

Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation  
der Technischen Universität München

# **Berührungslose Temperaturmessung an Flüssigkeiten in geschlossenen Behältern**

Kornelia Eder

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. A. Delgado
	2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. C. Denz, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (schriftliche Beurteilung)
	3. Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Th. Becker

Die Dissertation wurde am 17.12.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 19.04.2004 angenommen.

## Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von 2001 bis 2003 am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation der Technischen Universität München. Ich freue mich, an dieser Stelle allen herzlich danken zu können, die sie ermöglicht und unterstützt haben:

- Herrn *Prof. Dr.-Ing. A. Delgado*, der mir die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit gab, für das in mich gesetzte Vertrauen, seinen Rat und die großen Freiräume, die er mir gewährte
- Herrn *Priv.-Doz. Dr.-Ing. Th. Becker*, meinem direkten Ansprechpartner, für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen
- Frau *Prof. Dr. rer. nat. C. Denz* (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie Herrn *Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff* für die Übernahme der Prüfungsvorsitzes
- Herrn *Dipl.-Ing. R. Schmidt* und Herrn *A. Mader*, die als Diplomand bzw. wissenschaftliche Hilfskraft den größten Teil der Messungen durchgeführt haben
- den Mitgliedern der Werkstatt, Herrn *W. Seidl* und *J. Rohrer* für die vielfältige Unterstützung beim Aufbau des Versuchsstands
- Frau *Dipl. Ing. Ch. Höfer* und Herrn *Dipl.-Ing. Th. Schmidt* für das sorgfältige Korrekturlesen
- dem Sekretariat, *Frau H. Gerzer* und *Frau K. Fraunhofer*, die mir bei verwaltungstechnischen Aufgaben immer hilfreich zur Seite standen
- allen bisher nicht genannten Mitarbeitern des LFP für die freundschaftliche Zusammenarbeit
- und nicht zuletzt meiner Familie für ihr Verständnis und ihre Geduld in einer Phase, als ich nur wenig Zeit für sie hatte.

Freising, im Juli 2004

Kornelia Eder

*„Wahrlich, es ist nicht das Wissen, sondern das Lernen,  
nicht das Besitzen, sondern das Erwerben,  
nicht das Da-Seyn, sondern das Hinkommen,  
was den größten Genuß gewährt.  
Wenn ich eine Sache ganz ins Klare gebracht und erschöpft habe,  
so wende ich mich davon weg, um wieder ins Dunkle zu gehen,  
so sonderbar ist der nimmersatte Mensch,  
hat er ein Gebäude vollendet, so ist es nicht, um nun ruhig darin zu wohnen,  
sondern um ein anderes anzufangen.“*

*C. F. Gauß an W. Bolyai am 2. September 1808*



## Inhaltsverzeichnis

<b>PUBLIKATIONEN</b>	<b>III</b>
<b>VERWENDETE SYMBOLE</b>	<b>IV</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>IX</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XIII</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Einsatzgebiet der Verfahren zur nicht-invasiven Temperaturmessung .....	1
1.2 Problemstellung .....	2
<b>2 STAND VON FORSCHUNG UND TECHNIK</b>	<b>3</b>
2.1 Messung des Brechungsindex.....	3
2.2 Messung der Schallgeschwindigkeit.....	5
2.3 Infrarotspektroskopie .....	7
2.4 Ramanspektroskopie .....	10
2.5 Laserinduzierte Fluoreszenz .....	12
2.6 Thermochrome Flüssigkristalle .....	13
2.7 Strahlungsthermometer.....	15
2.7.1 Grundlagen der pyrometrischen Temperaturmessung .....	15
2.7.1.1 Relevante strahlungsphysikalische Größen.....	15
2.7.1.2 Strahlungsquelle .....	16
2.7.1.2.1 Der scharze Strahler.....	16
2.7.1.2.2 Der lambertsche Strahler.....	19
2.7.1.2.3 Reale Strahlungsquellen.....	20
2.7.1.3 Detektoren .....	21
2.7.1.3.1 Thermische Detektoren .....	22
2.7.1.3.2 Quantendetektoren .....	24
2.7.1.4 Übertragungsstrecke.....	24
2.7.1.4.1 Atmosphärische Transmission.....	24
2.7.1.4.2 Optische Komponenten .....	25
2.7.2 Kommerziell verfügbare Strahlungsthermometer .....	27
2.7.3 Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Pyrometrie.....	29
2.8 Bewertung der beschriebenen Temperaturmessmethoden.....	30
<b>3 ENTWICKELTES VERFAHREN ZUR MESSUNG DER FLÜSSIGKEITSTEMPERATUR IM GESCHLOSSENEN BEHÄLTER</b>	<b>32</b>
3.1 Berechnung des emittierten Spektrums .....	32
3.1.1 Optische Konstanten .....	32
3.1.2 Thermische Strahlung der Flüssigkeit .....	35
3.1.3 Thermische Strahlung der Wand .....	40
3.1.4 Überlagerungsspektrum .....	42
3.2 Bestimmung der Innentemperatur aus dem Überlagerungsspektrum.....	46

<b>3.3 Auswertungsmethoden</b> .....	49
3.3.1 Schnittpunktmethode .....	50
3.3.2 Approximation mit Polynomen .....	52
3.3.3 Bewertung der Methoden .....	54
<b>3.4 Realisierung des Sensors</b> .....	55
3.4.1 Optik .....	55
3.4.2 Detektoren .....	57
3.4.3 Elektronische Weiterverarbeitung .....	58
<b>4 VORSTELLUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE</b> .....	61
<b>4.1 Kalibrierungsmessungen für verschiedene Behälterwerkstoffe</b> .....	62
4.1.1 Borofloat 33 .....	64
4.1.2 Polyethylen .....	67
4.1.3 PTFE .....	70
4.1.4 IG2 .....	72
<b>4.2 Einfluss der Durchmischung</b> .....	74
<b>4.3 Messung unterschiedlicher Flüssigkeiten</b> .....	77
<b>4.4 Einfluss von Farb- und Schwebstoffen</b> .....	81
<b>4.5 Online-Messungen</b> .....	82
<b>4.6 Abhängigkeit von der Wandstärke</b> .....	86
<b>4.7 Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse</b> .....	87
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	92
<b>ANHANG A: VERSUCHSAUFBAU</b> .....	94
<b>A.1 Vergoldete Röhrchen als Lichtleiter</b> .....	94
<b>A.2 Optische Filter</b> .....	95
<b>A.3 Thermopiles</b> .....	96
<b>A.4 Verstärkerelektronik</b> .....	97
<b>A.5 Verwendete Messgeräte</b> .....	97
<b>A.6 Zeitlicher Ablauf der Datenerfassung</b> .....	98
<b>ANHANG B: DATEN DER VERSUCHSMEDIEN</b> .....	99
<b>B.1 Behälter</b> .....	99
<b>B.2 Testflüssigkeiten</b> .....	101
<b>ANHANG C: NUMERISCHE SIMULATION DER TEMPERATURVERTEILUNG</b> .....	105
<b>C.1 Prinzip</b> .....	105
<b>C.2 Simulationsergebnisse</b> .....	105
<b>LITERATUR</b> .....	109

## **PUBLIKATIONEN**

Werner, F.; Klos, C.; Eder, C., Delgado, A.: Zur mechanischen Belastung von Biomaterie in radialen Kreiselpumpen. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 8. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2000), 33.1-33.6

Eder, C.; Schmidt, R.; Becker, T.; Delgado, A.: Berührungslose Temperaturmessung an Lösungsmitteln. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 9. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2001), 45.1-45.8

Eder, C.; Becker, T.; Delgado, A.: Nicht-invasive Temperaturmessung an Lösungsmitteln in geschlossenen Gefäßen. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 10. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2002), 54.1-54.7

Eder, C.; Delgado, A.: Interferometrische Dichtemessung an flüssigen Lebensmitteln unter Hochdruck., Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 10. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2002), 56.1-56.6

Eder, C.; Delgado, A.; Golbach, M.; Eggers, R.: Interferometrische in-situ Densitometrie fluider hochkomprimierter Lebensmittel. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 11. Fachtagung, Braunschweig: PTB (Eigenverlag) (2003), 28.1-28.6

## VERWENDETE SYMBOLE

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
<b>Lateinische Buchstaben</b>			
$a$	Detektordurchmesser		m
$A$	Polynomkoeffizient		unterschiedlich
$A_{21}$	Einsteinkoeffizient für spontane Emission		$s^{-1}$
$b$	Bildweite		m
$B$	Rotationskonstante		$m^{-1}$
$B$	Blauanteil (RGB)		-
$B_{12}$	Einsteinkoeffizient der Absorption		$m^3W^{-1}s^{-1}$
$B_{21}$	Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission		$m^3W^{-1}s^{-1}$
$c$	Lichtgeschwindigkeit	$2,998 \cdot 10^8$	$ms^{-1}$
$c_1$	1. Strahlungskonstante	$3,74 \cdot 10^8$	$W\mu m^4m^{-2}$
$c_2$	2. Strahlungskonstante	$1,4388 \cdot 10^4$	$\mu mK$
$c_V$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen		$Jkg^{-1}K^{-1}$
$c_P$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck		$Jkg^{-1}K^{-1}$
$d$	Wandstärke		m
$D$	Zentrifugalkonstante		$m^{-1}$
$D$	Optikdurchmesser		m
$D^*$	spezifische Detektivität		$cmW^{-1}$
$E$	Energie		J
$E$	Bestrahlungsstärke		$Wm^{-2}$
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke		$Vm^{-1}$
$\vec{E}_0$	Amplitude der elektrischen Feldstärke		$Vm^{-1}$
$f$	Frequenz		Hz
$\Delta f$	Rauschbandbreite		Hz
$f_0$	Brennweite		m
$F$	Fläche der Detektors		$m^2$
$g$	Entartungsgrad		-
$g$	Gegenstandsweite		m
$G$	Grünanteil (RGB)		-
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,6256 \cdot 10^{-34}$	J $s$
$H$	Hue-Wert (HSI-Modell)		-
$\vec{H}$	magnetische Feldstärke		$Am^{-1}$
$I$	Strahlstärke		$Wsr^{-1}$
$I^\lambda$	Strahlstärke im Wellenlängenbereich $[\lambda, \lambda + d\lambda]$		$Wsr^{-1}$



Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
$J$	Rotationsquantenzahl		-
$k$	komplexe Wellenzahl		$m^{-1}$
$k_o$	Wellenzahl im Vakuum		$m^{-1}$
$\vec{k}$	Wellenvektor		$m^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,38054 \cdot 10^{-23}$	$JK^{-1}$
$L$	Strahlungsdichte		$Wm^{-2}sr^{-1}$
$M$	Molmasse		$gmol^{-1}$
$M$	spektrale spezifische Ausstrahlung		$Wm^{-2}\mu m^{-1}$
$n$	Realteil des komplexen Brechungsindex		-
$\underline{n}$	komplexer Brechungsindex		-
$N$	Anzahl		-
$NEP$	äquivalente Rauschleistung		W
$p$	molekulare Polarisierbarkeit		$AsV^{-1}m^{-4}$
$P$	Periodizität		m
$\bar{P}$	Polarisation		$Asm^{-1}$
$q$	vom Detektor erfasster Anteil des Strahlungsflusses		-
$Q$	Übergangskoeffizient für Quenching		$s^{-1}$
$r$	Abstandskoordinate		m
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,314 510	$JK^{-1}mol^{-1}$
$R$	Rotanteil (RGB)		-
$R$	spezifische Ausstrahlung		$Wm^{-2}$
$R_U$	Spannungsempfindlichkeit		$VW^{-1}$
$R_{DET}$	Detektorwiderstand		$\Omega$
$s$	Länge der Lichtleiter, Küvettenlänge		m
$S$	Fläche der Strahlungsquelle		$m^2$
$t$	Zeit		s
$T$	Temperatur		K
$U$	Spannung		V
$U_{Noise}$	Spannungsrauschen		V
$v_s$	Schallgeschwindigkeit		$ms^{-1}$
$V$	Verstärkung		
$V_{Abb}$	Abbildungsmaßstab		-
$W$	Strahlungsenergie		J
$x$	Ortskoordinate		m
$y$	Ortskoordinate		m
$z$	Ortskoordinate		m
$z_{eff}$	Ortskoordinate des Punkts, dessen Temperatur der emittierten Strahlstärke entspricht		m

## Verwendete Symbole

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
$z_E$	Eindringtiefe		m
$z_R$	Dicke der Randschicht		m
$Z$	Impedanz		$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$
<b>griechische Buchstaben</b>			
$\alpha$	Absorptionsgrad		-
$\alpha$	Temperaturleitwert		$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$\alpha_V$	Volumenausdehnungskoeffizient		$\text{K}^{-1}$
$\beta$	Extinktionskoeffizient		$\text{m}^{-1}$
$\gamma$	Steigung der Linien konstanten Strahlungsflusses		deg
$\delta$	Deformation der Abstrahlcharakteristik		-
$\Delta$	Breite der Datenbasis		$^\circ\text{C}$
$\varepsilon$	spektrale Emissivität		-
$\bar{\varepsilon}$	Emissivität		-
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,8542 \cdot 10^{-12}$	$\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$
$\underline{\varepsilon}_{DK}$	komplexe Dielektrizitätszahl		-
$\varepsilon_r$	Dielektrizitätszahl		-
$\vec{\varepsilon}_r$	Dielektrizitätstensor		-
$\eta$	Wärmequellendichte		$\text{Wm}^{-3}$
$\vartheta$	Temperatur		$^\circ\text{C}$
$\vartheta_F^I$	Flüssigkeitstemperatur an der Grenzfläche zur Wand		$^\circ\text{C}$
$\vartheta_F^{II}$	Flüssigkeitstemperatur auf halbem Radius		$^\circ\text{C}$
$\vartheta_F^{III}$	Flüssigkeitstemperatur in der Behältermitte		$^\circ\text{C}$
$\vartheta_S$	Siedepunkt		$^\circ\text{C}$
$\Delta\vartheta$	Temperaturmessfehler		$^\circ\text{C}$
$\theta$	Winkel zur Flächennormalen		deg
$\theta_B$	Brewster-Winkel		deg
$\theta_{DET}$	Empfangswinkel des Detektors		deg
$\theta_T$	Winkel der Totalreflexion		deg
$\kappa$	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex		-
$\kappa_a$	adiabatische Kompressibilität		$\text{m}^2\text{N}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge		m
$\lambda_{\text{grenz}}$	langwellige Grenze des optischen Bandbereichs		m
$\lambda_{\text{max}}$	Wellenlänge am Maximum der spektralen spezifischen Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers		m
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit		$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\nu$	Teilchenzahldichte		$\text{m}^{-3}$

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
$\nu$	Schwingungsquantenzahl		-
$\mu$	Zugehörigkeitsfunktion		-
$\mu^{MIN}$	Zugehörigkeitsfunktion, gebildet als Minimum		-
$\mu^{II}$	Zugehörigkeitsfunktion, gebildet als Produkt		-
$\mu_0$	absolute Permeabilität des Vakuums	$1,2566 \cdot 10^{-6}$	VsA <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\mu_r$	relative Permeabilität		-
$\vec{\mu}_r$	Permeabilitätstensor		-
$\rho$	Reflexionsgrad		-
$\rho_D$	Dichte		kgm <sup>-3</sup>
$\rho$	spezifischer Widerstand		Ωm
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit		AV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\vec{\sigma}$	Leitfähigkeitstensor		AV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\sigma_B$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,668 \cdot 10^{-8}$	Wm <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup>
$\tau$	Transmissionsgrad		-
$\tau_{rel}$	thermische Relaxationszeit		s
$\tau_U$	Detektor-Zeitkonstante		s
$\varphi$	Phasenlage		rad
$\varphi$	Azimut-Winkel		deg
$\Phi$	Strahlungsfluss		W
$\Phi_S$	Sockelbreite der Zugehörigkeitsfunktion		W
$\Phi_P$	Plateaubreite der Zugehörigkeitsfunktion		W
$\chi$	Anharmonizitätskonstante		-
$\chi$	dielektrische Suszeptibilität		-
$\omega$	Kreisfrequenz		s <sup>-1</sup>
$\Omega$	Raumwinkel		sr

### Indizes

<i>A</i>	Datenbasis mit $\Delta_A = 5 \text{ °C}$
<i>Abb</i>	mit abbildender Optik
<i>B</i>	Datenbasis mit $\Delta_B = 10 \text{ °C}$
<i>C</i>	Datenbasis mit $\Delta_C = 20 \text{ °C}$
<i>const</i>	konstant
<i>D</i>	Datenbasis mit $\Delta_D = 50 \text{ °C}$
<i>DET</i>	Detektor
<i>F</i>	Flüssigkeit
<i>GW</i>	Gleichgewicht
<i>lin</i>	linear

## Verwendete Symbole

---

<b>Formel- zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Zahlenwert</b>	<b>Einheit</b>
<i>L</i>	Luft		
<i>ohne</i>	ohne Optik		
<i>P</i>	parallel polarisiert		
<i>Rohr</i>	Glasröhrchen		
<i>rot</i>	Rotation		
<i>S</i>	senkrecht polarisiert		
<i>SS</i>	schwarzer Strahler		
<i>vib</i>	Schwingung		
<i>W</i>	Behälterwand		

