

## TWK Karlsruhe

Messen und Messtechnik bei Kfz-Klimaanlagen und deren Komponenten – im Labor und auf der Straße

### Photoakustische Methode zur Messung von Kältemittel-Leckageraten

J. Rosendahl & T. Knauf (Innova AirTech Instruments)



**INNOVA**  
AirTech Instruments

Bei der photoakustischen Spektroskopie (PAS) wird das zu messende Gas mit pulsierendem Infrarot-Licht einer spezifischen Wellenlänge bestrahlt. Ein Teil der Gasmoleküle absorbiert die Lichtenergie und konvertiert die aufgenommene Energie in ein akustisches Signal, welches mit Mikrofonen erfasst wird. Bereits von der Methode her stellt PAS ein sehr stabiles Messverfahren dar. Die Verwendung von Präzisionsmikrofonen ermöglicht niedrige Nachweisgrenzen, lineare Signale, reproduzierbare Messergebnisse und zu vernachlässigende Nullpunktdrift.

Ein stabiles Messverfahren stellt ein Hauptkriterium für Langzeitmessungen dar. Der Linearitätsbereich von 1 zu  $10^4$  erlaubt Messungen über einen weiten Konzentrationsbereich. Durch diese Eigenschaften eignet sich PAS sehr gut für die Messung von Treibhausgasen, wie R134a, R152a and R744 ( $\text{CO}_2$ ), da diese Gase starke Infrarot-Absorber sind und sich somit bereits in niedrigen Konzentrationen nachweisen lassen.

## Photoakustische Detektion

Alexander Bell's Experiment im Jahre 1880



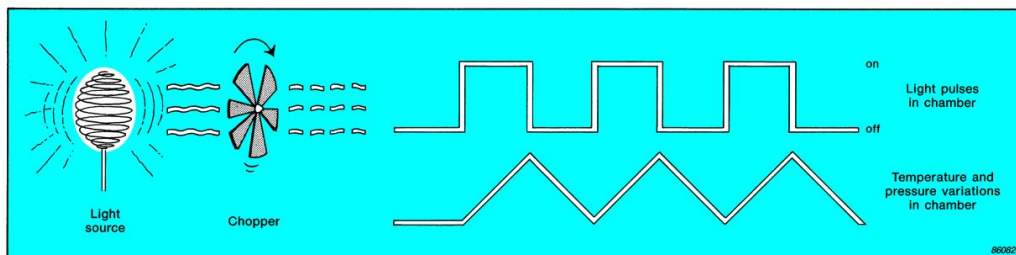
Seit vielen Jahren sind mehrere Gasesstechniken verfügbar, die auf verschiedenen Prinzipien basieren und unterschiedliche Genauigkeiten liefern. Viele dieser Techniken haben jedoch gemeinsam, dass sie häufig kalibriert werden müssen. Eine dieser Techniken, die photoakustische Spektroskopie erfordert nur wenig Kalibrieraufwand (1 bis 2 x pro Jahr). Außerdem erlaubt PAS kurze Analysezeiten.

Der photoakustische Effekt beschreibt die Konvertierung von Lichtenergie in Schallenergie (gilt für Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe). Dieser Effekt wurde von Alexander Bell im Jahre 1880 entdeckt, dieses Phänomen wurde aber bis ca. 1970 nicht weiter genutzt. Erst durch die Weiterentwicklung im Bereich der LASER Technik und durch die Entwicklung höchstsensitiver Kondensatormikrophone wurde dieser Effekt wieder interessant. Seit dieser Zeit wird die photoakustische Spektroskopie PAS für die Überwachung verschiedenster chemischer Stoff eingesetzt, z. B. in der Automobilindustrie

