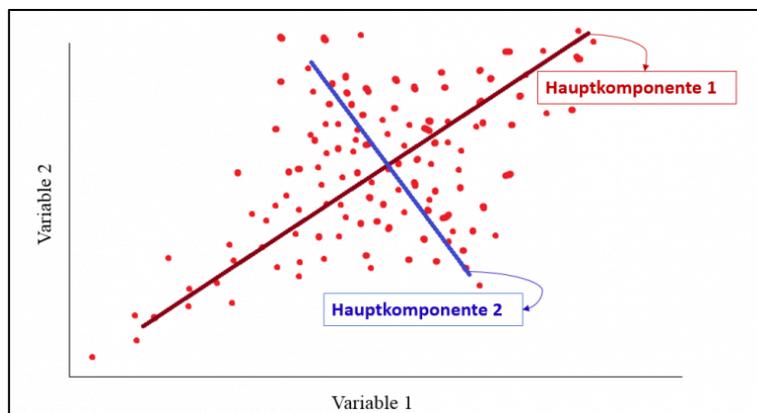


Abb. 3-5: Bildung zweier Hauptkomponenten eines Datensatzes (Mentorium GmbH, 2018)

Jeweils zwei Hauptkomponenten spannen ein Koordinatensystem auf, welches sogenannte Scores enthält, die wiederum durch Gewichtskoeffizienten (Loadings) gekennzeichnet sind (Gasteiger, 2004). Damit können die Ausgangsdaten mit einem Bruchteil der Originaldaten besser beschrieben werden. Die entsprechende Gleichung der Hauptkomponentenanalyse lautet (Thimm, 2009):

$$X = TP^T + E . \quad (\text{Gl. 3-8})$$

X Datenmatrix (hier spektrale Messwerte)

T	Scorematrix
P^T	Faktorenmatrix, transponiert (Loadings)
E	Residualmatrix (Rauschen)

Chemische Datensätze enthalten oft deutlich mehr als zwei Dimensionen, was die menschliche Vorstellungskraft zwar meist übersteigt, mathematisch jedoch nach dem oben beschriebenen Verfahren zu berechnen ist.

Auf diese Weise können die enormen Datenmengen, die aus der Erzeugung der Kalibrierspektren resultieren, auf die wesentlichen Informationsgehalte der einzelnen Komponenten reduziert werden. Im nächsten Schritt werden diese Daten einer Regression unterzogen.

3.4.2 PLS-Regression

Die Partial-Least-Squares-Regression (Regression der partiellen, kleinsten Quadrate) ist eine der bekanntesten Methoden der Datenanalyse. Dabei wird eine Gerade so durch die Datenpunkte gelegt, dass die Quadrate der Abweichungen minimal werden. Gleichzeitig erhält man somit das maximale Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden. Wendet man die PLS auf die aus der PCA gewonnenen Metadaten an, ist man fortan in der Lage, aus den Messdaten Vorhersagen für die Scores der Hauptkomponenten zu treffen und damit für die Messdaten selbst. Im Sinne der Spektroskopie dient die PLS-Regression somit zur quantitativen Auswertung der Kalibrierspektren unterschiedlicher Konzentrationen. Dafür wird eine Kalibriergerade für den relevanten Konzentrationsbereich erstellt und über Matrizen aus den x -Werten (Messdaten der Spektren) die Zielgröße y (Konzentration) bestimmt (Thimm, 2009).

$$y_i = \beta_0 + x_i^T * \beta_i . \quad (\text{Gl. 3-9})$$

y_i	Zielgröße der Regression (hier Konzentration)
β_0, β_i	Regressionskoeffizienten
x_i^T	Matrix der Messwerte, transponiert

4. Stand der Technik der Formaldehydfassung

So alt wie das Wissen um die Gefährlichkeit von Formaldehyd selbst, so alt sind auch die ersten Verfahren zur Bestimmung dieser Verbindung. Aufgrund der mannigfaltigen Darreichungsform belasteter Proben in den unterschiedlichsten Konzentrationen gibt es inzwischen eine Vielzahl verschiedener Mess- und Detektionsmethoden für Formaldehyd. Bei der Betrachtung gasförmiger Probenströme unterscheidet man prinzipiell Verfahren, bei denen Formaldehyd direkt in der Gasphase gemessen wird, und solche, bei denen es zunächst in flüssiger oder fester Phase angereichert wird, um anschließend zu derivatisieren und die Probe im Labor zu analysieren. Zwei Vertreter beider Kategorien werden im Folgenden beschrieben, um anschließend die Vor- und Nachteile von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Methoden herauszustellen und ihre prinzipielle Eignung für die Überwachung von Biogasanlagen zu bewerten.

4.1 Diskontinuierliche Messmethoden

Vor allem im Rahmen behördlicher Überwachungen kommen zur Erfassung von Formaldehydemissionen diskontinuierliche Verfahren auf nasschemischer Basis zum Einsatz. Die zwei Messmethoden, die dabei am häufigsten zur Anwendung gelangen, sind das 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Verfahren (DNPH) und das 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol-Verfahren (AHMT). Beide sind neben der kaum noch angewandten MBTH-Methode (3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon) in der VDI-Richtlinie 3862 beschrieben.

Das DNPH-Verfahren ist eine weltweit anerkannte Standardmethode zum quantitativen Nachweis von Aldehyden und Ketonen. Dabei kommt es in einer sauren, mit DNPH versetzten Acetonitril-Lösung zur Derivatisierung der Carbonylgruppe (Abb. 4-1). Die dabei entstandenen Hydrazone werden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt und anschließend bei 341 nm spektrometrisch analysiert. Hydrazone werden durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Hydrazin oder seinen Derivaten gebildet. Die Probenahme erfolgt entweder durch Absorption mittels Gaswaschflaschen oder durch Adsorption in mit DNPH versehenen Kartuschen.

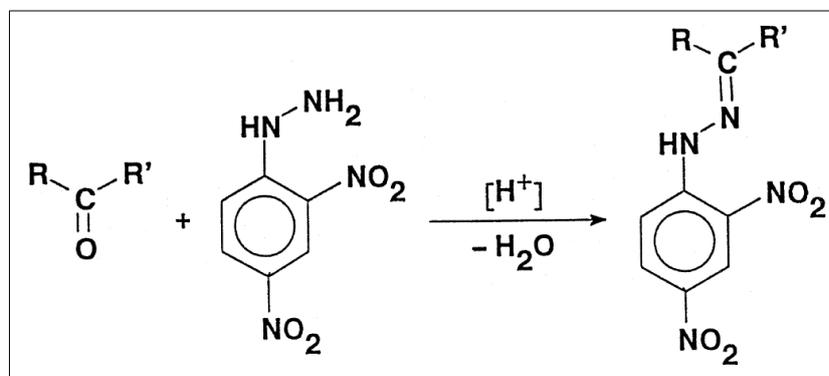


Abb. 4-1: Reaktion von DNPH mit einer Carbonylgruppe (Verein Deutscher Ingenieure, 2000)

Zu beachten sind mögliche Verfälschungen der Ergebnisse bei Anwesenheit von Urotropin oder großen Mengen Wasserdampf im Abgas.

Beim AHMT-Verfahren findet die Umsetzung des Formaldehyds, anders als bei der DNPH-Methode, im alkalischen Milieu statt. Dort reagiert das AHMT mit Aldehyden unter Bildung eines farblosen Komplexes, welcher zu einem purpurnen Tetrazin-Derivat oxidiert wird. Bei Tetrazin handelt es sich um ein aromatisches Sechseck mit vier Stickstoffatomen innerhalb der Ringstruktur. Seine Konzentration wird anschließend photometrisch bei 550 nm detektiert. Die Probenahme erfolgt ebenfalls per Absorption in Gaswaschflaschen. Nachteilig bei dieser Methode ist die Erfassung der Aldehyde als Summenparameter, obwohl die Ansprechempfindlichkeit der übrigen Aldehyde wesentlich geringer ausfällt, als die des Formaldehyds (Verein Deutscher Ingenieure, 2001).

Bei beiden Verfahren werden die Formaldehydkonzentrationen aus volumetrisch bestimmten Abgasmengen vor Ort gelöst oder chemisch gebunden und müssen anschließend im Labor auf den Aldehyd-Gehalt hin untersucht werden. Diskontinuierliche Methoden stehen für hohe Messpräzision und geringe Anfälligkeit gegenüber Querempfindlichkeiten. Der personelle und zeitliche Aufwand dieser Methoden sowie die räumliche Trennung von Probenahme- und Analysenort machen eine Automatisierung der Formaldehydüberwachung jedoch nicht realisierbar. Damit sind Emissionsmessungen nur stichprobenartig möglich. Kurzfristige Reaktionen auf ansteigende oder abfallende Werte, wie durch Anpassung der Motoreneinstellungen, sind nicht möglich.

4.2 Kontinuierliche Messmethoden

Für die automatisierte Überwachung von industriellen Spurengasemissionen kommen heute vorrangig photoakustische Methoden, wie die quarzverstärkte, photoakustische Spektroskopie (QEPAS, quartz enhanced photoacoustic spectroscopy), und die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie zum Einsatz.

4.2.1 Photoakustische Messmethoden

Das Messprinzip beruht auf der Absorption von Strahlungsenergie sowie deren Umwandlung in Schallwellen. Wird das Licht eines modulierten IR-Laserstrahls von den Molekülen einer Gasprobe absorbiert, gelangen diese in höhere Energiezustände. Die Energieabgabe aufgrund der sich anschließenden Relaxation erfolgt anders als bei konventionellen spektroskopischen Methoden nicht in Form von Strahlungsenergie, sondern strahlungslos als kinetische Energie. Daraus folgt eine lokale Temperaturerhöhung, welche einen Druckanstieg nach sich zieht. Mit Hilfe eines pulsierenden Laserstrahls lassen sich so periodische Druckschwankungen, vergleichbar mit Schallwellen, erzeugen, deren Frequenz regelbar ist (Berger, 2017). Je höher die Konzentration des zu untersuchenden Gases in der Probe ist, desto stärker fallen die Druckwellen aus. In Abbildung 4-2 ist das Prinzip einer solchen photoakustischen Messeinrichtung dargestellt.

Stand der Technik der Formaldehydfassung

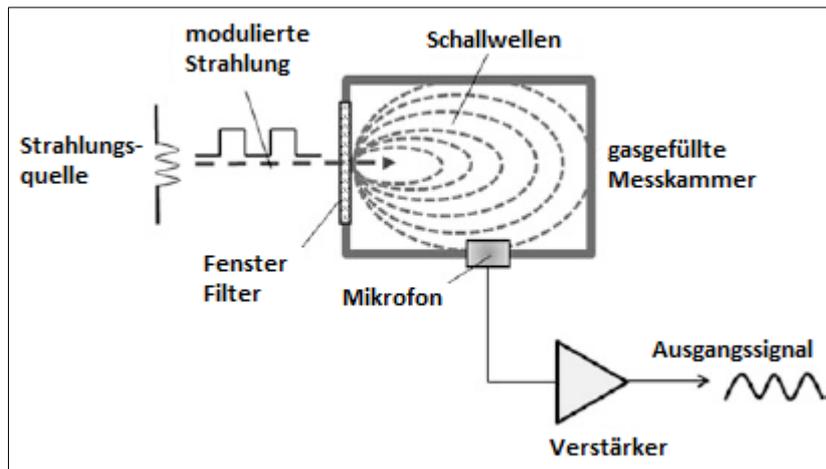


Abb. 4-2: Schematischer Aufbau einer photoakustischen Messzelle (Wiegleb, 2016)

4.2.2 FTIR-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit zur kontinuierlichen Erfassung von gasförmigen Emissionen ist die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Da diese Methode im weiteren Verlauf der Arbeit praktische Anwendung findet, werden ihre Grundlagen im Folgenden etwas genauer beschrieben.

Bei elektromagnetischer Strahlung im Spektralbereich von 780 nm bis 1 mm spricht man vom infraroten Bereich. Zusammen mit dem sichtbaren und ultravioletten Spektrum bildet er die Grundlage der optischen Messmethoden. Die Absorption von infraroter Strahlung durch Materie führt zu Schwingungen von Molekülbindungen. IR-aktiv sind Moleküle mit veränderbarem oder induzierbarem Dipolmoment. Bei mehratomigen Molekülen kommt es zu Überlagerungen diverser Grundschwingungen, sodass im Infrarotspektrum mehrere Absorptionsbanden erscheinen. Dadurch werden Multikomponentenanalysen möglich. Mit Hilfe der IR-Spektrometrie lassen sich eine Vielzahl organischer und anorganischer Gase bestimmen. Infrarotfotometer bestehen hauptsächlich aus Strahlungsquelle, Interferometer, Küvette und Detektor (Abb. 4-3).

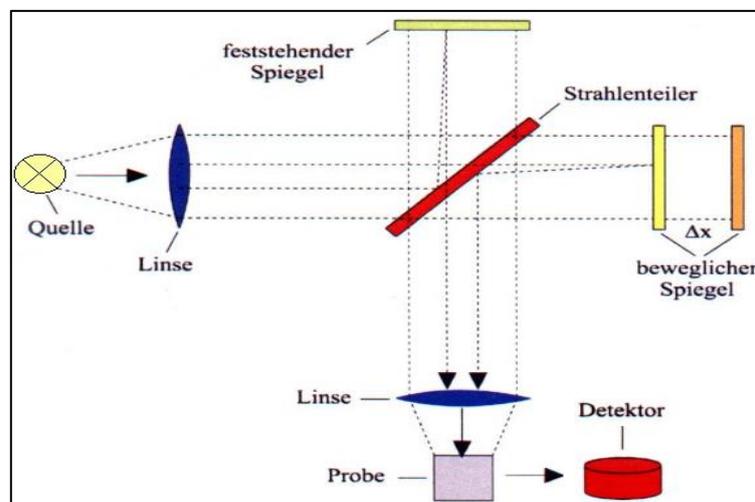


Abb. 4-3: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers (Thimm, 2009)

Als Strahlungsquelle des bei der Dr. Födisch AG eingesetzten FTIR-Spektrometers Tensor II der Firma Bruker Optik fungiert ein sogenannter Globar (englisches Kunstwort aus „glow“ (Glühen) und „bar“ (Stab)). Dabei handelt es sich um ein Widerstands-Heizelement aus Siliziumcarbid zur Erzeugung einer breitbandigen IR-Strahlung. Strahlengang und Spiegel sind so angeordnet, dass sie ein Interferometer bilden. Als Küvette dient eine beheizte, mit Polyimid-Schaum ausgekleidete Messzelle aus Edelstahlblech. Für die Detektion des Interferenzmusters ist im Tensor II ein pyroelektrischer DLaTGS-Detektor (deuteriertes, L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat) verbaut. Die Interferogramme jeder Wellenlänge der IR-Strahlung werden anschließend computergestützt mittels Fourier-Transformation vom Zeit- in den Frequenzbereich übertragen, sodass man das Intensitätsspektrum der Eingangsstrahlung erhält. In der VDI Richtlinie 3862 (Blatt 8) ist ein Verfahren zur Bestimmung gasförmiger Emissionen aus Verbrennungsmotoren mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie beschrieben. Um die Abschwächung der Strahlung im Zuge der Absorption durch Moleküle in der Probe zu erfassen, muss ein Nullspektrum (Intensitätsspektrum ohne IR-aktives Gas) aufgenommen und mit dem Intensitätsspektrum der Probe verrechnet werden. Das Extinktionsspektrum, welches sowohl qualitativ als auch quantitativ ausgewertet werden kann, erhält man mittels folgenden Zusammenhangs:

$$E(\lambda) = \lg \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} . \quad (\text{Gl.4-1})$$

$E(\lambda)$ Extinktion im Bereich der Wellenlänge λ

$I_0(\lambda)$ Intensität des Nullspektrums

$I(\lambda)$ Intensität des durch die Probe abgeschwächten Spektrums

Ein Beispiel für die Entstehung eines Extinktionsspektrums aus Interferogrammen ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

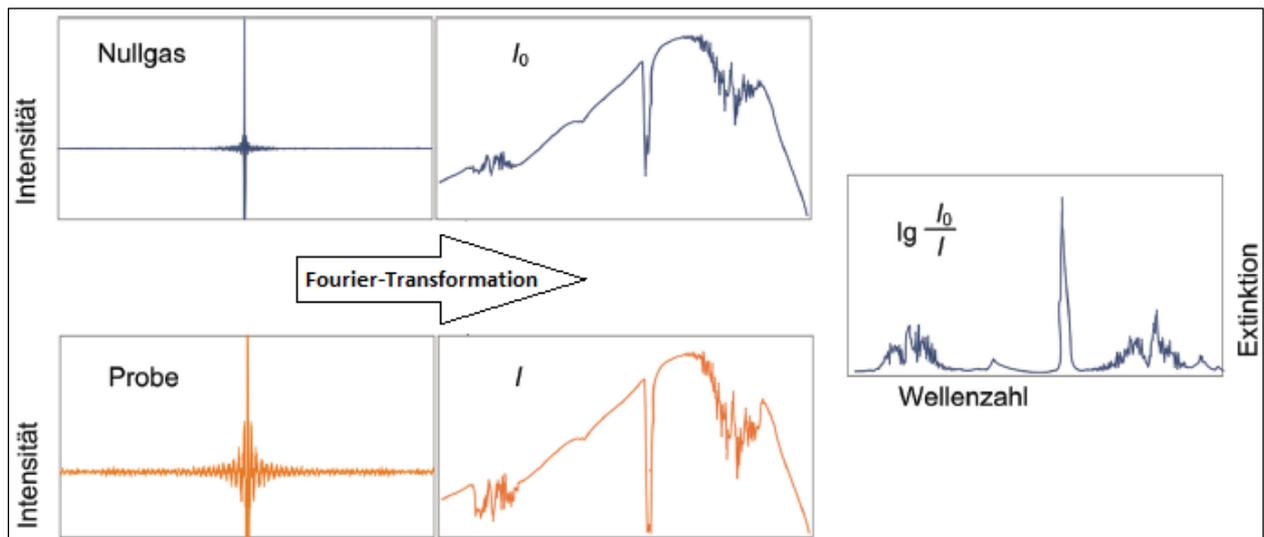


Abb. 4-4: Schema zur Erzeugung des Extinktionsspektrums aus Intensitätsspektren (Verein Deutscher Ingenieure, 2015)

Stand der Technik der Formaldehyderfassung

Sowohl photoakustische Methoden als auch die FTIR-Analyse sind technisch sehr anspruchsvoll und dementsprechend kostenintensive Technologien. Für den Betreiber einer kleinen oder mittelgroßen Biogasanlage ist dieser finanzielle Aufwand wirtschaftlich nicht darstellbar. Des Weiteren gibt es bei beiden Verfahren Querempfindlichkeiten gegenüber Kohlenwasserstoffen, welche natürlicherweise in den Abgasen von Verbrennungsmotoren vorzufinden sind. Dies kann zu deutlichen Messwertabweichungen gegenüber den nasschemischen Verfahren führen (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2017).

Tab. 4-1: Vergleich von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren

	Vorteile	Nachteile
Diskontinuierlich (DNPH, AHMT)	<ul style="list-style-type: none"> • Kostengünstig • Präzise • Kaum anfällig gegenüber Querempfindlichkeiten 	<ul style="list-style-type: none"> • Eingeschränkter Messbereich und Nachweisgrenze • Keine Aussagen vor Ort • Nur Momentaufnahme des Prozesses
Kontinuierlich (QEPAS, FTIR)	<ul style="list-style-type: none"> • Automatisierung, Online-Messung möglich • Verbesserte Reproduzierbarkeit • Gesamtheitliches Abbild des Prozesses 	<ul style="list-style-type: none"> • Kostenintensiv • Betreuungsintensiv • Querempfindlichkeiten gegen Kohlenwasserstoffe

5. UV-Analysator UVA 17

Die in den vorangestellten Kapiteln erläuterten Rahmenbedingungen dienten der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG zum Anlass, ein Messsystem zu entwickeln, welches in der Lage ist, einschlägige Komponenten von Abgasen aus Verbrennungsmotoren oder verfahrenstechnischen Anlagen in niedrigen Konzentrationen kontinuierlich zu erfassen. Das Ergebnis intensiver Forschungsarbeit ist der UV-Analysator UVA 17. Dabei handelt es sich um einen Spektrometer-basierten Heißgasanalysator, der bis zu 20 UV-aktive Komponenten simultan erfassen kann. Der ultraviolette Spektralbereich weist in Bezug auf die Spektroskopie gegenüber dem infraroten Bereich sowohl Vor- als auch Nachteile auf, welche in Tabelle 5-1 zusammengestellt sind.

Tab. 5-1: Vor- und Nachteile der Spektroskopie im UV-Bereich

	Vorteile	Nachteile
UV-Spektralbereich	<ul style="list-style-type: none"> • Große Absorptionskoeffizienten, dadurch hohe Signale • Zusätzliche Anregungsform: Elektronenübergänge • Keine Störeinflüsse durch CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Schmalere Spektralbereich nutzbar (ca. 180-400 nm) • Überlappende Absorptionsbanden, dadurch Querempfindlichkeiten

Für die konkrete Anwendung im UV-Analysator stellt der eng begrenzte Spektralbereich keine Beeinträchtigung dar, da viele Abgaskomponenten von Interesse Absorptionssignale zwischen 180 nm und 400 nm liefern (siehe Abb. 6-1, S.35). Die dabei auftretenden Querempfindlichkeiten werden mathematisch mit Hilfe des chemometrischen Modells kompensiert. Auf diese Weise können unter anderem Verbindungen wie SO₂, NO und NO₂ in Messbereichen unterhalb von 50 mg·m⁻³ erfasst werden. Aufgrund der hohen Temperaturen der gasberührten Teile von 200 °C ist die Messung ammoniakhaltiger Abgase möglich, welche andernfalls zum Verschluss von Leitungen durch ausfallende Ammoniumsalze führen würden. Mit Hilfe einer zusätzlich verbauten Zirkoniumoxid-Messzelle, ähnlich der Lambda-Sonde im PKW, kann der Sauerstoffgehalt im Messgas bestimmt werden. Damit kann der Analysator auch zur kontinuierlichen, ganzheitlichen Prozessüberwachung eingesetzt werden. Das Messgerät kann aufgrund seiner Robustheit in vielen Industriezweigen, wie beispielsweise Anlagen der Energieerzeugung, Müllverbrennungsanlagen oder Raffinerien, zum Einsatz kommen.

5.1 Aufbau des Analysators

Die zentrale Baugruppe des Analysators UVA 17 ist die optische Bank. Sie besteht aus einer Xenon-Blitzlampe, einer beheizten Edelstahlküvette, einem Parabol-Umlenkspiegel und einem Spektrometer als Detektoreinheit. Ein weiterer wichtiger Bestandteil ist der Gasverteilerblock, der, ausgestattet mit Drucksensoren und Regelventilen, den Gasstrom durch das Messgerät

UV-Analysator UVA 17

reguliert. In dem 19 Zoll-Standardgehäuse aus Aluminium sind außerdem verschiedene Hardware-Komponenten, wie Mainboard, I/O-Board (Input/Output) und ein Ein-Platinen-Computer der Marke Raspberry Pi integriert. In Abbildung 5-1 ist der Aufbau des UVA 17 dargestellt. Zu beachten ist, dass die Küvette und Teile des Gasverteilerblockes zur thermischen Isolierung während des Betriebes von einer mit Kunststoffschäum ausgekleideten Aluminiumhaube abgedeckt sind. Des Weiteren sind das Spektrometer und der Spiegelblock in eine von Instrumentenluft durchströmte und temperierte Box aus Glasfaser verstärktem Kunststoff eingehaust. Dadurch werden Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüsse der Geräteumgebung auf die genannten Komponenten minimiert.

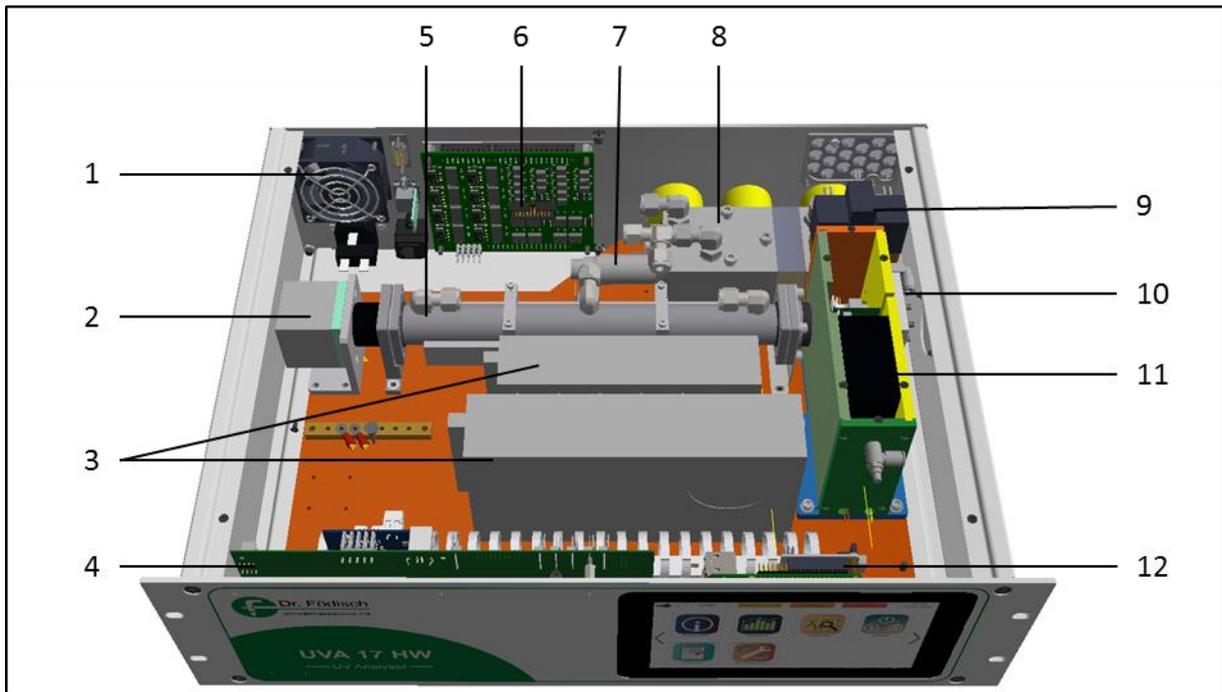


Abb. 5-1: Schematischer Aufbau des Analysators UVA 17 (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b)

1	Lüfter	7	Sauerstoffsensor
2	Xenon-Blitzlampe	8	Gasverteilerblock (beheizt)
3	Netzteile	9	Ventilstation
4	Mainboard	10	Spiegelblock
5	Küvette (beheizt)	11	Spektrometer (beheizt)
6	I/O-Board	12	Mini-Computer mit Display

5.2 Funktionsweise des UVA 17

5.2.1 Der optische Weg

Der optische Weg des Analysators, dargestellt in Abbildung 5-2, beginnt mit der Lichtquelle, einer Xenon-Blitzlampe. Dabei handelt es sich um eine mit Xenon und Quecksilber befüllte Hochdruck-Gasentladungslampe. Dieser sogenannte Flash mit einer Leistung von 2 Watt emittiert ein kontinuierliches und hochenergetisches Spektrum im Bereich von etwa 185 nm bis

2000 nm. Seine Form und die absolute Höhe der Intensität sind von der Justierung der optischen Bank, allen voran der Einstellung des Parabolspiegels, abhängig.

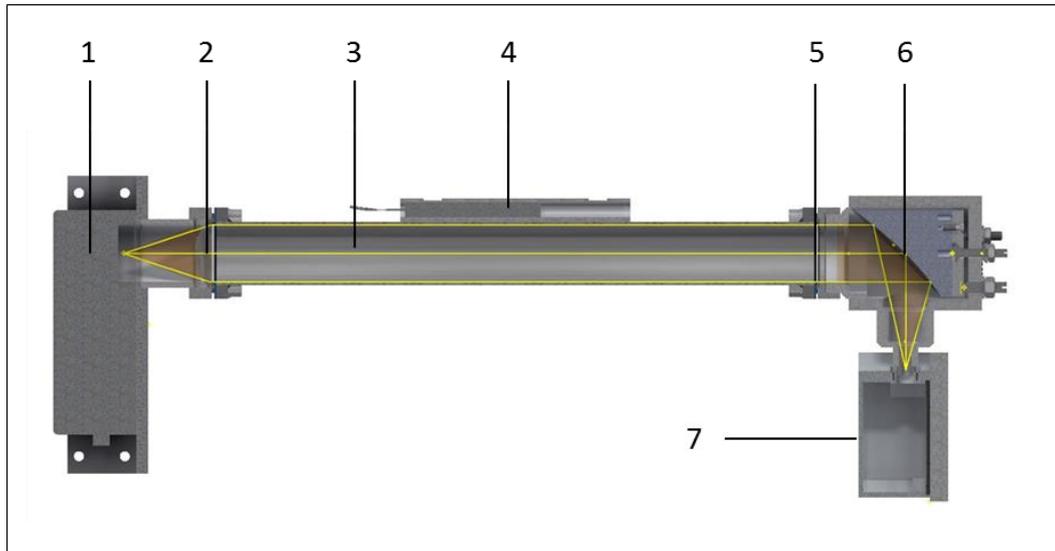


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der optischen Bank mit Strahlengang (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b)

1	Xenon-Blitzlampe	5	Quarz-Fenster
2	Sammellinse aus Quarz	6	Off-Axis-Parabolspiegel
3	Küvette	7	Spektrometer
4	Küvetten-Heizung		

Die Strahlung wird am Messzelleneingang durch eine Sammellinse aus Quarzglas parallelisiert, um anschließend das gesamte Volumen in der Küvette zu durchfluten. Quarz eignet sich aufgrund der hohen Transmission von infraroter und ultravioletter Strahlung sowie seiner chemischen Stabilität gegenüber aggressiven Medien besonders für diese Anwendung. Der Ausgang der Küvette ist durch ein Fenster, ebenfalls aus Quarzglas, begrenzt.