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1:	Prinzip des interferometrischen Verfahrens zur Temperaturmessung .....	4
Abbildung 2-2:	Abhängigkeit des Brechungsindex wässriger Saccharose-Lösungen von der Temperatur und der Saccharose-Konzentration nach [51]. .....	5
Abbildung 2-3:	Schematischer Aufbau für die „Transient Grating Spectroscopy“ (TGS) .....	7
Abbildung 2-4:	Termschema eines Moleküls für die elektronischen Zustände I und II .....	8
Abbildung 2-5:	Schematische Darstellung des Raman-Effekts .....	10
Abbildung 2-6:	Termschema CARS .....	11
Abbildung 2-7:	Schematischer Aufbau für CARS-Messungen .....	12
Abbildung 2-8:	Zwei-Niveau-Modell der bei laserinduzierter Fluoreszenz beteiligten Übergänge ( $B_{12}$ : Absorption, $B_{21}$ : stimulierte Emission, $A_{21}$ : spontane Emission, $Q_{21}$ : Quenching, P: Prädissoziation und W: Photoionisation).....	12
Abbildung 2-9:	Schematische Darstellung der Helix-Struktur chiral nematischer Flüssigkristalle....	14
Abbildung 2-10:	Messaufbau für die Kombination von PIV und PIT.....	15
Abbildung 2-11:	Geometrische Anordnung von Strahlungsquelle (Flächenelement $dS$ ) und Detektor (Flächenelement $dF$ ) .....	15
Abbildung 2-12:	Spektrale spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers .....	17
Abbildung 2-13:	Spektrale Abhängigkeit der absoluten und relativen Änderung der spektralen spezifischen Ausstrahlung $M_{SS}(\lambda, T)$ .....	19
Abbildung 2-14:	Lambertscher Strahler .....	20
Abbildung 2-15:	Spektrale Abhängigkeit der spezifischen Detektivität von IR-Detektoren bei einer Rauschbandbreite von 1 Hz [56] .....	23
Abbildung 2-16:	Transmissionsgrad der Atmosphäre bei einer Weglänge von 1000 m [65] .....	25
Abbildung 2-17:	Transmissionsgrad verschiedener, für die Infraroptik verwendeter Materialien [29, 54, 56, 75].....	26
Abbildung 2-18:	Transmission einer Fresnel-Linse aus 0,7 mm Polyethylen [76].....	26
Abbildung 2-19:	Reflexionsgrad verschiedener Metallspiegel bei 20 °C [56].....	27
Abbildung 3-1:	Reflexionsgrad beim Durchgang durch eine Grenzfläche zwischen zwei schwach absorbierenden Medien unterschiedlicher optischer Dichte.....	34
Abbildung 3-2:	Lineares Strahlstärkeprofil in der Schicht $[z_1, z_2]$ .....	36
Abbildung 3-3:	Genähertes Temperaturprofil einer Flüssigkeit ohne Konvektion .....	37
Abbildung 3-4:	Spektrale Strahlstärke $I_F^\lambda(\theta)$ , normiert auf die Höhe der Temperaturdifferenz in der Randschicht, in Abhängigkeit von der Dicke der Randschicht.....	38
Abbildung 3-5:	Winkelabhängigkeit der spektralen Strahlstärke $I_F^\lambda$ einer Flüssigkeit mit konstanter Temperatur im Vergleich zum Lambert-Strahler .....	38
Abbildung 3-6:	Abstand $z_{eff}$ zur Grenzschicht Flüssigkeit-Wand, sowie Deformation der Abstrahlungscharakteristik einer Flüssigkeit bei $\Delta l/l = 0,1$ .....	39
Abbildung 3-7:	Genähertes Temperaturprofil der Behälterwand .....	40
Abbildung 3-8:	Spektrale Strahlstärke $I_W^\lambda$ der Behälterwand in Abhängigkeit von der Wandstärke für $\Delta l/l = 0,1$ für unterschiedliche Winkel .....	41
Abbildung 3-9:	Abstand $z_{eff}$ zur Grenzschicht Luft-Wand, sowie Deformation der Abstrahlungscharakteristik der Wand bei $\Delta l/l = 0,1$ in Abhängigkeit von der Wandstärke $d$ .....	42
Abbildung 3-10:	Genähertes Temperaturprofil des Systems Behälterwand - Flüssigkeit .....	43
Abbildung 3-11:	Emissionsspektrum von Behälterwand ( $\vartheta_W = 30$ °C), Flüssigkeit ( $\vartheta_F = 55$ °C bzw. 60 °C) und System für die Kombinationen IG2-Wasser und Polyethylen-Wasser sowie Transmissionsgrad der Wand .....	45

Abbildung 3-12: Idealisierte Temperaturverteilung .....	46
Abbildung 3-13: Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke $E$ vom spektralen Messbereich, vom Behältermaterial sowie von Flüssigkeits- und Wandtemperatur, bezogen auf das Maximum der Bestrahlungsstärke $E_{\max}$ bei $\vartheta_W = \vartheta_F = 100\text{ °C}$ .....	47
Abbildung 3-14: Bestimmung der Innentemperatur aus der Steigung der Linien konstanten Strahlungsflusses .....	48
Abbildung 3-15: Definition der Zugehörigkeitsfunktion zur Menge „nach Kanal $K$ mögliche Temperaturpaarungen“ .....	51
Abbildung 3-16: Zugehörigkeitsfunktion zu der unscharfen Menge „Mögliche Temperaturpaarung“ für verschiedene Behälter und Temperaturpaare (Parameter: $\Phi_P = 0,015 \cdot \Phi_K^{\max}$ und $\Phi_S = 0,06 \cdot \Delta\Phi_K^{\max}$ , Höhenlinien für $\mu^{II}(\vartheta_W, \vartheta_F) = 0,1, 0,5$ und $0,9$ ) .....	52
Abbildung 3-17: Datenbasen zum Testen der Approximationspolynome .....	53
Abbildung 3-18: Standardabweichung für unterschiedliche Auswertemethoden und Datenbasen $X$ , jeweils normiert auf die Breite $\Delta_X$ der Datenbasis .....	54
Abbildung 3-19: Vergoldetes Glasröhrchen als Lichtleiter .....	57
Abbildung 3-20: Prototyp des vierkanaligen Strahlungsthermometers .....	59
Abbildung 3-21: Blockschaltbild des vierkanaligen Strahlungsthermometers .....	60
Abbildung 4-1: Behälter für Kalibrierungsmessungen .....	61
Abbildung 4-2: Blockbild des Kalibrieraufbaus .....	62
Abbildung 4-3: Verteilung der Temperaturpaarungen in der $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene bei den Kalibrierungsmessungen für das System IG2 (2 mm) - Wasser .....	63
Abbildung 4-4: Zur Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Detektortemperatur .....	63
Abbildung 4-5: Kalibriermatrizen für Borofloat 33 (2 mm) .....	65
Abbildung 4-6: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für Borofloat 33 (2 mm) .....	66
Abbildung 4-7: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationpolynom berechneten Innentemperatur für Borofloat 33 (2 mm) .....	67
Abbildung 4-8: Kalibriermatrizen für Polyethylen (2 mm) .....	68
Abbildung 4-9: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für Polyethylen (2 mm) .....	68
Abbildung 4-10: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationpolynom berechneten Innentemperatur für Polyethylen (2 mm) .....	69
Abbildung 4-11: Kalibriermatrizen für PTFE (2 mm) .....	70
Abbildung 4-12: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für PTFE (2 mm) .....	71
Abbildung 4-13: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationpolynom berechneten Innentemperatur für PTFE (2 mm) .....	71
Abbildung 4-14: Kalibriermatrizen für IG2 (2 mm) .....	72
Abbildung 4-15: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) .....	73
Abbildung 4-16: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationpolynom berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) .....	74
Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Randzone von der Rührergeschwindigkeit .....	75
Abbildung 4-18: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / $0\text{ min}^{-1}$ .....	75
Abbildung 4-19: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / $250\text{ min}^{-1}$ .....	76

Abbildung 4-20: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 500 min <sup>-1</sup> .....	76
Abbildung 4-21: Ausgangsspannung U <sub>3</sub> bei Versuchsführung entlang der Gleichgewichtslinie in Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur für verschiedene Lösungsmittel .....	77
Abbildung 4-22: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isooktan / 0 min <sup>-1</sup> .....	78
Abbildung 4-23: Auswirkung der Eindringtiefe auf die berührungslose Temperaturmessung bei Wasser und Isooktan ( Z <sub>eff</sub> ist jeweils durch Punkte gekennzeichnet) .....	79
Abbildung 4-24: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isooktan / 500 min <sup>-1</sup> .....	79
Abbildung 4-25: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isopropanol / 0 min <sup>-1</sup> .....	80
Abbildung 4-26: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 2,0 Gew.-% Tinte / 250 min <sup>-1</sup> .....	81
Abbildung 4-27: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 1,0 Gew.-% Tracer-Partikel / 750 min <sup>-1</sup> .....	82
Abbildung 4-28: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 0 min <sup>-1</sup> (in Kalibrierung enthalten).....	83
Abbildung 4-29: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 0 min <sup>-1</sup> (nicht in Kalibrierung enthalten).....	83
Abbildung 4-30: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 0 min <sup>-1</sup> (in Kalibrierung enthalten).....	84
Abbildung 4-31: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 250 min <sup>-1</sup> (nicht in Kalibrierung enthalten).....	84
Abbildung 4-32: Zeitlicher Temperaturverlauf PTFE (2 mm) / Wasser / 0 min <sup>-1</sup> (in Kalibrierung enthalten).....	85
Abbildung 4-33: Zeitlicher Temperaturverlauf PTFE (2 mm) / Wasser / 0 min <sup>-1</sup> (nicht in Kalibrierung enthalten).....	85
Abbildung 4-34: Parity-Plot für Wasser - PTFE mit 2 mm Wandstärke .....	86
Abbildung 4-35: Parity-Plot für Wasser - PTFE mit 1 und 3 mm Wandstärke bei Anwendung der Kalibrierung für 2 mm PTFE .....	87
Abbildung 4-36: Fehlerbereich, in den bei verschiedenen Auswerteverfahren und Datenbereichen X 95 % der Messpunkte fallen, jeweils normiert auf die Breite der Datenbasis Δ <sub>x</sub> .....	88
Abbildung 4-37: Wahrscheinlichkeitssummenfunktion der Messfehler der berührungslosen Temperaturmessung für verschiedene Behälter und Auswerteverfahren .....	89
Abbildung A-1: Transmission der Borosilicat-Fenster [60] .....	95
Abbildung A-2: Transmission von Saphir [54] .....	96
Abbildung A-3: Verstärkerelektronik.....	97
Abbildung A-4: Flussdiagramm der Datenerfassung .....	98
Abbildung B-1: Transmissionsspektrum und Brechungsindex von Borofloat 33 [29] .....	99
Abbildung B-2: Transmissionsspektrum und Brechungsindex von IG2 [75].....	100
Abbildung B-3: Transmissionsspektrum von Polyethylen [76] .....	100
Abbildung B-4: Transmissionsspektrum von PTFE [76].....	101
Abbildung B-5: Absorptionsspektrum von Wasser [57].....	102
Abbildung B-6: Absorptionsspektrum von Isopropanol [57] .....	102

Abbildung B-7:	Absorptionsspektrum von Isooktan [57] .....	103
Abbildung B-8:	Absorptionsspektrum von Aceton [57] .....	103
Abbildung B-9:	Absorptionsspektrum von Ethylacetat [57] .....	104
Abbildung B-10:	Messung der Eindringtiefe .....	104
Abbildung C-1:	Temperaturverteilung in der Behälterwand für verschiedene Zeiten $t/\tau_{rel,W}$ .....	107
Abbildung C-2:	Temperaturverteilung für verschiedene Zeiten $t/\tau_{rel,F}$ und die Grenzwerte von $\tau_{rel,F}/\tau_{rel,W}$ ohne Konvektion .....	108
Abbildung C-3:	Temperaturverteilung für verschiedene Zeiten $t/\tau_{rel,F}$ und die Grenzwerte von $\tau_{rel,F}/\tau_{rel,W}$ bei sofortiger Durchmischung .....	108

### VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 2-1:	Zusammenstellung der strahlungsphysikalischen Größen nach DIN 5031 .....	16
Tabelle 2-2:	Spektrale Emissivität für Spezialfälle von Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsgrad .....	21
Tabelle 2-3:	Zusammenstellung der Detektorkenngrößen .....	22
Tabelle 2-4:	Bewertung der beschriebenen Temperaturmessverfahren (+ geeignet, o bedingt geeignet, - nicht geeignet) .....	31
Tabelle 3-1:	Maximale Einfallswinkel und Brewsterwinkel für unterschiedliche Materialkombinationen.....	43
Tabelle 3-2:	Zusammenfassung der Eigenschaften des Überlagerungsspektrums.....	44
Tabelle 4-1:	Versuchsplan für Kalibrierungsmessungen .....	62
Tabelle 4-2:	Versuchsplan für die Untersuchung von Isooktan .....	78
Tabelle 4-3:	Versuchsplan für die Untersuchung von Isopropanol.....	80
Tabelle 4-4:	Fehlergrenze, die bei Datenbasis D für 70 % bzw. 95 % der Messpunkte unterschritten wird .....	89
Tabelle B-1:	Daten der untersuchten Behälter bei 20 °C.....	99
Tabelle B-2:	Materialdaten der untersuchten Flüssigkeiten bei 25 °C bzw. 1013 mbar .....	101
Tabelle C-1:	Thermische Relaxationszeiten der untersuchten Behälter.....	106
Tabelle C-2:	Thermische Relaxationszeiten der untersuchten Flüssigkeiten .....	107



**ABSTRACT**

Zahlreiche technische Prozesse mit hochreinen oder aggressiven Flüssigkeiten, insbesondere die Probenvorbereitung bei der Naturstoffanalytik, erlauben nur eine nichtinvasive Temperaturmessung. Diese kann bei geschlossenen Behältern ausschließlich durch die Wand erfolgen. Hierfür wird in dieser Arbeit erstmals ein Strahlungsthermometer vorgestellt, das nur geringe Anforderungen an die optische Transparenz des Behälterwerkstoffes im mittleren Infraroten stellt.

Dieser Sensor bewertet in vier Kanälen mit unterschiedlicher optischer Bandbreite die thermische Strahlung, die das gefüllte Gefäß in den Außenraum abgibt. Die spektrale Festlegung erfolgt dabei auf Grundlage eines Modells für die spektrale Verteilung des Strahlungsflusses, das die Temperaturverteilung und den komplexen Brechungsindex von Flüssigkeit und Gefäß berücksichtigt. Sie wurde für den hier beschriebene Prototyp so getroffen, dass er sich für solch unterschiedliche Werkstoffe wie für Borosilicatglas, PTFE, Polyethylen oder das Infrarotglas IG2 eignet. Die Verknüpfung der Ausgangssignale der Sensorkanäle mittels Regressionspolynom oder einem speziell für diese Anwendung entwickelten Verfahren, das Methoden der Fuzzi-Logik nutzt, ermöglicht die Bestimmung der Innentemperatur, unabhängig von der überlagerten thermischen Strahlung der Wand.

Die erreichte Messgenauigkeit für die Innentemperatur hängt dabei stark vom Behältermaterial ab. Bei allen untersuchten Werkstoffen übersteigt sie die Genauigkeit der Bestimmung über die Wandtemperatur deutlich. Für IG2 liegt sie im Bereich eines kommerziellen Strahlungsthermometers, das jedoch auf frei zugängliche Oberflächen beschränkt ist. Untersuchungen an Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigen, dass der Temperaturmesswert nicht von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, sofern der Temperaturgradient in der Flüssigkeit verschwindet. Dann bleibt auch die chemische Zusammensetzung des Inhalts ohne Auswirkung auf den Messwert.

*Numerous technical processes with high-purity or aggressive liquids, particularly the preparation of samples for the analysis of natural materials, require a non-contact measurement of temperature. In a closed container only the measurement through the wall is possible. This paper presents for the first time a radiation thermometer with minor requirements to the optical transparency of the container material in the mid infrared.*

*This sensor evaluates the thermal radiation emitted by the filled container in four channels with a different optical bandwidth. The spectral determination occurs based on a model of the spectral distribution of the radiant power. It includes the temperature distribution and the complex refractive index of the liquid and the container. Concerning the presented prototype, the spectral sensitivity of the channels is chosen in a way that makes the sensor suitable for such varying materials as borosilicate glass, PTFE, polyethylene or the infrared glass IG2. The combination of the output signals using polynome regression or a numerical method, that was developed especially for this application and uses the methods of fuzzi logic, allows to measure the liquid temperature independent of the superposed thermal radiation.*

*The achieved precision of measurements strongly depends on the material of the container. For all the investigated materials the results are considerably better than the simply determination of the liquid temperature by the measurement of the outer wall temperature. For IG2 the precision corresponds to that of a commercial radiation thermometer, but this one is restricted to surfaces with free optical access. Investigations of water and various organic solvents reveal that the measured value of temperature is independent of the flow velocity, if the temperature gradient in the liquid equals zero. In this case the chemical composition of the content doesn't effect the result of the measurement.*



## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Einsatzgebiet der Verfahren zur nicht-invasiven Temperaturmessung

Die Temperatur ist eine wichtige Grundgröße zur Bestimmung des thermodynamischen Zustands eines Systems. Sie beeinflusst maßgebend die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie. Daher besteht sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie hohes Interesse an ihrer Messung. Die Messverfahren erweisen sich indessen als ebenso vielfältig wie die Wirkungen von Temperaturänderungen. Die gebräuchlichen Kontaktthermometer nehmen durch Wärmetransport die Temperatur des umgebenden Mediums an. Ihre thermische Ausdehnung (Flüssigkeitsthermometer), die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (Widerstandsthermometer) oder der Thermospannung (Thermoelement) liefern den Messwert. Die Notwendigkeit des direkten Kontakts zwischen Probe und Sensor, sowie dessen thermische Relaxationszeit limitieren die Einsatzmöglichkeiten invasiver Temperatursensoren.

Hier kommen die Vorteile der berührungslosen Messverfahren zum Tragen, die nicht die Auswirkung der Temperatur auf das Sensorelement, sondern auf physikalische Eigenschaften der Probe selbst bewerten.

Die Unabhängigkeit vom thermischen Kontakt ermöglicht Messungen über große Abstände. Rotations-Raman-Lidar dient zur Vermessung des Temperaturverlaufs in Wolken [9]. Die Astronomie gewinnt Temperaturinformationen über Kometen und andere Himmelskörper [16,55] durch die Analyse der emittierten Strahlung.

Überdies erschließen die optischen Temperaturmessverfahren schnelle Temperaturänderungen [50], da ihre Ansprechgeschwindigkeit nicht durch die thermische Relaxationszeit des Sensors limitiert ist, sondern durch die Zeit der Signalübertragung (Lichtgeschwindigkeit!) und -verarbeitung.