## Der photoakustische Effekt

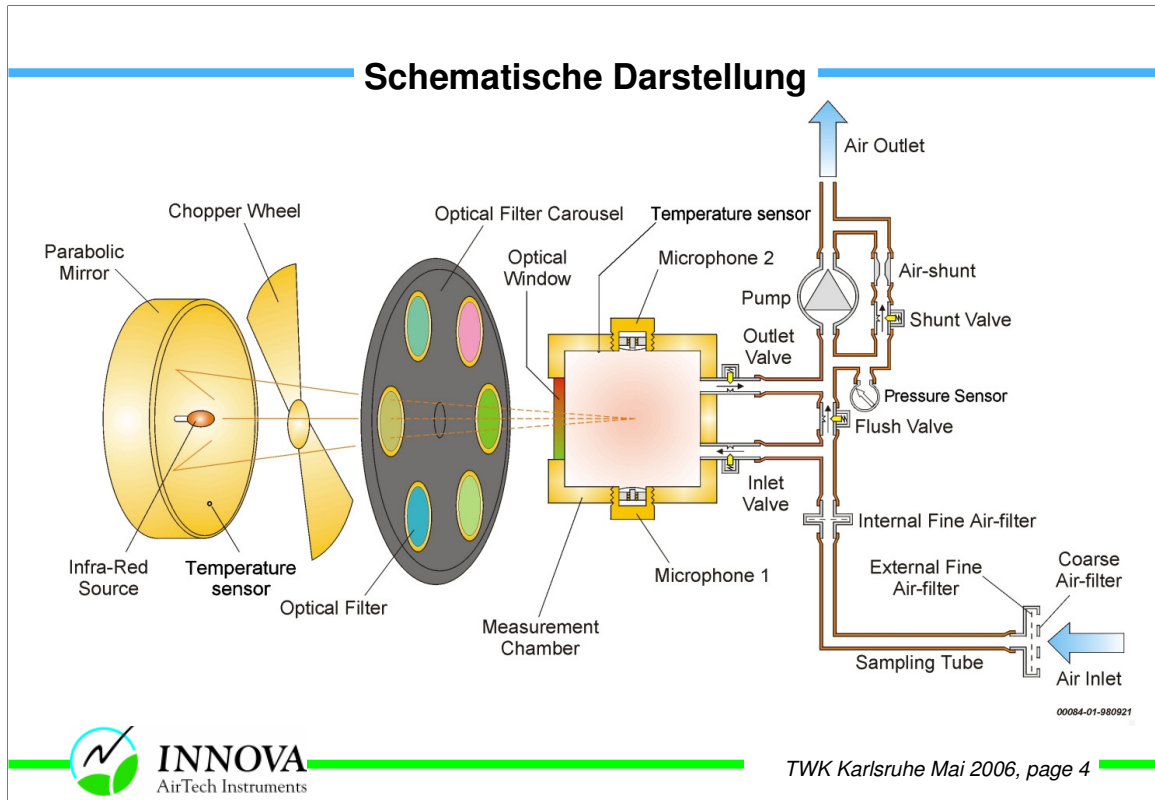
### Sequenz

- Die Gasprobe wird in der Messzelle „eingeschlossen“
- Die Messzelle wird mit pulsierendem, schmalbandigem IR-Licht bestrahlt
- Das Gas absorbiert die Lichtenergie, proportional zur Konzentration und wandelt die Lichtenergie in Wärme um
- Das Gas erwärmt sich und kühlt sich ab mit der „Anregungsfrequenz“ (Chopper)
- Die Temperaturschwankungen erzeugen Druckwellen
- Die Druckwellen werden mit Mikrofonen erfasst



Geeignete Lichtquellen erzeugen infrarotes Licht zwischen 650 und 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Wellenzahl). Eine wesentlich bessere Alternative als normales Sonnenlicht ist eine glühende „Drahtwendel“. Das abgegebene Spektrum dieser Lichtquelle besteht zu 70 bis 80% aus infraroten Anteilen. Für die photoakustische Spektroskopie wird schmalbandiges Licht benötigt, weshalb optische Filter mit genau definierter Bandbreite zusätzlich zur IR-Lichtquelle verwendet werden.

Der durch die Absorption des IR-Lichtes erzeugte Druckanstieg verläuft periodisch mit der Modulationsfrequenz.

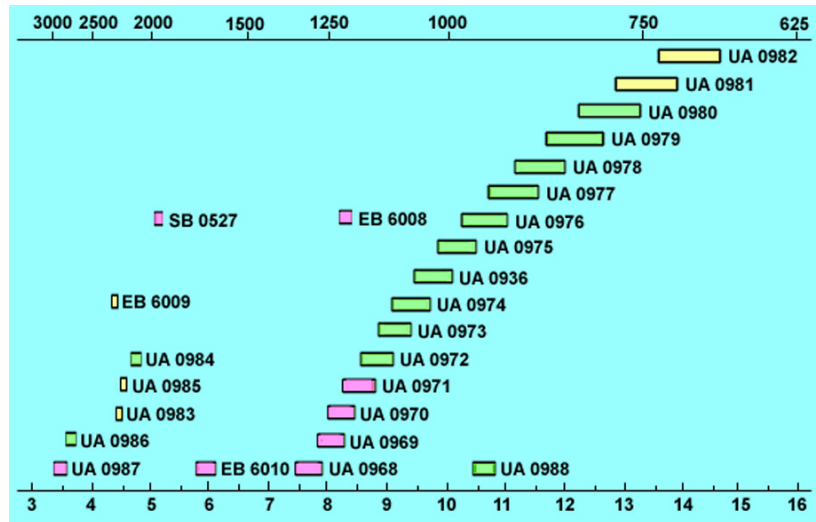


Schema des Gasmonitor-Messsystems:

1. Eine Gasprobe wird in die Messzelle gesogen und die Messzelle wird von den Ventilen geschlossen.
2. Die Lichtimpulse gelangen durch einen optischen Filter in die Messzelle. Dort wird das Licht absorbiert und Temperatur-/Druckwellen generiert.
3. Das durch die Druckschwankung erzeugte akustische Signal wird mit Mikrofonen detektiert.
4. Das Mikrophonsignal ist proportional zur Gaskonzentration und wird mit den hinterlegten Kalibrierdaten in Konzentrationswerte umgerechnet.

PAS misst die Absorption direkt!