Die Küvette wird durch eine Heizpatrone auf 200 °C erhitzt. Somit wird sichergestellt, dass Komponenten mit niedrigen Taupunkten (z.B. Wasser) nicht auskondensieren und salzbildende Verbindungen wie Ammoniak keine Ablagerungen verursachen. Für den Betreiber der Anlage ergibt sich der Vorteil, dem Messsystem keine aufwendige Gasaufbereitung vorschalten zu müssen. Die konstruktive Schwierigkeit besteht darin, die beheizten, gasberührten Teile wie Messzelle, Filter und Pneumatik thermisch von temperaturempfindlichen Bauteilen wie Elektronik und Sensorik zu trennen (Wiegler, 2016). Dies geschieht durch eine Aluminiumhaube, welche mit dem Hochleistungskunststoff Polyimid ausgekleidet ist. Dieses Material, welches auch in der Luft- und Raumfahrt verwendet wird, ist für den Dauereinsatz bei Temperaturen bis 230 °C geeignet (Kaiser, 2016).

Am Messzellenausgang befindet sich der Off-Axis-Parabolspiegel aus Magnesiumfluorid beschichtetem Aluminium. Magnesiumfluorid (MgF_2) ist ein chemisch sehr stabiles Salz des Magnesiums, welches sich zusätzlich durch hervorragende, optische Eigenschaften auszeichnet. Es ist im Bereich von 120 nm bis 2 μm durchlässig für elektromagnetische Strahlung und verfügt über einen niedrigen Brechungsindex. Magnesiumfluorid eignet sich somit besonders gut als Beschichtungsmaterial für optische Bauteile, da es diese vor Korrosion

schützt und gleichzeitig die Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung kaum beeinflusst. Als Spiegelmaterial wird Aluminium eingesetzt, da es im Gegensatz zu Silber oder Gold im ultravioletten Spektralbereich hohe Reflexionsgrade erzielt (Krujatz, 2002). Ein entsprechendes Diagramm ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

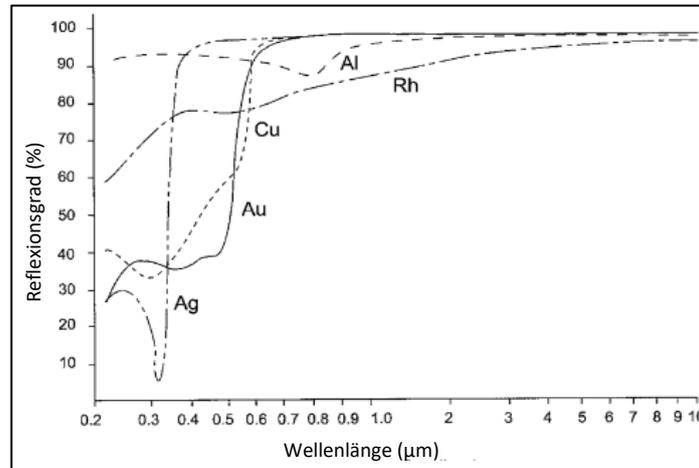


Abb. 5-3: Reflexion verschiedener metallischer Materialien (Materion, 2012)

Der Spiegel ist so geformt, dass er das einfallende Licht im rechten Winkel umlenkt und auf den Eintrittspalt des Spektrometers fokussiert. Bevor der Analysator zur Messung verwendet werden kann, muss der Spiegel so eingestellt werden, dass die auf den Detektor treffende Strahlung maximiert wird. Zu diesem Zweck ist der Spiegel beweglich auf drei Madenschrauben gelagert, wodurch er ausgerichtet und der Fokus eingestellt werden kann.

Der Aufbau und die Funktionsweise des Spektrometers als zentrales Bauteil im Analysator werden in Abschnitt 5.3 näher erläutert.

5.2.2 Pneumatik

Für die Förderung des Messgases innerhalb des Gerätes ist der Gasverteilerblock samt Ventilstation zuständig (Aufbau siehe Anhang 1). Der Kern dieser Baugruppe ist der Ejektor, welcher sich am Ausgang der Messzelle befindet und nach dem Prinzip einer Strahlpumpe arbeitet. Durch die mit hohem Druck aus der Treibdüse des Ejektors austretende Instrumentenluft, auch als Nullgas bezeichnet, wird in der Messzelle ein Unterdruck erzeugt (Abb. 5-4, a). Dadurch wird Messgas eingangsseitig durch einen Partikelfilter angesogen. In Abbildung 5-4, b) ist der Gaslaufplan im Messbetrieb dargestellt. Die beiden Drucksensoren p1 und p2 erfassen sowohl den durch den Ejektor erzeugten Unterdruck als auch den Druck des einströmenden Messgases. Zusammen mit dem Proportionalventil V3, welches die Treibluft steuert, lässt sich so der Unterdruck in der Messzelle regeln und damit der Durchfluss im Gerät einstellen.

Zur Nullpunktsetzung oder im Falle einer Störung wird der Analysator in den sogenannten Nullgasbetrieb versetzt. Dabei werden sämtliche gasberührte Teile mit Instrumentenluft gespült. Das Ventil V3 versorgt weiterhin den Ejektor mit Treibluft, zusätzlich wird das Ventil V2 geöffnet. Somit wird gewährleistet, dass der Druck des Nullgases auf die Messzelle so groß ist, dass kein Messgas in die Küvette gelangt. Das Nullgasventil V2 erlaubt somit außerdem eine

Rückspülung von EingangsfILTER und KÜvette. Der entsprechende Gaslaufplan für den Nullgasbetrieb ist in Anhang 2 dargestellt.

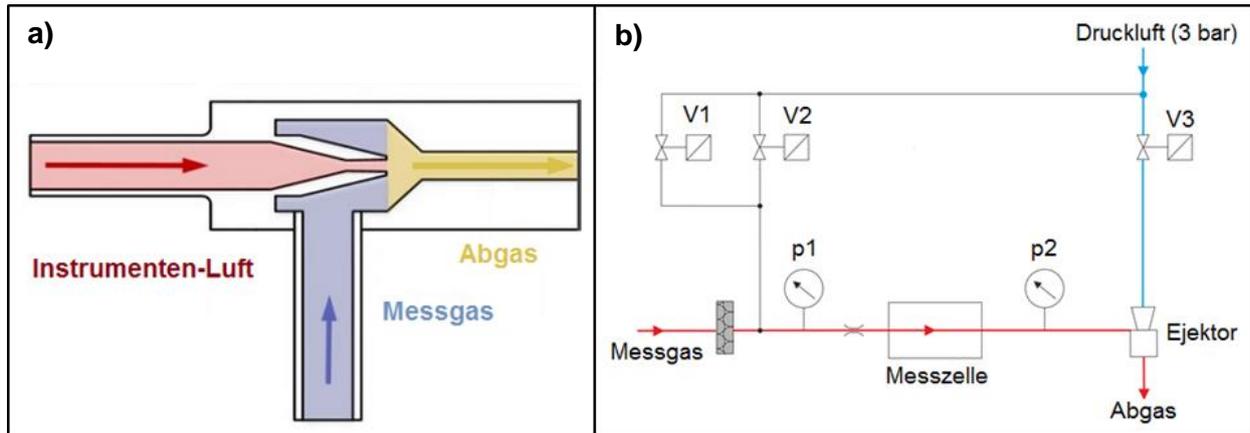


Abb. 5-4: a) Funktionsprinzip eines Ejektors; b) Gaslaufplan des Analysators im Messbetrieb (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, 2018b)

Im Falle eines Stromausfalles kommt das Ventil V1 zum Tragen, da dieses stromlos öffnet, während die Ventile V2 und V3 schließen. Somit wird gewährleistet, dass das Gerät nach Erliegen der Energieversorgung weiterhin mit I-Luft gespült wird. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn sich im Gerät noch Messgas befindet, welches Komponenten enthält, die bei Taupunktunterschreitung aggressive Ablagerungen, wie Säuren oder Salze bilden.

5.3 Aufbau und Funktionsweise des UV-Spektrometers

Das Spektrometer bildet die Detektoreinheit des Analysators und ist damit eines der wichtigsten Bauteile im Gerät.

Spektrometer sind Apparate zur Erfassung der Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Die Strahlung gelangt durch einen Eintrittsspalt in den Aufbau, wo es mittels Kollimators parallelisiert wird. Dabei handelt es sich um eine Sammellinse oder einen entsprechend gekrümmten Spiegel. Dieser lenkt das Lichtbündel auf ein dispersives Element, bevor es durch einen Fokussiersiegel auf den eigentlichen Detektor zentriert wird. Von besonderer Bedeutung ist die Wahl des Dispersers, da hiervon die Größe des zu betrachtenden Spektralbereiches und die mögliche Auflösung abhängen. Unter Dispersion von Licht versteht man die unterschiedlich starke Winkelspreizung verschiedener Wellenlängen hinter einem Dispersionselement (Neumann, 2012). Daraus resultiert beispielsweise die Streuung weißen Lichts in seine farbigen Bestandteile. Grundsätzlich unterscheidet man diesbezüglich Prismenspektrometer von Gitterspektrometern. Der Einsatz eines Prismas verspricht zwar eine hohe Lichtausbeute, eignet sich aber nur bei der Betrachtung des gesamten optischen Spektrums bei zugleich geringen Anforderungen an die Auflösung. Zur genauen Untersuchung eines kleinen Wellenlängenbereichs, wie dem ultravioletten, empfiehlt sich die Verwendung eines Beugungsgitters, wodurch allerdings Einbußen bei der Strahlungsintensität in Kauf genommen werden müssen (Büchler, 2009).

UV-Analysator UVA 17

Das speziell für die Anwendung im UV-Analysator konfigurierte Fabrikat „Flame-U“ der Firma Ocean Optics zeichnet das Spektrum im Bereich von 180 nm bis 400 nm, verteilt auf 2048 Pixel, auf. Daraus resultiert eine maximale Auflösung von: $\frac{400nm-180nm}{2048} = 0,107nm$.

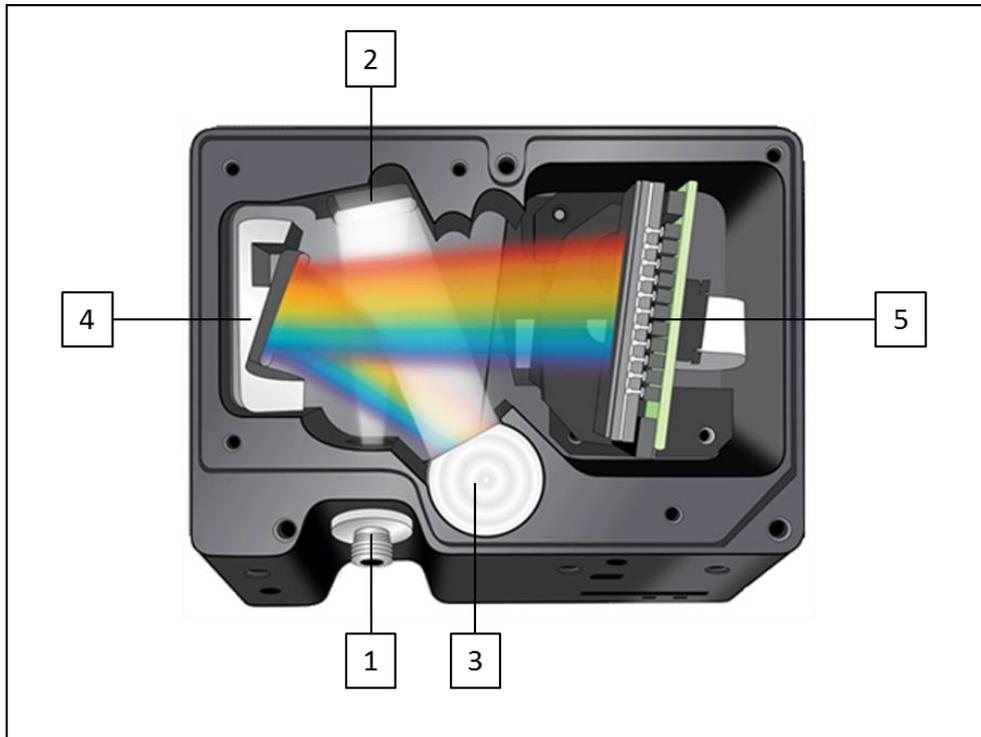


Abb. 5-5: Schematischer Aufbau der Spektrometer-Serie „Flame“ von Ocean Optics (Lisk, 2015)

- | | | | |
|---|----------------------------------|---|-------------------|
| 1 | Eintrittsspalt | 4 | Fokussier-Spiegel |
| 2 | Kollimator (Kollimationsspiegel) | 5 | CCD-Sensor |
| 3 | Beugungsgitter | | |

In Abbildung 5-5 ist der Aufbau des „Flame“-Spektrometers schematisch dargestellt. Der Eintrittsspalt (1) hat die Aufgabe, die einfallende Strahlung räumlich zu begrenzen und den sich anschließenden Kollimator (2) mit einem geometrisch sauberen Lichtkegel zu versorgen. Der Spalt ist auswechselbar und in den Größen 5 μm oder 10 μm erhältlich. Je größer die Spaltbreite gewählt wird, desto höher ist die Strahlungsintensität, welche den Aufbau passiert. Gleichzeitig erhöht sich aber auch der Streulichtanteil, sodass das spektrale Rauschen ebenfalls zunimmt. Als Kollimieroptik dient ein Aluminiumspiegel, der die UV-Strahlung senkrecht auf das Beugungsgitter (3) lenkt. Um eine korrekte Betriebsweise des Gitters zu gewährleisten, muss es parallel beleuchtet werden. Als Substrat, in welches eine Linienstruktur eingearbeitet ist, dient aufgrund seiner optischen Eigenschaften ebenfalls Aluminium. Das sorgt außerdem für eine hohe thermische Stabilität des Dispersers. Das Gitter ist als drehbarer Einsatz konzipiert, sodass beim Einbau die gewünschte Startwellenlänge des Spektralbereichs eingestellt und fixiert werden kann. Das Dispersionselement sorgt dafür, dass alle Strahlen gleicher Wellenlänge parallel verlaufen, aber jede Wellenlänge in einem anderen Winkel abgestrahlt wird. Die Strahlung trifft im Folgenden auf einen Fokussierspiegel (4), der sie auf die Detektoroberfläche (5) leitet.

Der CCD-Sensor (engl.: charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Bauteil)) ist das Detektorelement des Spektrometers. Dabei handelt es sich um ein Halbleiter-Array (englisch für Datenreihe, Reihe), das unter Anwendung des photoelektrischen Effekts Lichtsignale in elektrische Signale umwandelt. Die einfallende Strahlung erzeugt im Halbleiter freie Ladungsträger, welche in den Potenzialtöpfen gesammelt werden, die, ähnlich wie Kondensatoren, Ladungen speichern können. Das sogenannte Anti-Blooming-Gate verhindert ein „Überlaufen“ der Töpfe bei Überbelichtung einzelner Zellen. Bei angelegter Spannung wird eine Ladungsverschiebung „von Topf zu Topf“ erzwungen, bis die Ladungspakete den zentralen Ausgabeverstärker erreichen. Dieser gibt letztendlich eine von der Beleuchtungsstärke abhängige elektrische Spannung aus.

Die Art des Sensors ist maßgeblich für die Spektrometer-Eigenschaften verantwortlich. Im Flame-U ist ein sogenannter Back-Thinned CCD-Sensor S10420 von Hamamatsu verbaut (engl.: back (Rückseite), thinned (gedünnt)). Bei dieser Variante trifft die einfallende Strahlung auf die Unterseite des Halbleiterelements aus Silizium, welche auf etwa 20 µm abgeschliffen wurde. Dadurch wird verhindert, dass kurzwellige Strahlung durch die Elemente der Array-Vorderseite, wie die Polysilizium-Elektroden und die Siliziumoxid-Schicht, reflektiert bzw. absorbiert wird, wie das bei herkömmlichen, front-beleuchteten Sensoren der Fall ist. Die Photonenabsorbierbarkeit im ultravioletten Spektralbereich kann somit von circa 40 % (bei konventionellen Sensoren) auf über 90 % steigen (Hamamatsu, 2017). In Abbildung 5-6 sind die beiden CCD-Arten schematisch dargestellt. Der besonders dünne Aufbau des Siliziumsubstrats ist notwendig, damit die an der Unterseite der Zelle freiwerdenden Ladungsträger die Distanz zu den Potenzialtöpfen überwinden können.

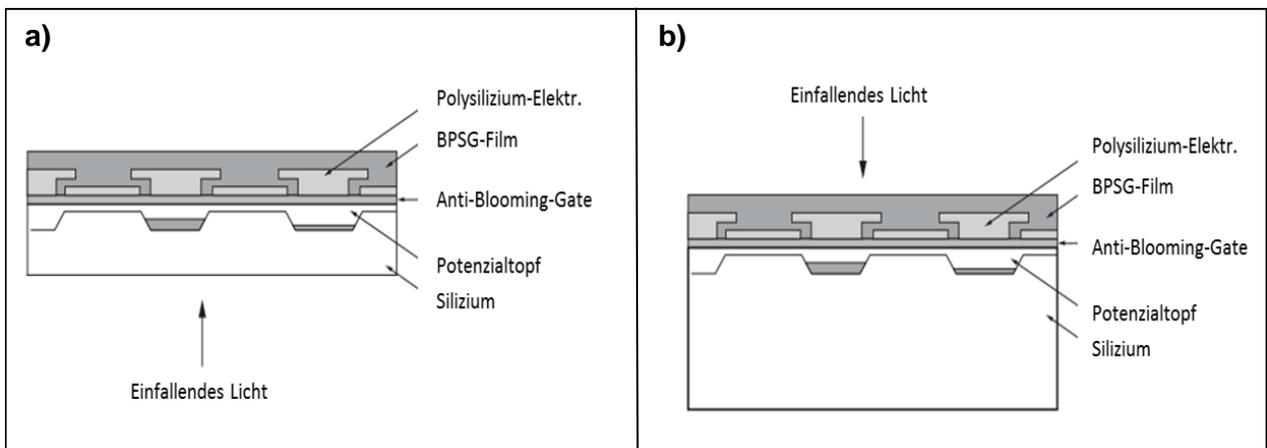


Abb. 5-6: a) Schema eines Back-Thinned CCD, b) front-beleuchteter CCD-Sensor (die Abkürzung BPSG steht für Borophosphosilikat-Glas), (Hamamatsu, 2017)

Die Präzision im Aufbau des Spektrometers, welche die hohe Performance des Gerätes ermöglicht, macht es besonders anfällig für Temperaturschwankungen. Thermische Ausdehnung der optischen Bauteile sorgt für Verschiebungen des Strahlengangs, sodass sich die Zuordnung von Wellenlänge und Pixel auf dem Detektor ändert. Dieser Effekt wird Pixel-Shift genannt und kann eine Messung empfindlich stören. Des Weiteren kommt es durch Wärme zur Bildung freier Ladungsträger in den lichtempfindlichen Halbleiterbauteilen, welche unabhängig von der Beleuchtung ein Ausgangssignal erzeugen, das als Dunkelstrom

UV-Analysator UVA 17

bezeichnet wird. Dieser kann bei der Messung rechnerisch kompensiert werden. Um die thermische Ausdehnung im Spektrometer zu eliminieren, wurde es in eine Box aus Glasfaser-verstärktem Kunststoff eingesetzt und mit einer Heizung versehen, die es auf stabile 55 °C temperiert.

6. Entwicklung einer Kalibriermethodik

Für die Versuche der Masterarbeit stand bereits ein funktionsfähiger UV-Analysator zur Verfügung. Die neben Formaldehyd für Verbrennungsprozesse typischen Abgaskomponenten sind NO, NO₂, SO₂ und NH₃ sowie O₂ und H₂O. Damit diese Bestandteile detektiert werden können, müssen sie vorher kalibriert werden. Dazu wurden Testgase bekannter Konzentrationen aufgegeben und mit der Signalantwort des Messgerätes abgeglichen. Mit Hilfe der berechneten Kalibrierfunktion konnten schließlich die Messsignale in Konzentrationen umgerechnet werden.

Bei Formaldehyd gestaltete sich die Kalibrierung wesentlich schwieriger. Das Gas ist sehr instabil, weshalb Prüfgasflaschen teuer, begrenzt haltbar und nur mit starker Unsicherheit bezüglich des Konzentrationsbereiches erhältlich sind. Daher wurden zunächst andere Wege gesucht, Formaldehyd in das Kalibriergas zu dosieren. In den folgenden Abschnitten werden neben der standardmäßigen Kalibrierung Versuche beschrieben, Formaldehyd katalytisch zu erzeugen, sowie konstante Absorptionssignale bekannter Konzentrationen zu generieren, die einer Geräte-Kalibrierung genügen.

6.1 Vorgehensweise bei der Geräte-Kalibrierung

Für die Kalibrierung des Messgerätes sind zwei Arbeitsschritte notwendig. Zunächst werden im Rahmen eines Kalibrierexperiments Absorptionsspektren der zu kalibrierenden Komponenten aufgezeichnet. Diese müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, um für die Kalibrierung genutzt werden zu können. Mit Hilfe der Kalibrierspektren kann im zweiten Abschnitt das chemometrische Modell erzeugt werden. Das Ziel ist die Generierung einer Koeffizienten-Matrix, welche die spektralen Informationen in Konzentrationswerte überführt. Grundsätzlich können auf diese Weise zwar bis zu 20 Komponenten gleichzeitig erfasst und verrechnet werden, es gilt jedoch, die Anzahl der zu bestimmenden Komponenten im Rahmen der Messaufgabe auf ein Minimum zu beschränken. Jede unnötig zusätzlich zu verrechnende Komponente kann die Genauigkeit der Kalibrierung negativ beeinflussen.

6.1.1 Erzeugung von Kalibrierspektren

Eine Grundvoraussetzung für die Generierung von Absorptionsspektren, welche den Anforderungen einer Kalibrierung gerecht werden, ist die Erzeugung stabiler, definierter Konzentrationen des Messgases in der Küvette. Dazu bedarf es einerseits zertifizierter Testgase, die in Druckgasflaschen zur Verfügung stehen. Andererseits wird gereinigte und konditionierte Instrumentenluft als Trägergas und zum Verdünnen der Kalibriergase benötigt. Des Weiteren ist eine Applikation erforderlich, welche die Testgase dosiert und dem Messsystem geregelt zur Verfügung stellt. Der Kalibriergasgenerator HovaCAL der IAS GmbH (Abb. 6-1) ist ein solcher Apparat.

Entwicklung einer Kalibriermethodik



Abb. 6-1: Kalibriergasgenerator HovaCAL inklusive Verdampferinheit (IAS GmbH, 2016)

Dabei handelt es sich um ein Gerät, welches Gase bekannter Eingangskonzentrationen mischt oder verdünnt und ein Messgas der gewünschten Ausgangskonzentration erzeugt. Mit Hilfe eines an den HovaCAL angeschlossenen Verdampfers ist es außerdem möglich, Gase oder Dämpfe aufzugeben, die unter Normbedingungen als Flüssigkeit vorliegen. Dies ist beispielsweise bei Wasser, Methanol oder Schwefelsäure der Fall. In diesem Abschnitt soll die Erzeugung der Absorptionsspektren für die Kalibrierung beispielhaft anhand der Komponente Schwefeldioxid erläutert werden.

Versuchsaufbau

Um einen Kalibrierbereich von etwa $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ bis $300 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ abzudecken, kommen drei Druckgasflaschen mit Konzentrationen von $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $201 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $1010 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ zum Einsatz. Der Einsatz mehrerer, unterschiedlich konzentrierter Prüfgase ist notwendig, da der im HovaCAL integrierte Massendurchfluss-Regler nicht weniger als zehn Prozent einer Flaschenkonzentration stabil aufgeben kann. Die niedrigen Konzentrationsbereiche können somit nicht mit den höherkonzentrierten Flaschen abgedeckt werden. Über einen Druckminderer, welcher den Flaschendruck von bis zu 150 bar auf 3 bar Anschlussdruck reduziert, wird das Testgas in den HovaCAL geleitet und dort entsprechend gemischt. Von dort aus strömt es durch eine beheizte Messgasleitung zum Analysator. Somit wird gewährleistet, dass die Temperatur des Messgases bei Erreichen des UVA 17 das Temperaturniveau der Messzelle erreicht, um ein Abkühlen dieser zu verhindern. Im Übrigen wird die Kalibrierung solcher Messgeräte stets in klimatisierten Räumen durchgeführt, um Störeinflüsse durch Temperaturschwankungen zu minimieren. Vor dem Messgaseingang des Analysators wird die Messgasleitung mit einem Überströmer versehen. Übersteigt der vom HovaCAL bereitgestellte Volumenstrom die zur Messung benötigte Gasmenge, kann der Überschuss somit ins Abgas abgeleitet werden.

Unmittelbar vor Beginn der Gasaufgaben muss mit Hilfe der Kalibriersoftware im Messgerät ein neuer Nullpunkt gesetzt werden. Dies geschieht unter Verwendung von Instrumentenluft. Das Ergebnis ist ein ungestörtes Intensitätsspektrum der Xenon-Blitzlampe, das als Referenzspektrum dient. Das Absorptionssignal wird nach der folgenden Rechenvorschrift gebildet:

$$\text{Absorptionsspektrum} = \frac{\text{Referenzspektrum}}{\text{Messspektrum}} - 1. \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Abbildung 6-2 zeigt ein charakteristisches Emissionsspektrum der Xenon-Blitzlampe, welches als Referenzspektrum für die Messungen verwendet wird.

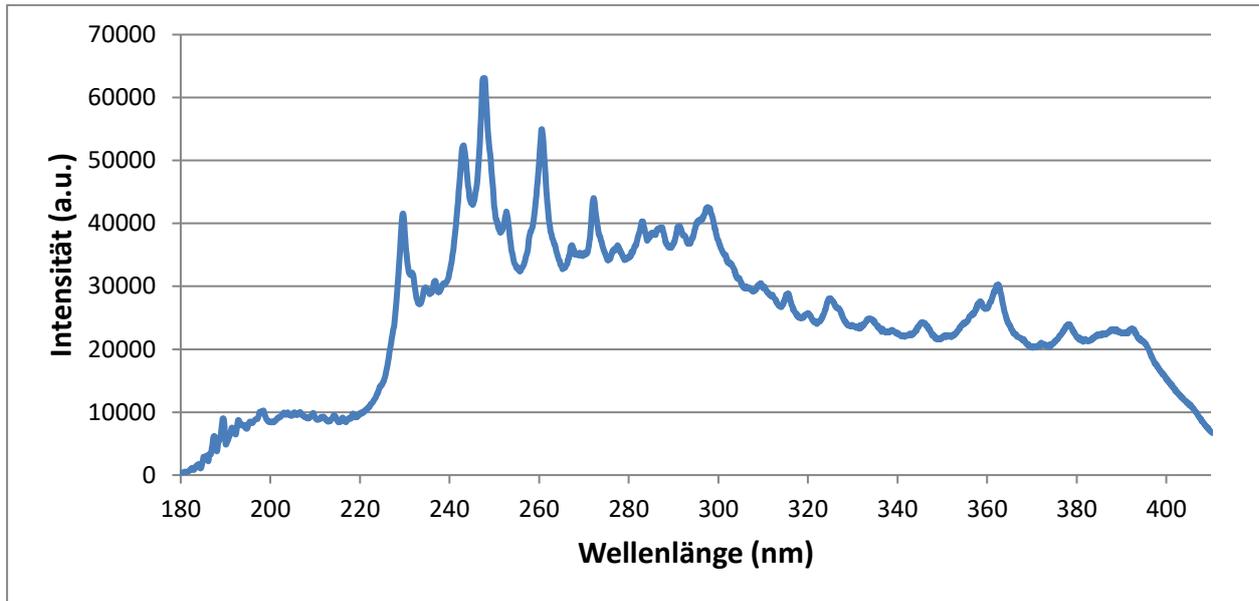


Abb. 6-2: Charakteristisches Intensitätsspektrum der Xenon-Blitzlampe (Referenzspektrum)

Da im Moment der Nullpunktsetzung das Referenzspektrum dem aktuellen Messspektrum exakt entspricht, wird als Absorptionsspektrum eine glatte Null-Linie angezeigt. In der Folge kommt es zu einem unerwünschten, statistisch schwankenden Signal im Bereich der Null, dem gerätetypischen Grundrauschen. Die Ursachen dafür sind vielfältig. Zum einen unterscheiden sich in gewissem Maße die von der Blitzlampe induzierten Lichtimpulse hinsichtlich ihrer Intensität. Zum anderen emittiert jede Lichtquelle stochastisch verteilte Photonen, die das sogenannte Schrot-Rauschen erzeugen. Weiterhin trägt Streulicht innerhalb der Küvette, welches an der Innenwand mehrfach reflektiert wird, ebenso zu einem Rauschen bei, wie das durch thermische Bewegung von Ladungsträgern erzeugte Wärmerauschen in elektrischen Leitern, welches auch als Johnson-Rauschen bezeichnet wird. Auch der Detektor verursacht verschiedene Arten von Rauschen, wie die bereits erwähnten Typen Schrot- und Johnson-Rauschen (Universität Jena, 2008).