Strahlungsthermometer gestatten die Temperaturbestimmung unter extremen Bedingungen, denen Kontaktthermometer nicht oder nur mit aufwändigen Schutzhüllen standhalten. Sie überwachen die Temperatur von Glas- und Metallschmelzen [12] oder von chemisch aggressiven Lösungen [46]. Sie ermöglichen sogar Untersuchungen in Flammen [6]. Auch in starken elektromagnetischen Feldern, die sich störend auf elektronische Kontaktthermometer auswirken, erlauben optische Sensoren [46] die Temperaturmessung.

Bei moderaten Umgebungsbedingungen setzt man zumeist dann nicht-invasive Verfahren ein, wenn es gilt, eine Rückwirkung des Sensors auf die Probe zu vermeiden. So kann die Ableitung thermischer Energie durch Kontaktthermometer das Messergebnis verfälschen. Die Qualitätskontrolle in der Mikroelektronik verwendet daher Wärmebildkameras, um defekte Bauteile durch deren untypisches Temperaturverhalten [61] zu identifizieren. Daneben ermöglichen berührungslose Verfahren eine Messung der lokalen Temperatur in Strömungen, ohne die Geschwindigkeiten am Ort der Messung zu beeinflussen. Besonders bei thermisch getriebenen Bewegungen, wo die Beziehung zwischen Geschwindigkeits- und Temperaturfeld interessiert [58, 59], sollte dies gewährleistet sein. In der Lebensmittelindustrie, der pharmazeutischen Industrie und bei der chemischen Analytik gilt es, Kontaminationen zu vermeiden. Dazu trägt der Ersatz von Temperaturfühlern, die Materialverschleppungen begünstigen würden, bei.

Ein weiterer Aspekt, der für die berührungslose Temperaturmessung spricht, ist die Möglichkeit zur Ganzfeldmessung. Das Äquivalent eines einzigen Bildes einer Thermographiekamera, mit Kontaktthermometern aufgenommen, würde für jeden Bildpunkt am Messort einen Sensor mit entsprechender Verkabelung erfordern. Dies erklärt den Aufstieg der bildgebenden, berührungslosen Temperaturmessverfahren in der Gebäudesanierung [4, 30] oder der Medizin [18].

## 1.2 Problemstellung

Im Bereich der Naturstoffanalytik fallen regelmäßig Fraktionen mit großen Volumina an. Die Einengung als Vorbereitung zur Analyse der Inhaltsstoffe erfolgt in Rotationsverdampfern bei Unterdruck und Temperaturen zwischen 20 und 100 °C. Um das Eintrocknen oder eine Schädigung der empfindlichen Inhaltsstoffe zu vermeiden, ist eine dauernde Überwachung der Temperatur erforderlich.

Zur Verkürzung der Probenvorbereitung, die derzeit einen Engpass darstellt, soll zukünftig die Einengung im Originalfläschchen erfolgen, das anschließend über ein Transportband zum Analysenautomaten gelangt. Der Übergang von der Erwärmung durch ein Wasser- oder Ölbad zum Energieeintrag über Mikrowelleneinstrahlung, wie sie Sonnenschein [68] für Hochdruckextraktoren vorschlägt, und Krämer [46] beim Mikrowellendruckaufschluss anwendet, führt zu einer weiteren Erhöhung des Durchsatzes.

Die bisher zur Regelung herangezogene Temperatur des Temperierbads steht dann nicht mehr zur Verfügung. Da die Strahlungsheizung nur die Probe selbst erwärmt, folgt die Temperatur der Wand mit zeitlicher Verzögerung. Die Automation der Prozessbeobachtung bei Eindampfvorgängen erfordert daher die direkte Messung der Innentemperatur.

Die Forderung nach schnellem Probenwechsel verbietet, den Sensor am Gefäß zu montieren. Beim Einsatz von Kontaktthermometern, die in die Flüssigkeit eintauchen, besteht die Gefahr von Verunreinigungen. Da sich die Probe naturgemäß während des Eindampfprozesses ändert, scheiden auch alle nicht-invasiven Verfahren aus, die neben der Temperatur sensitiv auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit reagieren.

Die marktgängigen Strahlungspyrometer erscheinen zur Bestimmung der Temperatur von Flüssigkeiten geeignet, sofern ein freier optischer Zugang besteht. Dieser kann bei der Vakuumdestillation jedoch nicht realisiert werden. Der Strahlungsbeitrag der Wand sowie die Abschwächung der thermischen Strahlung, welche die Flüssigkeit aussendet, verfälschen deshalb das Messergebnis.

Daher befasst sich diese Arbeit mit der Entwicklung einer berührungslosen Messmethode zur Bestimmung der Temperatur von Flüssigkeiten in geschlossenen Behältern. Der Bedarf an einem solchen Verfahren besteht nicht nur bei der Automation der Vakuumeindampfung. Dies zeigt die Beschreibung von Versuchen von Cuccurullo et al. [19], die zur Messung der Temperaturverteilung einer durch Mikrowellen erwärmten Probe kurzzeitig die Tür des Ofens öffnen.

## 2 STAND VON FORSCHUNG UND TECHNIK

Alle nicht-invasiven Verfahren zur Messung der Temperatur verbindet, dass sie eine mit dieser korrelierte Eigenschaft des Messobjekts berührungslos erfassen. Dies geschieht häufig auf optischem Weg. Diese Arbeit kann dabei nur die direkt mit dem jeweiligen Verfahren verknüpften Grundlagen beschreiben. Für einen umfassenden Überblick über das Gebiet der Optik wird auf die Literatur, z.B. [11, 14, 37], verwiesen.

Der folgende Abschnitt stellt eine Auswahl von etablierten Verfahren zur berührungslosen Temperaturmessung vor. Er geht aber auch auf temperatursensitive Eigenschaften ein, die als Grundlage eines nicht-invasiven Messverfahrens dienen könnten. Abschließend erfolgt eine Bewertung der beschriebenen Methoden im Hinblick auf den Einsatz zur Messung der Temperatur von Flüssigkeiten unbekannter Zusammensetzung im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C.

### 2.1 Messung des Brechungsindex

Der Brechungsindex von Flüssigkeiten oder Gasen hängt im allgemeinen von deren Temperatur ab. Bei monotoner Temperaturabhängigkeit kann die Messung des Brechungsindex daher die Temperaturmessung ersetzen.

Die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i \nu_i \rho_i, \quad (2-1)$$

die den Brechungsindex  $n$  in Beziehung zur Teilchenzahldichte  $\nu$  und der molekularen Polarisierbarkeit  $\rho$  setzt ( $\varepsilon_0$ : allgemeine Dielektrizitätskonstante), ermöglicht eine Abschätzung der erreichbaren Auflösung. Der Index  $i$  steht dabei für die unterschiedlichen Oszillatortypen [31]. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \cdot \frac{\sum_i \left( \rho_i \frac{d\nu_i}{dT} + \nu_i \frac{d\rho_i}{dT} \right)}{\sum_i \nu_i \rho_i} \quad (2-2)$$

vereinfacht sich für Einstoffsysteme mit der Teilchenzahldichte  $\nu$  zu

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \left( \frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dT} + \frac{\sum_i \frac{d\rho_i}{dT}}{\sum_i \rho_i} \right). \quad (2-3)$$

Die Polarisierbarkeit hängt kaum von der Temperatur ab. Durch den Übergang zur Dichte  $\rho_D$  ergibt sich:

$$\frac{dn}{dT} \approx \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \cdot \frac{1}{\rho_D} \cdot \frac{d\rho_D}{dT}. \quad (2-4)$$

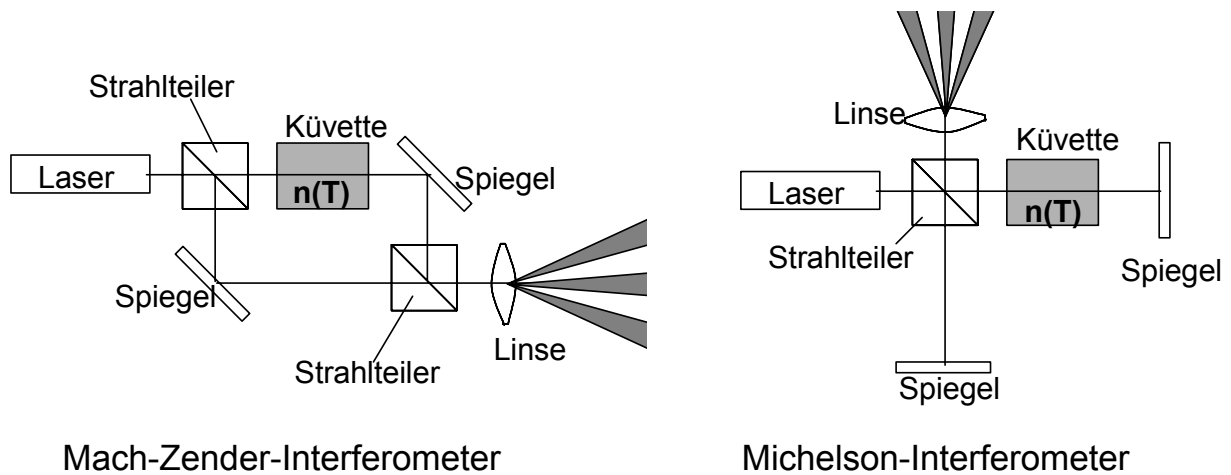
Da der Vorfaktor bei Flüssigkeiten in der Größenordnung von 0,5 liegt, verbleibt als Abschätzung der erreichbaren Empfindlichkeit

$$\frac{dn}{dT} \approx \frac{\alpha_V}{2} \Leftrightarrow \frac{dT}{dn} \approx \frac{2}{\alpha_V}. \quad (2-5)$$

Typische Werte des Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_V$  zwischen  $0,21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (Wasser) und  $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (Tetrachlorkohlenstoff) führen zu  $dT \approx 1600 \dots 9500 \text{ K} \cdot dn$ , was mit Messwerten [50, 51] gut übereinstimmt.

Zur Brechungsindexmessung bieten sich verschiedene Verfahren an. Für in-situ-Messungen eignen sich die auch industriell eingesetzten Prozess-Refraktometer, die im Durchlicht-Verfahren den Brechungsindex aus der Strahlablenkung in einem Prisma oder einer mit Referenzflüssigkeit gefüllten Keilküvette bestimmen. Sie erzielen eine Auflösung von 0,00001 und besser. Absorbierende oder trübe Flüssigkeiten erfordern die Bestimmung der Brechzahl in Reflexion, etwa durch Abbe-Refraktometer [53, 56], die  $n$  über den Grenzwinkel der Totalreflexion (vgl. Abschnitt 3.1.1) ermitteln.

Bedeutend höhere Auflösungen lassen sich mit interferometrischen Verfahren, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, erreichen.



Mach-Zender-Interferometer

Michelson-Interferometer

Abbildung 2-1: Prinzip des interferometrischen Verfahrens zur Temperaturmessung

Der Strahl eines Lasers mit der Wellenlänge  $\lambda$  wird vor der Messküvette in Mess- und Referenzstrahl, der in Luft verläuft, zerlegt. Die Flüssigkeit in der Küvette ändert die Wellenlänge des Messstrahls von  $\lambda$  zu  $\lambda/n(T)$ . Vereinigt man die beiden Teilstrahlen nach der Küvette, so sind sie um

$$\varphi = \varphi_0 + 2\pi \cdot \frac{s}{\lambda} (n(T) - 1) \quad (2-6)$$

gegeneinander phasenverschoben. Dabei steht  $\varphi_0$  für die unterschiedliche geometrische Weglänge der beiden Teilstrahlen und  $s$  für die Weglänge in der Küvette. Das Interferogramm, das durch die Überlagerung der beiden kohärenten Teilstrahlen entsteht, hängt von der Phasenlage ab. Die Änderung des Brechungsindex um  $\lambda/s$  bewirkt dabei eine Verschiebung um eine Streifenbreite.

Das Michelson-Interferometer erzielt wegen des zweimaligen Durchgangs des Strahls durch die Küvette eine höhere Auflösung als das Mach-Zender-Interferometer. Zudem entstehen durch die senkrechte Anordnung von Mess- und Referenzstrahl größere geometrische Freiheiten. Durch Bewegung des Spiegels im Referenzzweig kann die Form der Interferenzstreifen analysiert werden. Korrigiert man die thermische Ausdehnung der Küvette, so sind nach [50] bei einer Laserwellenlänge von 633 nm und einer Küvettenlänge von 10 mm Tempera-

turauflösungen von ca. 100  $\mu\text{K}$  möglich. Die Vorteile des Mach-Zender-Interferometers liegen dagegen in seiner geringeren Anfälligkeit gegenüber Erschütterungen. Nachteil aller interferometrischen Verfahren ist, dass sie nur die Messung der Änderung von Brechungsindex oder Temperatur zulassen, jedoch keine Absolutwerte liefern.

Da die Messung nur entlang des ungebrochenen Laserstrahls erfolgt, eignen sie sich aber auch bei Messaufgaben mit eingeschränktem optischen Zugang oder dort, wo durch hohe Drücke die Planarität brechender Flächen nicht mehr garantiert wäre. Daher können interferometrische Verfahren neben der Temperaturmessung auch dazu eingesetzt werden, bei konstantgehaltener Temperatur nach Gleichung (2-1) mit hoher Auflösung die Dichteänderung transparenter Flüssigkeiten zu untersuchen [24, 25].

Abschließend veranschaulicht Abbildung 2-2 die Grenzen der Temperaturmessung über den Brechungsindex. Nach Gleichung (2-1) hängt  $n$  von der aktuellen Zusammensetzung der Flüssigkeit noch deutlicher als von der Temperatur ab. Daher erfolgt auch die Bestimmung der Konzentration von gelösten Substanzen, wie etwa von Saccharose, oder des Alkoholgehalts häufig über den Brechungsindex. Der sinnvolle Einsatz dieses Verfahrens zur Temperaturmessung erfordert also die genaue Kenntnis der übrigen Prozessparameter und deren Auswirkung.

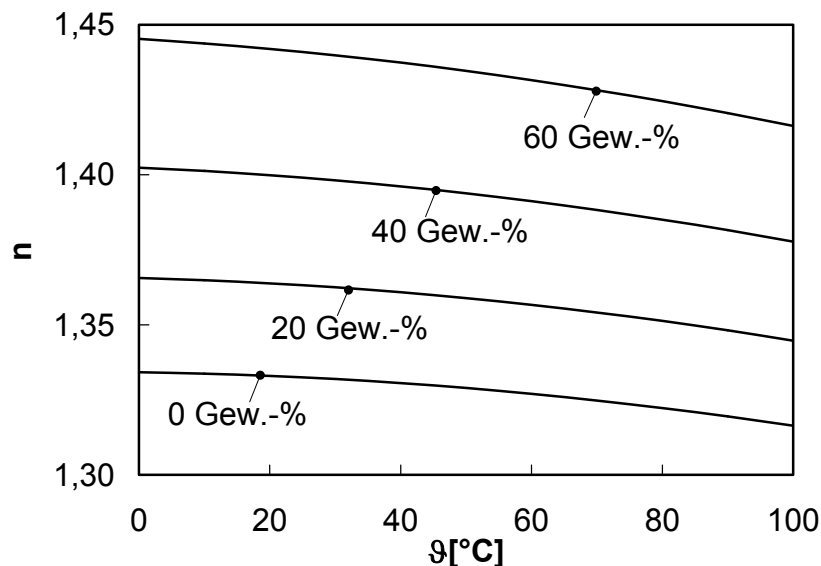


Abbildung 2-2: Abhängigkeit des Brechungsindex wässriger Saccharose-Lösungen von der Temperatur und der Saccharose-Konzentration nach [51].

## 2.2 Messung der Schallgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit  $v_s$  von Longitudinalwellen in Fluiden ist über die adiabatische Kompressibilität  $\kappa_a$  durch

$$v_s = \sqrt{\frac{1}{\kappa_a \rho_D}} \quad (2-7)$$

mit der Dichte  $\rho_D$  verknüpft [31].

Folglich hängt nicht nur der Brechungsindex, also die Lichtgeschwindigkeit, sondern auch die Schallgeschwindigkeit in einem Medium von dessen Temperatur ab. Daher eignen sich Verfahren zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit auch zur Temperaturmessung.

Die vom Messprinzip her einfachste Möglichkeit besteht in der Laufzeitmessung. Hier sendet ein außen am Behälter montierter Piezo-Kristall einen Ultraschallpuls aus. Dieser wird an der gegenüberliegenden Wand detektiert oder nach Reflexion mit dem auf Empfang umgeschalteten Sendeelement registriert [8]. Die Messgenauigkeit hängt dabei primär von den Abmessungen des Probenraumes ab. Industrielle Produkte (LiquiSonic von SensoTech, Magdeburg-Barleben) erreichen eine Messgenauigkeit von  $0,05 \text{ ms}^{-1}$ . Dies führt bei einer Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von mindestens  $2 \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$  zu einer möglichen Temperaturauflösung von  $0,025 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das beschriebene Messprinzip entspricht wegen der Mittelung der Temperatur längs der Messstrecke der interferometrischen Messung mit Licht. Wie bei den Refraktometern in Reflexionsanordnung gibt es aber auch Verfahren, um die Schallgeschwindigkeit an einer Grenzfläche zu bestimmen. Sie nutzen die Beziehung zwischen der Dichte, der Schallgeschwindigkeit und der Impedanz

$$Z = \rho_D \cdot v_s. \quad (2-8)$$

Analog zum Brechungsindex bei Licht bestimmt die Impedanz den Reflexionsgrad einer Phasengrenze. Auch für Schallwellen hängt er vom Einfallswinkel ab, bei senkrechtem Einfall gilt

$$\rho = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}. \quad (2-9)$$

Der Reflexionsgrad ergibt sich direkt aus der Abschwächung des an der Grenzfläche eines Festkörpers zur Probenflüssigkeit reflektierten Ultraschallpulses oder aus dem Unterschied zur Reflexion an einer Referenzfläche. Zusätzliche Laufzeitmessungen oder Messungen des Reflexionsgrads bei nicht senkrechtem Einfall ermöglichen die gleichzeitige Bestimmung von Impedanz und Schallgeschwindigkeit [34, 63]. Die nach Beziehung (2-8) berechnete Dichte liefert direkt die aktuelle Temperatur. Allerdings gilt hier dieselbe Einschränkung wie bereits in Abschnitt 2.1. Prozessparameter, wie die Zusammensetzung oder entstehende Gasblasen, wirken sich empfindlich auf die Dichte und die Schallgeschwindigkeit aus.