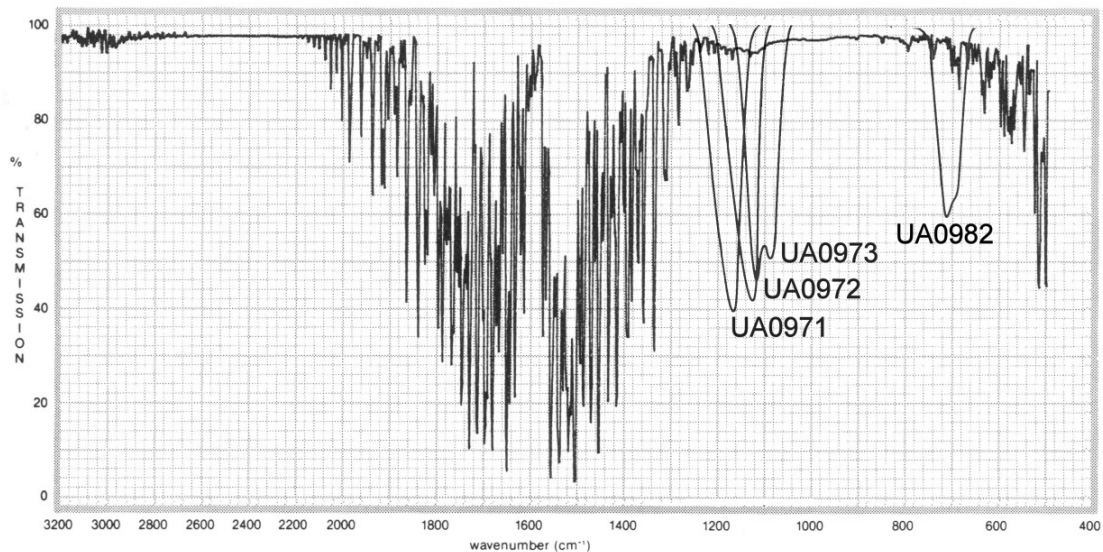
## Spektrale Verteilung der optischen Filter



Die optischen Filter decken einen weiten IR-Bereich ab. Den Bereich, indem Gase bei spezifischen Wellenlängen stark absorbieren, bezeichnet man als „Fingerprint-Region“.

## Wasser-Kompensation

“Water Vapour”



**INNOVA**  
AirTech Instruments

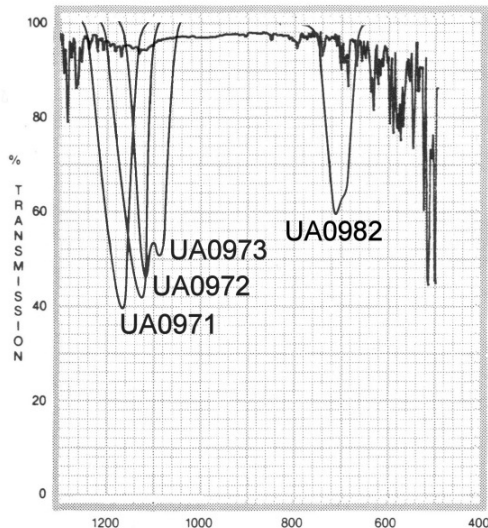
TWK Karlsruhe Mai 2006, page 6

Wasser absorbiert über den gesamten Bereich infrarotes Licht, weshalb der Gasmonitor immer die Wasserkonzentration erfasst und kompensiert. Die Wasserkonzentration wird mit einem speziellen „Wasserfilter“ gemessen. Die „Mitten-Wellenlänge“ dieses Filters liegt bei  $1985\text{ cm}^{-1}$ , also in einem Bereich in dem nur sehr wenige andere Gase absorbieren.

Die Filter für die Messung von R134a, R152a and R744 sind in dem Diagramm gezeigt. Sie liegen alle in einem Bereich, indem Wasser nur schwach absorbiert, d.h. in diesem Bereich ist der Einfluss von Wasser sehr gering aber trotzdem nicht zu vernachlässigen.

## Verbesserte Genauigkeit durch Wasser-Kompensation

### "Wassergehalt"



### KEINE Wasser-Kompensation

Einfluss einer Wasserkonzentration von 10.000 ppm  
~  $T_{\text{dew}}$  of 7.4 °C (STP) in der Gasprobe:

UA0971: 0.4 ppm ~ 40 Detection Limits

UA0972: 0.5 ppm ~ 20 Detection Limits

UA0973: 0.5 ppm ~ 10 Detection Limits

UA0982: 7.5 ppm ~ 20 Detection Limits

### MIT Wasser-Kompensation

Der Einfluss wird zu mehr als 98 % kompensiert!

UA0971: 0.08 ppm ~ 0.8 Detection Limits

UA0972: 0.01 ppm ~ 0.4 Detection Limits

UA0973: 0.01 ppm ~ 0.2 Detection Limits

UA0982: 0.15 ppm ~ 0.4 Detection Limits



**INNOVA**  
AirTech Instruments

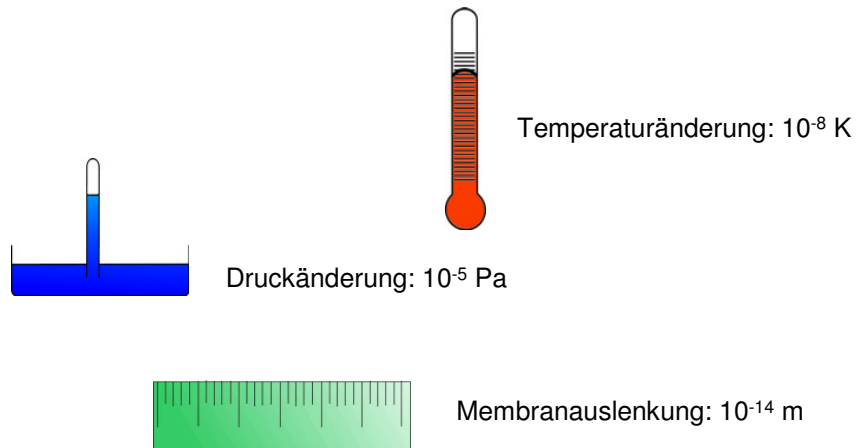
TWK Karlsruhe Mai 2006, page 7

Die Tabelle zeigt wie sich eine Wasserkonzentration von 10.000 ppm auf die verschiedenen Filter auswirkt und wie stark diese Störung im Bezug auf die Nachweisgrenze des jeweiligen Filters ist. Die Beeinflussung (prozentual) der gemessenen Gaskonzentration durch den Wassergehalt der Probe ist bei niedrigen Gaskonzentrationen am größten. Die Wasser-Kompensation kann diesen Einfluss zu 98 % beseitigen und garantiert somit eine sehr genaue Gaskonzentrationsmessung.