Durchführung des Kalibrierexperiments

Für die Dauer des Experiments wird etwa alle vier Sekunden das aktuelle Absorptionsspektrum angezeigt und gespeichert. Nach der Nullpunktsetzung beginnt die Gasaufgabe durch Einstellen einer Konzentration. Manche Gase, wie beispielsweise Ammoniak, benötigen eine längere Einlaufzeit, bis sich die vorgegebene Konzentration eingestellt hat. In Folge diverser Wandungseffekte lagern sich Gasmoleküle zunächst an sämtlichen Leitungs- und Bauteilinnenwänden ab, bis eine Sättigung eingetreten ist. Erst danach wird die tatsächliche Konzentration in der Messzelle erfasst. Anhand eines von der Messgaskonzentration abhängigen Parameters (beispielsweise der Sauerstoffkonzentration, sofern bereits kalibriert) kann der Fortschritt des Einlaufens beobachtet werden. Ist kein solcher Parameter vorhanden, kann auch die zeitliche Änderung des Absorptionssignals als Indikator herangezogen werden. Es muss sichergestellt werden, dass das Absorptionssignal während der Speicherung des

Kalibrierspektrums konstant ist. Dieses wird über eine bestimmte Spektren-Anzahl gemittelt. Je stärker das Grundrauschen der Basislinie ausfällt, desto größer sollte der Integrationszeitraum und damit die Anzahl der zu mittelnden Spektren gewählt werden. Außerdem kann eine Verschiebung der Nullpunktlinie auftreten, auch Baseline-Drift genannt. Die Basislinie kann sich sowohl gesamtheitlich entlang des Wertebereichs verschieben, als auch um einen gedachten Punkt auf der x-Achse drehen. Diese Effekte finden sowohl unter Einfluss von Testgasen statt, als auch bei längerem Nullgasbetrieb. Sie können dazu führen, dass aufgenommene Spektren verworfen werden müssen. Im Extremfall wird sogar eine neue Nullpunktsetzung notwendig, um eine gerade Basislinie zu erzeugen und ein brauchbares Absorptionsspektrum aufzuzeichnen. Das Kalibrierspektrum wird anschließend der elektronischen Datenbank hinzugefügt.

Auf diese Weise werden entlang des Kalibrierbereiches in regelmäßigen Abständen (beispielsweise alle $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) Absorptionsspektren erstellt. Bei niedrigen Konzentrationen werden zum Teil kleinere Abstände zwischen den Konzentrationspunkten gewählt, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis klein ist. Je mehr Spektren erzeugt werden, desto genauer sind anschließend die Ergebnisse der Kalibrierung, in der Regel genügen allerdings acht bis zwölf Absorptionsspektren pro Komponente für den angegebenen Messbereich.

6.1.2 Anwendung des chemometrischen Modells

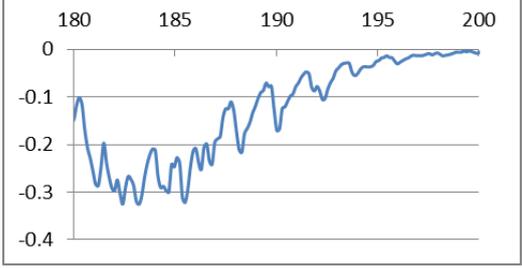
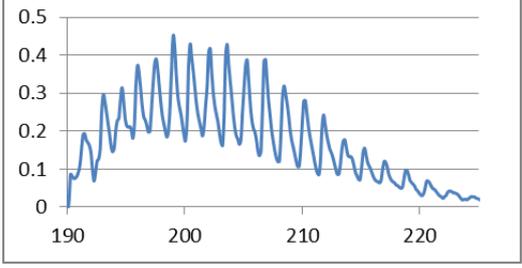
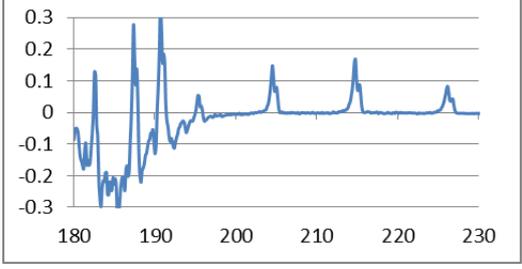
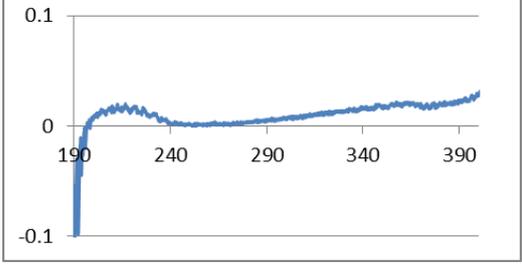
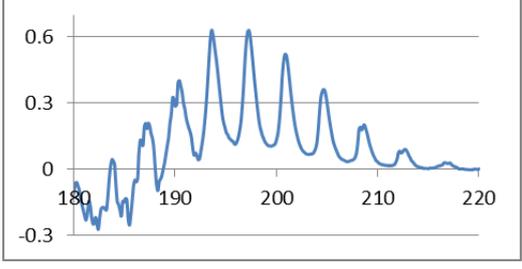
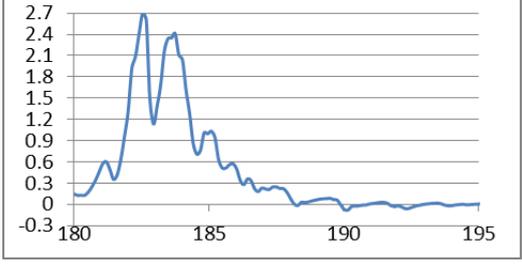
Die aus dem Kalibrierexperiment gewonnenen Spektraldaten werden im Anschluss in das chemometrische Modell eingearbeitet. Das Ziel ist die Berechnung einer Koeffizienten-Matrix, welche die Informationen der Absorptionsspektren in einen Konzentrationswert umrechnet. Mittels dafür entwickelter Software findet zunächst eine Überprüfung der Spektren hinsichtlich einer möglichen Basislinien-Verschiebung und eines plausiblen Signalhöhe-Konzentrations-Verhältnisses statt. So können unbrauchbare Kalibrierspektren aussortiert und der Datenbank im Bedarfsfall neue Spektren hinzugefügt werden. Im nächsten Schritt werden die spektralen Daten der sechs Komponenten (O_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 , H_2O) auf ihren wesentlichen Informationsgehalt reduziert. In das Modell fließen nur die charakteristischen Strukturen der Absorptionsspektren ein. Diese sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Da die Nullpunktsetzung mit Hilfe von Druckluft bei einer Sauerstoff-Konzentration von 20,95 Vol.-% erfolgt, erzeugt jede Gasaufgabe, die den Sauerstoff-Gehalt reduziert, negative Absorptionssignale im Bereich von 180 nm bis etwa 200 nm (vergleiche Tab. 6-1, Stickstoffmonoxid). Stickstoffdioxid erzeugt nur sehr schwach ausgeprägte Strukturen, die sich jedoch über fast den gesamten ultravioletten Spektralbereich erstrecken. Die Struktur von Schwefeldioxid im Bereich von etwa 190 nm bis 223 nm ist im Vergleich zu Ammoniak (184 nm - 217 nm) hochfrequenter. Außerdem befindet sich zwischen 250 nm und 320 nm eine schwache Wiederholbande von Schwefeldioxid, die aufgrund der deutlich geringeren Signalhöhe im Vergleich zur Hauptbande nicht als signifikant bewertet wird und deshalb nicht in die Berechnung einfließt. Stickstoffmonoxid liefert in verhältnismäßig weiten Abständen von bis zu elf Nanometern signifikante Doppelpeaks. Zwischen 180 nm und 190 nm übersteigt das Absorptionssignal des Wassers die der weiteren Gase um ein Vielfaches.

In der Regel werden nur die Komponenten kalibriert, die als Bestandteil der Messaufgabe zu erwarten sind. Jeder zusätzlichen Verbindung folgen neue Querempfindlichkeiten, die verrechnet werden müssen und das Ergebnis negativ beeinflussen können.

Entwicklung einer Kalibriermethodik

Tab. 6-1: Charakteristische Absorptionsstrukturen verschiedener Gase im ultravioletten Spektralbereich

Komponente und Konzentration	Spektralbereich	Charakteristische Struktur
Sauerstoff 2,5 Vol.-%	180 nm – 198 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of oxygen in the 180-198 nm range. The x-axis is labeled from 180 to 200 nm in increments of 5. The y-axis ranges from -0.4 to 0. The curve starts at approximately -0.1 at 180 nm, exhibits several sharp downward peaks reaching down to -0.35, and then trends upwards towards 0 as the wavelength increases to 198 nm.</p>
Schwefeldioxid 286 mg·m ⁻³	190 nm – 223 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of sulfur dioxide in the 190-223 nm range. The x-axis is labeled from 190 to 220 nm in increments of 10. The y-axis ranges from 0 to 0.5. The curve shows a series of regular, sharp peaks that decrease in amplitude from approximately 0.45 at 190 nm to about 0.05 at 223 nm.</p>
Stickstoffmonoxid 201 mg·m ⁻³	183 nm – 226 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of nitrogen monoxide in the 183-226 nm range. The x-axis is labeled from 180 to 230 nm in increments of 10. The y-axis ranges from -0.3 to 0.3. The curve shows several sharp peaks, with the most prominent ones occurring between 185 and 195 nm, and smaller peaks at approximately 205 nm and 220 nm.</p>
Stickstoffdioxid 205 mg·m ⁻³	198 nm – 400 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of nitrogen dioxide in the 198-400 nm range. The x-axis is labeled from 190 to 390 nm in increments of 50. The y-axis ranges from -0.1 to 0.1. The curve shows a broad absorption band starting at 198 nm, with a slight increase in absorption towards 400 nm.</p>
Ammoniak 76 mg·m ⁻³	184 nm – 217 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of ammonia in the 184-217 nm range. The x-axis is labeled from 180 to 220 nm in increments of 10. The y-axis ranges from -0.3 to 0.6. The curve shows several sharp peaks, with the highest peak reaching approximately 0.6 at around 195 nm.</p>
Wasser 5 Vol.-%	182 nm – 188 nm	 <p>The graph shows the absorption spectrum of water in the 182-188 nm range. The x-axis is labeled from 180 to 195 nm in increments of 5. The y-axis ranges from -0.3 to 2.7. The curve shows a very sharp and intense peak reaching approximately 2.7 at around 184 nm.</p>

Entwicklung einer Kalibriermethodik

In Abbildung 6-3 wird nochmals deutlich, dass sich ein Großteil der spektralen Informationen im Bereich von 180 nm bis 230 nm konzentriert. An dieser Stelle kommen die Vorteile der Chemometrie zum Tragen. Nur mit Hilfe multivariater Methoden der Statistik lassen sich die Überlagerungen von mehr als zwei Gasbestandteilen auflösen und die Konzentrationen, unbeeinflusst von Querempfindlichkeiten, bestimmen.

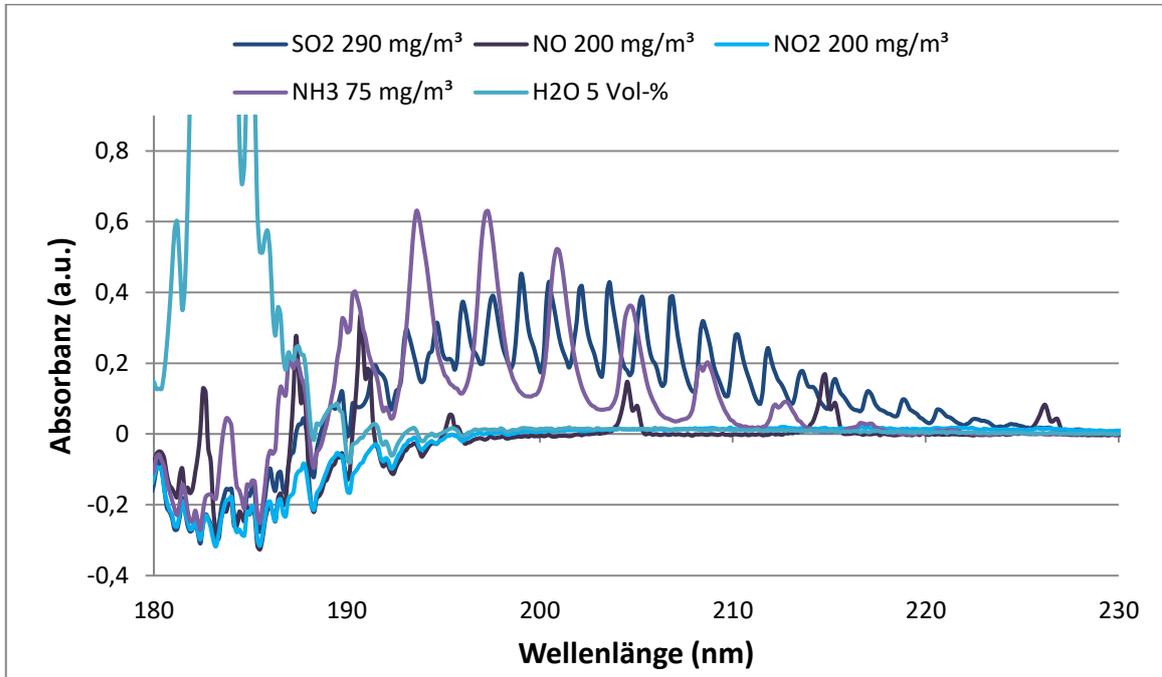


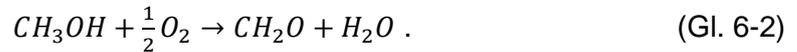
Abb. 6-3: Überlagerung spektraler Informationen

Bei der Berechnung der Koeffizienten-Matrix mit Hilfe von MATLAB werden im Rahmen der Hauptkomponenten-Analyse zunächst die signifikanten Strukturmerkmale der Spektraldaten extrahiert. Je nach Gaskomponente werden die Absorptionssignale in Abhängigkeit von der Wellenlänge (auf 2048 Datenpunkte verteilt) unterschiedlich gewichtet. Somit können die Komponenten unterschieden und Querempfindlichkeiten vermieden werden. Anschließend wird eine Regression durchgeführt, welche eine Beziehung zwischen Absorptionssignal und Konzentration herstellt. Das Ergebnis dieser Regression ist die Koeffizienten-Matrix, welche abschließend in den Analysator eingelesen wird. Sie besteht aus exakt so vielen Spalten, wie Komponenten kalibriert werden sollen. Die Anzahl der Zeilen entspricht den 2048 Pixeln des Spektrometer-Detektors, zuzüglich einer Zeile für einen Offset-Wert. Das Absorptionsspektrum des Analysators wird pixelweise mit der Matrix multipliziert und die komponentenspezifischen Produkte aufsummiert. Daraus resultieren die Konzentrationswerte für jede Gaskomponente, welche das Messgerät ausgibt.

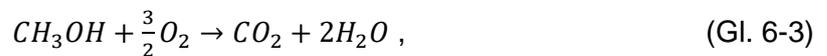
Da aus eingangs angeführten Gründen zu Beginn der Arbeiten keine Formaldehyd-Prüfgasflasche zur Verfügung stand, wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, Absorptionsspektren zu erzeugen, die den Anforderungen einer Kalibrierung genügen. Dazu wurden Versuche mit Methanol, Paraformaldehyd und Formalin-Lösung durchgeführt.

6.2 Versuche zur katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

Als theoretische Grundlage der folgenden Versuche dient die katalytische Oxidation von Methanol, wie sie auch großtechnisch zur Formaldehyd-Produktion angewendet wird. Dabei reagiert das Methanol an Metallen oder Metalloxiden mit Sauerstoff zu Formaldehyd und Wasser. Die Umwandlung erfolgt idealerweise nach der folgenden Reaktion:



In der Realität kommt es allerdings zu einigen Nebenreaktionen, welche die Ausbeute an Formaldehyd schmälern. Dabei kann es sowohl zur direkten Umsetzung von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser kommen, als auch zur Zersetzung des gebildeten Formaldehyds zu selbigen Produkten. Beispiele für mögliche Nebenreaktionen sind:



Gleichung 6-5 beschreibt die Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure. Diese ist, aufgrund der Instabilität des Formaldehyds, oftmals Bestandteil von Methanol-gepufferten Formaldehyd-Lösungen (Formalin).

Im Rahmen der Laborversuche gilt es, die Reaktionsbedingungen wie Verweilzeit am Katalysator oder Temperatur so einzustellen, dass die stattfindenden Nebenreaktionen auf ein Minimum reduziert werden und die Umsetzung des Methanols zu Formaldehyd möglichst vollständig und über einen längeren Zeitraum konstant abläuft.

Versuchsaufbau

Die Methanol-Lösung wird durch den Kalibriergasgenerator HovaCAL dosiert. Sie wird mit Instrumentenluft verdünnt und durch einen regelbaren Verdampfer über den Katalysator geleitet. Als solcher dient während der Versuche Kupfer- bzw. Silberwolle. Wenn der Methanol-Dampf die Katalysatorwolle passiert, soll er zu Formaldehyd und Wasser aufoxidiert werden. Eine auf 185 °C erhitzte Messgasleitung verbindet den Katalysatorausgang mit dem FTIR-Spektrometer und dem Analysator UVA 17 (Abb. 6-4). Sie sorgt dafür, dass sich kondensierbare Stoffe nicht in der Leitung ansammeln, zu Verengungen in der Leitung führen oder das Messergebnis verfälschen. Außerdem wird so verhindert, dass die Messzelle des Analysators durch kaltes Messgas permanent gekühlt wird. Mit Hilfe der beiden Messsysteme kann der Reaktionsfortschritt beobachtet und dokumentiert werden.

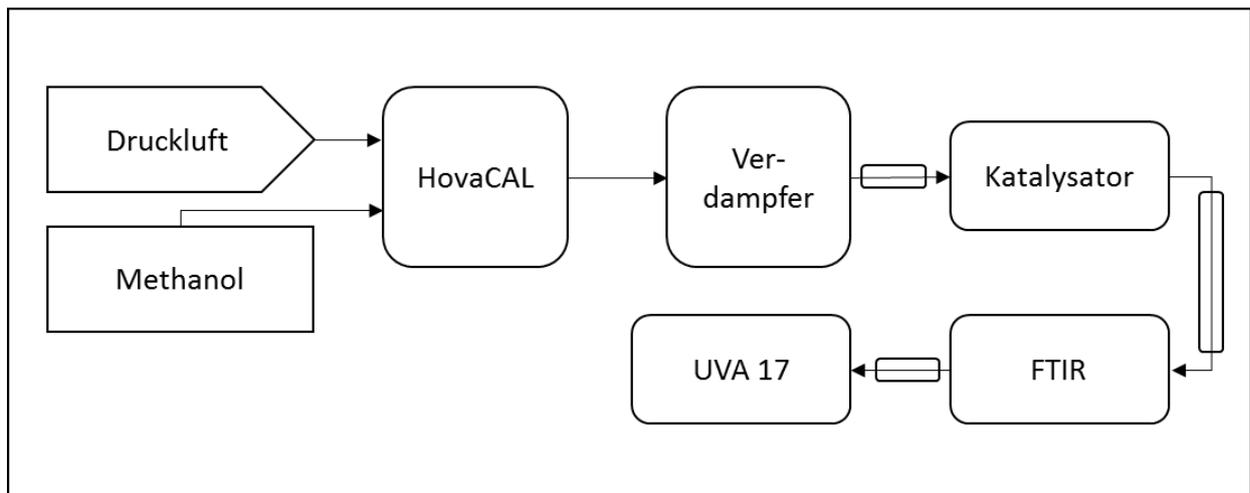


Abb. 6-4: Verfahrensschema der katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd im Labormaßstab

1. Experiment

Am ersten Versuchstag wurde sowohl Kupfer- als auch Silberwolle als Katalysatormaterial verwendet. Diese wurde in ein beheiztes, etwa 20 cm langes Edelstahlrohr eingebracht und mit dem Messgas überströmt.

Zunächst wurde eine 99,9-prozentige Methanol-Lösung aufgegeben und über Kupferwolle geleitet. Im FTIR konnte der Anstieg der Methanol-Banden beobachtet werden. Nachdem sich der Signalverlauf stabilisiert hatte, wurde die Temperatur des Katalysators stufenweise von 185 °C auf etwa 270 °C erhöht. Im Zuge dessen wurde die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd initiiert. Es konnten nahezu gleichzeitig Anstiege der Banden von Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid beobachtet werden (Abb. 6-5, rot). Im Unterschied zum Spektrum aus Abbildung 3-4 sind hier nur die Formaldehyd-Banden bei Wellenzahl 2783 cm^{-1} und 1746 cm^{-1} erkennbar, da alle weiteren Peaks von den Wasser- bzw. Kohlendioxidbanden überlagert wurden. Das Methanol-Signal nahm über denselben Zeitraum ab, in dem die Komponenten Wasser, Kohlendioxid und Formaldehyd gebildet wurden. Ab einer Katalysatortemperatur von ca. 270 °C stieg die CO_2 -Konzentration sprunghaft an, während Methanol und das entstandene Formaldehyd nahezu vollständig umgesetzt wurden (Abb. 6-5, grün).

Der UVA 17 erfasste nur zu Beginn der Methanol-Umsetzung, bei einer Katalysatortemperatur von etwa 200 °C, für kurze Zeit ein Formaldehyd-Signal, welches allerdings nur knapp über dem Rauschen lag. Das dazugehörige Signal ist in Abbildung 6-6 (hellblaue Kurve) dargestellt. Durch Anwendung eines gleitenden Mittelwertes über 1,13 nm konnte die charakteristische Struktur des Formaldehyds deutlich gemacht werden (Abb. 6-6, dunkelblau).

Entwicklung einer Kalibriermethodik

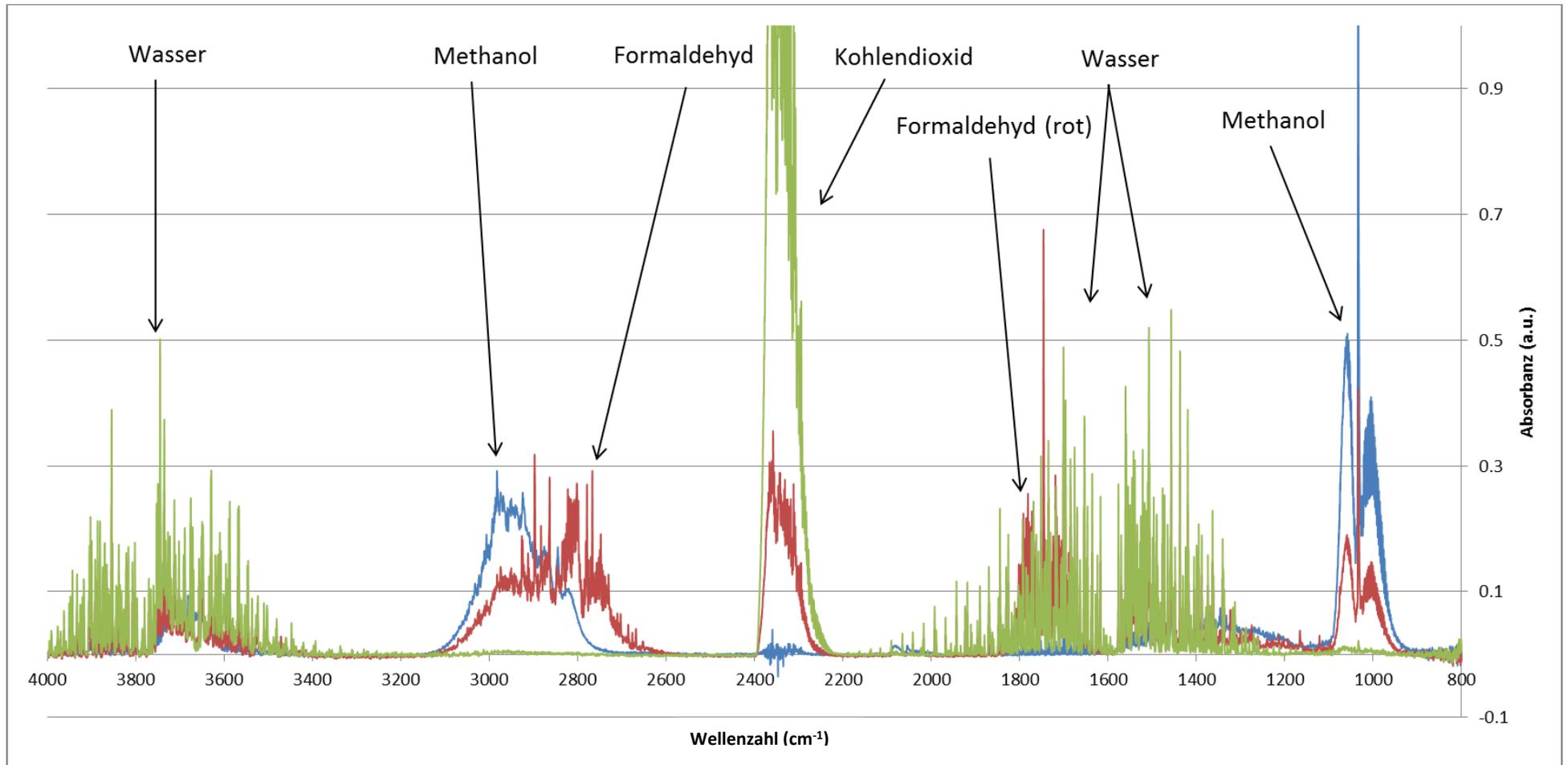


Abb. 6-5: Zeitliche Änderung der FTIR-Spektren während der Methanol-Umsetzung zu Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid; blau: Methanol-Lösung (99,9 %), rot: circa 60-prozentige Umsetzung des Methanols zu Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid, grün: vollständige Umsetzung von Methanol zu Wasser und Kohlendioxid ab circa 270 °C

Entwicklung einer Kalibriermethodik

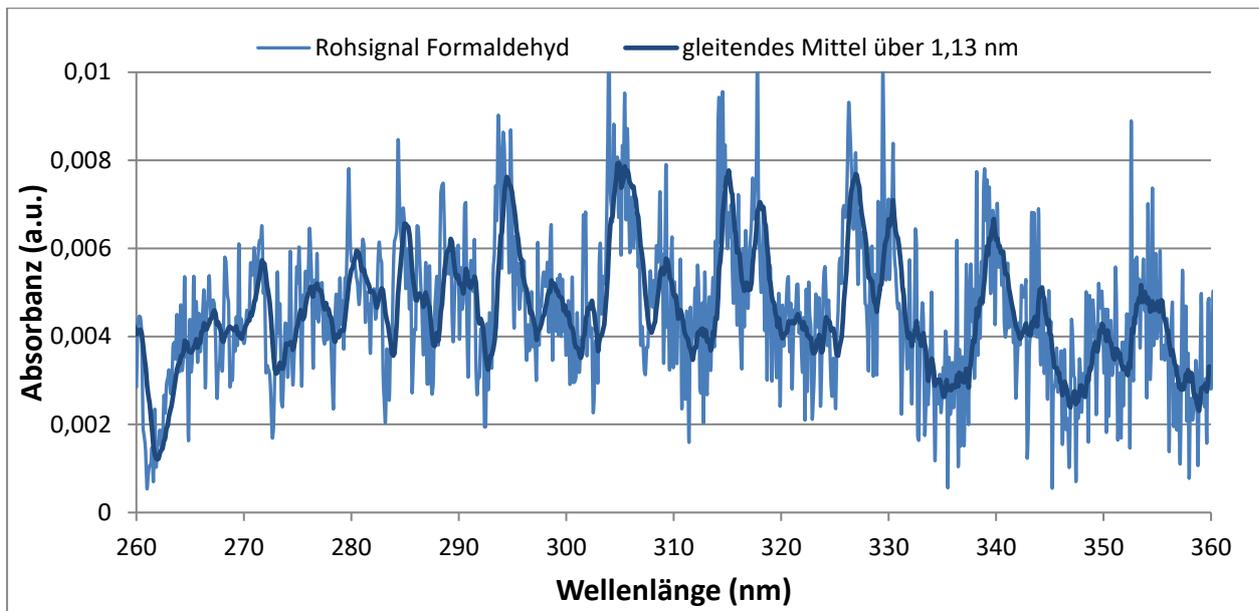


Abb. 6-6: Die hellblaue Kurve stellt das Rohsignal des mittels UVA17 detektierten Formaldehyd dar. Die dunkelblaue Kurve ist der gleitende Mittelwert über 1,13 nm zur besseren Signalerkennung

Anschließend wurde die Kupferwolle durch Silber ersetzt. Bei diesem Versuch konnte kaum eine Bildung von Formaldehyd beobachtet werden. Vielmehr wurden mittels FTIR Wasser und Kohlendioxid detektiert. Im UV-Spektrum konnte Ameisensäure erkannt werden, ein Oxidationsprodukt von Formaldehyd (siehe Gl 6-5). Folglich muss Formaldehyd bei der Reaktion am Katalysator gebildet worden sein, dieses wurde jedoch direkt aufoxidiert. Auf eine Darstellung des IR-Spektrums von Ameisensäure wird an dieser Stelle verzichtet, da die charakteristischen Banden jeweils von Methanol, Wasser und Kohlendioxid überlagert werden. Es folgten weitere Versuche mit gleichem Aufbau und Ablauf. Fortan wurde eine verdünnte Methanol-Lösung (1,1 mol/l) eingesetzt. Der Kalibriergasgenerator ist mit einigen Schläuchen aus Gummi ausgestattet, welche nicht für einen dauerhaften Betrieb mit hoch konzentriertem Methanol ausgelegt sind. Trotz der Anwendung weiter Temperaturbereiche von 150 °C bis über 300 °C war es auch unter diesen Bedingungen nicht möglich, konstante Formaldehyd-Konzentrationen zu erzeugen. Es wurde vermutet, dass sich das im Bereich der Katalysatorwolle gebildete Formaldehyd aufgrund der hohen Temperaturen weit über den Ort des Katalysators hinaus direkt zu Wasser und Kohlendioxid umsetzt. Um diese Nebenreaktion zu unterbinden, wurde der Versuchsaufbau im Rahmen eines zweiten Versuchs leicht abgeändert.