Neben diesen Ultraschallverfahren zur Messung der Schallgeschwindigkeit, bietet die „Transient Grating Spectroscopy“ (TGS) eine Möglichkeit, die Schallgeschwindigkeit auch auf optischem Weg zu messen. Die Prinzipskizze in Abbildung 2-3 erläutert die Funktionsweise.

Die zwei kohärenten Teilstrahlen eines Lasers mit Pulsdauern im ns-Bereich, die im Winkel  $\theta$  zueinander verlaufen, erzeugen in ihrem Kreuzungsbereich durch Elektrostriktion ein Dichtegitter mit einer Periodizität von

$$P = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)}. \quad (2-10)$$

Schallwellen mit einer dem Streifenabstand entsprechenden Wellenlänge entstehen, die sich während der Lebensdauer des erzeugten Gitters von einigen 100 ns mit der lokalen Schallgeschwindigkeit in den beiden Richtungen senkrecht zu den Streifenebenen ausbreiten. Ihre additive Überlagerung bewirkt ein instationäres Dichte- bzw. Brechungsindexgitter mit der Modulationsfrequenz des Gitterkontrasts von

$$f = 2 \frac{v_s}{P}. \quad (2-11)$$



Richtet man einen cw-Laser unter dem Winkel der Bragg-Reflexion (vgl. Gleichung (2-21)) relativ zum Gitter aus, so moduliert der Gitterkontrast das reflektierte Signal. Aus der gemessenen Frequenz und dem bekannten Streifenabstand folgt direkt die Schallgeschwindigkeit. Das Verfahren eignet sich wegen der Ausdehnung des Gitters im sub-Millimeterbereich und der Messzeiten von einigen 100 ns insbesondere zur lokalen und zeitlichen Messung von Temperaturfluktuationen.

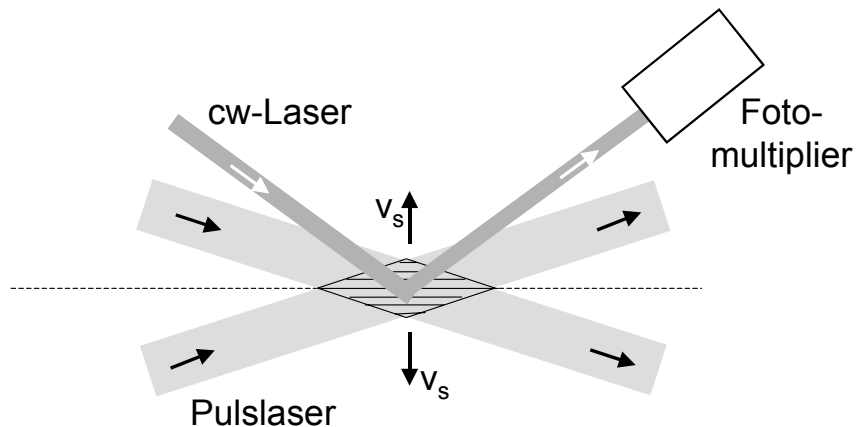


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau für die „Transient Grating Spectroscopy“ (TGS)

Für Gase, wie sie von Bake et al. [6] sowie Stampanoni-Panariello et al. [69] im Bereich von Raumtemperatur bis 1370 K untersucht wurden, gilt unter Annahme eines idealen Gases zwischen Temperatur und Schallgeschwindigkeit der Zusammenhang

$$v_s = \sqrt{\frac{TR}{M} \cdot \frac{c_p}{c_v}} \quad (2-12)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$ , der Molmasse  $M$  und dem Quotienten der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_v$  und  $c_p$  bei konstantem Volumen bzw. Druck [31]. Bei Raumtemperatur schwanken die Messwerte mit einer Standardabweichung von 1,5 %. Diese steigt wegen der geringeren Gasdichte mit der Temperatur an und liegt für 1370 K bei 5 %.

## 2.3 Infrarotspektroskopie

Die relative Besetzung verschiedener energetischer Zustände eines Atoms oder Moleküls hängt über die Boltzmannverteilung von der Temperatur ab. Daher eignet sich jede Messmethode, die Zugang zur Besetzungsdichte mindestens eines Energieniveaus hat, prinzipiell auch zur Temperaturmessung.

Im Gegensatz zu Atomspektren weisen Molekülspektren bedeutend mehr Strukturen auf. Ihre Spektrallinien entstehen nicht nur durch Übergänge in der Elektronenhülle, sondern auch durch Anregungen von Rotationen des Moleküls und von Schwingungen der Atome untereinander [20, 73]. Elektronische Übergänge liegen typischerweise im UV- und im sichtbaren Spektralbereich. Die Anregung der Schwingung erfordert Energien im nahen und mittleren Infraroten. Die Differenz von Rotationsniveaus entspricht Wellenlängen im fernen Infraroten oder Mikrowellenbereich. Das komplette Termschema eines Moleküls (Abbildung 2-4) ergibt sich daher als Schema der elektronischen Niveaus mit aufgesetzten Schwingungsniveaus. Diesen sind wiederum die Rotationsniveaus überlagert.

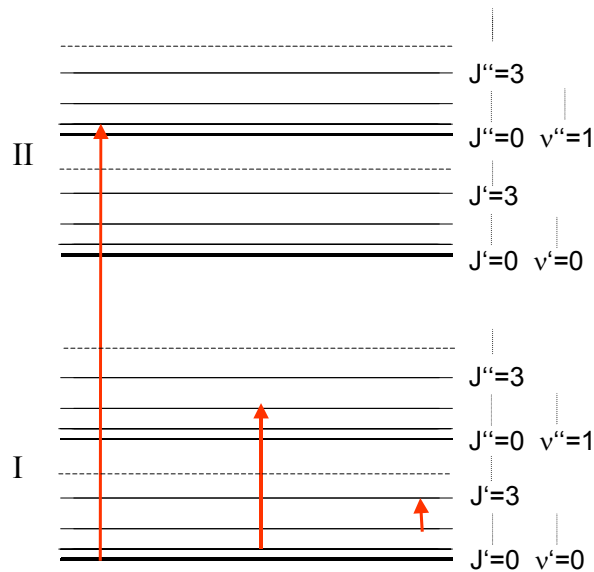


Abbildung 2-4: Termschema eines Moleküls für die elektronischen Zustände I und II

Das Modell des anharmonischen Oszillators liefert für die Molekülschwingungen der Frequenz  $f$  die Energieniveaus

$$E_{vib} = hf\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - hf\chi\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2-13)$$

mit der Vibrationsquantenzahl  $\nu$  und der Anharmonizitätskonstante  $\chi$ .  $h$  steht dabei für das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Anharmonizität bricht dabei die Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$  für Übergänge zwischen Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustands, die bei Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus das Franck-Condon-Prinzip [38] ersetzt. Gewinkelte Moleküle mit  $N$  Atomen besitzen  $3N - 6$ , linear gestreckte  $3N - 5$  Normalschwingungen, die unabhängig voneinander angeregt werden können.

Die Rotationsquantenzahl  $J$  beschreibt zusammen mit der Rotationskonstanten  $B$  des Moleküls die Energiewerte der Rotationsniveaus. Beim nicht starren Rotator kommt die Zentrifugalkonstante  $D$  hinzu:

$$\frac{E_{rot}(J)}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (2-14)$$

Es gilt die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ . Allerdings treten im Infrarotspektrum nur Schwingungen auf, bei denen sich das Dipolmoment ändert. Daher sind zweiatomige homonukleare Moleküle IR-inaktiv.

Werden Schwingungen und Rotationen gemeinsam angeregt, beobachtet man die sogenannten Rotations-Schwingungs-Spektren. Die Vibrationsübergänge zeigen sich bei einer für die schwingende Molekülgruppe typischen Frequenz als Bande im nahen und mittleren Infraroten, bestehend aus Linien im Abstand von jeweils  $2B$  um die Linie mit  $\Delta\nu = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0$ . Sie können mit hochauflösenden Spektrometern getrennt werden.

Durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit Tabellenwerten (z.B. [39, 40]) ermöglicht die Infrarotspektroskopie die Analyse der Zusammensetzung der Probe oder auch der Struktur einzelner Moleküle.

Die Spektrallinien zeigen sich sowohl in Absorption als auch in Emission. Die Intensität  $I_{21}$  der Spektrallinie, die durch den Übergang zwischen dem Energieniveau 2 und dem niedrigeren Niveau 1 entsteht, hängt bei spontaner Emission von der Besetzungsdichte  $\nu_2$  des Ausgangszustands 2 und dem Einsteinkoeffizienten  $A_{21}$  ab [20, 52]. Es gilt

$$I_{21} \propto \nu_2 A_{21} \propto \frac{g_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} A_{21} \quad (2-15)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ , sowie dem Entartungsgrad  $g_i$  und der Energie  $E_i$  des Zustands  $i$ .

Das Auftreten dieses Übergangs im Absorptionsspektrum ist dagegen nicht an die thermische Besetzung des energetisch höheren Niveaus gebunden. Hier bestimmen die Besetzungsdichte  $\nu_1$  des niedrigeren Niveaus und der Einsteinkoeffizient  $B_{12}$  für die Absorption die Strahlungsleistung:

$$I_{12} \propto \nu_1 B_{12} \propto \frac{g_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} B_{12} \quad (2-16)$$

Die Intensität der Spektrallinien beinhaltet in beiden Fällen die Information über die Temperatur. Die Messgenauigkeit steigt mit zunehmender thermischer Besetzung angeregter Niveaus. Bei einer Energiedifferenz von 0,124 eV (entsprechend einer Wellenlänge von 10  $\mu\text{m}$ ) erreicht der erste angeregte Zustand erst bei über 600 K 10 % der Besetzungsdichte des Grundzustands. Schwingungsübergänge eignen sich also nicht zur Temperaturmessung im Bereich unter 100 °C. Für Übergänge mit  $\Delta E = 0,0124 \text{ eV}$  bzw.  $\Delta E = 0,0012 \text{ eV}$  (entsprechend einer Wellenlänge von 100  $\mu\text{m}$  bzw. 1 mm) stellt sich dasselbe Besetzungsverhältnis schon bei 42 K bzw. 4 K ein. Die dreifache Entartung des Rotationsniveaus mit  $J = 1$  ist dabei berücksichtigt. Zur Messung tiefer Temperaturen bieten sich folglich die Rotationspektren an. Sie eignen sich aber nicht für Flüssigkeiten, da dort keine Molekülrotation auftritt [64].

Einseitig zugängliche Proben [62] erfordern Spektroskopie in Emission. Auch große Entfernungen, wie in der Astronomie, setzen ein passives Messverfahren voraus. Die Emissionsspektroskopie erfasst hier einen weiten Temperaturbereich. So messen Brooke et al. [16] für Methan in der inneren Koma des Kometen Hale-Bopp  $110 \pm 20 \text{ K}$ . Nassar et al. [55] bestimmen dagegen im Labor die Methanspektren im Bereich von 800 bis 1273 K als Grundlage für Temperaturmessungen an braunen Zwergen.

## 2.4 Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt ist ein inelastischer Streuprozess von Photonen an Molekülen [9]. Das beteiligte Molekül ändert über einen virtuellen Zwischenzustand seinen Vibrations- und/oder Rotationszustand. Im Streulicht befinden sich neben Photonen der ursprünglichen Frequenz auch solche mit niedrigerer und höherer Energie. Die beobachtete Energiedifferenz entspricht einem Übergang zwischen zwei in Abschnitt 2.3 beschriebenen Energieniveaus mit den Auswahlregeln  $\Delta v = 0, \pm 1$  und  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Abbildung 2-5 zeigt reine Schwingungs- bzw. Rotationsübergänge. Dabei ist die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls Bedingung für die Raman-Aktivität eines Schwingungs-/Rotationszustandes.  $\Delta v = 0$  und  $\Delta J = 0$  entsprechen der elastische Streuung.

Im Experiment erfolgt die Anregung mit einem Laser im sichtbaren Spektralbereich. Um die Linie der elastisch bzw. nicht gestreuten Strahlung bei der Laserwellenlänge findet man im Spektrum des Streulichts im Abstand von einigen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  die langwelligeren Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linien der Vibrations-Ramanstreuung mit eigenen Rotationsbanden, sowie die Stokes- und Anti-Stokes-Linien der reinen Rotations-Raman-Streuung im Abstand von typischerweise  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die Raman-Streuung ermöglicht somit, Übergänge, die Wellenlängen im Infraroten oder sogar im Mikrowellenbereich entsprechen, im messtechnisch leichter zugänglichen sichtbaren Spektralbereich zu untersuchen.

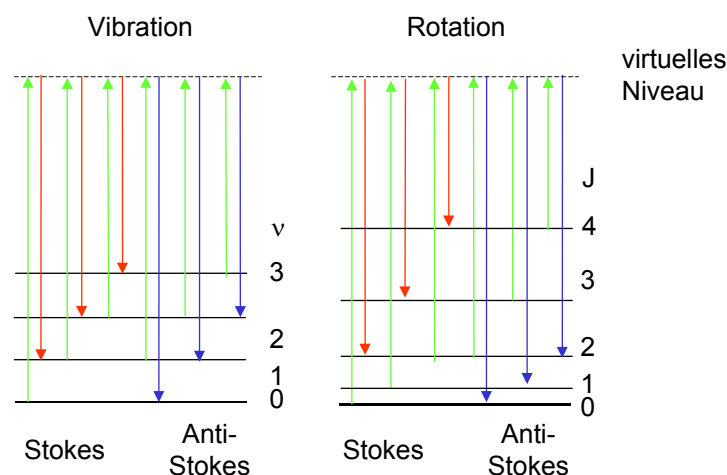


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Raman-Effekts

Wie schon in Abschnitt 2.3 bestimmt die Temperatur über die Besetzungsdichte des Ausgangsniveaus neben temperaturunabhängigen Parametern wie Streuquerschnitt oder Entartungsgrad [9, 41] die Intensität der Raman-Linien. Für das Verhältnis zweier Linien gilt die Beziehung

$$\frac{I_1}{I_2} \propto e^{-\frac{\Delta E_{12}}{k_B T}} \quad (2-17)$$

Es existieren vielfältige Einsatzmöglichkeiten. So misst Hupprich [41] durch Vergleich von Stokes- und Anti-Stokes-Linie der Si-O-Streckschwingung die Temperatur von Gläsern. Behrendt [9] führt beim Rotations-Raman-Lidar Intensitätsmessung im Anti-Stokes-Bereich der reinen Rotations-Raman-Bande in zwei durch Interferenzfilter definierten Bereichen durch und erhält aus dem Verhältnis über eine Kalibrierfunktion die Temperaturprofile von Wolken.

Im Gegensatz zur bisher betrachteten spontanen Raman-Streuung handelt es sich bei der kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) um einen nichtlinearen Prozess dritter Ordnung, den z.B. Hussong [42] als orts- und zeitaufgelöstes Verfahren zur Temperaturmessung in Brennkammern beschreibt. Er gibt dafür eine Messgenauigkeit von  $\pm 2\%$  an.

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beruht primär auf der Polarisation  $\vec{P}$  durch das einfallende elektrische Feld  $\vec{E}$

$$\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}(\vec{E}) = \chi(\vec{E})\vec{E} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots \quad (2-18)$$

Der lineare Anteil  $\chi^{(1)}$  der dielektrischen Suszeptibilität  $\chi$  bewirkt alle bekannten linearen optischen Effekte, auch die spontane Raman-Streuung. Der Anteil 2. Ordnung  $\chi^{(2)}$  steht für die Prozesse der sogenannten Frequenzverdopplung, verschwindet aber in Substanzen ohne molekulare Vorzugsrichtung. Der Anteil  $\chi^{(3)}$  liefert bei entsprechend hohen Feldstärken die kohärente Raman-Streuung, bei der ein Molekül durch ein Photon des Pumplichts mit der Energie  $E_{pump}$  in ein virtuelles Niveau angeregt wird. Durch die Wechselwirkung mit einem Photon der Energie  $E_{Stokes}$  fällt es unter Gültigkeit der Auswahlregeln  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta v = \pm 1$  oder  $\Delta J = \pm 2$ ,  $\Delta v = 0$  auf ein niedrigeres Niveau zurück. Durch erneute Anregung mit einem Photon des Pumplichts geht das Molekül über einen weiteren virtuellen Zustand ins Ausgangsniveau zurück (vgl. Abbildung 2-6).

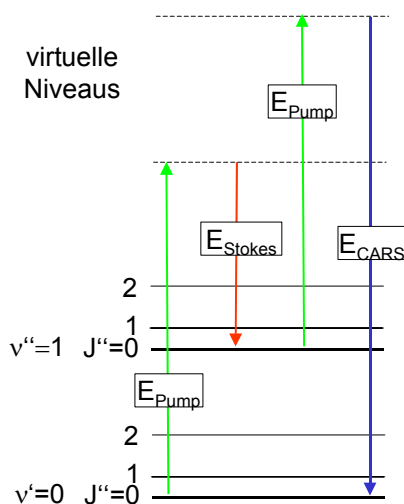


Abbildung 2-6: Termschema CARS

Beim Durchstimmen der Stokes-Frequenz wird genau dann ein Photon der Energie  $E_{CARS}$  emittiert, wenn  $E_{Pump} - E_{Stokes}$  einem erlaubten Raman-Übergang entspricht. Auch hier entscheidet die thermische Besetzung des Ausgangsniveaus über die Intensität der emittierten Linie. Im Gegensatz zum spontanen Raman-Effekt erfolgt die Abstrahlung des CARS-Photons gerichtet, für die Wellenvektoren der beteiligten Strahlen gilt

$$\vec{k}_{CARS} = \vec{k}_{Pump,1} + \vec{k}_{Pump,2} - \vec{k}_{Stokes} \quad (2-19)$$

Dies ermöglicht die Detektion des gesamten Signals durch eine einfache Optik, wie Abbildung 2-7 zeigt.