Eine andere Methode, den Einfluss der Wasser-Querempfindlichkeit zu minimieren, besteht darin bei der Kalibrierung Gase mit einem definierten Wassergehalt zu verwenden. Jede Abweichung bei der späteren Konzentrationsmessung wirkt sich dann natürlich negativ auf die Messgenauigkeit aus.

## Typische Größenordnungen

Die Mikrophone sind sehr sensitiv. Typische Größen im Bereich der Nachweisgrenze:



Typische Größen bei Gaskonzentrationen im Bereich der unteren Nachweisgrenze (ppb-Bereich). Die Auslenkung der  $\frac{1}{2}$ "-Mikrophonmembrane beträgt dort ca.  $10^{-14}$  m und ist somit etwas größer als der Durchmesser eines Elektrons.

Der Vorteil ein Mikrophon zu verwenden ist dessen ausgezeichnete Stabilität. Bei Raumtemperatur beträgt die (theoretische) Änderung weniger als 1 % in 250 Jahren.

## Vorteile der photoakustischen Spektroskopie



Die PAS-Technologie ist als Einbauversion 1314 für 19 Zoll-Rackmontage oder als tragbarer Feldgas-Monitor 1412 verfügbar. Nachfolgend einige Vorteile und Besonderheiten der photoakustischen IR-Spektroskopie im Bezug auf die Konzentrationsmessungen von Gasen

- Hohe Sensitivität: Mit konventionellen IR-Lichtquellen wie beispielsweise beheizten Ni-Cr Drähten werden für einzelne Gase Nachweisgrenzen im niedrigen ppb-Bereich bis ppm-Bereich erreicht..
- Das photoakustische Verfahren zeichnet sich durch hohe Stabilität aus, insbesondere wegen der sehr stabilen Mikrophone. Das bedeutet ein gleich bleibendes Nullsignal und praktisch keine Nullpunktdrift.
- Der Dynamikbereich beträgt typischerweise  $1:10^5$ , bezogen auf die untere Nachweisgrenze. Somit lassen sich auch sehr hohe Konzentrationen mit einem Gerät messen, beispielsweise von 1 ppm bis zu 100.000 ppm.
- Einfacher und robuster Geräteaufbau, speziell im Hinblick auf die optischen Komponenten. Eine Vergleichsmessung mit einer Referenzzelle entfällt, die Justage von optischen Komponenten ist nicht erforderlich.
- PAS ermöglicht die Durchführung von Langzeitmessungen mit einer Reproduzierbarkeit des gemessenen Wertes von 1% (2.5% innerhalb von 3 Monaten).

## Zahlreiche Anwendungen

- Tierhaltung
- Atmosphäre
- Automobilindustrie
- Bodenkontamination
- Ethylenoxid Sterilisation
- Fermentation
- Nahrungsmittel
- Formaldehyd
- Brennstoffzellen
- Gasherstellung
- Treibhausgase
- "Headspace"
- Krankenhäuser
- Raumluft-Qualität
- "Industrial Hygiene"
- Photokatalyse
- Photo-Industrie
- Energieversorgung
- Halbleiter
- SF<sub>6</sub> in Trafos und Schaltern
- Lösemittel
- Effizienz v. Lüftungsanlagen
- Lüftungssysteme
- Kampfstoffe
- R134a/CO<sub>2</sub> in MAC-Systemen



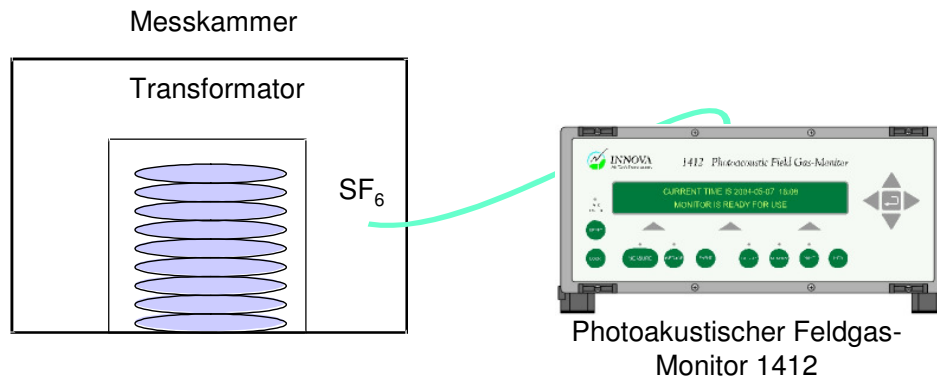
**INNOVA**  
AirTech Instruments

TWK Karlsruhe Mai 2006, page 10

Die PAS-Technologie wird branchenübergreifend für viele Anwendungen eingesetzt und akzeptiert. Viele dieser Aufgaben befassen sich mit der Prüfung an/von Automobilen und Automobilkomponenten.