2. Experiment

Um die Reaktionstemperatur örtlich auf den Bereich des Katalysators zu begrenzen und damit die Umsetzung von Methanol bzw. Formaldehyd zu Wasser und Kohlendioxid zu unterbinden, wurde das beheizte Edelstahlrohr durch ein wesentlich kleineres Edelstahl-T-Stück ersetzt. Die Katalysatorwolle wurde durch eine Glühkerze aus Siliziumnitrid auf einer Länge von ca. 13 mm auf maximal 450 °C beheizt. Die effektiv beheizte Weglänge ist damit deutlich verkürzt worden. Im Versuch wurden 1000 ppm der verdünnten Methanol-Lösung aufgegeben. Dabei stellte sich eine Wasserkonzentration von etwa 5 Vol.-% ein. Als Katalysator fungierte Kupferwolle. Die Verdampfer-Temperatur wurde stufenweise von 50 °C auf 200 °C erhöht. Die Wärmeleistung

Entwicklung einer Kalibriermethodik

der Glühkerze wurde mit Hilfe eines Labornetzteils über die Spannungsversorgung geregelt. Die exakte Endtemperatur der Glühkerze und damit der Kupferwolle konnte bei diesem Versuchsaufbau nicht bestimmt werden.

Nachdem die Methanol-Banden im FTIR-Spektrometer sichtbar wurden, wurde die Temperatur durch Einschalten der Glühkerze erhöht. Ab einer bestimmten, nicht bekannten Temperatur traten gleichzeitig Banden von Formaldehyd, Wasser und Kohlendioxid auf. Die Konzentration des Kohlendioxids war dabei deutlich höher als die des Formaldehyds. Aufgrund der geringen Signalstärke im ultravioletten Bereich war die Formaldehyd-Konzentration mit dem UVA 17 nicht nachweisbar. Es gelang somit nicht, die Ausbeute an Formaldehyd zu steigern und die Bildung von Nebenprodukten zu verringern. Für eine weitere Absenkung der Gastemperatur am Katalysatorausgang wurde für ein drittes Experiment eine Gaskühlung installiert.

3. Experiment

Um eine direkte Umsetzung des gebildeten Formaldehyds in Wasser und Kohlendioxid durch die hohen Temperaturen am Ausgang des Katalysators zu unterbinden, wurde eine Kühlung in Form eines U-Rohres installiert, welches durch kaltes Wasser geführt wurde. Für den Versuch wurde der Aufbau mit der Siliziumnitrid-Glühkerze verwendet (Abb. 6-7).



Abb. 6-7: Versuchsaufbau mit Glühkerze und anschließender Messgaskühlung

Sobald die Methanol-Lösung im FTIR detektiert werden konnte, wurde die Temperatur der Glühkerze durch Erhöhung der Leistung stufenweise gesteigert. Das IR-Spektrum wurde während des Versuchs beobachtet (Abb. 6-8). Ab einer Leistung von 33 Watt wurden erste Formaldehyd-Peaks bei 2783 cm^{-1} sichtbar. Zeitgleich konnte auch eine ansteigende Kohlendioxidkonzentration detektiert werden. Mit zunehmender Leistung der Glühkerze auf bis zu 41 Watt stiegen beide Konzentrationen weiter an. Wiederum war es somit nicht möglich, stabile Formaldehyd-Konzentrationen zu erzeugen, ohne gleichzeitig Kohlendioxid und Wasser

zu produzieren. Die Formaldehyd-Banden im ultravioletten Spektralbereich waren so schwach, dass sie mit dem UV-Analysator nicht detektierbar waren.

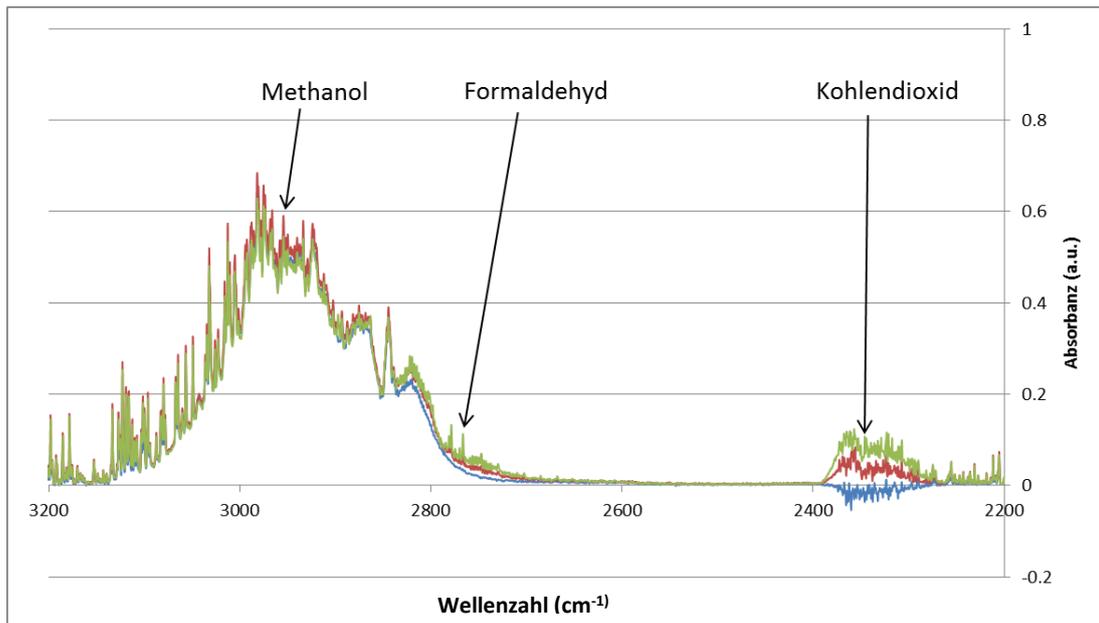


Abb. 6-8: Die blaue Kurve zeigt Methanol-Lösung. Bei Rot sind erste Peaks bei Formaldehyd und Kohlendioxid zu erkennen (ca. 33 W Heizleistung). Den Abschluss des Versuchs zeigt die grüne Kurve mit deutlichen Kohlendioxid-Banden (ca. 41 W Heizleistung)

Zusammenfassung

In den vorangegangenen Versuchen wurde die Möglichkeit erprobt, im Labormaßstab Formaldehyd aus einer Methanol-Lösung katalytisch zu erzeugen. Dabei wurden die Temperaturregime, Verweilzeiten und Katalysatormaterialien variiert, um die maximale Ausbeute von Formaldehyd zu erzielen. Die Experimente haben gezeigt, dass eine vollständige, katalytische Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd nicht ohne Weiteres möglich ist. Vor allem die Bildung von Kohlendioxid und Wasser, ob aus Methanol oder dem zwischenzeitlich gebildeten Formaldehyd, lässt sich mit den hier angewendeten Methoden nicht verhindern. Die Erzeugung stabiler Konzentrationen der Reaktionsprodukte ist im Labormaßstab ebenfalls nicht zu realisieren. Zu groß ist die Abhängigkeit des Reaktionsgleichgewichts von der Temperatur und dem Durchfluss.

6.3 Untersuchungen zur Depolymerisation von Paraformaldehyd

Da es aufgrund starker Nebenreaktionen nicht möglich ist, im Labormaßstab Formaldehyd aus Methanol zu erzeugen, muss eine andere Möglichkeit gefunden werden, Formaldehyd in stabilen Konzentrationen in das Messgas einzubringen.

In den Fokus der Überlegungen rückt diesbezüglich Paraformaldehyd (auch Polyformaldehyd). Dabei handelt es sich um ein Polymer von Formaldehyd, welches beispielsweise aus einer Formalin-Lösung durch Niederdruckdestillation gewonnen wird. Im Zuge dessen bildet sich ein weißer, pulverförmiger Feststoff mit einem Polymerisationsgrad von 8 bis 100. Es besteht die Möglichkeit, Paraformaldehyd trocken durch Erhitzen zu depolymerisieren (Yates, 1973).

Dadurch geht es direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über. Bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von circa 130 °C liegt das Gleichgewicht der Sublimation vollständig auf Seiten der Gasphase. Paraformaldehyd ist im Gegensatz zu gasförmigem Formaldehyd stabil, sehr preiswert und verhältnismäßig einfach zu händeln.

Im folgenden Versuch soll Paraformaldehyd mit Hilfe eines Feststoffverdampfers in die Gasphase überführt und in das Messsystem eingebracht werden. Ziel des Experiments ist die Erzeugung stabiler Messsignale unterschiedlicher, zunächst unbekannter Konzentrationen, welche anschließend mit Hilfe von Formalin-Lösungen bekannter Konzentrationen quantitativ bestimmt werden sollen.

6.3.1 Versuchsaufbau

Für den Versuch wurde ein Feststoffverdampfer entworfen, mit dem Paraformaldehyd sublimiert werden kann. Es handelt sich um einen beheizbaren Edelstahlblock mit eingelassenem Sintermetallfilter und Anschlüssen für die Messgasleitung. Der Filter sorgt dafür, dass keine Pulverpartikel ausgetragen werden und nur gasförmiges Formaldehyd das Messsystem erreichen kann. Der Verdampfer arbeitet nach dem Dampfdruckprinzip, das heißt, mit steigender Temperatur nimmt der Dampfdruck des pulverförmigen Feststoffes zu, wodurch mehr Formaldehyd in die Gasphase übergeht. Somit lassen sich verschiedene Ausgangskonzentrationen einstellen. Der Aufbau des Verdampfers ist in Abbildung 6-9 a) dargestellt. Ist Formaldehyd in den gasförmigen Zustand übergegangen, wird es von einem Trägergasstrom, welcher vom HovaCAL bereitgestellt und ebenfalls beheizt wird, zum Messsystem geleitet.

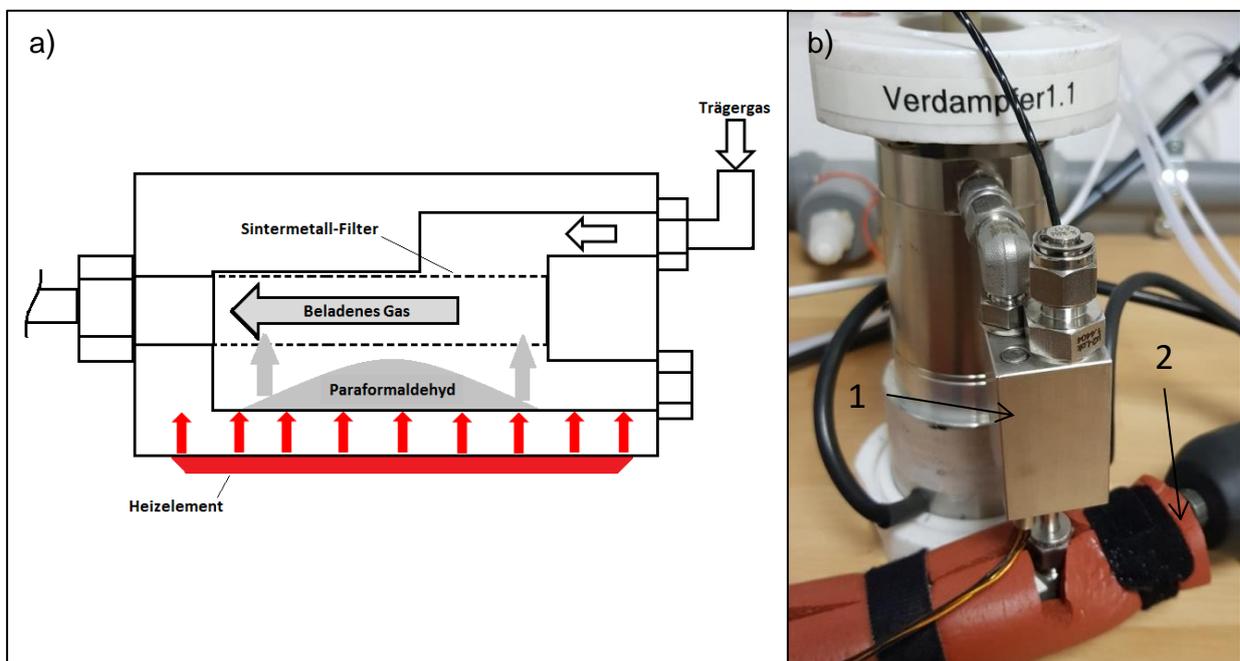


Abb. 6-9: a) Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip des Feststoffverdampfers, b) Einbindung des Feststoffverdampfers in den Versuchsaufbau (1 Feststoffverdampfer, 2 beheizte Messgasleitung)

6.3.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Da Paraformaldehyd genau wie sein gasförmiges Pendant eine erhebliche, gesundheitliche Gefahr birgt, mussten beim Umgang mit dem Stoff einige Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden. So wurde beispielsweise die Raumbelüftung maximiert und beim Befüllen des Verdampfers durch entsprechende Gasführung ein Unterdruck erzeugt, um die Kontamination der Umgebung zu verhindern. Nach der Befüllung mit einem Spatel wurde der Füllstutzen fest verschlossen und der Feststoffverdampfer gemäß Abbildung 6-9 b) in den Versuchsaufbau eingebunden. Mittels HovaCAL wurde anschließend Stickstoff als inertes Trägergas durch den Edelstahlblock geleitet. Der vorgeschaltete Verdampfer diente dabei als Trägergasheizung. Es wurde ein Volumenstrom von 3 Litern pro Minute und eine Solltemperatur von zunächst 110 °C eingestellt. Der Konzentrationsverlauf konnte nur über die Signalhöhe des Absorptionsspektrums im UVA 17 beurteilt werden, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Formaldehyd-Kalibrierung stattgefunden hatte. Dazu wurde ein charakteristischer Peak des Formaldehyd-Spektrums ausgewählt und die zeitliche Änderung seiner Amplitude aufgezeichnet. Sobald der Anstieg des Signals zu stagnieren begann, wurde die Temperatur schrittweise bis auf über 120 °C erhöht, um sämtlichen Feststoff im Edelstahlblock in die Gasphase zu überführen.

Bereits kurz nach Einschalten der Heizung konnten deutliche Formaldehyd-Signale mittels UVA 17 erfasst werden. Besonders auffällig war, dass die Signale fast 30-mal höher waren, als die der ersten Versuchsreihe zur katalytischen Oxidation von Methanol (vergl. Abb. 6-6). Als zu bewertende Peak-Amplitude wurde der Spektralbereich von 302,27 nm (Tal) bis 303,75 nm (Berg) gewählt. In Abbildung 6-10 sind sowohl der Temperaturverlauf des Feststoffverdampfers (rot) als auch der abstrahierte Konzentrationsverlauf des Formaldehyds (blau) dargestellt. Erwartungsgemäß stieg im Zuge der Temperaturerhöhung die Konzentration von Formaldehyd im Messgas an. Allerdings wurde das Konzentrationsmaximum bereits vor Erreichen der Endtemperatur überschritten. Anschließend sank die Konzentration wieder rapide ab, ein Zeichen dafür, dass das Paraformaldehyd im Stahlblock bereits erschöpft war. In der Zwischenzeit hatte sich keine, über einen längeren Zeitraum konstante Konzentration eingestellt, die einer Kalibrierstufe genügt hätte. Nachdem die Temperatur sicherheitshalber auf 120 °C erhöht wurde, um sämtliche Pulverrückstände aus dem Feststoffverdampfer zu eliminieren, stieg die Konzentration noch einmal kurz an, um dann wieder gegen Null zu sinken. Bei Wiederauffüllung des Verdampfers fiel auf, dass trotz der hohen Temperaturen und der langen Nachlaufzeit des Trägergases von circa 16 Stunden immer noch Pulverreste im Verdampfer vorhanden waren. Offenbar kam es geometrisch und strömungstechnisch bedingt zu Ablagerungen oder Verstopfungen, die nicht thermisch aufgelöst wurden.

Entwicklung einer Kalibriermethodik

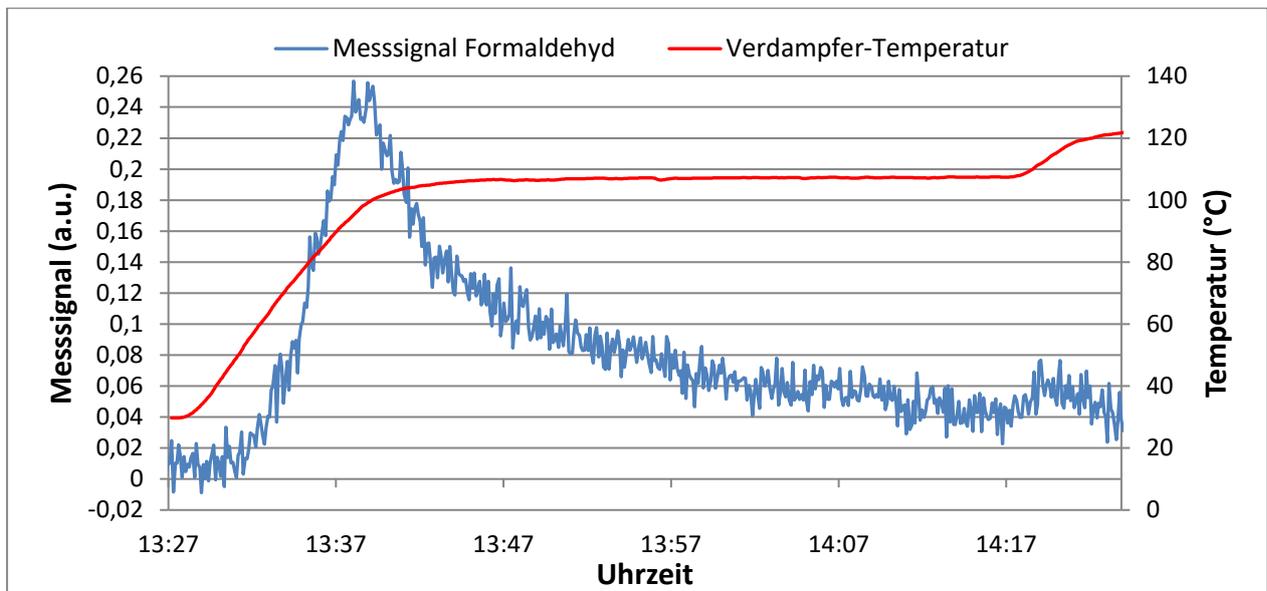


Abb. 6-10: Die rote Kurve zeigt den Temperaturverlauf des Feststoffverdampfers, blau stellt den qualitativen Konzentrationsverlauf des Paraformaldehyds dar.

Um die Paraformaldehyd-Kapazität im Verdampfer zu erhöhen, wurde ein befüllbares Rohr auf den Füllstutzen gesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass der pulverförmige Feststoff darin agglomerierte und eine kontinuierliche Beschickung des Systems somit nicht möglich war.

6.3.3 Zusammenfassung

Während der Versuche zur Depolymerisation von Paraformaldehyd wurde schnell deutlich, dass die strömungsmechanischen Eigenschaften des pulverförmigen Feststoffes eine kontinuierliche Beschickung und somit eine Erzeugung konstanter Konzentrationen unmöglich machen. Somit ist eine behördentaugliche Kalibrierung auf Basis dieser Spektren nicht möglich. Nichts desto trotz konnten während der Versuche zahlreiche Einzelspektren des Formaldehyds auf unterschiedlichen, noch unbekanntenen Konzentrationsstufen generiert werden, die im Rahmen einer vorläufigen Kalibrierung zum Tragen kommen.

6.4 Erzeugung von Kalibrierspektren aus Formalin-Lösung

Während es sich bei Paraformaldehyd um die Feststoffvariante des Formaldehyds handelt, liegt es in der Form von Formalin als wässrige Lösung vor. Um den Zerfall von Formaldehyd im flüssigen Aggregatzustand zu vermindern, wird es bei hohen Konzentrationen mit Methanol stabilisiert. Gänzlich verhindert werden kann die Reaktion jedoch nicht, sodass sich in herkömmlichen Lösungen stets auch ein geringer Anteil an Ameisensäure, einem Oxidationsprodukt des Formaldehyds, befindet (siehe Gl. 6-4).

Formalin hat für diese Arbeit einen besonderen Wert, da es in definierten Konzentrationen aufgegeben werden kann. Für die Versuche steht eine 37-prozentige Lösung zur Verfügung. Laut Herstellerangaben sind darin außerdem 8 % -12 % Methanol und 0,02 % Ameisensäure enthalten.

6.4.1 Versuchsaufbau

Für die Kalibrierung mit der Formalin-Lösung wurde der gewohnte Kalibrierlaufbau mit HovaCAL, Waage für die Flüssigkeitsvorlage und Verdampfer verwendet. Die Lösung wurde für die Versuche mit destilliertem Wasser auf eine Konzentration von $0,309 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ verdünnt.

6.4.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Im Vorfeld wurde durch Testaufgaben der Formalin-Lösung bereits festgestellt, dass Absorptionssignale erst ab einer Konzentration von circa 200 ppm erfasst werden können. Der Versuch wurde daher zunächst in einem Konzentrationsbereich von 500 ppm bis 2000 ppm Formaldehyd durchgeführt. Dabei wurde als Indikator für den Zeitpunkt der Stabilisierung des Messsignals die Wasserkonzentration herangezogen, da diese bereits im UVA 17 erfasst und mit den Ausgabewerten des HovaCALs abgeglichen werden konnte. Somit ließ sich vor Aufnahme der Kalibrierspektren sicherstellen, dass sich eine konstante Formaldehyd-Konzentration in der Messzelle eingestellt hatte. Die Konzentration wurde daraufhin stufenweise variiert um weitere Absorptionsspektren für die Kalibrierung zu gewinnen. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. In Tabelle 6-2 sind die aufgenommenen Messpunkte mit den dazugehörigen Konzentrationen für Wasser, Formaldehyd und Methanol aufgeführt. Die Methanol-Konzentrationen wurden unter der Annahme eines mittleren Gehaltes von 10 Prozent in der Ausgangslösung berechnet.

Tab. 6-2: Konzentrationsangaben für die Formaldehyd-Kalibrierspektren

Messpunkt	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ in Vol-%	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$ in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{C}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
1	18,45	1027,17	277,61
2	36,59	2027,46	547,96
3	9,27	515,87	139,42
4	27,27	1518,08	410,29
5	13,74	765,05	206,77

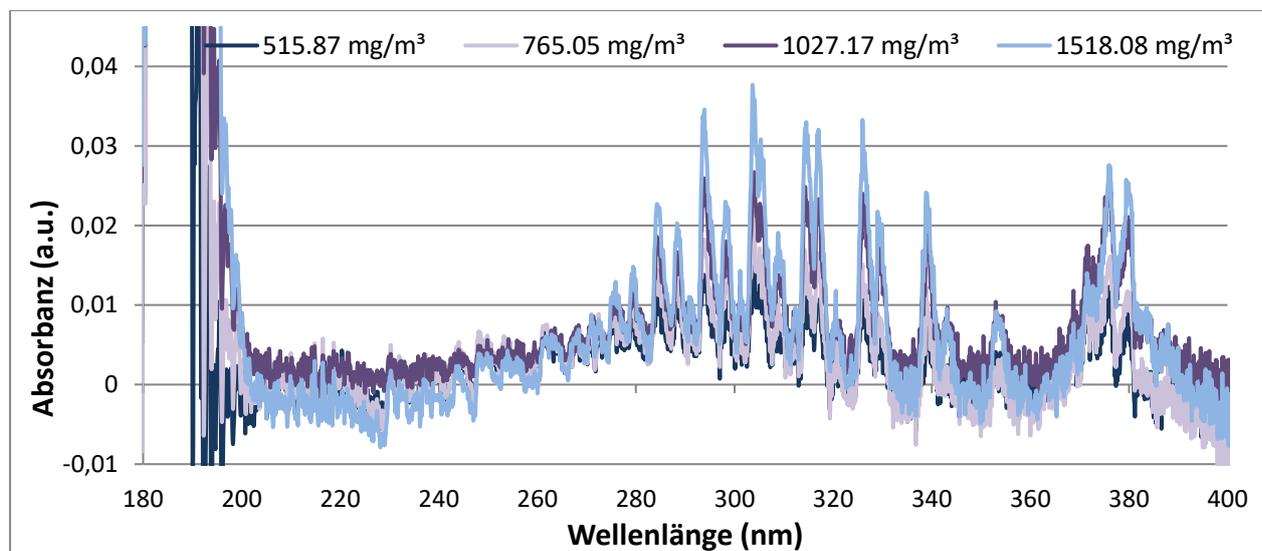


Abb. 6-11: Absorptionsspektren von Formalin mit Formaldehyd von ca. 260 nm bis 360 nm und starker Wasser/Methanol-Bande im Bereich bis ca. 200 nm

Die damit gewonnene Schar von UV-Spektren ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Die maximale Signalthöhe des Formaldehyds ist mit circa 0,038 a.u. bei über $1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sehr klein und wird deutlich von den Wasser- und Methanol-Banden (3,620 a.u.) im Bereich von 180 nm bis 200 nm übertroffen. Bei den Absorptionssignalen zwischen 367 nm und 381 nm handelt es sich um eine Wiederholbande von Wasser. Mittels dieser Spektren wird der anvisierte Messbereich von $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ nicht zu kalibrieren sein.

Dennoch eignen sich die Spektren zur Nachkalibrierung der Formaldehyd-Reinspektren aus den Versuchen mit Paraformaldehyd. Dazu wurde ein Excel-Tool entwickelt, mit dem die Konzentrationen aus den Versuchen mit Paraformaldehyd anhand der Formalin-Spektren nachträglich berechnet werden können (Auszug in Anhang 3). Dabei werden die Amplituden von sechs charakteristischen Peaks des Absorptionsspektrums von Formaldehyd ausgewertet. Zunächst wird die Signalthöhe jedes dieser Peaks eines unbekanntes Spektrums auf das Signal eines Formalin-Spektrums normiert. Dies erfolgt für drei verschiedene Konzentrationen, anschließend werden die Ergebnisse gemittelt. Es resultieren Konzentrationen der Paraformaldehyd-Spektren zwischen $270 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $12.000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Es wird deutlich, dass bei den Versuchen mit Paraformaldehyd zum Teil unbrauchbar hohe Konzentrationen erzeugt wurden. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass das Absorptionssignal, welches Formaldehyd im ultravioletten Spektralbereich erzeugt, zu klein ist, um mit Hilfe des vorliegenden Analysators im angestrebten Messbereich erfasst zu werden.

6.5 Durchführung und Resultate der Gerätekalibrierung

Während der Versuche mit Formalin gelang es dennoch, Spektraldaten definierter Konzentrationen zu generieren, auf deren Basis eine vorläufige Geräte-Kalibrierung ermöglicht werden konnte. Dazu wurde das Verfahren zur Erstellung des chemometrischen Modells aus Kapitel 6.1.2 angewendet.

Die charakteristischen Spektralbanden von Formaldehyd, welche als Informationen in das chemometrische Modell einfließen, befinden sich zwischen 258 nm und 358 nm (vergl. Abb. 6-10). Querempfindlichkeiten sind theoretisch im Bereich der Wiederholbande von Schwefeldioxid (250 nm – 320 nm) und dem leicht ansteigenden Ausläufer von Stickstoffdioxid (270 nm – 358 nm) zu erwarten und zu verrechnen (Abb. 6-12).