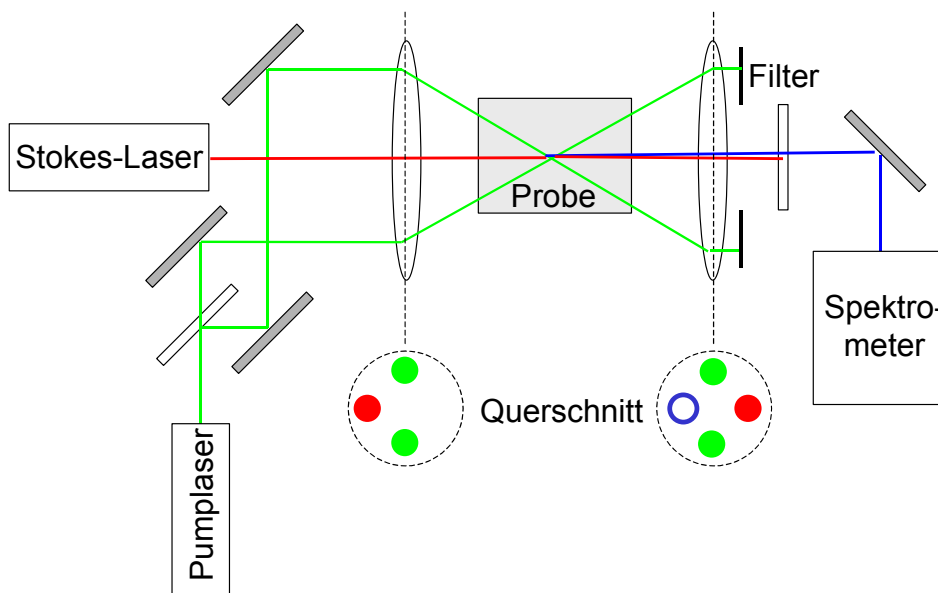


Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau für CARS-Messungen

## 2.5 Laserinduzierte Fluoreszenz

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) lässt sich im Allgemeinen als zweistufiger Prozess beschreiben. Ein Molekül wird durch die Absorption eines Laserphotons angeregt. Nach typischerweise 1 – 100 ns folgt die Emission aus diesem Zustand, die sogenannte Fluoreszenz. Daily [20] gibt einen umfassenden Überblick über den Mechanismus und die beteiligten Einflussgrößen. Anhand eines Zwei-Niveau-Modells beschreibt Abbildung 2-8 die bei laserinduzierter Fluoreszenz ablaufenden Übergänge zwischen den Energieniveaus des Moleküls.

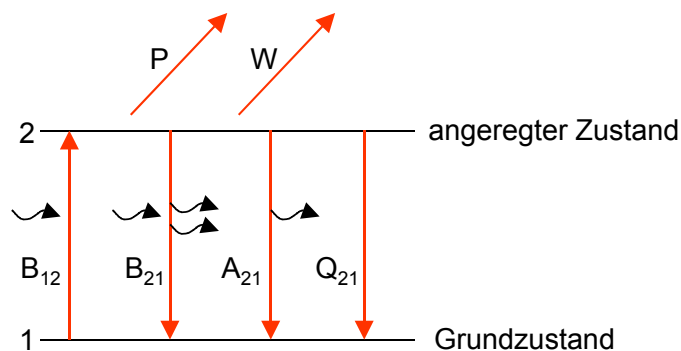


Abbildung 2-8: Zwei-Niveau-Modell der bei laserinduzierter Fluoreszenz beteiligten Übergänge ( $B_{12}$ : Absorption,  $B_{21}$ : stimulierte Emission,  $A_{21}$ : spontane Emission,  $Q_{21}$ : Quenching,  $P$ : Prädissoziation und  $W$ : Photoionisation)

Erfolgt die Lasereinstrahlung mit der Energie eines erlaubten Übergangs des Moleküls, ist die Absorption eines Photons möglich. Das System geht vom angeregten in den Grundzustand durch induzierte Emission, spontane Emission oder strahlungslos durch Stöße mit umgebenden Teilchen (Quenching) über, sofern das Molekül nicht durch Prädissoziation oder Photoionisation das Zwei-Niveau-System verlässt.

Der Einfluss der experimentellen Randbedingungen auf die Intensität des senkrecht zur Laseranregung beobachteten Fluoreszenzlichts kann mit dem Zwei-Niveau-System unter Vernachlässigung von Prädissoziation und Photoionisation mit

$$I \propto \nu_1(T) \cdot B_{12} \cdot I_{\text{LASER}} \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (2-20)$$

abgeschätzt werden. Neben den Übergangskoeffizienten und der Intensität des Lasers wird die Fluoreszenzintensität durch die Besetzungsdichte des Grundzustands  $\nu_1$  bestimmt, die über die Boltzmannstatistik von der Temperatur abhängt. Bezüglich des sinnvollen Messbereichs gelten daher sinngemäß die Überlegungen aus Abschnitt 2.3.

Moleküle mit zwei benachbarten unteren Niveaus bieten die Möglichkeit, zwei Linien zu erzeugen, in dem der Laser nacheinander den Übergang aus einem der beiden Niveaus in einen gemeinsamen angeregten Zustand induziert und dann der LIF-Übergang in den jeweils anderen Grundzustand beobachtet wird. So kann man auch mit LIF die weitgehende Unabhängigkeit von der Konzentration der fluoreszierenden Moleküle erreichen, wenn die Intensität zweier LIF – Linien ins Verhältnis gesetzt wird.

## 2.6 Thermochrome Flüssigkristalle

Der Einsatz von thermochromen Flüssigkristallen (TLC) bietet die Möglichkeit, Ganzfeldmessungen der Temperatur von Flüssigkeiten oder Oberflächen von Festkörpern durchzuführen. Das Verfahren ist nicht wirklich berührungslos, da die Flüssigkristalle in direkten thermischen Kontakt mit dem Medium treten müssen. Zur Visualisierung von Temperaturfeldern in Flüssigkeiten reicht aber eine Zugabe von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Vol.-% mikroverkapselter Flüssigkristalle mit typischerweise 10 – 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser aus [53, 59]. Die geringe Größe dieser Mikrosonden garantiert kurze Reaktionszeiten und stellt gemeinsam mit deren niedriger Konzentration sicher, dass sich weder die physikalischen Eigenschaften der Probe noch die Strömungsverhältnisse signifikant ändern. Da dies sonst nur berührungslose Verfahren ermöglichen, wird auch die Particle Image Thermographie (PIT) an dieser Stelle betrachtet.

Im Bereich der Einsatztemperatur liegen thermotrope Flüssigkristalle in einer thermisch aktivierten Mesophase vor. In diesem Zustand zwischen Festkörper und Flüssigkeit reicht die innere Energie nicht aus, um die Ordnung der Moleküle vollständig aufzuheben. Die selektive, temperaturabhängige Reflexion einer Wellenlänge tritt bei Flüssigkristallen auf, deren Struktur als „cholesteric“ oder „chiral nematic“ [17] bezeichnet wird. Die Längsachsen der gestreckten Moleküle richten sich in einer Ebene parallel zueinander aus. Die chirale Struktur der Moleküle bewirkt, dass ihre Orientierung in der senkrecht zur Längsachse benachbarten Schicht geringfügig gedreht ist. Die Spitze des Orientierungsvektors beschreibt eine Spirale (Abbildung 2-9).

Bei Lichteinfall in Richtung dieser Helix weisen die Flüssigkristalle zirkularen Dichroismus auf. Vor allem wenn die Wellenlänge im Medium der Periode der Helix nahe kommt, steigt die Reflektivität für eine Polarisationsrichtung schnell bis zur Totalreflexion an, wogegen die entgegengesetzt polarisierte Komponente ungehindert den TLC durchläuft. Die Temperaturabhängigkeit resultiert dabei aus der Verkürzung der Periodenlänge  $P$ , da höhere Temperaturen den Drehwinkel zwischen benachbarten Molekülschichten vergrößern.

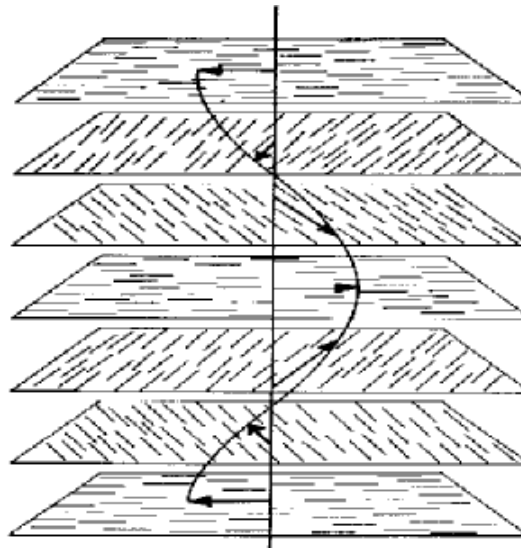


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Helix-Struktur chiral nematischer Flüssigkristalle

Bei variablem Einfallswinkel reduziert sich die Klarheit der Farben. Die Auswirkung der TLC-Struktur auf die Reflexion von Licht, das unter dem Winkel  $\theta$  zur Achse der Helix einfällt, beschreibt näherungsweise die Bragg'sche Gleichung

$$\lambda = P * n * \cos \theta . \quad (2-21)$$

Dabei wird die periodische Schichtstruktur des Flüssigkristalls als dreidimensionales Gitter betrachtet, wie es bei der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen üblich ist.

Thermochrome Flüssigkristalle werden durch ihre Start- und Endtemperatur charakterisiert. Die Starttemperatur gibt den Beginn der roten Reflexion an. Bei weiterem Temperaturanstieg durchlaufen die TLC das gesamte Farbspektrum des sichtbaren Lichts bis zur Endtemperatur. Die Starttemperatur kann dabei von  $-30$  bis  $60$  °C variieren. Typische Bandbreiten liegen zwischen  $0,7$  und  $10$  °C. Thermochrome Flüssigkristalle arbeiten auch bei Drücken bis mindestens  $7000$  bar. Dabei ist aber zu beachten, dass die Starttemperatur mit dem Druck ansteigt, und auch die Bandbreite geringfügig zunimmt [58].

Die Zuordnung der Temperatur zur RGB-Information der CCD-Kamera kann entweder visuell oder über das bei Temperaturmessung vorrangig verwendete HSI (Hue, Saturation, Intensity)-Modell [1] erfolgen. Der Hue-Wert

$$H = \arctan \left( \frac{2R - G - B}{\sqrt{3}(G - B)} \right) \quad (2-22)$$

steht dann für die dominante Lichtfarbe. Eine Kalibrierfunktion setzt ihn in Beziehung zur Temperatur. Die beschriebene Abhängigkeit des reflektierten Lichts vom Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel erfordert, dass die Geometrie der Messanordnung danach unverändert bleibt. Messgenauigkeiten im Bereich von  $0,1$  K, je nach Bandbreite der Flüssigkristalle, sind dann realisierbar.

Eine interessante Option ist, dass die TLC gleichzeitig als Tracer-Partikel für PIV (Particle-Image-Velocimetry) - Untersuchungen der Strömungsgeschwindigkeit dienen können. Abbildung 2-10 skizziert eine dazu geeignete Anordnung.



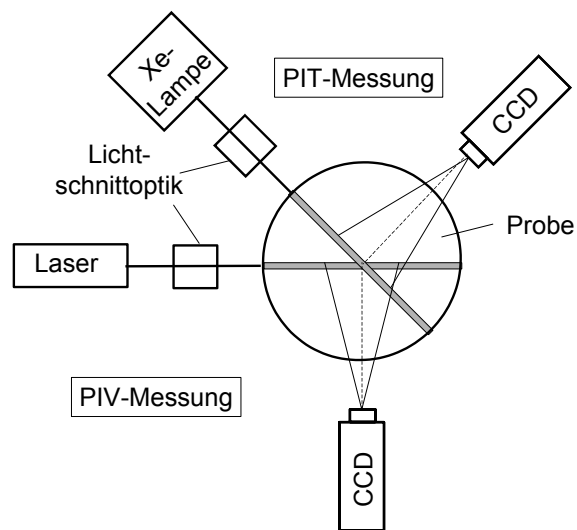


Abbildung 2-10: Messaufbau für die Kombination von PIV und PIT

## 2.7 Strahlungsthermometer

### 2.7.1 Grundlagen der pyrometrischen Temperaturmessung

Die pyrometrischen Strahlungsthermometer benötigen keine aktive Anregung des zu messenden Objekts, sondern messen die von ihm ausgehende thermische Strahlung, die direkt mit der Temperatur zusammenhängt.

Da auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messmethode auf diesem Prinzip beruht, erfolgt hier eine ausführlichere Behandlung der Grundlagen.

#### 2.7.1.1 Relevante strahlungsphysikalische Größen

DIN 5031 [5] definiert die zur Beschreibung der Gesetze der Radiometrie verwendeten strahlungsphysikalischen Größen. Die geometrischen Verhältnisse von Strahlungsquelle und Detektor veranschaulicht Abbildung 2-11.

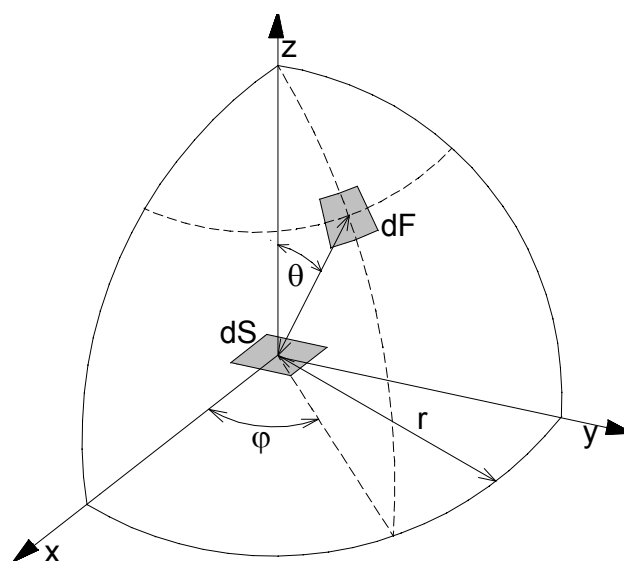


Abbildung 2-11: Geometrische Anordnung von Strahlungsquelle (Flächenelement  $dS$ ) und Detektor (Flächenelement  $dF$ )

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick der Definitionen, die für die folgenden Betrachtungen benötigt werden.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung der strahlungsphysikalischen Größen nach DIN 5031

Bezeichnung	Beziehung	Definition
Strahlungsfluss	$\Phi = \frac{dW}{dt}$	pro Zeiteinheit $dt$ von der Strahlungsquelle emittierte oder vom Detektor empfangene Strahlungsenergie $dW$
Strahlstärke	$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$	Strahlungsfluss $d\Phi$ , der von der Quelle in den Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlt wird
spezifische Ausstrahlung bzw. Strahlungsflussdichte	$R = \frac{d\Phi}{dS}$	Strahlungsfluss, der pro Flächenelement $dS$ von der Quelle in den gesamten Halbraum über der emittierenden Fläche abgestrahlt wird
Bestrahlungsstärke	$E = \frac{d\Phi}{dF}$	Strahlungsfluss, der aus dem Halbraum auf die Detektorfläche $dF$ trifft
Strahlungsdichte	$L = \frac{d^2\Phi}{d\Omega dS \cos\theta}$	Strahlungsfluss, der bezogen auf das vom Detektor aus gesehene strahlende Flächenelement $dS \cos\theta$ in Richtung des Detektors in das Raumwinkelelement $d\Omega$ abgestrahlt wird

Die Größen in Tabelle 2-1 sind integrale Werte, da der Strahlungsfluss die gesamte emittierte elektromagnetische Strahlung, ungeachtet ihrer spektralen Verteilung zusammengefasst. Um die Abhängigkeit von der Wellenlänge zu berücksichtigen, werden spektrale Größen definiert, etwa die spektrale spezifische Ausstrahlung  $M$

$$M(\lambda) = \frac{dR(\lambda)}{d\lambda}. \quad (2-23)$$

## 2.7.1.2 Strahlungsquelle

### 2.7.1.2.1 Der schwarze Strahler

Beim schwarzen Strahler handelt es sich um einen Körper, dessen Oberfläche alle auftretende Strahlung vollständig absorbiert und in innere Energie umwandelt. Diese Bedingung erfüllen reale Oberflächen nur eingeschränkt. Sie wird aber durch Hohlkörper mit einer Öffnung, die klein gegen die Gesamfläche ist, gut erreicht. Die schwarze Strahlung wird daher auch als Hohlraumstrahlung bezeichnet. Der folgende Abschnitt stellt ihre Gesetzmäßigkeiten in Anlehnung an [31] und [36] vor.

Der Zusammenhang zwischen der spektralen spezifischen Ausstrahlung und der Temperatur wurde von Planck durch die Einführung der Quantentheorie abgeleitet:

$$M_{ss}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (2-24)$$

mit  $c_1 = \pi c^2 h = 3,74 \cdot 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4\text{m}^{-2}$  (1.Strahlungskonstante)  
 $c_2 = ch/k_B = 1,4388 \cdot 10^4 \mu\text{mK}$  (2.Strahlungskonstante)  
 und  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  (Lichtgeschwindigkeit)  
 $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  (Planck'sches Wirkungsquantum)  
 $k_B = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  (Boltzmann-Konstante).

Abbildung 2-12 zeigt den Verlauf der spektralen spezifischen Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers für verschiedene Temperaturen.