## SF<sub>6</sub> in Transformatoren

### Leckage an Transformatoren, Hoch- und Mittelspannungsschaltern





Auch außerhalb der Automobilindustrie wird PAS zur Quantifizierung von Leckagen eingesetzt. Beispielsweise in der Energieversorgungsindustrie zur Überwachung des in Schaltern und Transformatoren verwendeten Isoliergases SF<sub>6</sub>. Die Anwendung ist sehr ähnlich mit der Methode zur Messung von Kältemittel-Leckagen in MAC Systemen.

## Anwendungen in der Automobilindustrie

- Kammerkalibrierung mit Prüflecks
- Charakterisierung der Schlauchpermeation
- Transienter Verlauf von Emissionsraten
- Leckage von Kupplungs-/Verbindungselementen und Serviceanschlüssen
- Leckagen des Kompressors oder des Wärmetauschers
- Ethanolmission im Abgas
- „Verdunstungs“-Emissionen in Fahrzeugen (inkl. R134a)
- Ventilationsmessungen (Luftwechsel, ...)
- Thermische Behaglichkeit

Die PAS-Technologie hat sich bereits bei verschiedenen „MAC“-Anwendungen sowie bei weiteren Anwendungen in der Automobilindustrie bewährt.

## EPA- und CARB- Zulassungen für die Messung von Ethanol

 **Air Resources Board**   
Alan C. Lyles, Ph.D.  
Chairman  
9025 Teller Avenue • P.O. Box 9021 • Yorba, California 91731 • www.arb.ca.gov

Mail-Out #MSO 2000-08

June 29, 2000


**TO:** ALL MANUFACTURERS OF PASSENGER CARS  
ALL MANUFACTURERS OF LIGHT-DUTY TRUCKS  
ALL MANUFACTURERS OF MEDIUM-DUTY VEHICLES  
ALL OTHER INTERESTED PARTIES

**SUBJECT:** USE OF INNOVA PHOTOACOUSTIC MULTI-GAS MONITOR TO  
MEASURE ETHANOL EXHAUST AND EVAPORATIVE VEHICLE  
EMISSIONS

The Air Resources Board (ARB) received a vehicle manufacturer's request for approval to measure ethanol exhaust and evaporative emissions from vehicles using an INNOVA Model 1312 analyzer instead of the adopted method using migrant impinger samplers (aka bubblers) and gas chromatograph (GC) analysis as specified in ARB Method 1001 of the "California Non-Halogen Organic Gas Test Procedures," last amended August 5, 1999. Based on the test data submitted and on further discussions with both the vehicle manufacturer and California Analytical (the manufacturer of the instrument), the ARB determined that the proposed use of the INNOVA instrument when specifically configured is an equivalent method of measuring ethanol exhaust and evaporative emissions. Consequently, the request was approved with certain qualifications.

The purpose of this Mail-Out is to inform all affected vehicle manufacturers that the INNOVA instrument (Model 1312, 1312A or equivalent) can be used to measure ethanol exhaust and evaporative vehicle emissions as detailed in the attachment.

If you have any questions or comments regarding this Mail-Out, please call Mr. Duc Nguyen, Manager, Certification Section, or Mr. Shewen Chen, Staff Engineer, at (925) 675-6561, or by e-mail at [scchen@arb.ca.gov](mailto:scchen@arb.ca.gov).

Sincerely,  
  
B. E. Sofroniew, Chief  
Mobile Source Operations Division  
Attachment

California Environmental Protection Agency  
Printed on Recycled Paper



Auf Anfrage eines Automobilherstellers wurde die PAS-Technologie von der US Environmental Protection Agency (EPA) und vom California Air Resources Board (CARB) für die Messung von Ethanol- und „Verdunstungs“-Emissionen geprüft und zugelassen (anstelle von „Impinger-Verfahren“ (Gaswaschflaschen) oder anstelle von Messungen mit Gaschromatographen).

## Nachweisgrenzen für die relevanten Gase

- 0.01 ppm für R134a mit Filter UA0973
- 0.002 ppm für R152 mit Filter UA0972
- 1.5 ppm für R744 mit Filter UA0982\*

\*) Filter auch für andere Bereiche verfügbar



**INNOVA**  
AirTech Instruments

*TWK Karlsruhe Mai 2006, page 14*

Der PAS Monitor garantiert niedrige Nachweisgrenzen für die relevanten MAC-Gase. Für R744 (CO<sub>2</sub>) sind Filter für höhere und niedrigere Bereiche verfügbar.