Entwicklung einer Kalibriermethodik

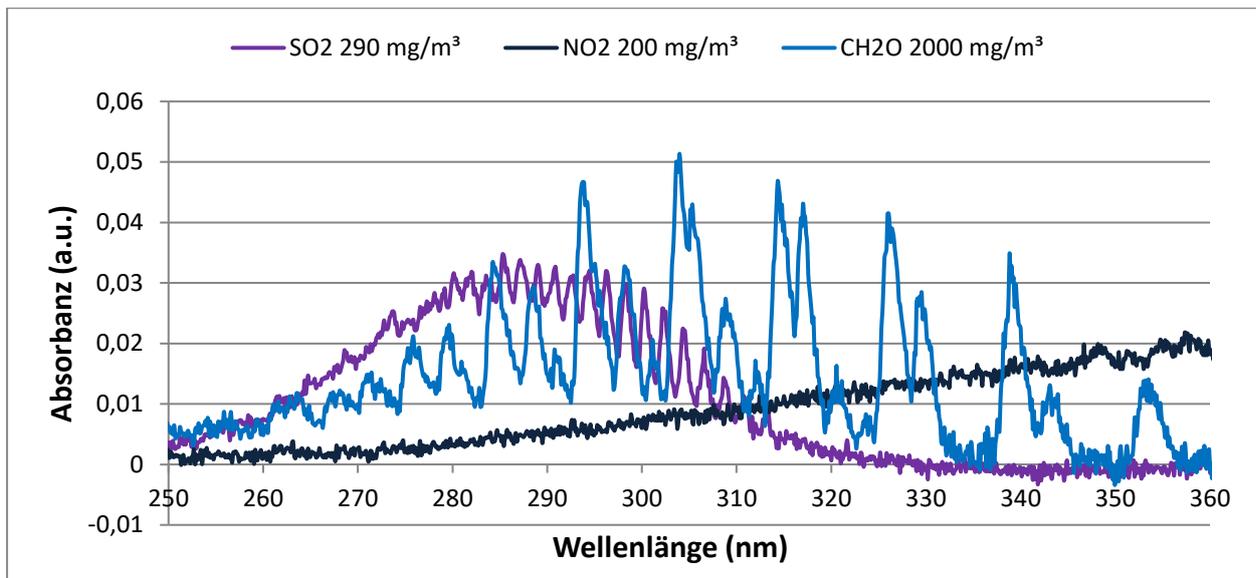


Abb. 6-12: Querempfindlichkeiten von CH₂O gegenüber SO₂ und NO₂ aufgrund spektraler Überlagerungen

Unabhängig von Querempfindlichkeiten wurden die Komponenten H₂O, O₂, SO₂, NO, NO₂, NH₃ und CH₂O im chemometrischen Modell verrechnet. Das Ergebnis der Berechnungen in MATLAB ist eine Koeffizienten-Matrix für sieben Komponenten. Abbildung 6-13 zeigt die grafische Darstellung der Koeffizienten. Es fällt auf, dass die Koeffizienten des Formaldehyds wesentlich größer sind als die der übrigen kalibrierten Komponenten. Dies lässt sich auf die Korrelation aus hohen Konzentrationen und niedrigen Absorptionssignalen der Kalibrierspektren zurückführen. Abgesehen davon ist die Beschaffenheit der Werte als konsistent zu erachten, da sie die Struktur des Absorptionssignals annähernd wiedergibt.

Anschließend wurden die Koeffizienten in den Analysator eingelesen, sodass sie durch Testmessungen auf Tauglichkeit geprüft werden konnten.

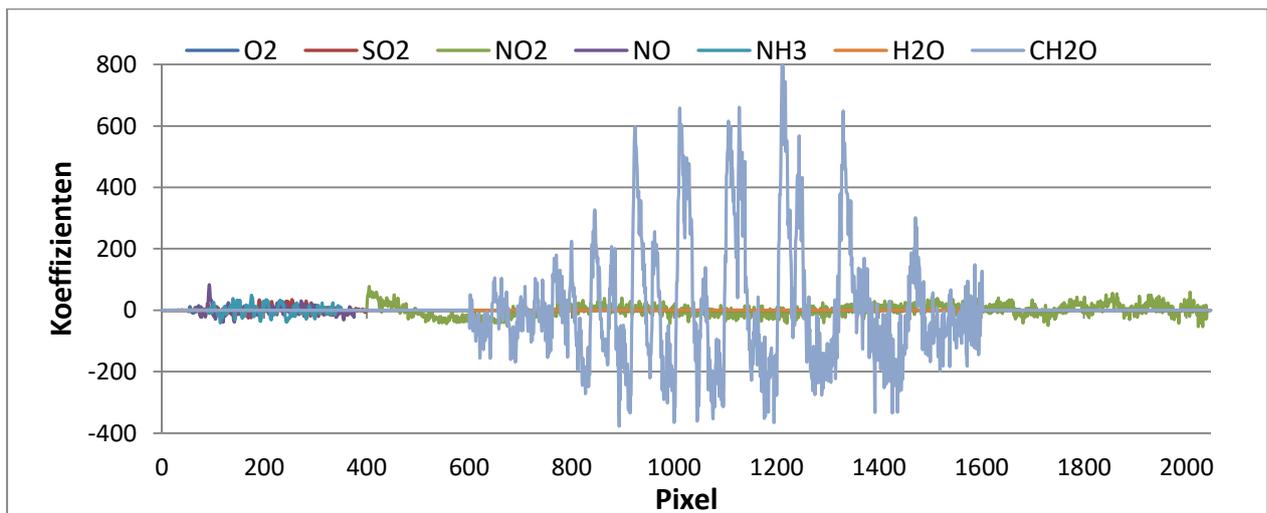


Abb. 6-13: Graphische Darstellung der Koeffizienten-Matrix aus MATLAB

Für eine erste Einschätzung zur Qualität der Koeffizienten wurde über den Zeitraum eines Tages das Rauschen des Konzentrationsverlaufs von Formaldehyd im Nullgas-Betrieb

Entwicklung einer Kalibriermethodik

beobachtet. Des Weiteren wurden verschiedene Formalin-Konzentrationen mittels HovaCAL aufgegeben und mit den Messwerten des Analysators verglichen.

Die Überprüfung der Kalibrierung bestätigt die bereits zum Ende von Abschnitt 6.4 aufgestellte Vermutung, dass das Absorptionssignal des Formaldehyds zu schwach ist, um die Komponente mit Hilfe des UVA 17 im angestrebten Messbereich von $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ erfassen zu können. Im Nullgasbetrieb ergab die Verrechnung der Koeffizienten mit den Messspektren einen enormen Rauschpegel. Dieses Grundrauschen führt in Verbindung mit einer schwankenden Basislinie zu Konzentrationswerten zwischen $125 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $-230 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (siehe Anhang A-5).

Um das Rauschen genauer zu quantifizieren, wird eine Methode nach (Prikler, 2011) angewendet. Hierzu wird zunächst die Standardabweichung s_B des Mittelwertes vom Blindwert der Messung \bar{y}_B gebildet.

$$\bar{y}_B = \frac{\sum_i^n y_i}{n}. \quad (\text{Gl. 6-6})$$

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \bar{y}_B)^2}{n}}. \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Es werden zwei Grenzwerte definiert, das 2,58-fache der Standardabweichung einmal zuzüglich und einmal abzüglich des Mittelwertes. Innerhalb dieser Grenzen befinden sich somit 99 % der Messwerte. Die Messwerte außerhalb dieses Vertrauensbereiches $y_{>99\%}$ und $y_{<99\%}$ werden nach den folgenden Formeln gemittelt:

$$\bar{y}_{>99\%} = \frac{1}{n} * \sum_i^n y_{>99\%;i} \quad \text{mit} \quad y_{>99\%;i} > 2,58 * s_B + \bar{y}_B, \quad (\text{Gl. 6-8})$$

$$\bar{y}_{<99\%} = \frac{1}{n} * \sum_i^n y_{<99\%;i} \quad \text{mit} \quad y_{<99\%;i} < -2,58 * s_B + \bar{y}_B. \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Die Differenz der beiden Mittelwerte ergibt ein statistisch abgesichertes Peak-zu-Peak-Rauschen R_{PP} :

$$R_{PP} = \bar{y}_{>99\%} - \bar{y}_{<99\%}. \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Für das Nullpunktrauschen der Formaldehydkonzentration (Anhang 4) ergeben sich nach den Gleichungen 6-6 bis 6-10 folgende Werte:

$$\bar{y}_B = -50,67 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad s_B = 55,47 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3},$$

$$\bar{y}_{>99\%} = 103,76 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad \bar{y}_{<99\%} = -200,86 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3},$$

$$R_{PP} = 304,62 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}.$$

Entwicklung einer Kalibriermethodik

Besonders in Folge automatischer Nullpunktsetzungen, die im Gerät alle 4 Stunden stattfinden, kommt es beim Formaldehyd zum Teil zu großen Konzentrationssprüngen. Diese sind bei genauer Betrachtung zwar auch in der Wasser-Konzentration zu beobachten, jedoch nicht in diesem Maße. Eine Ursache für das starke Rauschen liegt in der Größe der berechneten Koeffizienten. Im Nullgas-Betrieb werden diese mit den statistischen Signalen des Grundrauschens im Absorptionsspektrum multipliziert, was zu entsprechend großen, variierenden Konzentrationssignalen führt. Da die Koeffizienten der Komponente Wasser im Vergleich verschwindend klein sind (vergl. Abb. 6-12), ist auch das Rauschen der Konzentration im Bereich um die Null sehr klein.

Die Testgasaufgaben von Formaldehyd aus verdampfter Formalin-Lösung liefern hingegen positive Ergebnisse. In Konzentrationsbereichen, die deutlich über dem Nullpunktrauschen liegen (hier ab $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$), können die dosierten Mengen mit einem Fehler von 3 % bis 10 % erfasst werden. In Abbildung 6-14, a) ist der Verlauf des Prüfverfahrens inklusive Kalibrierfunktion der Form $y = a_1 * x + a_0$ dargestellt (Abb. 6-14, b)).

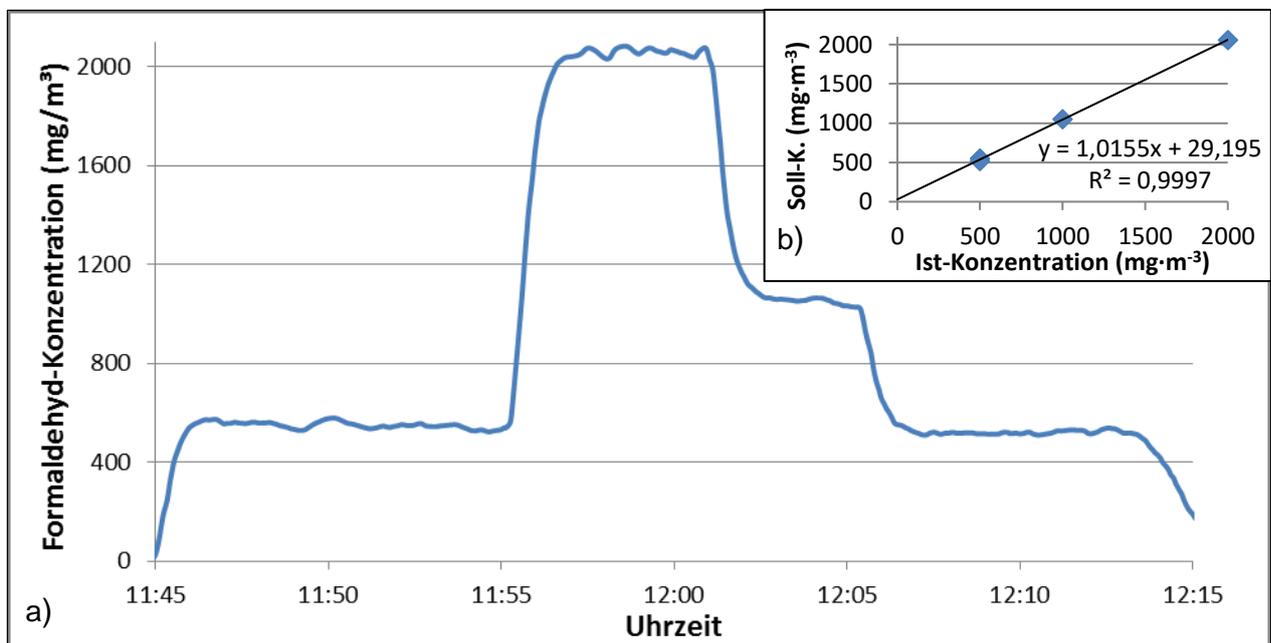


Abb. 6-14: In a) ist der Konzentrationsverlauf von Formaldehyd aus der Formalin-Aufgabe abgebildet. b) zeigt die dazugehörige Kalibrierfunktion

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich festhalten, dass der UVA 17 in der Lage ist, Formaldehyd-Konzentrationen in einem Testgas zu erfassen. Im Zuge der Entwicklung der Kalibriermethodik, mit der Erzeugung von Formaldehydspektren aus Paraformaldehyd und deren nachträglichen Quantifizierung durch Formalin, ist allerdings deutlich geworden, dass Formaldehyd ein derart schwaches Absorptionssignal im ultravioletten Spektralbereich liefert, dass eine Messung im umwelttechnisch relevanten Messbereich von circa $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ mit der vorhandenen Technik nicht möglich ist. Erst ab einer Konzentration, die ein Absorptionssignal erzeugt, welches größer als das statistische Grundrauschen ist, kann ein Gas zuverlässig nachgewiesen werden.

Diese Grenzkonzentration c_{Grenz} ist somit von der Gas-Art und dem Geräteaufbau abhängig. Sie lässt sich über das Peak-zu-Peak-Rauschen und die Empfindlichkeit des Messgerätes nach (Prikler, 2011) bestimmen:

Entwicklung einer Kalibriermethodik

$$c_{Grenz} = \frac{R_{PP}}{2 \cdot a_1} = \frac{304,62 \frac{mg}{m^3}}{2 \cdot 1,02} = 149,99 \frac{mg}{m^3}. \quad (\text{Gl. 6-11})$$

a_1 Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion

Dieser Wert ist vergleichbar mit der Nachweisgrenze c_{NG} , die sich aus dem Dreifachen der Standardabweichung des Blindwertes ergibt:

$$c_{NG} = 3 \cdot s_B = 3 \cdot 55,47 \frac{mg}{m^3} = 166,41 \frac{mg}{m^3}. \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Bezüglich der qualitativen Erfassung von Formaldehyd-Konzentrationen ist die Kalibrierung durchaus als erfolgreich zu betrachten. Nichtsdestotrotz ist damit das Ziel der Arbeit, eine kontinuierliche Formaldehyd-Überwachung von Biogasanlagen zu ermöglichen, nicht erreicht. In den folgenden Kapiteln wurde ein neuer Ansatz gewählt, um das Absorptionssignal in der Messzelle zu erhöhen. Dazu wurde die Küvette durch eine Langwegzelle ersetzt.

7. UVA 17 mit Langwegzelle

Bei den vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Absorptionssignal von Formaldehyd im ultravioletten Spektralbereich zu niedrig ist, um mit dem UVA 17 in niedrigen Konzentrationsbereichen erfasst zu werden. In diesem Kapitel wird nach einer Methode gesucht, die Sensibilität des Messgerätes gegenüber den zu analysierenden Komponenten zu erhöhen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Absorption innerhalb der Messzelle zu erhöhen und somit für stärkere Signale zu sorgen. Nach Bouguer-Lambert-Beer ist die Extinktion, welche ein Maß für die Absorption ist, abhängig von einem stoffspezifischen Koeffizienten ε , der Konzentration der zu untersuchenden Substanz c und der Schichtdicke der Probe d (siehe Gl. 3-7). Der Extinktionskoeffizient ist durch die Art des Gases und den Wellenlängenbereich vorgegeben. Die Konzentration der zu erfassenden Substanz ließe sich nur durch Anreicherung bei der Probennahme erhöhen, was dem kontinuierlichen Charakter der Messung entgegensteht. Die Weglänge, welche die Strahlung beim Durchqueren der Küvette zurücklegen muss, lässt sich hingegen durch konstruktive Maßnahmen vergrößern. Im Zuge dieser Überlegungen wurde die Messzelle des UVA 17 durch eine Langwegzelle ersetzt, mit dem Ziel, die Messbereichsgrenze für Formaldehyd herabzusetzen und die für Verbrennungsanlagen typischen Emissionswerte erfassen zu können.

7.1 Aufbau und Prinzip der Langwegzelle

Für konstruktive Änderungen an der Küvette ist der modulare Aufbau des Analysators von Vorteil, da bis auf die Messzelle fast alle Bestandteile in Form und Funktion erhalten bleiben.

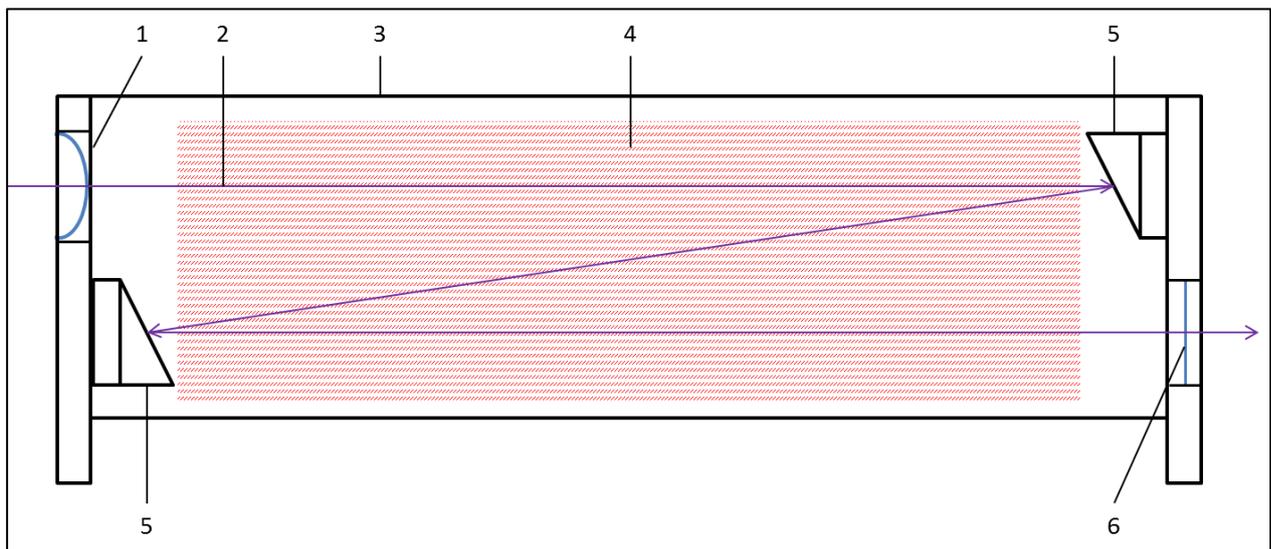


Abb. 7-1: Schematischer Aufbau der Langwegzelle mit Strahlengang (nicht maßstabsgetreu)

1	Linse aus Quarzglas	4	Silikon-Heizmatte
2	UV-Strahlung	5	Aluminiumspiegel, beschichtet
3	Edelstahlkuvette	6	Quarzglasfenster

Der Grundgedanke bei der Langwegzelle ist, die Strahlung mit Hilfe von Spiegeln zu reflektieren und den optischen Pfad innerhalb der Küvette bzw. im Messgas zu verlängern. Die Messzelle ist mit 250 mm genauso lang wie die herkömmliche Kurzwegzelle. Die neue Küvette nimmt nur in der Höhe mehr Platz ein, welcher im Analysator noch zur Verfügung steht. Zur Beheizung der Küvette wird an der vertikalen Seite eine Heizmatte aus Silikon aufgeklebt. Mit einer maximalen Leistung von 150 Watt kann die Soll-Temperatur von 200 °C eingestellt werden. Der schematische Aufbau der Langwegzelle ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Eingangsseitig der Messzelle befindet sich im oberen Bereich der Seitenwand die Quarzglas-Linse, durch die die Strahlung in die Küvette gelangt und parallelisiert wird, um Strahlungsverluste durch Streuung zu minimieren. Auf der Gegenseite trifft sie auf einen mit Magnesiumfluorid beschichteten Aluminiumspiegel, welcher die ultraviolette Strahlung auf den unteren, eingangsseitigen Spiegel reflektiert. Von dort aus wird sie in Richtung Messzellenausgang gelenkt, wo sich hinter einem Quarzglasfenster die Spektrometer-Box befindet. Die Vorteile der verwendeten Materialien sind bereits in Kapitel 5.2 beschrieben worden. Die Schwierigkeit bei der Montage der Langwegzelle ist die exakte Ausrichtung der beiden Spiegel auf den Seitenteilen der Küvette. Dazu wurde eine Justiervorrichtung mit Laser und halbseitig geöffneter Messzelle entworfen, anhand derer der Strahlengang in Echtzeit verfolgt und eingestellt werden kann.

Die einfache Weglänge der Strahlung durch die Küvette beträgt abzüglich der in die Messzelle hineinragenden Spiegel etwa 245,0 mm. Die diagonale Strecke zwischen den beiden Spiegeln kann über den Satz des Pythagoras zu 243,3 mm bestimmt werden. Damit ergibt sich eine Gesamtlänge des Strahlenganges in der Langwegzelle von 733,3 mm. Bezogen auf die herkömmliche Kurzwegzelle mit einer Länge von 260 mm hat sich die Strecke um das 2,8-fache verlängert. Nach Gleichung 3-7 ist die Extinktion direkt proportional zur Weglänge der Strahlung durch die Messzelle. Dementsprechend wird bei den anschließenden Vergleichsmessungen annähernd mit einer Verdreifachung des Absorptionssignals gerechnet.

7.2 Vergleichsmessungen zur Kurzweg-Messzelle

Für die Erprobung des UV-Analysators mit der Langwegzelle wurde das Spektrometer aus dem bisher genutzten Gerät verwendet. Der Austausch der Detektoreinheit ist handwerklich einfach zu vollziehen und bringt den Vorteil mit sich, das Gerät für einen ersten Funktionstest nicht erst aufwendig neu kalibrieren zu müssen. Denn mit dem Spektrometer können auch die bereits aus der ursprünglichen Geräte-Kalibrierung gewonnenen, spektralen Daten wiederverwendet werden. Als Testverfahren wurde die Aufgabe einzelner Konzentrationenpunkte des Stickstoffmonoxids und des Schwefeldioxids festgelegt. Da die Kalibrierung auf Basis der kurzen Messzelle vorgenommen wurde, wird bei den folgenden Gasaufgaben in etwa die dreifache Konzentration des Sollwertes als Anzeigewert erwartet.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

UVA 17 mit Langwegzelle

Tab. 7-1: Messergebnisse der Tests mit Langwegzelle

Soll-Konzentration (mg·m ⁻³)	Ist-Konzentration (mg·m ⁻³)	Faktor
NO-Test		
11,0	32,7	3,0
21,9	60,3	2,8
32,9	89,0	2,7
44,6	120,0	2,7
		Ø = 2,8
SO ₂ -Test		
24,8	70,1	2,8
49,9	140,7	2,8
75,1	218,5	2,9
99,8	302,0	3,0
		Ø = 2,9

Die Faktoren zwischen Soll- und Ist-Konzentrationen stimmen in etwa mit dem berechneten Zuwachs der Weglänge innerhalb der Küvette überein. Die geringen Abweichungen (max. 7,1 %) können beispielsweise auf die Benutzung anderer Gasflaschen (unterschiedliche Unsicherheiten) und eines anderen HovaCALs als bei der ersten Kalibrierung zurückgeführt werden.

Anhand der ersten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die Umrüstung des UVA 17 auf eine Langwegzelle die Erwartungen an das Absorptionsvermögen erfüllt.

8. Geräteerprobung und Feldtest

Mit der Entwicklung des Langwegzellengerätes ist es gelungen, die Absorptionssignale der Testgase zu erhöhen und somit voraussichtlich die Nachweisgrenzen herabzusetzen. Im Rahmen einer Kalibrierung soll dies überprüft und der Analysator für einen ersten Feldversuch vorbereitet werden. Der Feldtest findet an einer Gasturbine der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG statt.

8.1 Kalibrierung des UVA 17 mit Langwegzelle

Im Feldversuch an der mit Erdgas betriebenen Gasturbine vom Typ Capstone C65 werden niedrige Emissionen an Stickoxiden, Wasser und Formaldehyd erwartet (Haase, 2018). Gemäß dem Leitsatz, so wenige Komponenten wie möglich, so viele wie nötig (siehe Abschnitt 6.1), werden lediglich die Komponenten Sauerstoff, Wasser, Stickstoffmonoxid und Formaldehyd in das chemometrische Modell eingearbeitet. So wird sichergestellt, dass keine zusätzlichen Querempfindlichkeiten verrechnet werden müssen, welche die Genauigkeit des Modells unnötig belasten würden. Weiterhin kann bei der Kalibrierung von Formaldehyd auf eine zwischenzeitlich gelieferte Druckgasflasche zurückgegriffen werden, welche mit einer Konzentration von $79,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 5 \%$) ausgewiesen ist. Das Kalibrierexperiment dient gleichzeitig als Test der Empfindlichkeit des Langwegzellengerätes gegenüber Formaldehyd in niedrigen Konzentrationsbereichen.

Die Kalibrierung der Komponenten Sauerstoff, Wasser und Stickstoffmonoxid erfolgt nach dem üblichen Verfahren aus Kapitel 6.1 und wird an dieser Stelle nicht noch einmal dargestellt.

8.1.1 Basislinien-Korrektur

Als weitere Neuerung kam eine Filtermethode zur Korrektur verschobener Basislinien zum Einsatz. Dabei wird ein gleitender Mittelwert über die Absorptionsspektren gebildet und von den Originaldaten subtrahiert, was je nach Filtertiefe große Frequenzen, welche sich unter anderem in Form der Verschiebungen äußern, aus dem Signal entfernt. In Abbildung 8-1, a) ist eine auf diese Weise korrigierte Basislinie dargestellt. Sowohl einzelne langgezogene Erhebungen als auch die Drift der gesamten Nullpunktlage können somit ausgeglichen werden. Die charakteristischen, meist hochfrequenten Strukturen einzelner UV-aktiver Gase bleiben von diesem Verfahren weitestgehend unberührt, sodass insgesamt eine Verringerung des Grundrauschens ohne signifikanten Informationsverlust zu erwarten ist. Abbildung 8-1, b) zeigt ein korrigiertes Absorptionsspektrum des Formaldehyds. Man erkennt die Glättung der bei etwa 230 nm überschwingenden Basislinie und der langgezogenen Bogenstruktur (245 nm - 350 nm), die durch hochfrequente Signale überlagert werden. Letztere sind auch nach Anwendung der Filtermethode noch erkennbar und auswertbar. Dadurch kann die Genauigkeit der Messungen erhöht werden. Einzige Ausnahme ist das Absorptionssignal des Stickstoffdioxids. Da seine typische Struktur auf einem langgezogenen Anstieg basiert, der im Grunde einer Nullpunktverschiebung ähnelt, würde das Absorptionssignal der Komponente auf null gezogen

werden und könnte nicht erfasst werden. Für diese Komponente muss der Filter selektiv deaktiviert werden.

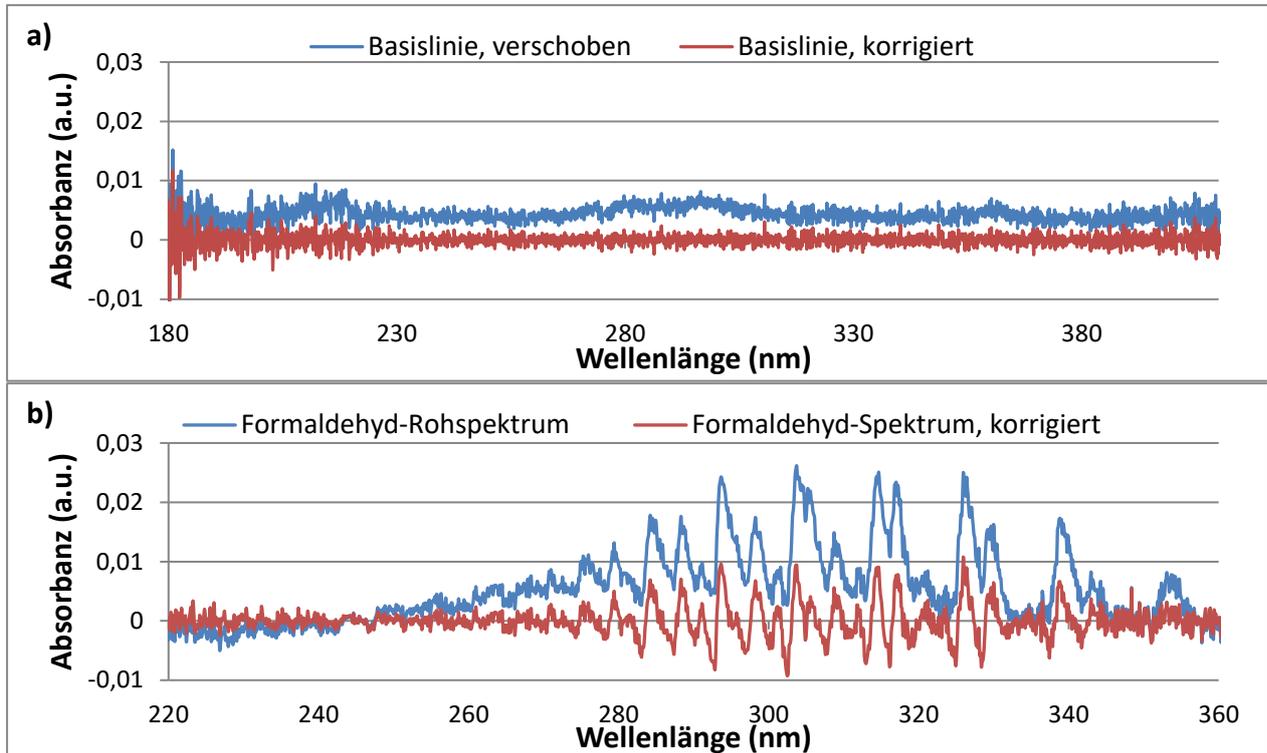


Abb. 8-1: a) Durch Filter korrigierte Nullpunkt-Drift, b) Auswirkung auf das Messsignal von Formaldehyd

8.1.2 Kalibrierung von Formaldehyd

Aufgrund der speziellen Eigenschaften von Formaldehyd sind bei der Kalibrierung mit zertifiziertem Prüfgas einige Besonderheiten zu beachten. Die Konzentration des Testgases betrug $79,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Die angegebene Unsicherheit von 5 % ist verhältnismäßig hoch, verglichen beispielsweise mit 2 % bei Schwefeldioxid. Das Kalibrierexperiment muss nicht zuletzt deshalb gründlich geplant und vorbereitet werden.

Für die Kalibrierung wurde das Formaldehyd, mit Instrumentenluft verdünnt, über einen Gasteiler aufgegeben. Der Gasteiler verfügt im Vergleich zum HovaCAL Kalibriergasgenerator über weniger Rohrleitungen und Armaturen. Dadurch fallen die Verluste durch Wandungseffekte geringer aus.