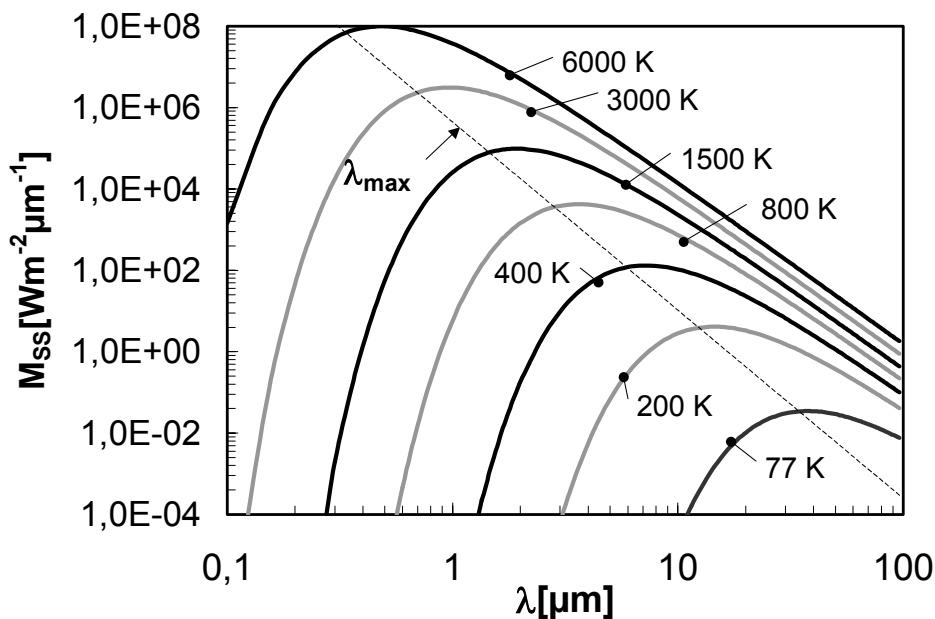


Abbildung 2-12: Spektrale spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers

Aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz (2-24) lassen sich einige, schon vor der Veröffentlichung der Arbeiten von Planck bekannte Beziehungen ableiten.

So verschiebt sich die Wellenlänge  $\lambda_{max}$  des Maximums der spektralen spezifischen Ausstrahlung mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen, wie dies das Wiensche Verschiebungsgesetz beschreibt:

$$\lambda_{max} T = \frac{c_2}{4,0965} = 2891 \mu\text{mK}. \quad (2-25)$$

Die gesamte Strahlungsflussdichte, also die Strahlungsleistung, die pro Flächenelement in den Halbraum abgegeben wird, ergibt sich durch Integration von  $M_{SS}(\lambda, T)$  über die Wellenlänge. Sie ist proportional zur vierten Potenz der Temperatur (Stefan-Boltzmann-Gesetz):

$$R_{SS}(T) = \int_0^{\infty} M_{SS}(\lambda, T) d\lambda = \sigma_B T^4 \quad (2-26)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma_B = 5,668 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ .

Im kurzwelligen Bereich, genauer für  $e^{c_2/\lambda T} \gg 1$ , gibt das Wiensche Strahlungsgesetz

$$M_{SS}(\lambda, T) \approx \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-c_2/\lambda T} \quad (2-27)$$

eine gute Beschreibung des Verlaufs der spektralen spezifischen Ausstrahlung. Nach dem Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$M_{SS}(\lambda, T) \approx \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{T}{\lambda^4} \quad (2-28)$$

wird die spektrale spezifische Ausstrahlung bei kleinen Wellenlängen unendlich groß. Dies steht im Widerspruch zu Gleichung (2-24) und wird als UV-Katastrophe bezeichnet. Daher kann Beziehung (2-28) nur als Näherung für den langwelligen Bereich dienen.

Aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz ergeben sich weitere Eigenschaften der Schwarzkörperstrahlung, die für die Auslegung eines Strahlungsthermometers relevant sind. So steigt nach

$$\frac{d}{dT} M_{SS}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{c_2}{\lambda T^2} \cdot \frac{e^{c_2/\lambda T}}{(e^{c_2/\lambda T} - 1)^2} > 0. \quad (2-29)$$

die spektrale spezifische Ausstrahlung für jede beliebige Wellenlänge mit der Temperatur an. Dies führt unabhängig vom spektralen Detektionsbereich zu einem eindeutigen Zusammenhang zwischen der Strahlertemperatur und dem gemessenen Strahlungsfluss.

Für die relative Änderung der spektralen spezifischen Ausstrahlung gilt

$$\frac{dM_{SS}(\lambda, T)}{M_{SS}(\lambda, T)} = \frac{c_2}{\lambda T} \cdot \frac{e^{c_2/\lambda T}}{(e^{c_2/\lambda T} - 1)} \cdot \frac{dT}{T}. \quad (2-30)$$

Abbildung 2-13 zeigt einen Vergleich von relativer und absoluter Änderung der spektralen spezifischen Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers der Temperatur  $T$  bezogen auf die relative Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für  $\lambda \gg c_2/T$  ist die relative Änderung von  $M_{SS}$  gleich der relativen Änderung der absoluten Temperatur. Zu kleineren Wellenlängen hin steigt sie an und geht für  $\lambda \rightarrow 0$  gegen unendlich.

Diese hohe relative Auflösung im kurzwelligen Bereich kann messtechnisch nur mit größtem Aufwand genutzt werden, da dort das zur Verfügung stehende absolute Signal verschwindend geringe Werte aufweist. Bei der Festlegung des spektralen Empfindlichkeitsbereichs eines Strahlungsthermometers ist daher auch die Mindestanforderung an die absolute Signaländerung bei der minimal aufzulösenden relativen Temperaturänderung zu beachten. Der Spektralbereich, in dem das Strahlungsthermometer empfindlich ist, muss also an die zu messenden Temperaturen angepasst werden. Die höchste Temperaturauflösung wird nach Abbildung 2-13 durch Nutzen des Wellenlängenbereichs in der Nähe von  $\lambda_{\max}$  erreicht.

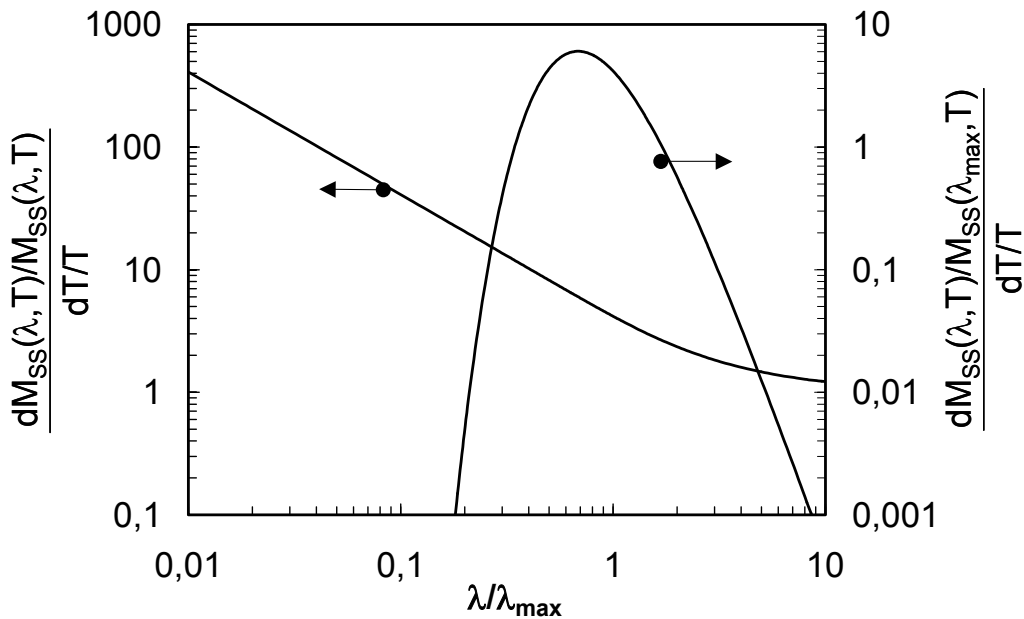


Abbildung 2-13: Spektrale Abhängigkeit der absoluten und relativen Änderung der spektralen spezifischen Ausstrahlung  $M_{SS}(\lambda, T)$

### 2.7.1.2.2 Der lambertsche Strahler

Den Ausgangspunkt der nachfolgenden Betrachtungen bildet ein Detektor, der unter einem Winkel  $\theta$  zur strahlenden Oberfläche steht und den Raumwinkel  $d\Omega$  einnimmt (vgl. Abbildung 2-14). Nicht nur die spezifische Ausstrahlung  $R$  sondern auch die Winkelverteilung der Strahlung bestimmen die von ihm empfangene Strahlung.

Für schwarze Strahler verhält sich der Strahlungsfluss  $d^2\Phi_{SS}$ , den ein Flächenelement  $dF$  des Detektors vom Flächenelement  $dS$  der strahlenden Oberfläche empfängt, proportional zum Cosinus des Winkels  $\theta$  und nimmt mit dem Quadrat der Entfernung  $r$  ab:

$$d^2\Phi_{SS} = L_{SS} \cdot \frac{dF dS}{r^2} \cdot \cos \theta = L_{SS} d\Omega dS \cos \theta \quad (2-31)$$

mit  $d\Omega = dF/r^2 = d\varphi d\theta \sin \theta$ .

Bei der Proportionalitätskonstante  $L_{SS}$  handelt es sich um die bereits definierte Strahlungsdichte. Hängt sie - wie hier - nicht von der Richtung ab, spricht man allgemein von einem lambertschen Strahler. Für seine Strahlstärke gilt

$$I(\theta) = L dS \cos \theta = I(\theta = 0^\circ) \cos \theta. \quad (2-32)$$

Wird die Oberfläche eines lambertschen Strahlers unter dem Winkel  $\theta$  beobachtet, kompensiert die bei konstantem Öffnungswinkel des Detektors um  $1/\cos \theta$  vergrößerte beobachtete Fläche die Richtungsabhängigkeit der Strahlstärke (Abbildung 2-14). Ein Strahlungsthermometer erfasst daher unter allen Blickwinkeln die gleiche Strahlungsenergie und liefert somit richtungsunabhängige Temperaturmesswerte. Nimmt die vom Empfänger beobachtete Fläche mit dem Abstand quadratisch zu, so ist die Temperaturmessung auch vom Messabstand unabhängig, da der Flächenzuwachs die Abnahme des Strahlungsflusses ausgleicht, solange das Messobjekt den Erfassungsbereich vollständig einnimmt.

- (a) Richtungsabhängigkeit der Strahlstärke      (b) Richtungsunabhängigkeit der erfassten Strahlungsenergie

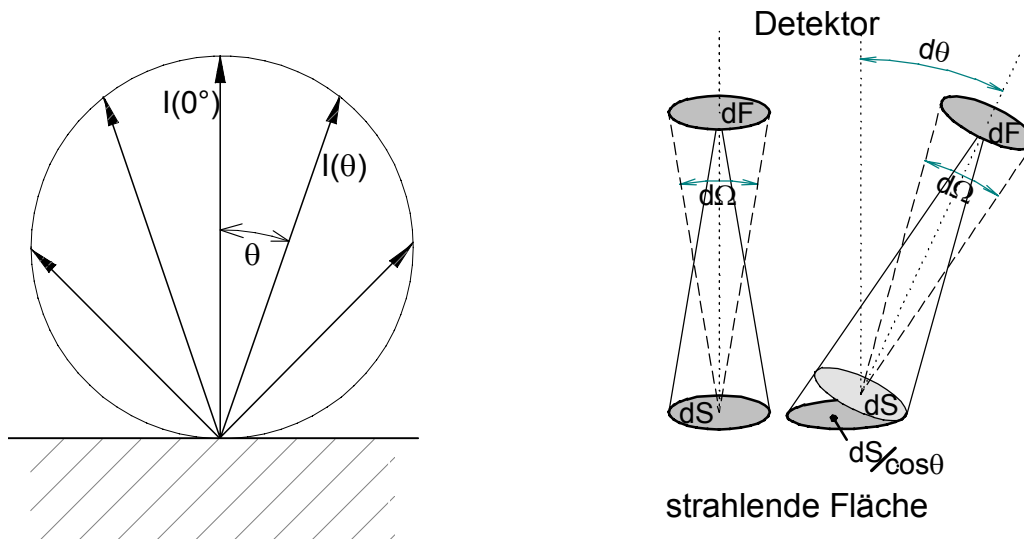


Abbildung 2-14: Lambertscher Strahler

Für die spezifische Ausstrahlung erhält man durch Integration über die gesamte Hemisphäre

$$R = \frac{d\Phi}{dS} = \int_F \frac{d^2\Phi}{dSdF} dF = L \int_F d\Omega \cos \theta = L \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta = \pi L \quad (2-33)$$

und damit genau die Hälfte des Wertes, der sich bei richtungsunabhängiger Abstrahlung  $I(\theta) = I(0^\circ)$  ergeben würde.

### 2.7.1.2.3 Reale Strahlungsquellen

Natürlich vorkommende Strahlungsquellen unterscheiden sich von dem theoretischen Objekt „schwarzer Strahler“ in ihrer spezifischen Ausstrahlung und in der Richtungsabhängigkeit der Strahlstärke. Reale Objekte absorbieren auftreffende Strahlung nicht völlig, sondern nur mit dem Absorptionsgrad  $\alpha(\lambda)$ . Der Reflexionsgrad  $\rho(\lambda)$  bestimmt den Anteil der einfallenden Energie, die bereits an der Oberfläche reflektiert wird. Der Transmissionsgrad  $\tau(\lambda)$  steht für die Strahlung, die den Körper durchdringt. Die Forderung nach Energieerhaltung bei der Wechselwirkung zwischen dem Objekt und der einfallenden Strahlung führt zu

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1. \quad (2-34)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gibt ein Körper genau die Energie durch Emission wieder ab, die er durch Absorption von elektro-magnetischer Strahlung aufnimmt. Die Temperatur wäre sonst nicht konstant. Dieser Anteil der Strahlung, bezogen auf die einfallende Strahlungsenergie, wird als spektrale Emissivität  $\varepsilon(\lambda)$  bezeichnet, und es gilt der als Kirchhoff'sches Gesetz bekannte Zusammenhang

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda). \quad (2-35)$$

Durch Einsetzen von (2-35) in (2-34) ergibt sich für die spektrale Emissivität

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - \rho(\lambda) - \tau(\lambda). \quad (2-36)$$

Tabelle 2-2 gibt ihre Werte für einige wichtige Fälle an. Sie illustriert, dass sowohl total reflektierende als auch vollständig transparente Körper keine thermische Strahlung emittieren. Ihre Temperatur lässt sich daher nicht mit einem Strahlungsthermometer messen.

*Tabelle 2-2: Spektrale Emissivität für Spezialfälle von Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsgrad*

Spezialfall	Konsequenz	Bezeichnung	Emissivität
$\rho(\lambda) = 1$	$\alpha(\lambda), \tau(\lambda) = 0$	Spiegel	$\varepsilon(\lambda) = 0$
$\tau(\lambda) = 1$	$\alpha(\lambda), \rho(\lambda) = 0$	vollständig transparenter Körper	$\varepsilon(\lambda) = 0$
$\tau(\lambda) = 0$	$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) = 1$	opaker Körper	$\varepsilon(\lambda) = 1 - \rho(\lambda)$
$\alpha(\lambda) = 1$	$\rho(\lambda), \tau(\lambda) = 0$	schwarzer Strahler	$\varepsilon(\lambda) = 1$

Für den schwarzen Strahler nimmt die spektrale Emissivität den Wert  $\varepsilon(\lambda) \equiv 1$  an, hängt also nicht von der Wellenlänge ab. Er emittiert bei gegebener Temperatur die größtmögliche Strahlungsleistung.

Die spektrale Emissivität eines realen Strahlers entspricht dem Verhältnis seiner spezifischen spektralen Ausstrahlung zu der eines schwarzen Strahlers gleicher Temperatur und kann von der Temperatur abhängen:

$$M(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1}. \quad (2-37)$$

Die Emissivität  $\bar{\varepsilon}$  als integrale Größe beschreibt das Verhältnis zwischen der spezifischen Ausstrahlung eines realen Strahlers zu der des schwarzen Strahlers gleicher Temperatur. Nach (2-26) hängt sie nur dann nicht von der Temperatur ab, wenn die spektrale Emissivität über Wellenlänge und Temperatur konstant ist:

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} d\lambda}{\int_0^\infty \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} d\lambda} = \frac{R(T)}{\sigma_B T^4}. \quad (2-38)$$

Neben dem schwarzen Strahler erfüllen auch die sogenannten grauen Strahler, die durch  $\varepsilon(\lambda, T) \equiv \bar{\varepsilon} < 1$  gekennzeichnet sind, diese Forderung.

### 2.7.1.3 Detektoren

Die von Körpern mit einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C emittierte Wärmestrahlung liegt im mittleren und fernen Infraroten. Zu ihrem Nachweis dienen verschiedene physikalische Effekte [33, 56]. Die in Tabelle 2-3 angeführten Definitionen der wichtigsten Detektorgrößen ermöglichen den Vergleich der unterschiedlichen Detektortypen. Die Spannungsempfindlichkeit, die äquivalente Rauschleistung und die spezifische Detektivität hängen dabei von der Wellenlänge und von der Modulationsfrequenz der Strahlungsquelle ab.

Tabelle 2-3: Zusammenstellung der Detektorkenngrößen

Bezeichnung	Definition	Erklärung
Spannungsempfindlichkeit	$R_U = \frac{U}{\Phi}$	Verhältnis zwischen Ausgangsspannung des Detektors und dem absorbierten Strahlungsfluss
äquivalente Rauschleistung	$NEP = \frac{U_{Noise}}{R_U} \cdot \sqrt{\frac{1\text{Hz}}{\Delta f}}$	Strahlungsfluss, der am Detektorausgang bezogen auf die Rauschbandbreite $\Delta f$ ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1 erzeugt
spezifische Detektivität	$D^* = \frac{\sqrt{F}}{NEP} \cdot \sqrt{\frac{\Delta f}{1\text{Hz}}}$	Signal-Rausch-Verhältnis bei der Rauschbandbreite $\Delta f$ , normiert auf den absorbierten Strahlungsfluss und die Detektorabmessung
Zeitkonstante	$\tau_U$	Zeit, die das Detektorsignal benötigt, um 63 % des Endwerts zu erreichen, nachdem auf den Detektor sprunghaft ein konstanter Strahlungsfluss aufgebracht wurde

### 2.7.1.3.1 Thermische Detektoren

Die thermischen Detektoren nutzen die Temperaturabhängigkeit verschiedener Materialeigenschaften aus. Die Temperatur des Detektormaterials steigt proportional zur absorbierten Energie an. Ihre Empfindlichkeit ist daher nahezu unabhängig von der Wellenlänge (vgl. Abbildung 2-15), die Zeitkonstante liegt im Bereich einiger Millisekunden. Sie werden zu meist ungekühlt eingesetzt.