## Delphi Messlabor

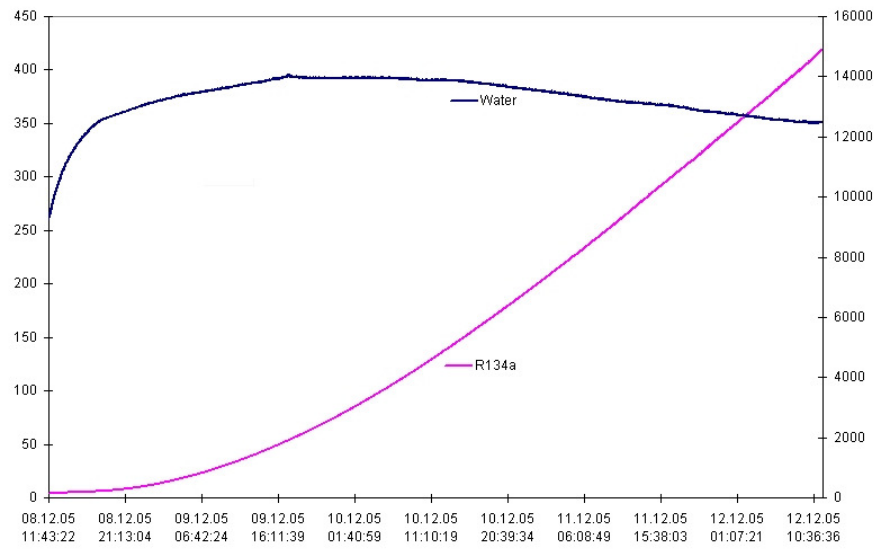


**INNOVA**  
AirTech Instruments

*TWK Karlsruhe Mai 2006, page 15*

Delphi Thermal & Interior Technical Center, Lockport, NY verwendet den Multigasmonitor 1314 für die Messung von R134a, R152 und R744. Verglichen mit den alternativen Methoden hat sich der Gasmonitor hier durch seine Genauigkeit und durch mögliche Zeiteinsparungen bewährt. Der Multigasmonitor 1314 ist einfach zu bedienen und kann bis zu 5 Gase innerhalb von ca. 70 s messen (inkl. Wasser-Kompensation). Wird nur ein einzelnes Gas gemessen, dauert ein Messzyklus weniger als 20 s. Somit sind detaillierte Analysen möglich.

## Permeationsmessung EATON



Measurement cycle: 34 seconds

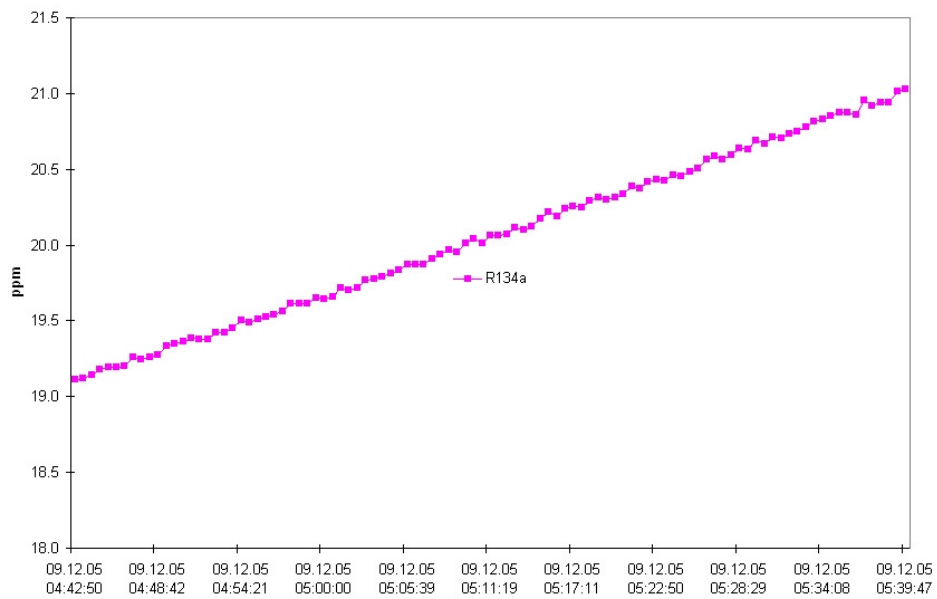


**INNOVA**  
AirTech Instruments

TWK Karlsruhe Mai 2006, page 16

Beispielmessung eines Kunden: Permeation eines Schlauches.

## Permeationsmessung

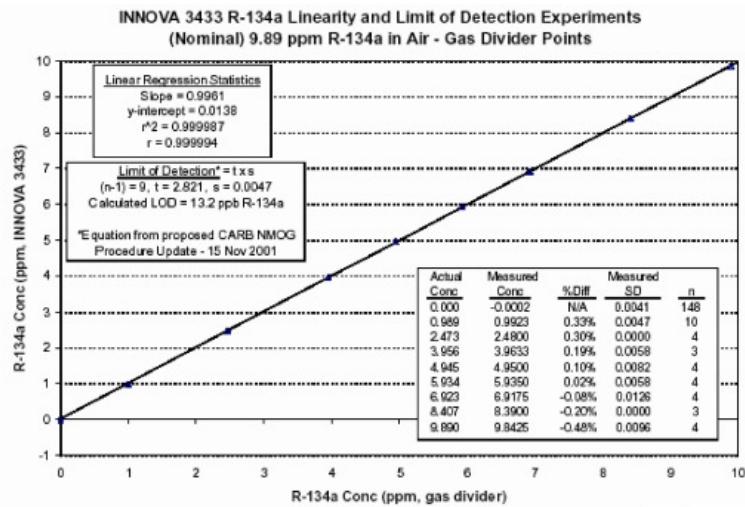


**INNOVA**  
AirTech Instruments

TWK Karlsruhe Mai 2006, page 17

Details der vorherigen Kurve, Ausschnitt mit 100 Messpunkten.