Das Gesamtsystem aus Druckminderer, Verbindungsleitungen, Gasteiler und Analysator wurde vor der Aufnahme des ersten Kalibrierspektrums für circa drei Minuten mit dem Testgas geflutet, um die Innenwände mit Formaldehyd abzusättigen. Anschließend wurden verschiedene Konzentrationspunkte erzeugt und die Absorptionsspektren, gemittelt über 60 Sekunden, gespeichert.

Die Überprüfung der Kalibrierung erfolgte wie schon bei dem Kurzweg-Analysator anhand des Rauschens der Konzentration am Nullpunkt. Außerdem wurden die Konzentrationen aus dem Kalibrierexperiment nachträglich berechnet und der zeitliche Verlauf rekonstruiert.

8.1.3 Ergebnisse

Nachfolgend wird der zeitliche Verlauf der während der Kalibrierung aufgegebenen Konzentrationen bestimmt. Die nach Aufnahme der Kalibrierspektren mit Hilfe von MATLAB berechneten Regressionskoeffizienten werden dafür nach der folgenden Formel mit den Absorptionsdaten zu einer Konzentration verrechnet:

$$c(t) = \sum_{i=1}^{2048} [k_i * Abs_i(t)] + r \quad (\text{Gl. 8-1})$$

$c(t)$	zeitabhängige Formaldehyd-Konzentration in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,
k_i	Pixel-bezogener Regressionskoeffizient in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,
$Abs_i(t)$	zeitabhängiges, Pixel-bezogenes Absorptionssignal,
r	komponentenspezifisches Residuum der Konzentration in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Der daraus resultierende, zeitliche Konzentrationsverlauf für das Kalibrierexperiment ist in Abbildung 8-3 dargestellt. Am ersten Punkt der Gas-Aufgabe erkennt man das schwierige Einlaufverhalten des Formaldehyds, was die Stabilität der Konzentrationsstufe beeinflusst. Dennoch kann mit Hilfe der Kalibrierfunktion $y = 1,1087 * x - 5,2457$ eine plausible Korrelation zwischen Soll- und Ist-Werten aufgestellt werden.

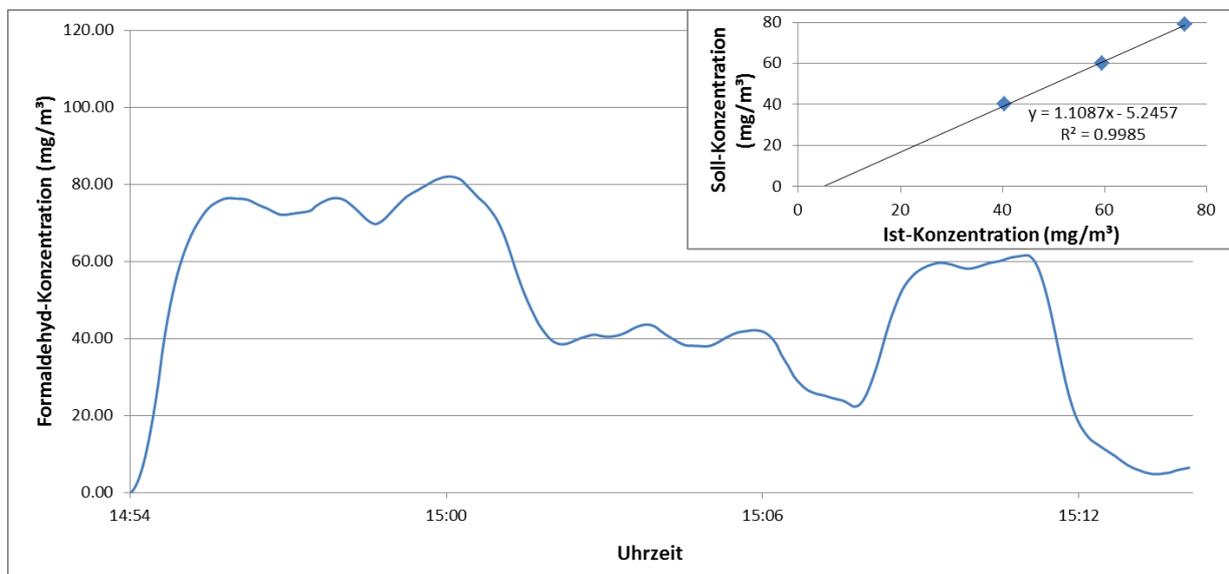


Abb. 8-2: Nachträglich berechneter Formaldehyd-Konzentrationsverlauf des Kalibrierexperiments

Das Nullpunktrauschen der Formaldehyd-Konzentration über einen Zeitraum von 24 Stunden ist in Abbildung 8-2 dargestellt. Entsprechend dem Vorgehen in Abschnitt 6.5 wurden Mittelwert, Standardabweichung und Peak-zu-Peak-Rauschen nach Prikler bestimmt (Gl. 6-6 - Gl. 6-10):

Geräteerprobung und Feldtest

$$\bar{y}_B = 0,59 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad s_B = 2,18 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3},$$

$$\bar{y}_{>99\%} = 7,26 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad \bar{y}_{<99\%} = -5,74 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3},$$

$$R_{PP} = 13,00 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}.$$

Das Rauschen am Nullpunkt wurde zu $13,00 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bestimmt.

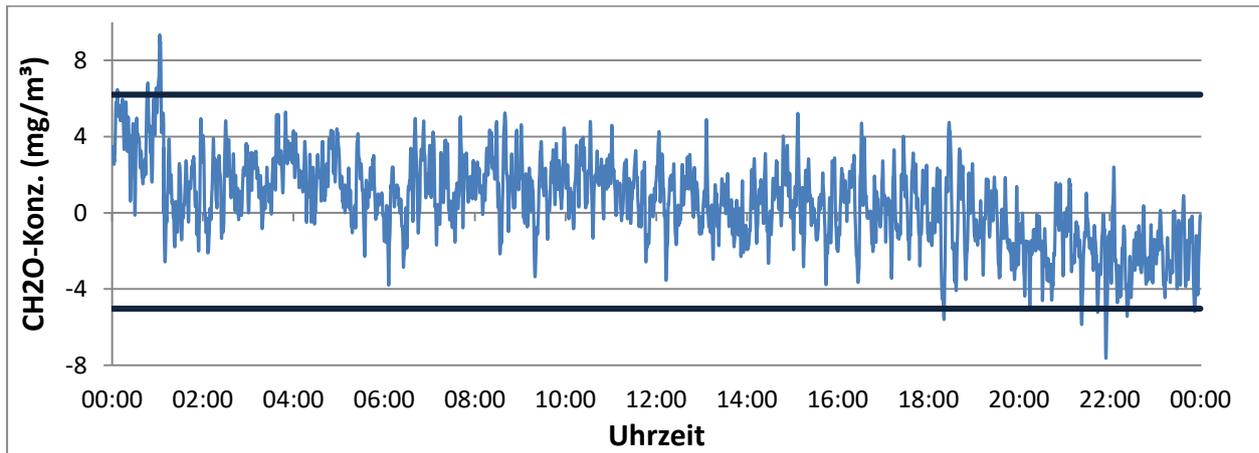


Abb. 8-3: Formaldehyd-Konzentration im Nullgas-Betrieb. Bei den dunkelblauen Linien handelt es sich um den Mittelwert des Blindwertes zuzüglich bzw. abzüglich der 2,58-fachen Standardabweichung des Blindwertes

Laut diesem Ergebnis kann der Rauschpegel R_{PP} mit Hilfe der Langwegküvette und der zusätzlich verrechneten Nullpunkt-Korrektur um den Faktor 23 im Vergleich zur konventionellen Messzelle verringert werden. Zu diesem Ergebnis trägt sicherlich auch die Tatsache bei, dass statt wie bisher sechs Komponenten nur noch vier verschiedene Gase im chemometrischen Modell verrechnet werden.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich feststellen, dass das Langwegzellengerät mit integrierter Basislinienkorrektur in der Lage ist, Konzentrationen im unteren zweistelligen Milligramm-Bereich erfassen zu können. Die Schwankungsbreite der einzelnen Konzentrationsstufen resultiert nicht zuletzt aus dem schwierigen Einlaufverhalten von Formaldehyd, der vergleichsweise hohen Unsicherheit der Flaschenkonzentration sowie dem geänderten Versuchsaufbau mit Gasteiler anstelle des HovaCALs. Nach Gleichung 6-12 kann die Nachweisgrenze des Analysators mit Langwegzelle für Formaldehyd bestimmt werden:

$$c_{NG} = 3 * s_B = 3 * 2,18 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 6,54 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}.$$

Damit hat sich die Nachweisgrenze im Vergleich zur konventionellen Messzelle um etwa 95 % verringert. Veranschlagt man für die Berechnung der Bestimmungsgrenze c_{BG} das Dreifache der Nachweisgrenze, erhält man:

$$c_{BG} = 3 * c_{NG} = 3 * 6,54 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 19,62 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}. \quad (\text{Gl. 8-2})$$

Diese Parameter lassen darauf schließen, dass mit diesem Messgerät die Erfassung von Formaldehyd-Konzentrationen im Bereich des aktuellen Grenzwertes von $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ möglich ist. Dies soll anhand des folgenden Feldversuches überprüft werden.

8.2 Abgasuntersuchungen an der Gasturbine Capstone C65

Im Rahmen des Feldtests zur Erprobung des UVA 17 mit Langwegzelle unter realen Bedingungen wird das Abgas einer mit Erdgas betriebenen Mikrogasturbine hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht. Das Testobjekt Capstone C65 befindet sich auf dem Gelände der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG und produziert durch Kraft-Wärme-Kopplung 50 kW (von 65 kW gedrosselt) elektrische sowie 130 kW thermische Energie. Anstelle von Erdgas lässt sich die Turbine auch mit LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder Biogas betreiben. Bei der C65 handelt es sich um eine sogenannte Einwellen-Turbine. Dabei sind Radialverdichter, Arbeitsturbine und Permanent-Magnet des Generators auf einer Welle angeordnet (Abb. 8-4, a)). Die Anlage ähnelt im Grunde einem Blockheizkraftwerk, weshalb sie für den Feldtest prädestiniert ist.

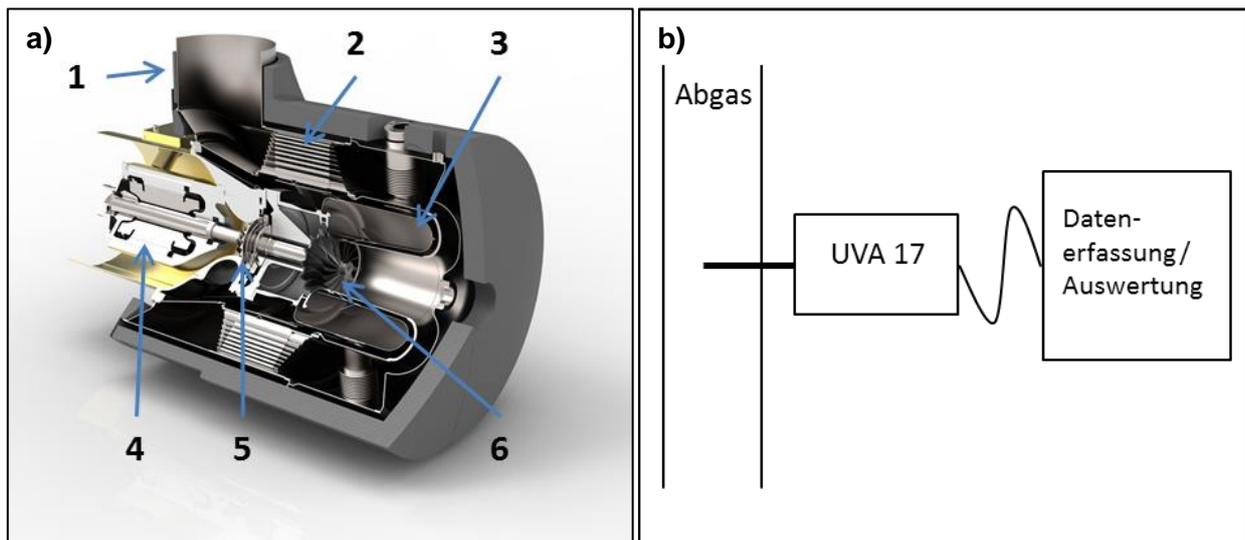


Abb. 8-4: a) Schematischer Aufbau der Capstone C65 Mikrogasturbine: 1 Abgaskanal, 2 Rekuperator, 3 Brennkammer, 4 Generator, 5 Radialverdichter, 6 Arbeitsturbine (Haase, 2018); b) Einbindung des Messsystems in den Feldteststandort in Anlehnung an DIN EN 14181

8.2.1 Versuchsaufbau

Die Gasturbine befindet sich in einem Nebengebäude der Dr. Födisch Messtechnik AG und ist somit uneingeschränkt zugänglich. Das Messgerät wird direkt neben der Anlage platziert. Das Abgas der Gasturbine kann somit über eine kurze, beheizte Messgasleitung direkt aus dem Abluftkanal angesogen werden (Abb.8-4, b)). Der UVA 17 wird über einen gebäudeinternen Druckluftanschluss mit Instrumentenluft versorgt. Da die Turbine ohnehin nur sehr geringe Schadstoffemissionen verursacht und das Abgas im Analysator mittels der Druckluft stark verdünnt wird, kann die Abluft aus dem Analysator bedenkenlos an die Umgebung außerhalb

des Gebäudes entlassen werden. Weiterhin steht für den Versuch ein Computer zur Datenerfassung und -übertragung zur Verfügung.

Das Messgerät erfasste kontinuierlich vom 21.08.2018 bis zum 02.09.2018 die Konzentrationen der Komponenten Sauerstoff (mittels Zirkoniumoxid-Sensors), Wasser, Stickstoffmonoxid und Formaldehyd. In diesem Zeitraum wurde mit Voll- und Teillastbetrieb sowie Stillstand eine große Bandbreite an Betriebszuständen überwacht und die Performance des Analysators bewertet.

8.2.2 Ergebnisse

Die Bewertung der Ergebnisse des Feldtests erfolgt anhand der Emissionsmessung vom 31.08.2018, da an diesem Tag sowohl Teillastbetrieb und Stillstand als auch Störbetrieb stattfanden. Alle diese Betriebszustände konnten durch den UV-Analysator nachvollzogen werden. Die Messergebnisse sind nachfolgend in Abbildung 8-5 dargestellt.

Deutlich zu erkennen sind die gesetzten Nullpunkte in regelmäßigen Abständen von vier Stunden (1 Uhr, 5 Uhr usw.). An diesen Punkten sinken die Konzentrationen von Wasser und Formaldehyd auf null, während der Sauerstoff 20,95 Vol.-% erreicht.

Zwischen 00:00 Uhr und 12:45 Uhr befand sich die Turbine im Teillastbetrieb. Während dieser Zeit wurden zwischen $12 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ und $24 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Formaldehyd emittiert. Prozessbedingt kam es vor allem in der Zeit bis 02:30 Uhr immer wieder zu Einbrüchen der Formaldehydkonzentration auf bis zu $9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Dass diese Ausreißer aus dem Prozess stammen und nicht auf Messfehlern des Analysators beruhen, kann anhand des Sauerstoffsensors belegt werden, der mit jedem abfallenden Formaldehyd-Peak eine leicht erhöhte Sauerstoff-Konzentration registrierte. Woher genau diese Einbrüche der Turbinenleistung stammen, kann nicht bestimmt werden.

In der Zeit zwischen 00:00 Uhr und 12:45 Uhr kann ein kontinuierlicher Anstieg der Turbinenleistung, einhergehend mit einer Verminderung der Formaldehyd-Emissionen beobachtet werden. Für Verbrennungsmotoren allgemein gilt, dass die Emissionen von Schadgasen umso weiter abnehmen, je weiter sich die Leistung der Anlage der Nennleistung nähert (Effenberger, 2003). Im Falle der Gasturbine verringert sich der Formaldehydausstoß um etwa $7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, während die Leistung um etwa 3 kW zunimmt. Gegen 12:45 Uhr schaltete die Turbine aufgrund des Erreichens der oberen Temperaturgrenze im Zuge der Leistungssteigerung ab. Die Formaldehydkonzentration ging bis auf das gerätetypische Grundrauschen zurück, während die Sauerstoffkonzentration auf einen für Umgebungsluft normalen Wert von ca. 21 Vol.-% anstieg. Die Gasturbine kühlte für etwa 40 Minuten ab, bevor sie sich wieder einschaltete. Dadurch stiegen die Formaldehyd- und Wasser-Konzentrationen wieder auf ihr Ausgangsniveau von ca. $15 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ an. Dieser Vorgang des Ab- und Einschaltens wiederholte sich dreimal, bevor die Anlage um 15:35 Uhr wegen des bevorstehenden Wochenendes komplett heruntergefahren wurde. Dabei konnte jeweils noch ein kurzes Halten der Leistung auf niedrigem Niveau (etwa 20 kW) beobachtet werden, was zu Spitzen der Formaldehydemission bis zu $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ führte.

Grundsätzlich sind die Ergebnisse der Emissionsmessung qualitativ sehr zufriedenstellend. Der Verlauf der Formaldehyd-Konzentration lässt sich nahezu lückenlos mit Hilfe des Lastganges der Turbine erklären. Die Ursachen einiger Peaks aus den frühen Morgenstunden lassen sich

Geräteerprobung und Feldtest

nicht genau zuordnen, da die Art der Leistungsmanipulation bzw. -regelung an der Gasturbine nicht bekannt ist. Es ist jedoch bekannt, dass derartige Vorgänge Einfluss auf das Emissionsverhalten der Anlage haben (vergl. Abschnitt 2.1).

Geräteerprobung und Feldtest

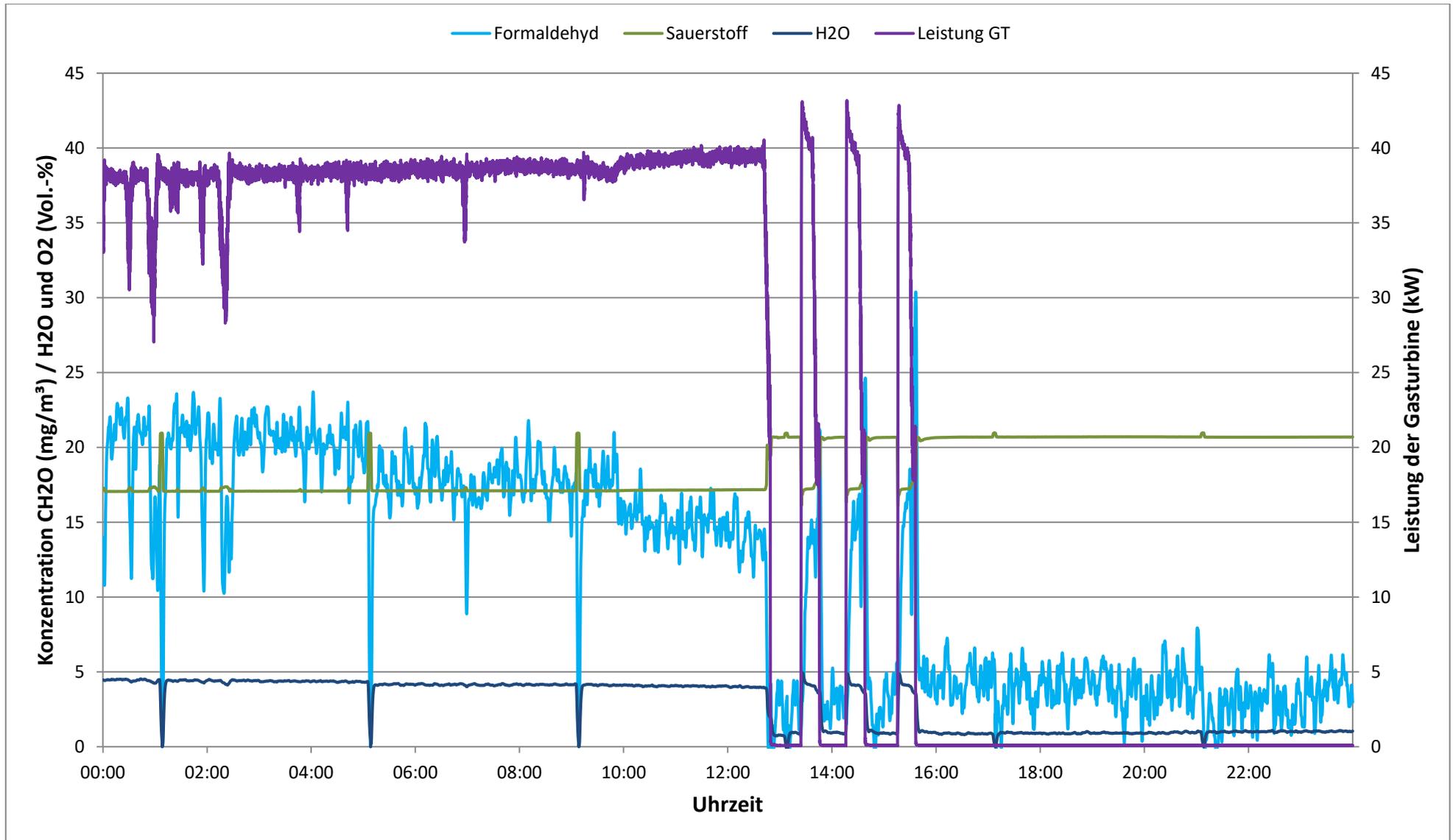


Abb. 8-5: Tagesgang der Turbinenleistung, sowie O₂-, H₂O- und CH₂O-Emissionen aus dem Gasturbinenprozess vom 31.08.2018, erfasst durch den UVA 17 mit Langwegzelle.

8.3 Referenzmessung nach nasschemischem Verfahren

Aufgrund der positiven Ergebnisse während des Feldversuchs und der grundsätzlichen Vergleichbarkeit des Testobjekts mit dem BHKW einer Biogasanlage wurde an der Anlage eine Referenzmessung in Anlehnung an das behördlich angewendete AHMT-Verfahren durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, handelt es sich hierbei um ein in der VDI-Richtlinie 3862 beschriebenes, nasschemisches Verfahren mit photometrischer Bestimmung im externen Prüflabor. Die Auswertung der Ergebnisse der Referenzmessung erfolgte anschließend nach den Kriterien der DIN EN 14181: „Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen“. Anhand der Bewertung nach dieser Richtlinie soll letztendlich festgestellt werden, ob das Messgerät in der Lage ist, Formaldehyd-Konzentrationen im vorgegebenen Messbereich zuverlässig und kontinuierlich zu erfassen.

8.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung der Probennahme

Die Probennahme zur Vergleichsmessung erfolgte am 03.09.2018 und 04.09.2018 gemäß dem Schema in Abbildung 8-6. Der UVA 17 erfasste während der Probennahme kontinuierlich die Formaldehyd-Konzentration im Abgas der Turbine.

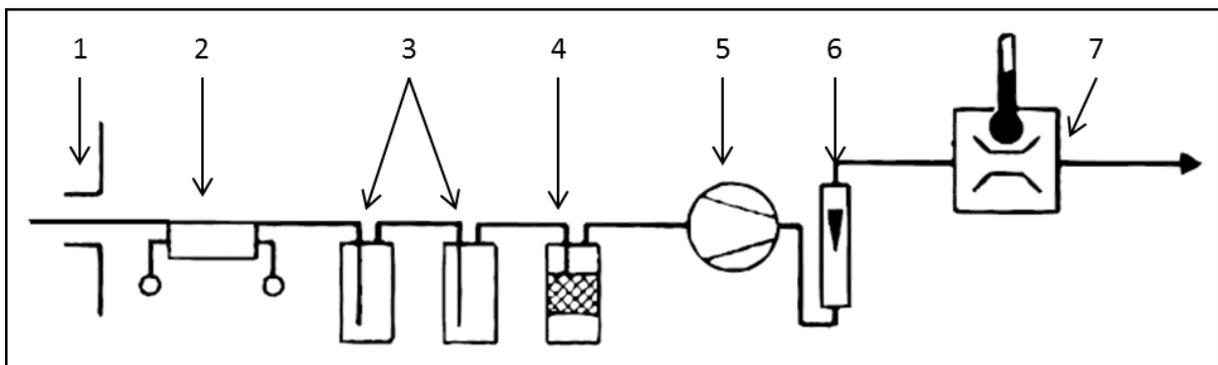


Abb. 8-6: Versuchsaufbau zur Probennahme (Verein Deutscher Ingenieure, 2001)

1	Abgaskanal	5	Pumpe
2	Beheizte Messgasleitung	6	Schwebekörper-Durchflussmessgerät
3	Gaswaschflaschen	7	Gasvolumenmessgerät mit Thermometer
4	Adsorptionsfiltersystem		

Unmittelbar vor dem Messgaseingang des Analysators wurden die Proben für die Referenzmessung über ein T-Stück entnommen. So wurde sichergestellt, dass die Gaszusammensetzung für beide Messungen identisch war. Die beheizte Messgasleitung war somit Bestandteil von Mess- und Probennahme-System. Durch eine Unterdruckpumpe, die mit Hilfe eines nachgeschalteten Schwebekörper-Durchflussmessgerätes regelbar ist, wurde das Probenvolumen durch zwei Gaswaschflaschen mit Glasfritte geführt. Als Absorptionsmittel befanden sich jeweils 150 ml destilliertes Wasser in den Flaschen, da Formaldehyd sehr gut wasserlöslich ist. Die beiden Gaswaschflaschen wurden während der Probennahme in einem Behälter mit Eiswasser gelagert, um den Dampfdruck des Formaldehyds in der

Absorptionslösung gering zu halten. Ein Adsorptionsfiltersystem aus Silikagel und Aktivkohle schützte die Pumpe vor Feuchtigkeit. Für spätere Berechnungen wurde mittels Gastrommelzähler das durch die Waschflaschen geförderte Gasvolumen erfasst. Auch Umgebungstemperatur und -druck wurden vor jeder Probennahme gemessen. 30 Minuten nach Beginn der Beprobung wurden die Waschflaschen ausgebaut und deren Inhalte nach mehrmaligem Spülen in verschraubbare Glasgefäße umgefüllt. Diese wurden anschließend im Kühlschrank gelagert, um die Zersetzung des instabilen Formaldehyds zu verhindern. Auf diese Weise wurden am ersten Versuchstag acht Abgasproben entnommen. Am 04.09.2018 wurden vier Versuche mit einer Anreicherung der Formaldehyd-Konzentration durchgeführt. Dies war für die spätere Auswertung nach DIN EN 14181 (siehe Abschnitt 8.4) erforderlich. Dazu wurde während jeder Probennahme über ein T-Stück am Anfang der beheizten Messgasleitung ein leicht gehäufter Spatel Paraformaldehyd (etwa 0,5 g) in das Testgas dosiert. Der dadurch erzeugte, große Peak im Konzentrationsverlauf sorgte bei den im Anschluss gebildeten Halbstundenmittelwerten für leicht erhöhte Konzentrationswerte. Das Protokoll der Probennahme ist in Anhang 5 dargestellt.

8.3.2 Ergebnisse der Referenzmessung

Die zwölf Proben wurden an das akkreditierte Prüflabor Analysen Service GmbH, Umwelt- und Öllabor Leipzig zur Bestimmung des Formaldehyd-Gehaltes gesendet. Die Vermessung erfolgte nach einer hausinternen, nicht akkreditierten Methode. Auf Nachfrage wurde die Methode als eine nasschemische Farbreaktion mit anschließender photometrischer Bestimmung beschrieben. Die Genauigkeit des Verfahrens entspräche der Präzision üblicher Laboruntersuchungen, sodass ein allgemeiner, systematischer Laborfehler von 10 % veranschlagt werden könne. Hinzu kommt der Fehler der Probennahme. Hier kann beispielsweise die kontinuierlich während der Durchführung ansteigende Temperatur der Waschflaschen angeführt werden oder Verluste an Waschlösung während des Umfüllens in die Schraubgläser. Auch der Einsatz von Wasser als Waschlösung birgt eine Fehlerquelle, da die Effizienz der Formaldehyd-Absorption nur bei etwa 80 % liegt (Scheuer, 2010). Eine Effektivität von 100 % weist zum Beispiel 0,1-prozentige Chromotopsäure auf. In Tabelle 8-1 sind die Messergebnisse in Milligramm Formaldehyd pro Liter Wasser angegeben. Der vollständige Prüfbericht der Analysen Service GmbH ist in Anhang 6 aufgeführt. Um die Ergebnisse mit den Messwerten des UVA 17 vergleichbar zu machen, muss die bis dato auf das Flüssigkeitsvolumen bezogene Formaldehyd-Menge auf das beprobte Abgasvolumen der Turbine umgerechnet werden. Dazu werden die Werte der Analysenergebnisse mit dem Flüssigkeitsvolumen der Gaswaschflaschen (zusammen 300 ml) multipliziert und durch das Abgasvolumen (in m³) jeder Probe dividiert:

$$C_{CH2O} = \frac{m_{AL} \cdot V_{AL}}{V} . \quad (\text{Gl. 8-3})$$

C_{CH2O}	Formaldehyd-Konzentration im Abgas in mg/m ³
m_{AL}	Masse des Formaldehyds in der Absorptionslösung in mg/l
V_{AL}	Volumen der Absorptionslösung in l
V	Volumen des Probengases in m ³

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind ebenfalls in Tabelle 8-1 aufgeführt.