Die Funktion von Thermoelementen bzw. Thermosäulen (engl. Thermopiles), die aus mehreren hintereinandergeschalteten Thermoelementen bestehen, beruht auf dem Seebeck-Effekt. Zwei Materialien mit unterschiedlichen Werten auf der thermoelektrischen Spannungsreihe erzeugen eine Spannung, die der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen proportional ist. Die Thermosäulen werden in Dünnschichttechnik aus überlappenden Antimon- und Wismutfilmen hergestellt. Der Detektorwiderstand  $R_{DET}$  bestimmt durch sein thermisches oder Nyquist-Rauschen die Rauschspannung

$$U_{Noise}^2 = 4k_B T R_{DET} \Delta f, \quad (2-39)$$

die nicht von der Frequenz, aber von der zugelassenen Bandbreite abhängt. Thermopiles eignen sich daher gleichermaßen für den Einsatz bei Gleichlicht und moduliertem Licht.

Das Bolometer nutzt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands. Neben aufgedampften Metallstreifen werden auch Halbleiter, sogenannte Thermistoren verwendet. Wie bei den Thermosäulen dominiert hier das thermische Rauschen.

Mit der Golay-Zelle erfolgt die Strahlungsmessung mechanisch. Ein Gasraum wird auf einer Seite von einer strahlungsabsorbierenden und auf der anderen Seite von einer verspiegelten Membran begrenzt. Die durch eine Temperaturänderung hervorgerufenen Druckänderung im Gasraum führt zu einer Ausbiegung der Spiegelmembrane, die über eine optoelektronische Abtastung in ein Spannungssignal umgesetzt wird.



Als pyroelektrische Detektoren werden Triglyzinsulfat (TGS) oder Lithiumtantalat eingesetzt. Bei diesen Kristallen niedriger Symmetrie ändert sich die Polarisierung proportional zur Temperatur (pyroelektrischer Effekt). Die dadurch entstehende Ladungsänderung wird im Verstärker in eine Spannungsänderung umgesetzt. Durch Kriechströme erfolgt ein Ladungsausgleich mit der Zeitkonstanten

$$\tau = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho_{DET}, \quad (2-40)$$

die nur von der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho_{DET}$  des Detektormaterials abhängt. Daher werden die pyroelektrischen Detektoren nur zur Messung von Temperaturänderungen bzw. bei modulierter Strahlung eingesetzt. So kann auch der Einfluss des im niederfrequenten Bereich dominierenden  $1/f$ -Rauschens mit

$$U_{Noise}^2 \propto \frac{1}{f} \quad (2-41)$$

begrenzt werden. Da der pyroelektrischen Effekt nicht getrennt vom piezoelektrischen Effekt auftritt, verursachen auch mechanische Deformationen des Detektorkristalls eine Ladungstrennung. In diesem Mikrofonieeffekt liegt ein bedeutender Nachteil des Detektortyps.

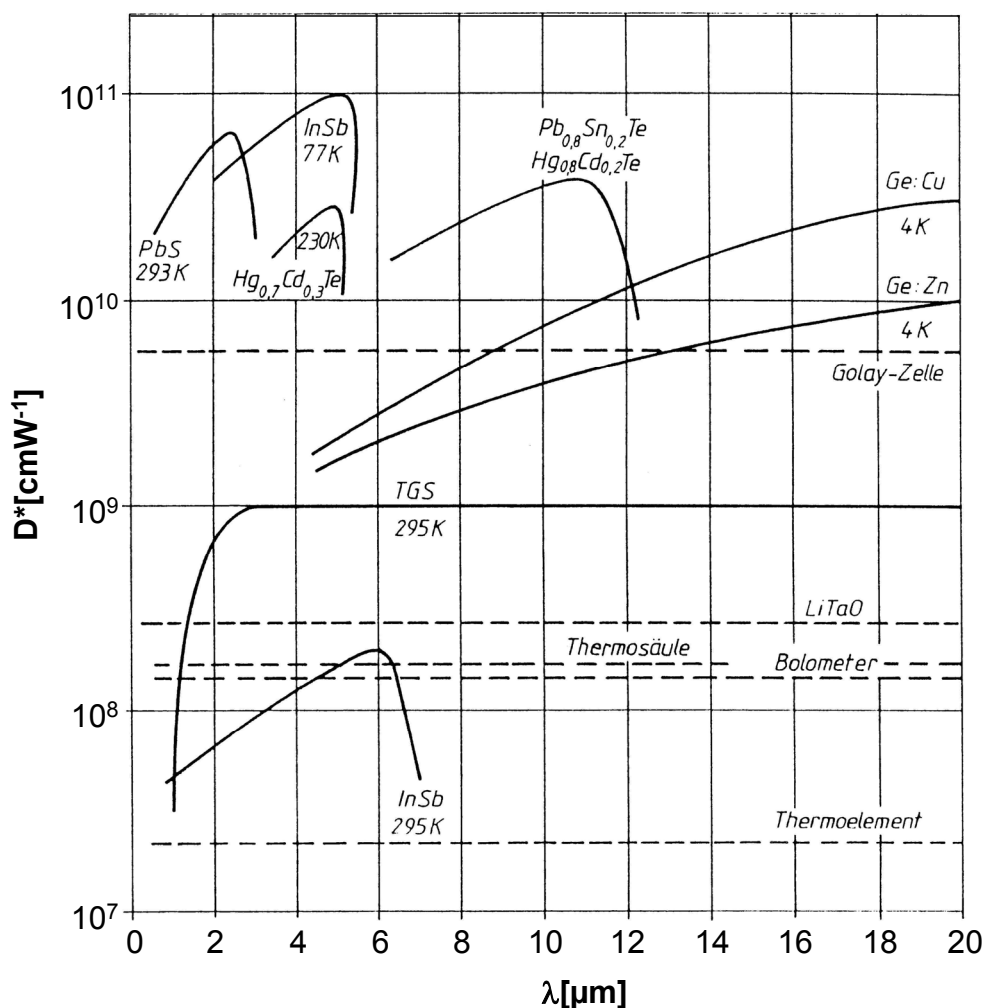


Abbildung 2-15: Spektrale Abhängigkeit der spezifischen Detektivität von IR-Detektoren bei einer Rauschbandbreite von 1 Hz [56]

### 2.7.1.3.2 Quantendetektoren

Die Quantendetektoren zeichnen sich durch die Proportionalität zwischen dem Ausgangssignal und der Zahl der vom Sensor absorbierten Photonen aus. Da die Wirkung der einzelnen Lichtquanten direkt ausgenutzt wird, sind Zeitkonstanten im  $\mu\text{s}$ -Bereich möglich. Die Empfindlichkeit zeigt aber eine hohe spektrale Abhängigkeit (Abbildung 2-15).

Bei den Fotoleitern entsteht durch die Absorption eines Photons in einem Halbleiter ein Elektron-Loch-Paar, das während seiner Lebenszeit die Leitfähigkeit erhöht. Typische Materialien sind die Eigenleiter PbS, PbSe und InAn, die bei Raumtemperatur eingesetzt werden können, deren Empfindlichkeit jedoch bei Kühlung steigt.  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}$ Telluride werden meist bei 77 K betrieben. Ihre Zusammensetzung bestimmt die optische Bandbreite. Die Störstellenleiter Ge:Zn und Ge:Cu sind auch im fernen Infrarot empfindlich, allerdings nur bei Kühlung auf He-Temperatur (4,2 K).

Wie im Sichtbaren lassen sich auch für das Infrarote durch einen pn-Übergang Fotozellen (als Spannungsquelle) und Fotodioden (mit Vorspannung in Sperrrichtung) realisieren. Häufig werden InSb oder InAs verwendet. Die Bandlücke des Detektormaterials bestimmt dabei die spektrale Empfindlichkeit. Da sie sich bei  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  und  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  durch die Zusammensetzung beeinflussen lässt, gewinnen diese Halbleiter immer mehr an Bedeutung.

### 2.7.1.4 Übertragungsstrecke

Die Auslegung eines Strahlungsthermometers erfordert die Betrachtung der gesamten radiometrischen Kette. Neben den Strahlungseigenschaften des Messobjekts und den Kenndaten des Detektors beeinflusst auch die Übertragungsstrecke das Messergebnis.

Im Gegensatz zur Optik im Sichtbaren muss bei der passiven Infrarottemperaturmessung in der Nähe der Raumtemperatur beachtet werden, dass die optischen Komponenten und die durchlaufene Luftschicht nicht nur die vom Messobjekt emittierte Strahlung absorbieren, sondern auch eine Eigenemission im selben Spektralbereich aufweisen können.

#### 2.7.1.4.1 Atmosphärische Transmission

Zwischen dem Messobjekt und dem Infrarotsensor befindet sich im Allgemeinen eine Luftschicht. Die Absorption dieser Schicht wird im Sichtbaren und im Infraroten hauptsächlich durch Wasserdampf und Kohlendioxyd bestimmt. Abbildung 2-16 zeigt den spektralen Verlauf des Transmissionsgrads für eine Weglänge von 1000 m. Bereiche mit guter Durchlässigkeit wechseln mit Regionen vollständiger Absorption.

Bei einem Absorptionsgrad  $\alpha(\lambda) > 0$  ist die vom Messobjekt hervorgerufene Bestrahlungsstärke abstandsabhängig. Außerdem verfälscht nach Gleichung (2-35) die Eigenemission der Luftschicht das Messergebnis. Messungen über größere Entfernungen müssen daher in einem der sogenannten atmosphärischen Fenster von 3 - 5  $\mu\text{m}$  oder 8 - 14  $\mu\text{m}$  durchgeführt werden.

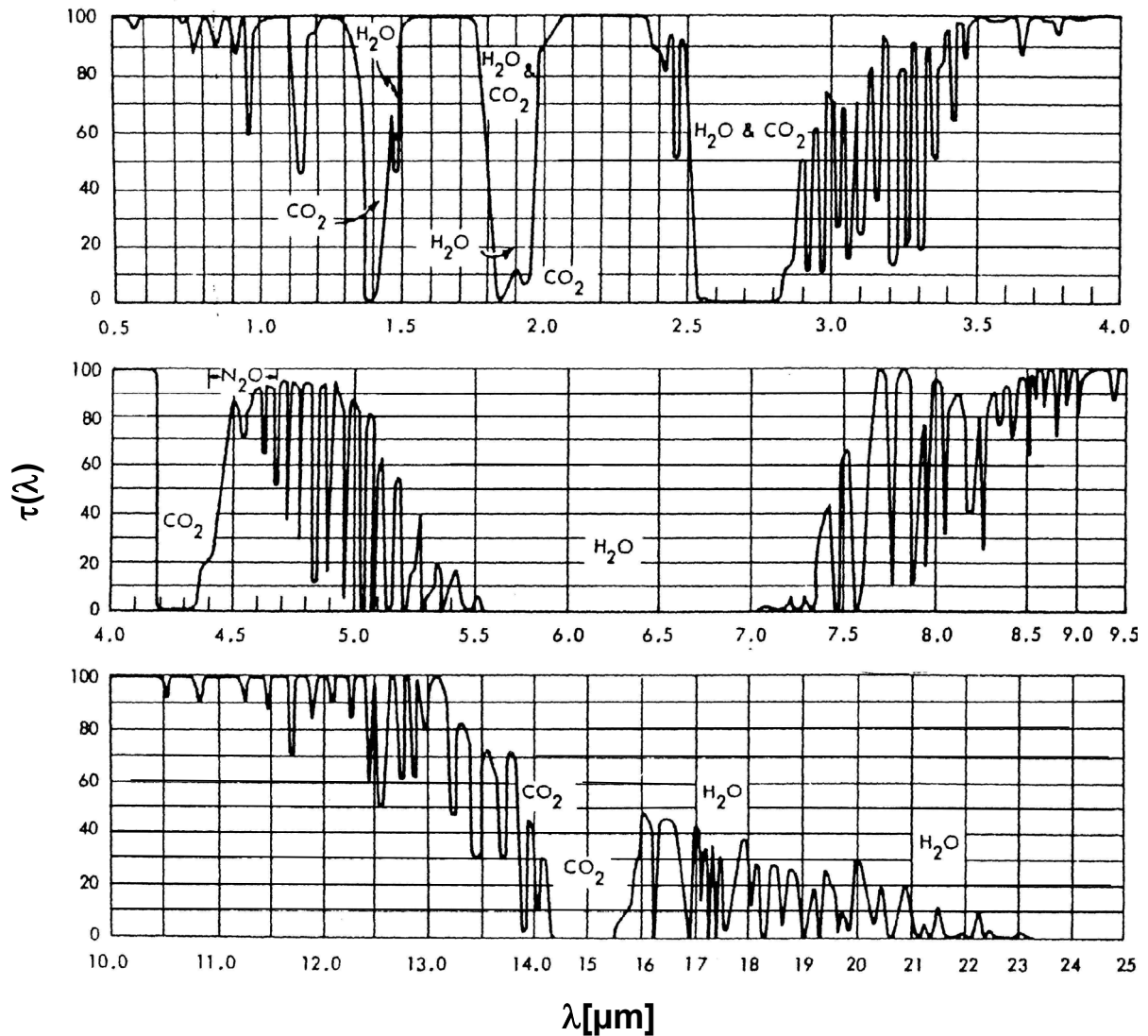


Abbildung 2-16: Transmissionsgrad der Atmosphäre bei einer Weglänge von 1000 m [65]

#### 2.7.1.4.2 Optische Komponenten

Wie bereits im vorausgehenden Abschnitt angedeutet, muss bei der Auswahl optischer Komponenten zur Strahlführung bzw. Abbildung auf möglichst geringe Transmissionsverluste und damit zusammenhängend auf minimale Eigenemission geachtet werden.

Die im sichtbaren Spektralbereich üblichen Gläser eignen sich nur für Hochtemperaturanwendungen. Wie Abbildung 2-17 zeigt, ist Saphir bis zu einer Wellenlänge von ca. 5  $\mu\text{m}$  ausreichend transparent. Linsen für das mittlere Infrarot bestehen aus dort transparenten Kristallen wie Silizium, Zinkselenid, Zinksulfid, Silizium sowie Germanium oder aus speziellen Chalcogenid-Infrarotgläsern wie IG2 (Vitron Spezialwerkstoffe GmbH, Jena).

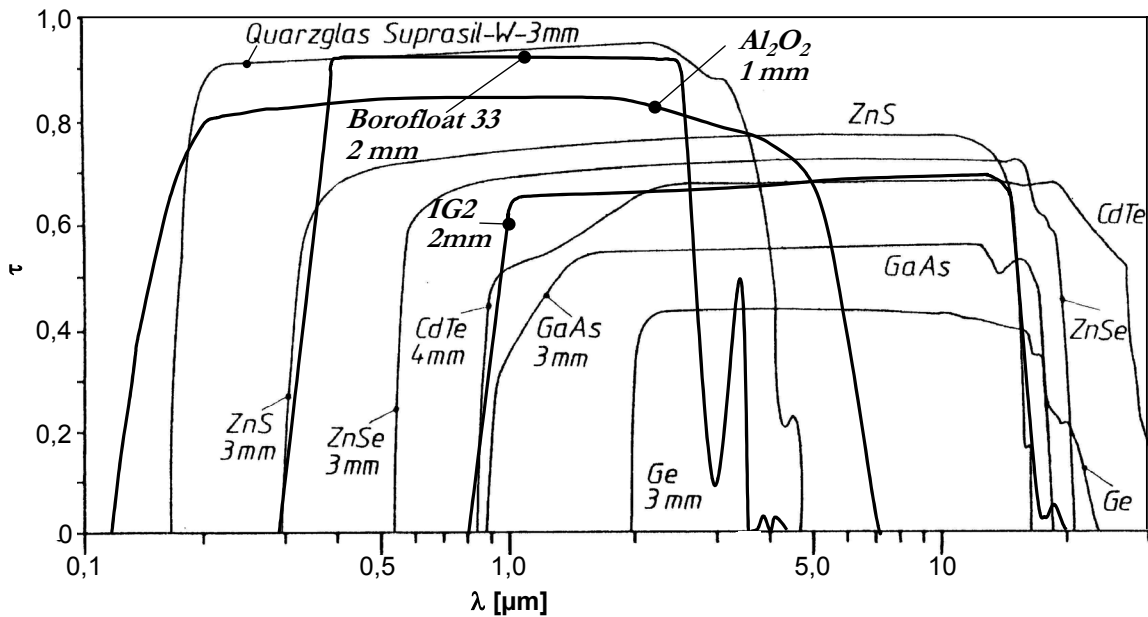


Abbildung 2-17: Transmissionsgrad verschiedener, für die Infraroptik verwendeter Materialien [29, 54, 56, 75]

Im Bereich des Plateaus begrenzen nur die Reflexionsverluste an den Außenflächen der optischen Komponenten die Transmission dieser Materialien. Daraus gefertigte optische Komponenten weisen daher in diesem Spektralbereich keine Eigenemission auf. Da die Reflektivität einer einzelnen Grenzfläche jedoch im Bereich von 0,1 bis 0,2 liegt, erfordert die Auslegung der Optik, dass die Linsenflächen keine Objekte von außerhalb des Messfelds auf den Detektor gespiegeln.

Neben konventionellen Linsen finden auch Fresnel-Linsen aus Polyethylen oder verwandten Kunststoffen Verwendung. Abbildung 2-18 zeigt die Transmission einer Linse mit 0,7 mm Dicke.