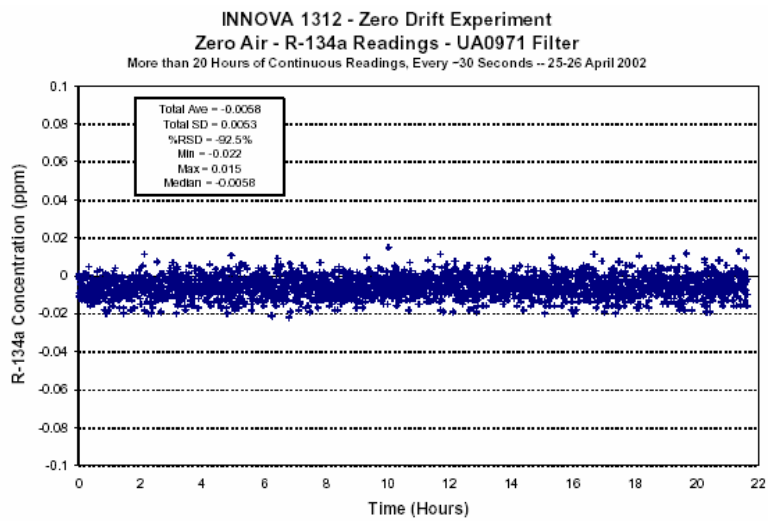
## PAS Linearität



TWK Karlsruhe Mai 2006, page 18

General Motors überprüfte die Linearität des PAS-Gasmonitors und verglich die R134a Messwerte mit einem „NIST“-kalibrierten Gasteiler im Bereich von 0-10 ppm. Die Überprüfung ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse. (NIST=National Institute of Standards and Technology, US).

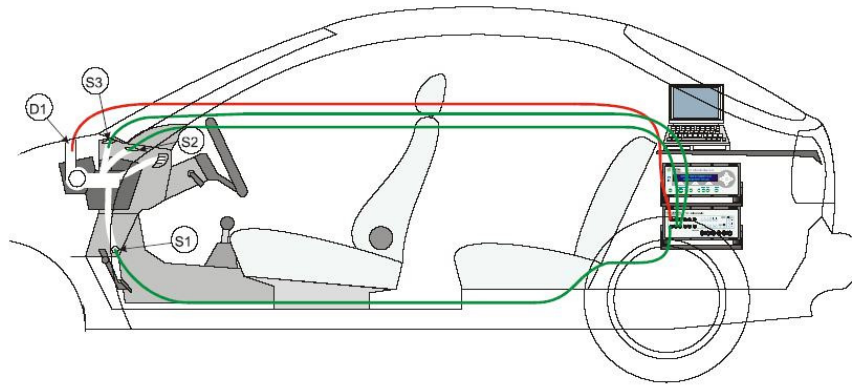
## PAS Nullpunktdrift



TWK Karlsruhe Mai 2006, page 19

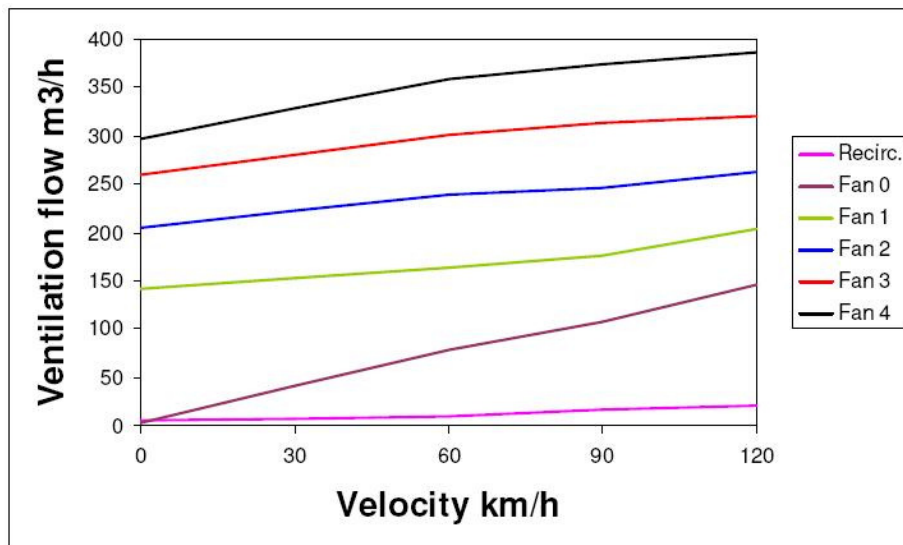
Speziell bei Langzeitmessungen stellt die Stabilität ein sehr wichtiges Kriterium dar. Die Kurve zeigt eine Nullmessung mit R134a bei GM.

## Messungen am Lüftungssystem in Fahrzeugkabinen



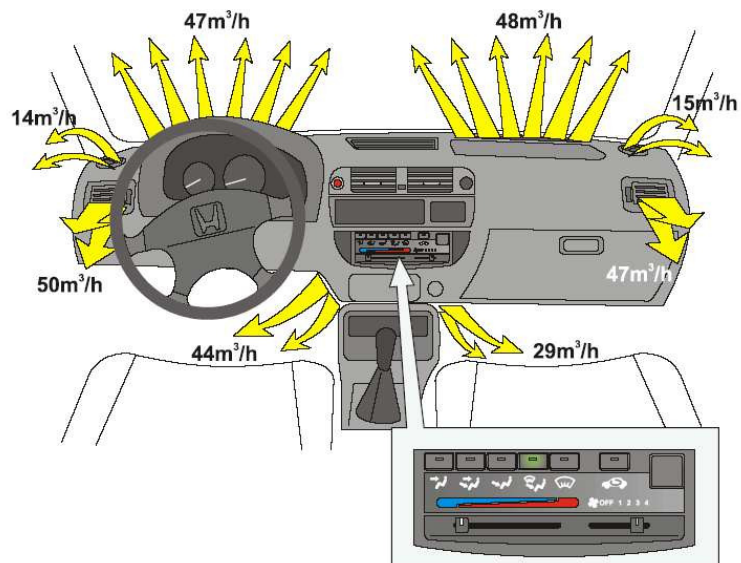
PAS wird auch für die Beurteilung von Lüftungssystemen in Fahrzeugen eingesetzt. Mit Hilfe des Tracergas-Verfahrens können schnell und zuverlässig Aussagen über die Leistungsfähigkeit des Lüftungssystems getroffen werden. Die Messungen können im Labor aber auch auf der Straße – unter realen Bedingungen bei realen Geschwindigkeiten – durchgeführt werden.