Tab. 8-1: Laborergebnisse der Referenzuntersuchung und Umrechnung in Abgaskonzentration

Nr. der Probe	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8
m_{AL} in mg/l	3,35	3,96	3,16	3,78	4,58	6,84	5,99	6,37
c_{CH_2O} in mg/m ³	16,96	19,93	15,95	19,26	23,62	34,48	30,47	32,67
Nr. der Probe	Probe 9	Probe 10	Probe 11	Probe 12				
m_{AL} in mg/l	63,4	26,0	14,4	30,9				
c_{CH_2O} in mg/m ³	305,15	122,31	75,51	166,31				

Die Analyse und Bewertung der Ergebnisse erfolgt im nächsten Abschnitt.

8.4 Auswertung des Feldversuchs

In diesem Kapitel werden die Resultate der Referenzmessung mit den Messwerten des UV-Analysators verglichen und bewertet. Auf der Grundlage der DIN EN 14181 wird eine Kalibrierfunktion ermittelt, die Variabilität der Messwerte bestimmt und die Einhaltung gesetzlicher Anforderungen überprüft. Alle hierzu verwendeten Gleichungen stammen aus besagter Norm (Deutsches Institut für Normung, 2005). Im Folgenden werden, angelehnt an die Notation der Norm, die Messwerte der Referenzmessung als SRM-Werte (Standard-Referenz-Methode) und die Ergebnisse des UVA 17 als AMS-Werte (Automatisches Messsystem) bezeichnet.

8.4.1 Messergebnisse

Im Vorfeld der Berechnungen wurde über die maximal zulässige Unsicherheit U_{max} eine Annahme getroffen, da für Formaldehyd im Gesetzestext noch kein solcher Wert existiert. In Anlehnung an einen verwandten Kohlenwasserstoff (Methan) wurde dieser Wert zu 30 % des Emissionsgrenzwertes von 30 mg·m⁻³ angenommen.

Die während der Probennahme vom AMS aufgezeichneten Konzentrationen wurden über den jeweiligen Zeitraum der Beprobung (je 30 Minuten) gemittelt und den Ergebnissen der SRM gegenübergestellt (Tab. 8-2). Um einen ersten visuellen Eindruck der Messdaten zu erlangen, werden die SRM-Werte gegen die AMS-Werte in einem Koordinatensystem aufgetragen (Abb. 8-7).

Tab. 8-2: Messwerte für die Auswertung nach DIN EN 14181

Probennummer	SRM-Wert bei AMS-Bedingungen y_i in mg/m^3	AMS-Wert bei AMS-Bedingungen x_i in mg/m^3	SRM-Wert bei Norm-Bedingungen y_s in mg/m^3
1	16,96	21,41	20,89
2	19,93	21,83	24,54
3	15,95	21,90	19,64
4	19,26	22,62	23,72
5	23,62	30,47	29,09
6	34,48	31,56	42,47
7	30,47	30,87	37,53
8	32,67	30,14	40,24
9	305,15	293,65	375,81
10	122,31	115,72	150,64
11	75,51	75,82	93,00
12	166,31	167,47	204,82
13	0,00	0,00	0,00
14	0,00	0,00	0,00
15	0,00	0,00	0,00
Mittelwert	57,51	57,56	70,89

Um die geforderte Mindestanzahl an Messpunkten zu erreichen, werden die Messdaten um drei Punkte aus einer aufgestellten Nullpunkthypothese ergänzt. Das ist übliche Praxis, um der AMS die Berechtigung der geradlinigen Extrapolation zu bestätigen. Aufgrund der guten Nullpunktpräzision des UV-Analysators stellt dieses Vorgehen eine sehr gute Näherung dar.

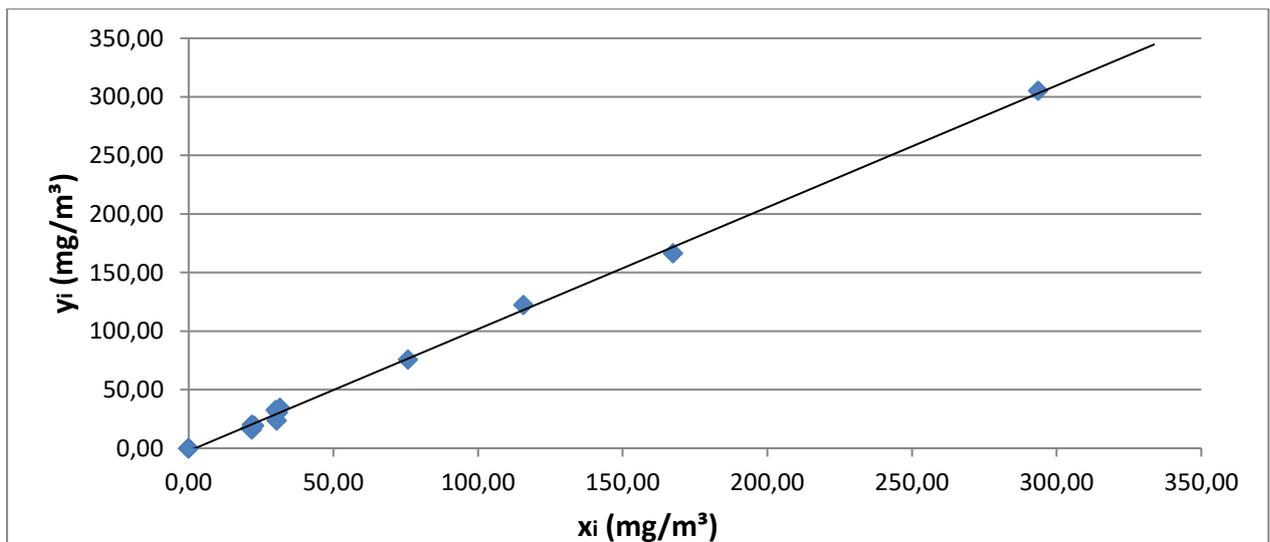


Abb. 8-7: Auftragung der SRM-Werte (AMS-Bedingungen) gegen die Messsignale der AMS inklusive Kalibriergerade

Im unteren Bereich der Kalibriergeraden erkennt man eine Punktwolke, bestehend aus den Daten der ersten acht Messungen. Der annähernd lineare Zusammenhang von SRM- und AMS-Werten lässt ein positives Resultat der folgenden Variabilitätsprüfung erahnen.

8.4.2 Berechnung der Kalibrierfunktion

Zur Berechnung der Kalibrierfaktoren stehen drei verschiedene Verfahren zur Auswahl. Um eine Entscheidung über die Wahl einer dieser Methoden herbeizuführen, müssen die SRM-Werte zunächst für Normbedingungen berechnet werden. Dazu werden mit Hilfe der folgenden Formel Temperatur-, Druck-, Sauerstoff- und Wasserdampfeinflüsse kompensiert.

$$y_s = y \cdot \frac{t+273,15K}{273,15K} \cdot \frac{1013hPa}{1013hPa+p} \cdot \frac{100\%}{100\%-h} \cdot \frac{21\%-o_s}{21\%-o} \quad (\text{Gl. 8-4})$$

y_s	SRM-Wert für Normbedingungen in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
t	Temperatur des Abgases in $^{\circ}\text{C}$
p	Differenzdruck zwischen statischem Druck des Gases und Umgebungsdruck in hPa
h	Volumenanteil Wasserdampf im Abgas in % (Mittelwert: 1,38 %)
o	Volumenanteil Sauerstoff im Abgas in % (Mittelwert 16,06 %)
o_s	Sauerstoffbezugswert in % (für Gasturbinen 15,00 %)

Die Ergebnisse der Normierung sind ebenfalls in Tabelle 8-2 aufgeführt. Daraus lässt sich ein Kriterium ableiten, welches über die Berechnungsmethodik der Kalibrierfaktoren entscheidet. Dazu werden die maximale Differenz der Messwerte Δy_{max} und die maximal zulässige Unsicherheit U_{max} bestimmt. Dabei werden angereicherte Messpunkte und Nullpunkte nach DIN EN 14181 nicht berücksichtigt.

$$\Delta y_{max} = (y_{s,max} - y_{s,min}) = 42,47 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} - 19,64 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 22,83 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad (\text{Gl. 8-5})$$

$$U_{max} = 0,3 \cdot 30 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}, \quad (\text{Gl. 8-6})$$

Da Δy_{max} größer ist als U_{max} , werden die Parameter \hat{a} und \hat{b} der Kalibrierfunktion wie folgt berechnet:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, \quad (\text{Gl. 8-7})$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \cdot \bar{x}. \quad (\text{Gl. 8-8})$$

N	Anzahl der Messpunkte
\bar{x}, \bar{y}	Mittelwerte der AMS-, bzw. SRM-Messung

Das vollständige Berechnungsschema befindet sich im Anhang 7. Für die Kalibriergerade ergibt sich die Funktion

$$\hat{y}_i = -2,36 \frac{mg}{m^3} + 1,04 \cdot x_i . \quad (\text{Gl. 8-9})$$

Mit Hilfe dieser Funktion können kalibrierte Messwerte der AMS \hat{y}_i berechnet werden. Die kalibrierten Messwerte werden anschließend auf Normbedingungen (\hat{y}_s) umgerechnet. Aus dem maximalen, genormten Kalibrierwert der AMS $\hat{y}_{s,max}$ lässt sich der gültige Kalibrierbereich errechnen. Dieser reicht von $0,00 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bis zehn Prozent oberhalb des Wertes $\hat{y}_{s,max}$. Für den Kalibrierbereich gilt somit:

$$0,00 \frac{mg}{m^3} \leq \hat{y}_s \leq 41,27 \frac{mg}{m^3} .$$

Mit diesem Bereich können der aktuelle und der zukünftige Formaldehyd-Grenzwert von $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bzw. $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ durch die Kalibrierung abgedeckt werden. Abschließend wird die Einhaltung gesetzlicher Anforderungen durch Berechnen der Variabilität überprüft.

8.4.3 Variabilitätsprüfung

Im Rahmen der Variabilitätsprüfung wird die maximal zulässige Unsicherheit der AMS-Messwerte bestimmt. Dazu wird die Standardabweichung s_D der Differenzen D_i zwischen SRM-Messwerten $y_{i,s}$ und kalibrierten AMS-Werten $\hat{y}_{i,s}$ mit einer behördlich festgelegten Standardabweichung σ_0 verglichen. Diese wird zusätzlich mit einer statistischen Prüfgröße k_V multipliziert. Die Variabilitätsprüfung gilt als bestanden, wenn gilt:

$$s_D \leq \sigma_0 k_V . \quad (\text{Gl. 8-10})$$

Die Standardabweichung s_D lässt sich nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} , \quad (\text{Gl. 8-11})$$

mit:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} , \quad \bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i . \quad (\text{Gl. 8-12})$$

Nach Bestimmung der Abweichungsquadrate (siehe Anhang A-8) ergibt sich die Standardabweichung s_D zu $4,25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Als Vergleichswert wird die behördlich festgelegte Standardabweichung σ_0 , multipliziert mit der Prüfgröße k_V , herangezogen. Letztere ist in Abhängigkeit der Anzahl an Messpunkten N tabelliert und beträgt für 15 Messungen 0,9761. Dabei handelt es sich um den Prüfwert eines statistischen χ^2 -Tests. Für σ_0 gilt:

Geräteprüfung und Feldtest

$$\sigma_0 = \frac{P \cdot E}{1,96} = \frac{0,3 \cdot 30 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}}{1,96} = 4,59 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}. \quad (\text{Gl. 8-13})$$

P Konfidenzintervall des Emissionsgrenzwertes

E Emissionsgrenzwert in $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

Daraus folgt:
$$\sigma_0 k_V = 4,59 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \cdot 0,9761 = 4,48 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}.$$

Aus der Variabilitätsprüfung ergeht die folgende Ungleichung:

$$4,25 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \leq 4,48 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}.$$

Damit ist die Variabilitätsprüfung bestanden. Die Standardreferenzmessung hat somit ergeben, dass das Messgerät mit integrierter Langwegzelle die Anforderungen an die Unsicherheit am Emissionsgrenzwert erfüllt und Formaldehydemissionen im kalibrierten Bereich von $0,00 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bis $41,27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ zuverlässig erfasst.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die deutschlandweit steigende Zahl an Biogas verbrennenden Gasmotoren gewann die Problematik der Formaldehyd-Emissionen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Eine kontinuierliche Überwachungspflicht für die Betreiber von Biogasanlagen gibt es aktuell nicht. Es ist aber sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht sinnvoll, dass öffentliche Diskussionen hierzu weiterhin geführt werden. Bisherige Methoden der kontinuierlichen Erfassung von Formaldehyd kommen meist nur im industriellen Maßstab zum Einsatz und sind verhältnismäßig kostspielig. Die Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG hat einen Heißgas-Analysator entwickelt, der auf Basis eines UV-Spektrometers kontinuierlich relevante Abgasbestandteile erfasst.

Das Ziel der Masterarbeit war es, eine Methode zur Implementierung der Formaldehyd-Erfassung in das Messsystem zu entwickeln. Die Herausforderung der Thematik lag einerseits in der schwierigen Handhabung der Chemikalie, die als sehr instabil gilt. Druckgasflaschen mit definierten Konzentrationen von Formaldehyd sind daher sehr teuer und stets mit einer vergleichsweise hohen Unsicherheit behaftet. Dadurch wurde die Entwicklung der Kalibriermethodik erheblich erschwert. Andererseits stellte sich während der Untersuchungen heraus, dass Formaldehyd, verglichen mit anderen Abgaskomponenten, nur sehr niedrige Absorptionssignale liefert, was sich entsprechend negativ auf die Empfindlichkeit der Messung auswirkt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde versucht, Formaldehyd-Konzentrationen durch katalytische Oxidation von Methanol zu erzeugen, ein Verfahren, welches auch bei der großtechnischen Produktion von Formaldehyd angewendet wird. Diese Versuche scheiterten an den zahlreichen Nebenreaktionen, die im Labormaßstab nicht unterbunden werden konnten.

Ein weiterer Ansatz zur Erzeugung eines Kalibriermediums sah die Verwendung von pulverförmigem Formaldehyd, dem sogenannten Paraformaldehyd, vor. Mit Hilfe einer selbst konstruierten Apparatur zur Überführung eines Feststoffes in die Gasphase konnten Reinspektren unbekannter Konzentrationen von Formaldehyd erzeugt werden. Es gelang jedoch nicht, über einen längeren Zeitraum konstante Konzentrationsstufen, die einer Kalibrierung gerecht würden, zu generieren. Der Grund dafür lag in dem ungünstigen Strömungsverhalten des Feststoffes, der zu Agglomeration neigt, begründet. Außerdem wies die Art der Beschickung durch den Aufbau des Feststoffverdampfers einen eher diskontinuierlichen Charakter auf.

Ein erster Erfolg war mit der Erzeugung von Kalibrierspektren aus einer 37-prozentigen Formalin-Lösung erzielt worden. Mit dieser Methode gelang es, quantifizierbare Absorptionssignale über eine längere Zeitspanne zu stabilisieren. Die erzeugten Mischspektren aus den Komponenten Wasser, Methanol und Formaldehyd konnten genutzt werden, um die Reinspektren aus den vorangegangenen Versuchen mit Paraformaldehyd nachträglich zu linearisieren.

Mit den gewonnenen Spektraldaten konnte das chemometrische Modell der Kalibrierung erstellt werden. Die charakteristischen Strukturen von sieben zu kalibrierenden Komponenten wurden dabei durch eine Hauptkomponentenanalyse extrahiert. Eine auf diese Metadaten angewendete PLS-Regression ermöglichte anschließend die Vorhersage von Konzentrationen unbekannter Proben.

Der auf diese Weise kalibrierte Analysator war in der Lage, hohe Formaldehyd-Konzentrationen zu erfassen. Die berechnete Nachweisgrenze des Messsystems betrug etwa $166 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Sie resultierte aus einem starken Grundrauschen der Messung von circa $304 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, berechnet nach Prikler (2011). Damit wurde ein Teilziel der Arbeit, die Erfassung von Formaldehyd mit Hilfe des UVA 17, erreicht. Allerdings war das Gerät in diesem Stadium für eine Emissionsüberwachung von Biogasanlagen noch nicht geeignet, da der erfassbare Messbereich die Grenzwerte um $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, respektive $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ noch nicht erreichte. Dies konnte unter anderem durch das niedrige Absorptionssignal der zu bestimmenden Komponente und das hohe Gerätegrundrauschen begründet werden.

Das gerätetypische Grundrauschen wurde durch eine mathematische Methode der Basislinien-Korrektur minimiert, welche unter anderem die Drift der Nullpunktlinie ausgleicht. Der spektrale Informationsgehalt bleibt davon unberührt, da nur niederfrequente Signale gefiltert werden. Um das erzeugte Absorptionssignal zu verstärken, wurde gemäß dem Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer die Weglänge der der Strahlung innerhalb der Messzelle vergrößert. Durch die Reflexion mittels zweier Spiegel konnte der optische Weg und damit auch das Signal nahezu verdreifacht werden.

Mit Hilfe einer zwischenzeitlich verfügbar gewordenen Formaldehyd-Prüfgasflasche wurde das Langwegzellen-Messgerät kalibriert. Erste Tests fielen sehr vielversprechend aus. Der Rauschpegel verringerte sich im Vergleich zum Kurzwegzellen-Analysator um ein Vielfaches auf nur noch $13,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Die daraus berechnete Nachweisgrenze für Formaldehyd ergab sich zu $6,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Damit kann die Verbindung theoretisch ab einer Konzentration von $19,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sicher bestimmt werden.

Diese Ergebnisse wurden im Rahmen eines Feldversuchs an einer Mikrogasturbine der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG überprüft. Das Testobjekt ähnelt in Aufbau und Funktionsweise einem gasbetriebenen BHKW und war deshalb besonders gut für die Erprobung des Messgerätes geeignet. Über einen Zeitraum von zwei Wochen konnte der qualitative Konzentrationsverlauf von Formaldehyd im Abgas der Gasturbine beobachtet und ausgewertet werden. Dabei wurde die Anlage in verschiedenen Betriebsmodi, wie Teillast- oder Störfallbetrieb, gefahren, welche sich plausibel in den Formaldehyd-Konzentrationen widerspiegeln.

In Folge dessen wurde an der Gasturbine ein Referenzmessverfahren nach DIN EN 14181 durchgeführt, um einerseits die Quantität der Messwerte des UVA 17 zu überprüfen und um andererseits die hypothetische Eignung des Messgerätes für eine behördlich zugelassene Emissionsmessung festzustellen. Das Referenzverfahren wurde in Anlehnung an die AHMT-Methode durchgeführt, einem nasschemischen, diskontinuierlichen Messverfahren, das in der Praxis verbreitet Anwendung findet.

Die photometrische Analyse der Formaldehyd-Konzentration in den Proben des Standardreferenzverfahrens durch ein externes Analysenlabor lieferte sehr gute Resultate. Zum einen lagen hier die Ergebnisse der Abgasrohwerter in der gleichen Größenordnung wie die Messwerte des UVA 17. Zum anderen konnte nach Anreicherung des Messgases mit Paraformaldehyd ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den Messwerten des Analysators und denen der Vergleichsmessung erkannt werden. Auch die Varianz der Messwerte innerhalb des behördlich vorgesehenen Konfidenzintervalls genügte den

Zusammenfassung und Ausblick

Anforderungen der Norm zur Eignungsprüfung automatischer Messsysteme. Damit wurde das primäre Ziel der Masterarbeit erreicht.

Der nächste Schritt in der Entwicklung sieht die Untersuchung des Abgases eines Biogas verbrennenden BHKWs im Rahmen eines weiteren Feldtests vor. Dazu muss die Komponentenmatrix des Langwegzellengerätes um Schadgase wie Schwefeldioxid oder Stickstoffdioxid erweitert werden. Die sich daraus ergebenden Querempfindlichkeiten müssen durch die Anpassung des chemometrischen Modells kompensiert werden.

Parallel wird in Zusammenarbeit mit der Firma IAS GmbH an einer Möglichkeit geforscht, stabile Formaldehyd-Konzentrationen aus wässrigen Lösungen zu erzeugen. Aktuell wird hierzu Urotropin ($C_6H_{12}N_4$) untersucht. Diese Verbindung spaltet sich unter bestimmten Bedingungen zu Formaldehyd und Ammoniak auf.

Bezüglich der Signalstabilität der Formaldehyd-Erfassung besteht noch Optimierungsbedarf. So wird im weiteren Verlauf der Entwicklung anhand verschiedener Filtereinstellungen das Rauschverhalten des Signals untersucht. Dazu wird unter anderem ein mathematischer Glättungsfilter nach Savitzky-Golay angewendet. Das Ziel ist die Erzeugung stabiler Signalverläufe bei minimalem Rauschen und maximaler Dynamik.

Anhang

Anhang 1

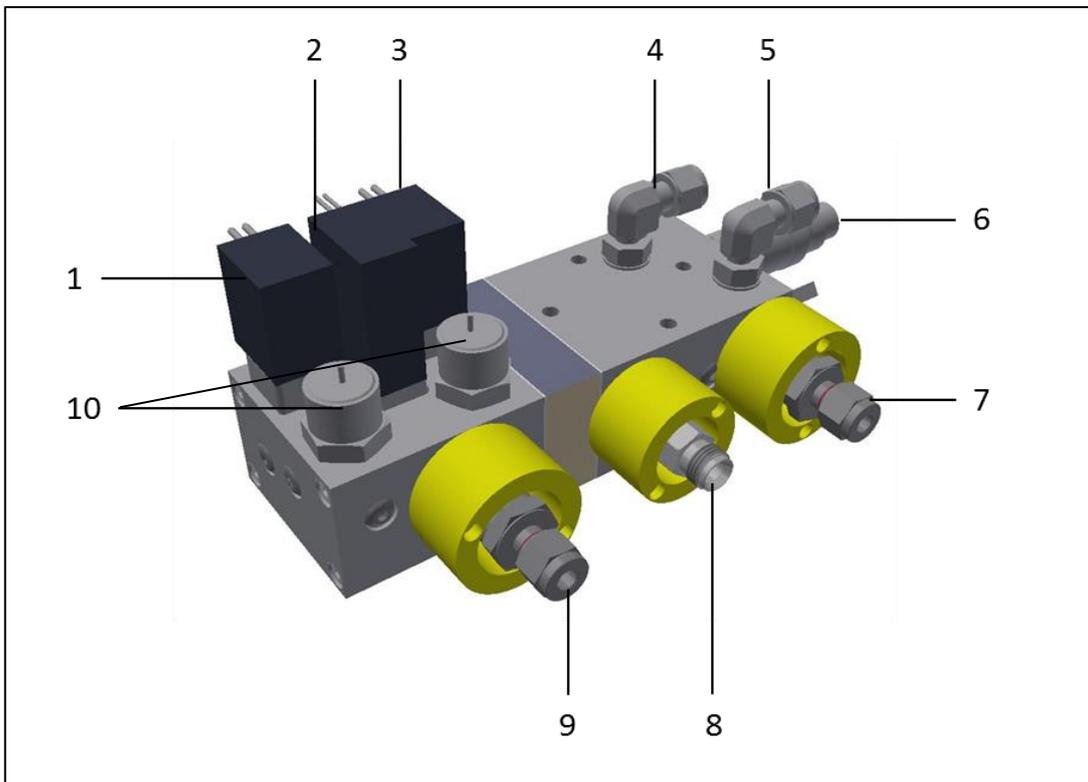


Abb. A-1: Gasverteilerblock mit Ventilstation

1	Proportionalventil Zellendruck	6	Sauerstoffsensor
2	Magnetventil Instrumenten-Luft (stromlos offen)	7	Messgas-Eingang mit Sintermetall-Filter
3	Proportionalventil Instrumenten-Luft (Betriebsmodus)	8	Abgas mit Ejektor
4	Ausgang Messzelle	9	Anschluss Instrumenten-Luft mit Sintermetall-Filter
5	Eingang Messzelle	10	Drucksensoren

Anhang 2

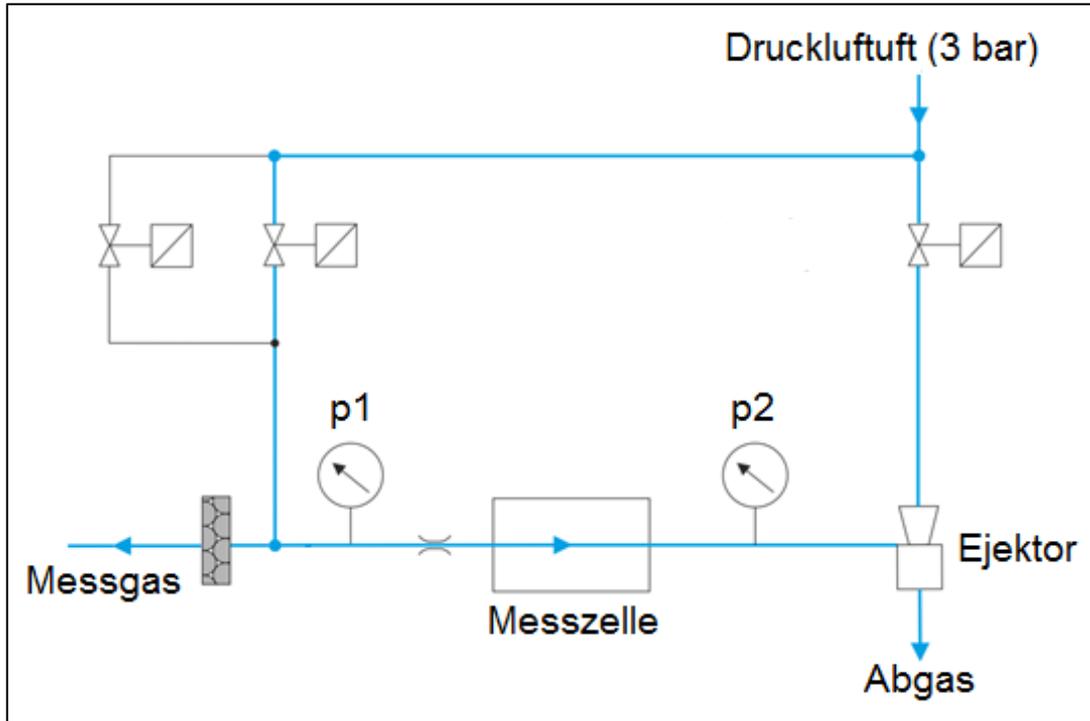


Abb. A-2: Gaslaufplan im Nullgas-Betrieb

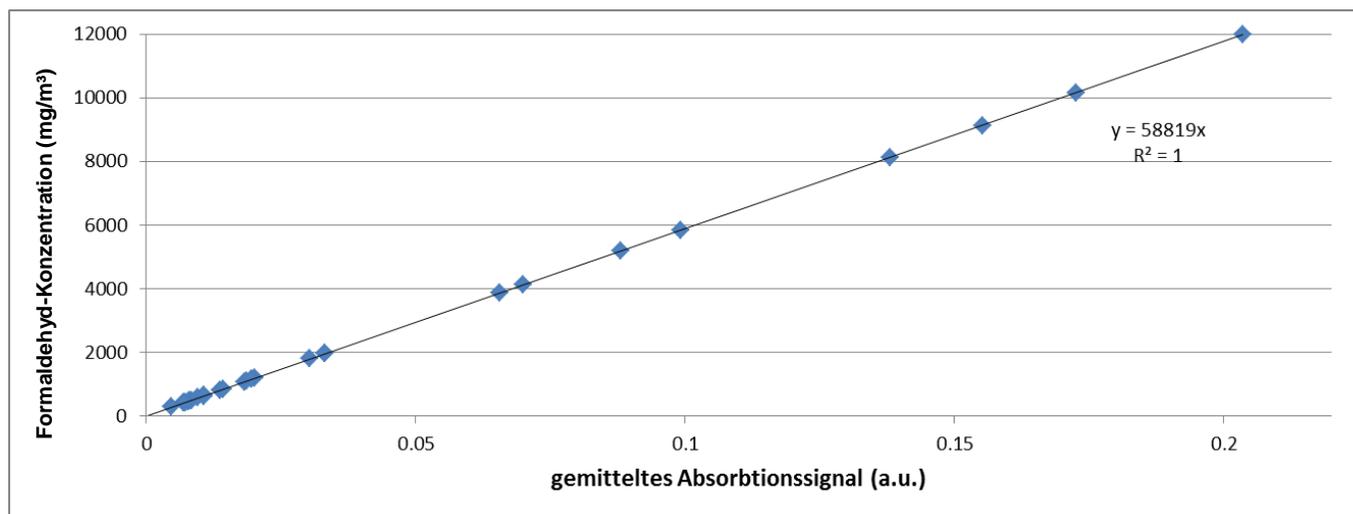
Anhang

Anhang 3

Tab. A-1: Auszug aus dem Berechnungsschema zur Bestimmung der Formaldehyd-Konzentrationen mit Hilfe von Formalin-Spektren inklusive Plausibilitätsprüfung