## Messung der Gesamt-Zuluftmenge



Obige Messungen wurden im Fahrversuch mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf der Straße durchgeführt. Das Diagramm zeigt die Gesamt-Zuluftmenge in Abhängigkeit der Fahrgeschwindigkeit und der Gebläsestufe.

## Messung von Teilvolumenströmen



Die Tracergasmethode bietet auch die Möglichkeit Teilvolumenströme zu messen. Diese Messung ist mit anderen Methoden sehr zeitraubend bzw. nur eingeschränkt möglich.

---

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



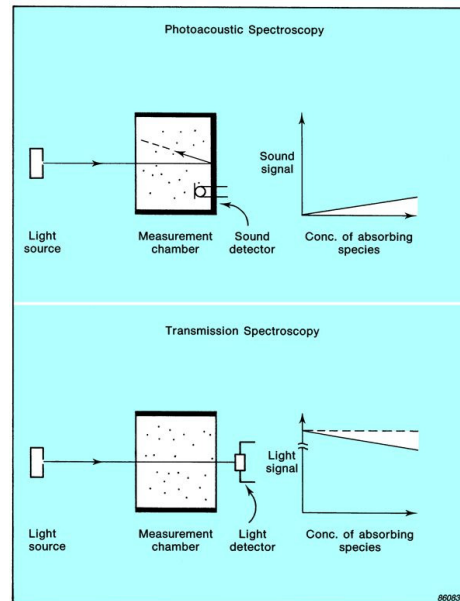
**INNOVA**  
AirTech Instruments

*TWK Karlsruhe Mai 2006, page 23*

## PAS und Transmissions-Spektroskopie

In konventionellen Transmissions-Systemen wird der Lichtstrahl durch die Messkammer geführt, ein optischer Detektor misst die Menge der ankommenden Lichtenergie (Transmissionsgrad).

Bei sehr niedrigen Konzentrationen wird somit die Differenz aus zwei nahezu identischen Signalen gebildet. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist ebenfalls ungünstiger als bei der photoakustischen Spektroskopie PAS.



PAS misst die Absorption direkt!

## Thermal Comfort in Vehicles



### Thermal Comfort Datalogger

- A Mannequin shaped as a human body holds 8 MM0057 Dry Heat Loss Transducers
- Cuts in body parts allows air movement and radiation to influence measurements
- Driven by 12 V power supply
- Specified by ISO14505



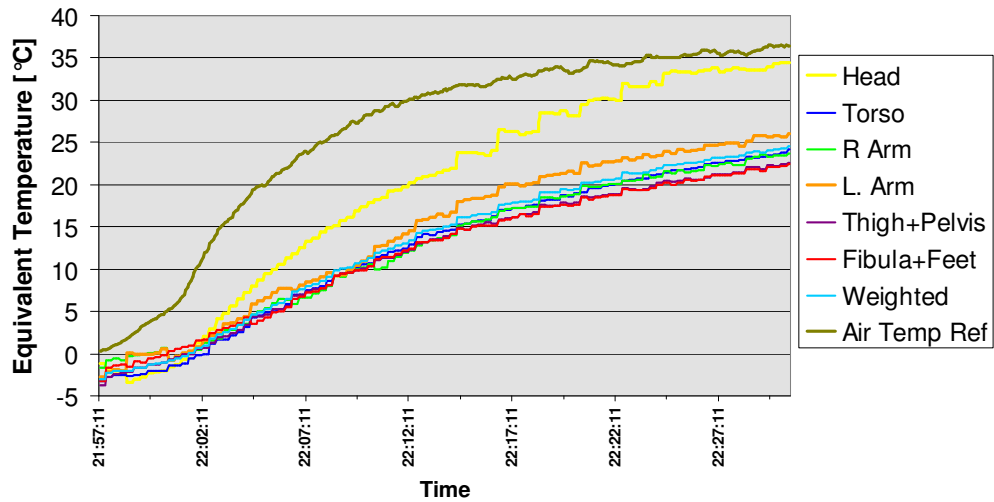
**INNOVA**  
AirTech Instruments

TWK Karlsruhe Mai 2006, page 25

Another very important application within the automotive industry, but not related to the use of the PAS technology, is the evaluation of thermal comfort in vehicles and other means of transportation. A new standard ISO 14505 deals with the assessment of thermal comfort in vehicles using the equivalent temperature. One of the tested and approved methods in this standard is the use of a Dry Heat Loss Transducer measuring the equivalent temperature. With a number of transducers mounted on a man shaped manikin the weighted equivalent temperature can be calculated and used for evaluation of the level of thermal comfort inside the vehicle cabin.

## Measurement Results

### Flatman with six Equivalent Temperature Transducers



TWK Karlsruhe Mai 2006, page 26

In this experiment the equivalent temperature is measured in six different positions. The light blue colored line indicates the weighted mean equivalent temperature based on the area each transducer represent of the total body area.