Peak	Pixelnummer	1			2			3			4			5			6		
		834	845	Diff	914	925	Diff	1000	1011	Diff	1093	1105	Diff	1198	1211	Diff	1312	1329	Diff
Formalin 515 (mg/m ³)	Signalhöhe	0.006159604	0.01064583	0.00448623	0.00567427	0.01377299	0.00809872	0.00222601	0.01493292	0.01270691	-0.00015729	0.01112067	0.01127796	0.00013462	0.00948474	0.00935013	-0.00047042	0.00904179	0.0095122
Formalin 1027 (mg/m ³)		0.006842816	0.0165771	0.00973428	0.00773834	0.02515174	0.0174134	0.00596486	0.02616999	0.02020513	0.00388565	0.02486166	0.02097601	0.00447706	0.02332401	0.01884695	0.00363292	0.020163	0.01653008
Formalin 2027 (mg/m ³)		0.012423849	0.03189756	0.01947371	0.01367612	0.04658482	0.0329087	0.01053433	0.04955311	0.03901877	0.00634409	0.04679163	0.04044753	0.0056313	0.04151225	0.03588095	0.00423769	0.03492036	0.03068267
Peaks unbekannter Konzentrationen		0.009185195	0.01556599	0.0063808	0.00931267	0.01880757	0.0094949	0.01171418	0.01736454	0.00565036	0.01052002	0.02039405	0.00987403	0.0108217	0.01791883	0.00709713	0.01160041	0.01688604	0.00528562
		0.008158028	0.01456654	0.00640851	0.0092032	0.01816851	0.00896531	0.01030487	0.01611435	0.00580949	0.00973636	0.01952761	0.00979125	0.01134735	0.01709646	0.00574911	0.01142597	0.01594853	0.00452256
		0.012222807	0.01367867	0.00145586	0.01128618	0.0166504	0.00536422	0.01265983	0.01678415	0.00412432	0.01155217	0.01776246	0.00621029	0.01070789	0.01777057	0.00706267	0.01111233	0.01478573	0.00367339
		0.00950249	0.01576392	0.00626143	0.01014499	0.02000872	0.00986373	0.01202516	0.01882493	0.00679978	0.01235314	0.02333721	0.01098406	0.01307098	0.01938903	0.00631805	0.01146082	0.01860778	0.00714695
		0.010158062	0.01453368	0.00437562	0.00877682	0.01998603	0.01120921	0.0102572	0.01789395	0.00763675	0.01078145	0.0212692	0.01048776	0.01238652	0.01986516	0.00747863	0.0099291	0.0164479	0.0065188
		0.009999216	0.01542312	0.0054239	0.01028746	0.02007109	0.00978363	0.01041228	0.01929092	0.00887865	0.01078153	0.0219751	0.01119357	0.01241505	0.01970136	0.00728631	0.01061606	0.01855499	0.00793892
		0.009400129	0.01690896	0.00750883	0.01038615	0.02194111	0.01155496	0.01136748	0.02061415	0.00924667	0.01121759	0.02362049	0.01240289	0.01220131	0.02041626	0.00821495	0.01036382	0.0187664	0.00840259
		0.011873126	0.01601851	0.00414538	0.01195709	0.02075922	0.00880214	0.01306748	0.0196025	0.00653501	0.011567	0.02015813	0.00859114	0.01060871	0.01956817	0.00895945	0.01064229	0.01646618	0.00582389
		0.009630442	0.01780254	0.00817209	0.01004088	0.02377766	0.01373678	0.01252794	0.0224092	0.00988126	0.01130486	0.02463567	0.01333082	0.01181686	0.0216471	0.00983024	0.01009423	0.01887184	0.00877762
		0.01330471	0.02063747	0.00733276	0.01375278	0.02622978	0.012477	0.01444825	0.02549557	0.01104732	0.01394439	0.02641884	0.01247446	0.01361362	0.02553936	0.01192574	0.01187929	0.02113128	0.00925199
		0.011739294	0.01899644	0.00725714	0.01285962	0.02560977	0.01275015	0.01348714	0.0247606	0.01127346	0.01409062	0.02784415	0.01375353	0.01435701	0.02480161	0.0104446	0.01324205	0.02171473	0.00847268
		0.009481986	0.02060378	0.01112179	0.01114333	0.02649343	0.0153501	0.01204904	0.02643724	0.0143882	0.01130482	0.02745314	0.01614833	0.01205889	0.02629145	0.01423256	0.01025943	0.02143145	0.01117202
		0.010876258	0.02226075	0.01138449	0.01267215	0.02932783	0.01665568	0.01306729	0.02929831	0.01623102	0.01335986	0.031557	0.01819714	0.01480051	0.02808841	0.0132879	0.0127	0.02295562	0.01025561
		0.014875015	0.02718659	0.01231158	0.01561077	0.03571399	0.02010322	0.01649626	0.03776526	0.021269	0.01559953	0.03712042	0.02152089	0.01584677	0.03522082	0.01937405	0.01338192	0.02831022	0.0149283
		0.011862675	0.02535554	0.01349286	0.01170373	0.03329396	0.02159023	0.0141356	0.03428614	0.02015054	0.01331608	0.03508333	0.02176726	0.01337075	0.03281454	0.01944379	0.01196655	0.02655379	0.01458724

Auf Konz. (mg/m ³) normiert			Mittelwert mg/m ³
515	1027	2027	Paraformaldehyd
406.77	433.58	447.29	429.21
383.20	408.46	421.38	404.35
259.12	276.20	284.93	273.42
440.13	469.15	483.98	464.42
443.23	472.44	487.38	467.68
469.22	500.15	515.96	495.11
532.64	567.75	585.70	562.03
398.17	424.41	437.83	420.14
592.08	631.11	651.06	624.75
599.33	638.84	659.03	632.40
594.15	633.31	653.34	626.93
765.67	816.14	841.94	807.92
799.10	851.78	878.71	843.20
1017.39	1084.45	1118.73	1073.52
1031.56	1099.55	1134.31	1088.47



Anhang 4

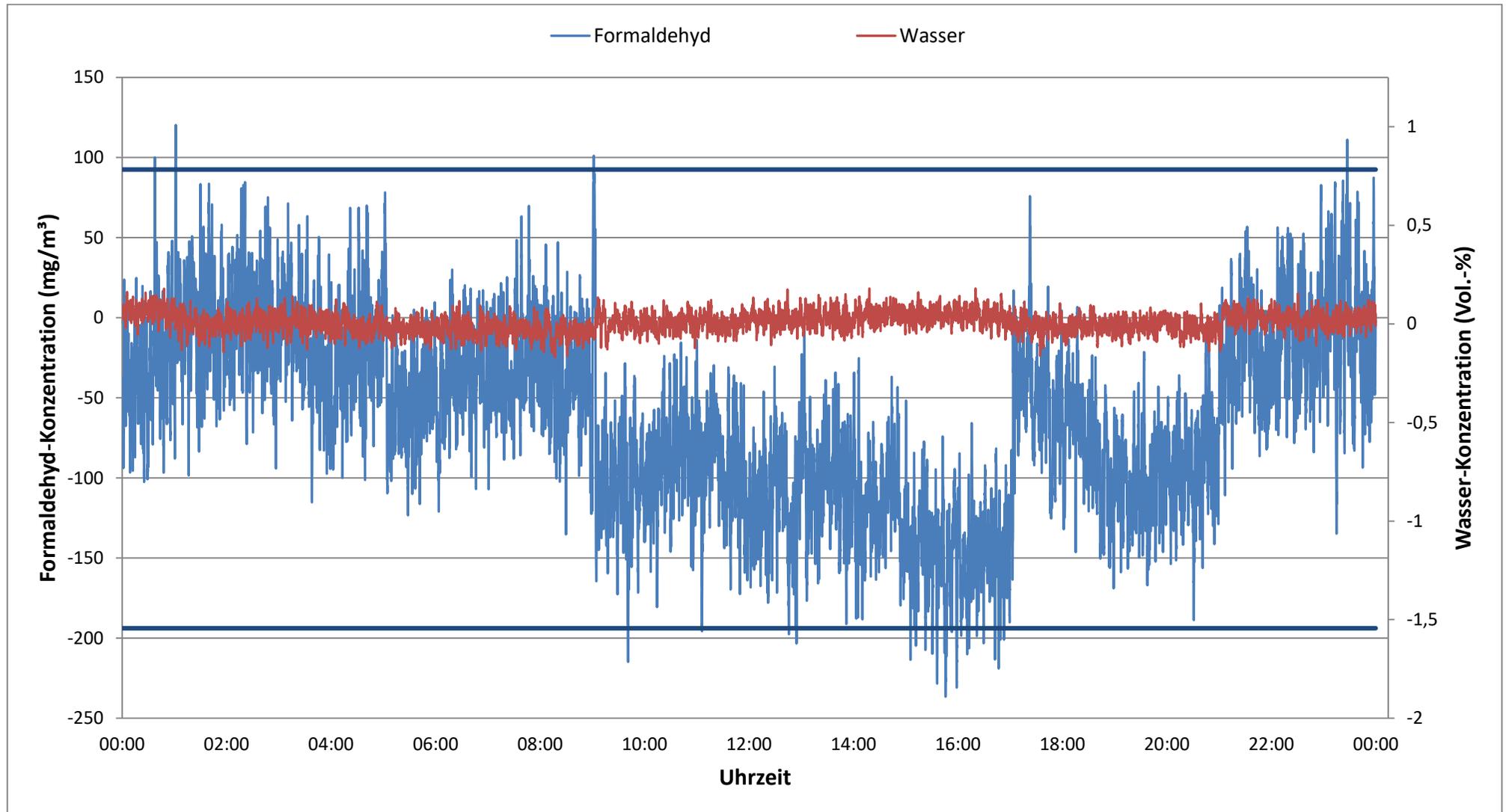


Abb. A-3: Tagesgang der Formaldehyd-Konzentration im Nullgas-Betrieb (zum Vergleich: rot: Rauschen der Wasser-Konzentration), bei den starken, dunkelblauen Linien handelt es sich um den Mittelwert des Blindwertes zu- bzw. abzüglich der 2,58-fachen Standardabweichung des Blindwertes

Anhang

Anhang 5

Tab. A-2: Protokoll der Probennahme zur Referenzmessung im Rahmen des Feldversuchs

Absorptionslösung	300 ml							
Probennummer	Startzeit	Endzeit	Umgebungs- temperatur (°C)	Luftdruck (mbar)	Gasuhr Start (Liter)	Gasuhr Ende (Liter)	Gasvolumen (Liter)	Gasvolumen (Normliter)
1	10:15:00	10:45:00	28.14	1005.26	4536.97	4596.22	59.25	53.31
2	10:52:00	11:22:00	28.52	1003.88	4596.22	4655.83	59.61	53.49
3	11:30:00	12:00:00	28.61	1003.88	4655.83	4715.28	59.45	53.33
4	12:07:00	12:37:00	28.92	1003.88	4715.28	4774.16	58.88	52.76
5	13:55:00	13:55:00	29.43	1002.50	4827.61	4885.78	58.17	51.97
6	14:32:00	14:32:00	29.63	1002.50	4885.78	4945.29	59.51	53.13
7	14:38:00	15:08:00	29.96	1003.88	4945.29	5004.26	58.97	52.66
8	15:14:00	15:44:00	30.03	1004.57	5004.26	5062.75	58.49	52.26
9	10:58:00	11:28:00	30.61	1002.50	5085.07	5147.40	62.33	55.47
10	11:35:00	12:05:00	31.53	1003.88	5147.40	5211.17	63.77	56.66
11	13:19:00	13:49:00	32.11	1005.26	5211.40	5268.61	57.21	50.80
12	14:08:00	14:38:00	32.50	1005.26	5268.87	5324.61	55.74	49.43

Analysen Service GmbH - Landsteinerstraße 5 - 04103 Leipzig

Dr. Födisch
Umweltmesstechnik AG
Frau Finger
Zwenkauer Straße 159

04420 Markranstädt



Leipzig, 10.09.2018

Bearbeiter: U. Szymkowiak

Durchwahl: 0341-305150

Ihre Bestellnummer: -
Ihr Projekt : HCHO Untersuchung
Unsere Aktennummer: 6525-18

Sehr geehrte Damen und Herren,

mit diesem Schreiben erhalten Sie die Ergebnisse Ihrer
zur Untersuchung gelangten Flüssigkeitsproben.

Mit freundlichen Grüßen


Dr. S. Bergmann

Laborleiter

Analysen Service GmbH · Umwelt- und Öllabor Leipzig · www.Analysen-Service.de

Landsteinerstraße 5
04103 Leipzig

Tel.: (0341) 3 05 15 - 0
Fax: (0341) 3 05 15 - 22
post@analysen-service.de

Steuernummer: 231/105/07461
Deutsche Bank
Privat- und Geschäftskunden AG
IBAN: DE51 8607 0024 0012 7597 00
BIC: DEUTDE33

Geschäftsführer:
Dipl.-Chem. Arndt Philipp
Dipl.-Ing. Dirk Philipp (FH)

Amtsgericht Leipzig
HRB 13939
Ust.IdNr.: DE191258018

Prüfbericht 6525-18



1. Ausfertigung

Dieser Prüfbericht ersetzt alle vorhergehenden Prüfberichte vollständig.

Auftraggeber Dr. Födisch
Umweltmesstechnik AG

04420 Markranstädt

Projekt HCHO Untersuchung

Auftrag vom 05.09.2018
Bestellnummer -

Probenart Flüssigkeit
Probenehmer Auftraggeber
Probenanzahl 12

Probenahmedatum

Probeneingang 05.09.2018
Prüfbeginn/-ende 05.09.2018 - 07.09.2018
Probennummer 18/21856 - 18/21867

Bemerkung

Der Prüfbericht enthält 2 Seiten und keine Seite(n) Anlage.

Archivierung

Feststoffe	3 Monate	nach Probeneingang
PCB in Öl	3 Jahre	
Wasserproben	keine	
Gasproben	keine	

Hinweise Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf den oben angegebenen Prüfgegenstand. Dieser Bericht darf nicht auszugsweise ohne die Zustimmung des Labors vervielfältigt werden.

Analysen Service GmbH · Umwelt- und Öllabor Leipzig · www.Analysen-Service.de

Landsteinerstraße 5
04103 Leipzig

Tel.: (0341) 3 05 15 - 0
Fax: (0341) 3 05 15 - 22
post@analysen-service.de

Steuernummer: 231/105/07461
Deutsche Bank
Privat- und Geschäftskunden AG
IBAN: DE51 8607 0024 0012 7597 00
BIC: DEUTDE33

Geschäftsführer:
Dipl.-Chem. Arndt Philipp
Dipl.-Ing. Dirk Philipp (FH)

Amtsgericht Leipzig
HRB 13939
Ust.IdNr.: DE191258018

Anhang

Prüfbericht 6525-18

1. Ausfertigung

Prüfmethode	DIN
Formaldehyd i.V. *	HAUSMETODE FORMAL.

mit * gekennzeichnete Prüfmethode sind nicht Bestandteil des akkreditierten Bereich

Originalsubstanz

Probenbez.			Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Probe-Nr.			18/21856	18/21857	18/21858	18/21859
Formaldehyd	mg/l	OS	3,35	3,96	3,16	3,78

Abk.: OS Originalsubstanz, TS Trockensubstanz, EL Eluat, PE Probenahmeinheit, n.n. nicht nachweisbar, < kleiner Bestimmungsgrenze

Originalsubstanz

Probenbez.			Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8
Probe-Nr.			18/21860	18/21861	18/21862	18/21863
Formaldehyd	mg/l	OS	4,58	6,84	5,99	6,37

Abk.: OS Originalsubstanz, TS Trockensubstanz, EL Eluat, PE Probenahmeinheit, n.n. nicht nachweisbar, < kleiner Bestimmungsgrenze

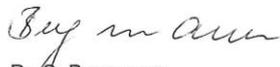
Originalsubstanz

Probenbez.			Probe 9	Probe 10	Probe 11	Probe 12
Probe-Nr.			18/21864	18/21865	18/21866	18/21867
Formaldehyd	mg/l	OS	63,4	26,0	14,4	30,9

Abk.: OS Originalsubstanz, TS Trockensubstanz, EL Eluat, PE Probenahmeinheit, n.n. nicht nachweisbar, < kleiner Bestimmungsgrenze


U. Szymkowiak
Qualitätssicherung

Leipzig, 10.09.2018


Dr. S. Bergmann
Laborleiter

Anhang

Anhang 7) Tab. A-3: Berechnungsschema zur Erstellung der Kalibrierfunktion und zur Variabilitätsprüfung

Probe	y_i	$y_{i,s}$	x_i	$x_{i,s}$	$y-\bar{y}$	$x-\bar{x}$	$(y-\bar{y}) \cdot (x-\bar{x})$	$(x-\bar{x})^2$	\hat{y}	\hat{y}_s																																
1	16.96	20.89	21.41	26.37	-40.55	-36.15	1465.75	1306.81	19.91	24.53																																
2	19.93	24.54	21.83	26.88	-37.58	-35.73	1342.86	1276.94	20.35	25.06																																
3	15.95	19.64	21.90	26.97	-41.56	-35.67	1482.40	1272.12	20.42	25.14																																
4	19.26	23.72	22.62	27.86	-38.25	-34.94	1336.48	1220.92	21.17	26.07																																
5	23.62	29.09	30.47	37.52	-33.89	-27.10	918.25	734.22	29.33	36.12																																
6	34.48	42.47	31.56	38.87	-23.03	-26.01	598.84	676.31	30.46	37.52																																
7	30.47	37.53	30.87	38.02	-27.04	-26.69	721.66	712.52	29.75	36.64																																
8	32.67	40.24	30.14	37.12	-24.84	-27.43	681.17	752.20	28.99	35.70																																
9	305.15	375.81	293.65	361.65	247.64	236.09	58464.60	55736.44	303.03	373.20																																
10	122.31	150.64	115.72	142.52	64.81	58.16	3768.98	3382.33	117.99	145.31																																
11	75.51	93.00	75.82	93.37	18.00	18.25	328.63	333.22	76.49	94.21																																
12	166.31	204.82	167.47	206.25	108.80	109.91	11957.80	12079.55	171.81	211.59																																
13	0.00	0.00	0.00	0.00	-57.51	-57.56	3310.40	3313.56	-2.36	-2.90																																
14	0.00	0.00	0.00	0.00	-57.51	-57.56	3310.40	3313.56	-2.36	-2.90																																
15	0.00	0.00	0.00	0.00	-57.51	-57.56	3310.40	3313.56	-2.36	-2.90																																
Probe	\hat{y}_s	$y_{i,s}$	D_i	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$	Σ	92998.59	89424.25	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>\bar{y}</td><td>57.51</td></tr> <tr><td>\bar{x}</td><td>57.56</td></tr> <tr><td>\hat{a}</td><td>-2.36</td></tr> <tr><td>\hat{b}</td><td>1.04</td></tr> <tr><td>\hat{y}_{\max}</td><td>37.52</td></tr> <tr><td>$1,1 \cdot \hat{y}_{\max}$</td><td>41.27</td></tr> <tr><td>\bar{D}</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$</td><td>252.42</td></tr> <tr><td>σ_0</td><td>4.59</td></tr> <tr><td>k_V</td><td>0.9761</td></tr> <tr><td>$\sigma_0 \cdot k_V$</td><td>4.48</td></tr> <tr><td>s_D</td><td>4.25</td></tr> <tr><td colspan="2" style="text-align: center;">Legende</td></tr> <tr><td colspan="2" style="text-align: center;">Daten Punktwolke</td></tr> <tr><td colspan="2" style="text-align: center;">Daten Anreicherung</td></tr> <tr><td colspan="2" style="text-align: center;">Daten Nullpunkthypothese</td></tr> </table>		\bar{y}	57.51	\bar{x}	57.56	\hat{a}	-2.36	\hat{b}	1.04	\hat{y}_{\max}	37.52	$1,1 \cdot \hat{y}_{\max}$	41.27	\bar{D}	0.00	$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$	252.42	σ_0	4.59	k_V	0.9761	$\sigma_0 \cdot k_V$	4.48	s_D	4.25	Legende		Daten Punktwolke		Daten Anreicherung		Daten Nullpunkthypothese	
\bar{y}	57.51																																									
\bar{x}	57.56																																									
\hat{a}	-2.36																																									
\hat{b}	1.04																																									
\hat{y}_{\max}	37.52																																									
$1,1 \cdot \hat{y}_{\max}$	41.27																																									
\bar{D}	0.00																																									
$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$	252.42																																									
σ_0	4.59																																									
k_V	0.9761																																									
$\sigma_0 \cdot k_V$	4.48																																									
s_D	4.25																																									
Legende																																										
Daten Punktwolke																																										
Daten Anreicherung																																										
Daten Nullpunkthypothese																																										
1	24.53	20.89	-3.64	-3.64	13.22																																					
2	25.06	24.54	-0.51	-0.51	0.26																																					
3	25.14	19.64	-5.51	-5.51	30.31																																					
4	26.07	23.72	-2.35	-2.35	5.54																																					
5	36.12	29.09	-7.03	-7.03	49.43																																					
6	37.52	42.47	4.95	4.95	24.49																																					
7	36.64	37.53	0.89	0.89	0.80																																					
8	35.70	40.24	4.54	4.54	20.61																																					
9	373.20	375.81	2.61	2.61	6.81																																					
10	145.31	150.64	5.32	5.32	28.35																																					
11	94.21	93.00	-1.21	-1.21	1.46																																					
12	211.59	204.82	-6.77	-6.77	45.89																																					
13	-2.90	0.00	2.90	2.90	8.42																																					
14	-2.90	0.00	2.90	2.90	8.42																																					
15	-2.90	0.00	2.90	2.90	8.42																																					

Literaturverzeichnis

- Aschmann, Effenberger & Tappen und Ebertsch (2018): *Voraussetzungen für einen emissionsarmen Betrieb biogasbetriebener BHKW* (3. Aufl.) (Biogas Forum Bayern Nr. IV8/2018): Institut für Landtechnik und Tierhaltung, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft. Zugriff am 3.7.2018.
- Baas (2017): *Abgasemissionen von Gasmotoren. Planertage 2017*.
- Badertscher (2013): *Chemometrie. von Daten zu Information*. Einführung.
- Bass et al. (1980): *Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH₂O). The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry* (Planet. Space Sci. Nr. 28).
- Bauer & Wachtmeister (2008): Formaldehyd - Wirkmechanismen. Untersuchung der Wirkzusammenhänge zur innermotorischen Beeinflussung der Formaldehyd-Bildung und Darstellung der Einflussparameter. Bericht zum Forschungsvorhaben. Zugriff am 21.6.2018.
- Berger (2017): *Photoakustische Spektroskopie zur Emissionsüberwachung*. Dissertation, Technische Universität München.
- BMU (2018): Entwurf einer Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft. Zugriff am 15.8.2018.
- BMW (2018): *Sechster Monitoring-Bericht zur Energiewende. Die Energie der Zukunft*. Berichtsjahr 2016. Berlin: Öffentlichkeitsarbeit.
- Büchler (2009): *Aufbau eines Spektrometers zur Charakterisierung von Pikosekunden-Laserpulsen*. Bachelor-Thesis, TU Darmstadt.
- Bundesumweltministerium (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft. Zugriff am 8.8.2018.
- Ciesla (2016): Ausbreitung elektromagnetischer Wellen. Zugriff am 10.8.2018
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ph/14/ep/einfuehrung/emwellen/ausbreitung.vlu.html>.
- Coblentz Society (2009): Formaldehyde. Zugriff am 12.9.2018
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C50000&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>.
- DBFZ (Hrsg.) (2017): DBFZ Report Nr. 30 [Themenheft].
- Deutsches Institut für Normung (2005): Emissionen aus stationären Quellen. Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen, 13.040.40 (14181:2014). Zugriff am 4.10.2018.
- Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2017): *Projektskizze Technologieförderung. Kontinuierliche Detektion von Formaldehydemissionen aus Biogas-Verbrennungsmotoren*. Markranstädt: Abteilung Gasanalytik. Zugriff am 29.6.2018.
- Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2018a): Gasanalytik. Zugriff am 22.10.2018
<https://www.foedisch.de/gasanalytik/>.
- Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG (2018b): *Handbuch UVA 17* (Version No. 0.1). Markranstädt.
- Effenberger (2003): *Biogasanlagen. Monitoring und Emissionsverhalten von Biogas-Blockheizkraftwerken*. Abschlussbericht. München. Zugriff am 25.10.2018.
- Fleischmann (2015): *Vollzugsempfehlung Formaldehyd. Stand 09.12.2015*: LAI. Zugriff am 8.8.2018.

Literaturverzeichnis

- FNR (2014): Biogas. Faustzahlen. Zugriff am 21.6.2018 <https://biogas.fnr.de/daten-und-fakten/faustzahlen/>.
- FNR (2016): *Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung* (7. Aufl.).
- FNR (2018): *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2018*.
- Gasteiger (2004): *Chemoinformatik. Methoden zur Datenanalyse*. BMBF-Leitprojekt Vernetztes Studium - Chemie, Universität Erlangen.
- Haase (2018): *Capstone Mikrogasturbinen. Einfach. Sauber. Wärme und Strom erzeugen*. Herzogenrath: E-quad Power Systems GmbH. Zugriff am 2.10.2018.
- Hamamatsu (2017): *Image Sensors. Various types of image sensors covering a wide spectral response range for photometry*. Hamamatsu City. Zugriff am 7.9.2018.
- Harris (2014): *Lehrbuch der Quantitativen Analyse* (8. Aufl.): Springer-Verlag.
- Hebisch et al. (2015): *Formaldehyd - ein krebserzeugender Stoff mit Wirkschwelle*: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Zugriff am 15.8.2018
https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/OeffDie/2015_formaldehyd.pdf.
- IAS GmbH (2016): IAS Datenblatt HovaCAL. IAS HovaCAL digital 311 mit Verdampfer. Zugriff am 18.10.2018 www.hovacal.de/downloads/datenblaetter/IAS_Datenblatt_HovaCAL.pdf.
- Kaiser (2016): *Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung* (4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage). München: Hanser.
- Keller-Rudek, H. (2013): The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest. *Earth System Science Data*, 5 (2), 365–373.
- Krujatz (2002): *Herstellung von Spiegelschichtsystemen auf der Basis von Aluminium oder Silber für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz.
- Liedmann (2018): *Branchenzahlen 2017 und Prognose der Branchenentwicklung 2018. Stand: Mai 2018*. Zugriff am 17.10.2018.
- Lisk (2015): *Flame Miniature Spectrometer. User Manual*. Zugriff am 6.9.2018.
- Materion (2012): Reflectance in Thin Films. Zugriff am 7.9.2018 https://materion.com/-/media/files/advanced-materials-group/me/technicalpapers/reflectance-in-thin-films_all.pdf.
- Mentorium GmbH (2018): Hauptkomponentenanalyse PCA. Zugriff am 8.10.2018
<https://www.statistik-nachhilfe.de/ratgeber/statistik/induktive-statistik/statistische-modellbildung-und-weitere-methoden/hauptkomponentenanalyse-pca>.
- Merten (2005): *Physikalische Grundlagen der Spektroskopie*. Bremen.
- Musolf (2015): Formaldehyd (Methanal). Zugriff am 21.6.2018
<https://www.chemiezauber.de/inhalt/basic-5-kl-10-kohlenstoffverbindungen-organische-chemie-2/aldehyde/wichtige-vertreter/228-formaldehyd-methanal.html#modell>.
- Neumann (2012): *Optische Spektroskopie mit dispersiven Spektrometern. Grundlagen-Bausteine-Systeme-Anwendungen*. Weiler-Simmerberg. Zugriff am 31.10.2018 www.spectra-magic.de.
- Neumann & Hofmann (2008): *Studie zu Maßnahmen zur Minderung von Formaldehydemissionen an mit Biogas betriebenen BHKW*. Dresden: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Zugriff am 2.7.2018.
- Prikler (2011): *Entrauschen chemischer Messsignale zur Verbesserung der Nachweisgrenze*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität.

Literaturverzeichnis

- Römpp (2011): Formaldehyd. Zugriff am 4.5.2011.
- Scheuer (2010): *Formaldehyd*. Trier: Universität Trier. Zugriff am 24.10.2018.
- Skrabal (Hrsg.) (2008): *Spektroskopie. Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*. Zürich: vdf Hochschulverlag AG.
- Sperner (2016): *Spektroskopie-Seminar. UV-Vis-Spektroskopie*. Seminarunterlagen, Universität Mainz.
- Stemmer (2016): *VIK-Stellungnahme zur Novelle der TA Luft*. Essen. Zugriff am 15.8.2018.
- Thimm, L. (2009): *FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- Universität Jena (2008): *Spektrophotometrie. I. Einführung*. Vorlesungsskript, Universität Jena.
- Verein Deutscher Ingenieure (2000): Messen gasförmiger Emissionen. Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren. Düsseldorf: Beuth Verlag, 13.040.20 (VDI 3862 Blatt 2). Zugriff am März 2006.
- Verein Deutscher Ingenieure (2001): Messen gasförmiger Emissionen. Messen von Formaldehyd nach dem AHMT-Verfahren. Düsseldorf: Beuth Verlag, 13.040.20 (VDI 3862 Blatt 4). Zugriff am März 2006.
- Verein Deutscher Ingenieure (2015): Messen gasförmiger Emissionen. Messen von Formaldehyd im Abgas von Verbrennungsmotoren - FTIR-Verfahren. Düsseldorf: Beuth Verlag, 13.040.50 (VDI 3862 Blatt 8). Zugriff am 29.6.2018.
- Wagner (2011): *Entwicklung eines kontinuierlichen Messgerätes für Formaldehyd*. Markranstädt: Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG. Zugriff am 21.6.2018.
- Wiegleb (2016): *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- Yates (1973): Adsorption and decomposition of formaldehyde on tungsten (100) and (111) crystal planes. *Journal of Catalysis*, 30 (2), 260–275.
- Zell-Ziegler & Gores (2017): BHKW-Markt legt wieder zu. *Energie & Management*.
- Zimmermann, Pfeil, Maraun, Obenland & Binder (2015). IfAU-Infoseite Formaldehyd im Innenraum. Zugriff am 21.6.2018 <http://www.ifau.org/bibo/formaldehydinfoifau.htm>.