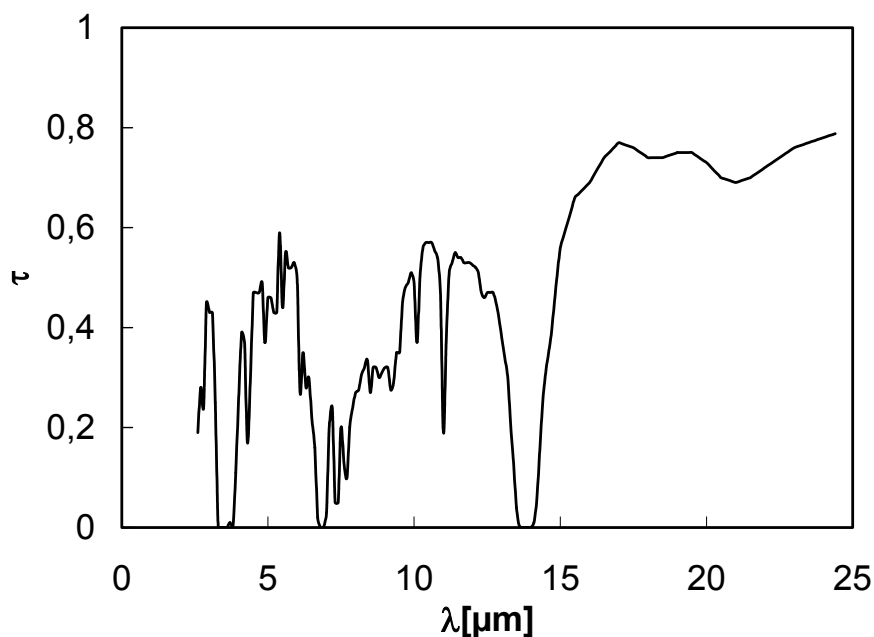


Abbildung 2-18: Transmission einer Fresnel-Linse aus 0,7 mm Polyethylen [76]

Bei einem Brechungsindex von  $n = 1,5$  und einer daraus resultierenden Reflektivität von 0,04 pro Fläche bleibt je nach Wellenlänge ein Absorptionsgrad von  $\alpha(\lambda) = 0,2$  bis 0,5. Die Eigenemission lässt sich also bei Verwendung von Kunststoff-Fresnel-Linsen nicht vernachlässigen. Sie haben aber den Vorteil des geringeren Gewichtes bei höherer Apertur, des niedrigeren Reflexionsgrades und nicht zuletzt des um Größenordnungen niedrigeren Preises.

Für den Fall, dass für den gewählten Spektralbereich kein geeignetes Linienmaterial zur Verfügung steht, oder die chromatische Aberration vermieden werden soll, bieten Spiegel eine Alternative. Dabei weisen Gold bzw. Silber mit  $\rho(\lambda) \geq 0,99$  den höchsten Reflexionsgrad im Infraroten und damit eine spektrale Emissivität  $\varepsilon(\lambda) \leq 0,01$  auf. Aluminium hat bei einer geringfügig niedrigeren Reflektivität im Infraroten den Vorteil, im Sichtbaren und im UV-Bereich einen Reflexionsgrad über 0,9 zu haben (vgl. Abbildung 2-19).

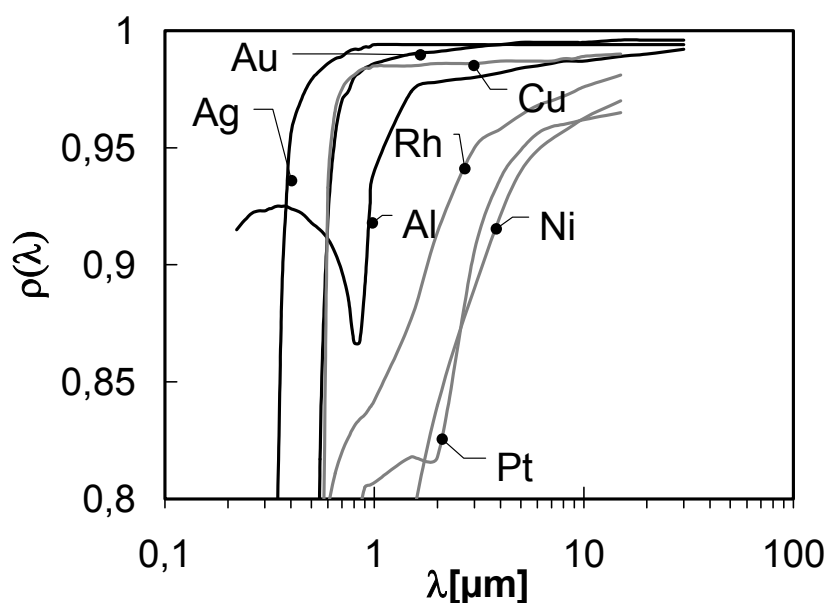


Abbildung 2-19: Reflexionsgrad verschiedener Metallspiegel bei 20 °C [56]

### 2.7.2 Kommerziell verfügbare Strahlungsthermometer

Nach einer Analyse des Marktforschungsunternehmens Frost & Sullivan [28] betrug der wertmäßige Anteil von Strahlungsthermometern auf dem europäischen Markt 1999 12 % mit weiter steigender Tendenz. Die ATP-Marktanalyse [71] bietet neben einer Übersicht über die kommerziell verfügbaren Messgeräte auch eine Beschreibung ihrer Funktionsweise.

Dabei kann zwischen punktförmig messenden bzw. über einen definierten Messfleck integrierenden Strahlungsthermometern und den bildgebenden Thermographiekameras unterschieden werden. Vom physikalischen Standpunkt ist die Unterscheidung nach der spektralen Empfindlichkeit interessanter.

Die Ganzstrahlpyrometer nutzen den gesamten energetisch wirksamen Spektralbereich. So steht eine hohe Bestrahlungsstärke zur Verfügung. Die genaue Zuordnung zu einer Oberflächentemperatur erfordert aber nach Gleichung (2-38) die Kenntnis der spektralen Emissivität über den gesamten Bereich. Ein sinnvoller Einsatz beschränkt sich daher auf graue Strahler mit bekanntem Emissionsgrad. Zudem ergeben sich bei größeren Entfernungen Probleme durch die atmosphärische Absorption (vgl. Abbildung 2-16).

Hier setzen die Bandstrahlpyrometer ein, wo Filter oder spektral selektive Detektoren die Empfindlichkeit auf ein spektrales Band begrenzen. Je nach gewünschtem Temperaturbereich stehen Geräte für die atmosphärischen Bänder von 1,5 - 1,8  $\mu\text{m}$ , 3 - 5  $\mu\text{m}$  und 8 - 14  $\mu\text{m}$  zur Verfügung [72]. Das Problem der spektralen Emissivität bleibt jedoch, wenn auch auf das jeweilige Band begrenzt, bestehen. Daher bieten viele Bandstrahlpyrometer, wie z.B. Infratherm IN 300 (Fa. IMPAC Electronic GmbH, Frankfurt/Main), die Möglichkeit der Eingabe der effektiven Emissivität  $\bar{\varepsilon}$  nach tabellierten Werten [13] oder der Kalibrierung des Pyrometers über eine Kontakttemperaturmessung an der aktuellen Messoberfläche (z.B. AR-6500 (Anritsu Meter CO. LTD, Tokio/Japan)). Auch eine Vergleichsmessung mit einem schwarzen Strahler, der die Temperatur der Messfläche angenommen hat, liefert den aktuellen Wert für  $\bar{\varepsilon}$ . Bei exakt eingestelltem Emissionsfaktor liegt die Messgenauigkeit im langwelligen Band für Temperaturen um die Raumtemperatur typischerweise bei 1 K.

Schwanken die Emissionfaktoren der zu vermessenden Materialien nur gering, so erlauben auch Strahlungsthermometer mit werksseitig festeingestellten Emissivitäten Temperaturmessungen mit entsprechender Genauigkeit. So eignet sich etwa das Infratherm IN 3000 mit  $\bar{\varepsilon} = 95\%$  laut Aussage des Herstellers IMPAC u.a. für Flüssigkeiten, Glas oder Kunststoffe.

Spektralpyrometer sind nur in einem engen Spektralbereich empfindlich, der wie beim Bandstrahlpyrometer durch Filter oder die Charakteristik der Detektoren vorgegeben wird. Durch die geringe spektrale Bandbreite muss auch bei nicht grauen Strahlern keine Änderung von  $\bar{\varepsilon}$ , wie sie nach Gleichung (2-38) aus der Verschiebung der Planckschen Strahlungskurve mit der Temperatur resultiert, betrachtet werden. Die Auswahl der Wellenlänge ermöglicht die Adaption an die jeweilige Anwendung. So dienen Strahlungsthermometer mit einer Empfindlichkeit bei 3,4  $\mu\text{m}$  zur Messung der Temperatur von Polyethylenfolien, da dort das ansonsten transparente Polyethylen ein Absorptionsmaximum hat [10]. Andererseits erlauben Spektralpyrometer die berührungslose Messung der Temperatur durch Hindernisse hindurch, wenn diese um die Detektionswellenlänge ein Band hoher Transmission aufweisen [46].

Verhältnispyrometer ermitteln die Temperatur über das Verhältnis zweier Signale aus verschiedenen Wellenlängenbereichen. Die Messung erfolgt entweder gleichzeitig mit zwei Detektoren oder zeitlich nacheinander mit wechselnden Filtern. Nach Gleichung (2-37) hängt für graue Strahler der Quotient der spektralen Ausstrahlungen bei unterschiedlichen Wellenlängen nur von der Temperatur ab. Auch bei realen Strahlern ist bei benachbarten Spektralbereichen die Annahme gleicher spektraler Emissivität häufig zulässig. Verhältnispyrometer bieten somit die Möglichkeit einer von der spektralen Emissivität unabhängigen Temperaturmessung. Beim Durchgang durch ein teilweise absorbierendes Hindernis ändert sich das Verhältnis der transmittierten spektralen Ausstrahlungen im Verhältnis der entsprechenden Transmissionkoeffizienten. Graue Hindernisse niedriger Temperatur, deren Eigenemission vernachlässigt werden kann, oder eine nur teilweise Abdeckung des Sichtfelds durch das Messobjekt verändern den Quotienten der gemessenen Strahlstärken nicht. Da Verhältnispyrometer die Strahlung nur in zwei schmalen Bändern erfassen, benötigen sie hohe Strahlungsleistungen, also höhere Temperaturen. So gibt die Fa. Dr. Georg Maurer GmbH (Kohlberg) für ihr Quotientenpyrometer QKTR 1075 den Temperaturbereich von 300 bis 1200  $^{\circ}\text{C}$  an. Die Messgenauigkeit von  $1\% \pm 1^{\circ}\text{C}$  liegt im Bereich vergleichbarer Spektralpyrometer, jedoch mit den oben beschriebenen Vorteilen.

### 2.7.3 Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Pyrometrie

Die neuere Literatur zum Einsatz der Pyrometrie behandelt häufig den Einfluss der Emissivität auf die Genauigkeit der Temperaturmessung. Einige Autoren beschreiben Verfahren zur Bestimmung der Emissivität der Oberflächen, die sie in ihrer konkreten Anwendung untersuchen.

So ermitteln Leshock et al. [49] die Emissivität von Inconel 718 im Temperaturbereich zwischen 450 und 700 K für verschiedene Oberflächenrauigkeiten durch Vergleich der Messwerte eines Pyrometers mit denen eines Kontaktthermometers. Die Emissivität schwankt in diesem Bereich um den Faktor 2. Erst der Einsatz der gewonnenen Kalibrierkurve ermöglicht pyrometrische Temperaturmessungen bei der Plasma-Erwärmung des Werkstoffs, deren Genauigkeit ausreicht, um das vorgestellte numerische Modell zur Berechnung der Temperaturverteilung zu validieren.

Ansart et al. untersuchen die optischen Eigenschaften von Aluminium-Nitrid-Schichten, die mit PECVD auf Aluminium oder Silizium abgeschieden werden [3]. Sie verwenden dazu u.a. ein Laser-Gonioreflektometer, das bei einem unter definiertem Winkel auf die Probe gerichteten Laserstrahl die in die Hemisphäre reflektierte Strahlung winkelaufgelöst bestimmt. Durch Vergleich mit Messungen an einem Reflexionsstandard berechnen sie nach Gleichung (2-36) unter der Annahme verschwindender Transmission die Emissivität, die sie dann dem Spektralpyrometer zuführen.

Inagaki et al. [43] wählen einen völlig anderen Ansatz. Sie ermitteln durch Messung in drei verschiedenen Spektralbereichen, die sie durch Filter oder spektral selektive Detektoren realisieren, Temperaturen unabhängig von der Kenntnis der Emissivität. Sie setzen für jeden Spektralbereich eine Beziehung zwischen der Proben temperatur, der über die Probe eingespiegelten Umgebungstemperatur und der Schwarzkörpertemperatur an, die der detektierten Strahlungsleistung entspricht. Neben den beiden Temperaturen verbleibt die Emissivität als dritte Unbekannte. Es gelingt den Autoren durch Lösen des Gleichungssystems, im Temperaturbereich von 300 bis 350 K die Temperatur von so unterschiedlichen Substanzen wie Glas, Messing, Aluminium, Polycarbonat und Epoxy ohne Kenntnis der Emissivität auf  $\pm 10$  K genau zu messen.

Die Pyrometrie bietet auch die Möglichkeit zur Überwachung der Schichtdicke beim Aufwachsen von Diamant auf Siliziumsubstrate [7]. Die Reflektivität des Systems Diamant/Silizium ändert sich periodisch mit der Stärke der Diamantaufgabe  $d$ . Solange diese nicht deutlich größer als die Eindringtiefe ist, treten bei der Reflexion eines Lichtstrahls der Wellenlänge  $\lambda$  Interferenzen durch Mehrfachreflexionen im Diamant (Brechungsindex  $n$ ) auf. Bei senkrechter Reflexion ergibt sich eine Periodizität von  $\Delta d = \lambda/2n$ . Diese findet sich nach dem Kirchhoff'schen Gesetz auch in der Emissivität und bei der Messung mit einem Spektralpyrometer in der gemessenen Temperatur wieder.

Andere Autoren beschreiben die Adaption von Pyrometern oder Thermographiesystemen für spezielle Anwendungen. Sie nutzen dabei häufig die spektralen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen.

So entwickeln Bendada et al. [10] Spektralpyrometer, die sich für die Messung von nur 25  $\mu\text{m}$  dicken Kunststofffolien eignen. Nur wenn die Folie bei der Detektionswellenlänge nicht transparent ist, gelingt es, die Temperatur der Folie ohne Überlagerung durch den Hintergrund zu erfassen. Daher eignen sich Pyrometer mit 3,4  $\mu\text{m}$  z.B. für die Temperaturüberwachung bei Polyamid oder Polyethylen, wogegen PTFE oder Polyester bei 7,9  $\mu\text{m}$  vollständig absorbieren.

Krämer [46, 47] befasst sich in seiner Arbeit zur Temperaturmessung beim Mikrowellendruckaufschluss mit dem entgegengesetzten Problem. Sein Ziel ist die Messung der Temperatur im Druckbehälter ohne Verfälschung durch die Eigenemission der Wand. Er wählt dazu

ein Pyrometer, das er durch Detektorauswahl und zusätzliche Filterung mittels eines Quarzlichtleiters auf den Transmissionsbereich der eingesetzten Quarzfenster von 2,9 bis 3,8  $\mu\text{m}$  beschränkt. Krämer gibt für dieses System eine Messgenauigkeit von  $\pm 1$  °C bei 200 °C an.

Gayo et al. fügen der Temperaturverteilung an Gebäuden, die sie mit Thermographiekameras aufnehmen, durch Eingrenzung des Messbereichs auf 2,5 bis 3,0  $\mu\text{m}$  Informationen über die für den Wärmeverlust bedeutende Mauerfeuchtigkeit hinzu [30]. In diesem Spektralbereich liegen Absorptionsbanden des Wassers, die die Emissivität steigern. Abweichungen in den Isothermen der beiden Thermographiebilder weisen auf den Wassergehalt hin.

Auch auf dem Gebiet der Klimaforschung werden pyrometrische Methoden eingesetzt. Anderson et al. [2] schlagen ein satellitengestütztes System zur Messung der thermischen Strahlung der Erde vor. FTIR-Spektrometer messen die emittierte Strahlung im Vergleich zur Hintergrundstrahlung des Weltalls und zu einem schwarzen Strahler mit 250 K. Im Bereich von 7,1 bis 14,3  $\mu\text{m}$  ermitteln sie die Schwarzkörpertemperatur, die der gemessenen spektralen spezifischen Ausstrahlung entspricht, auf 0,1 K genau. Das Verfahren ermöglicht zum einen die Verfolgung der Temperatur, zum andern über die spektrale Information auch den Nachweis von Treibhausgasen.

## 2.8 Bewertung der beschriebenen Temperaturmessmethoden

Die in den vorangehenden Abschnitten vorgestellten Verfahren unterscheiden sich in ihrer Ortsauflösung und in der Möglichkeit der zeitlichen Auflösung der Temperaturänderung. Ihre Reichweite erstreckt sich vom Labormaßstab zu astronomischen Entfernungen.

Tabelle 2-1 gibt eine Einschätzung des Potentials der beschriebenen Messverfahren für die Anwendung bei der Vakuumdestillation. Sie bewertet die Verwendbarkeit bei unbekannter, variabler Zusammensetzung und die Eignung für Flüssigkeiten bzw. Behälter, die im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich nur teilweise transparent sind. Daneben wertet sie den apparativen Aufwand, der bei einem Verfahren, das in Konkurrenz zu Kontaktthermometern treten soll, nicht zu hoch sein darf.

Es zeigt sich, dass sich keines der beschriebenen Verfahren uneingeschränkt eignet. Allein die Forderung nach der Vermessung nicht transparenter Flüssigkeiten scheidet bis auf die Refraktometrie in Reflexion alle aktiven optischen Verfahren aus. Darüber hinaus spricht der apparative Aufwand gegen den Einsatz starker Laser sowie gegen die spektroskopischen Verfahren, deren Anwendung die Literatur meist für deutlich höhere Temperaturen beschreibt. Ansonsten eröffnet nur die Pyrometrie die Möglichkeit, bei variabler, unbekannter Zusammensetzung der Flüssigkeit die berührungslose Messung der Temperatur zu erreichen, wenn die Kontamination durch thermochrome Flüssigkristalle nicht erwünscht ist.

Da die Strahlungsthermometer den Ursprung der detektierten Strahlung nicht erkennen können, verfälscht eine absorbierende und selbst emittierende Wand das Messergebnis. Bandstrahlpyrometer eignen sich daher nur für Behälter, die im Detektionsband selbst nicht absorbieren. Es gibt aber Ansätze, um mit Pyrometern durch Hindernisse zu messen. Wie beim Verfahren von Krämer, können Spektralpyrometer bei Behältern mit einem Band sehr hoher Transmission an dieses angepasst werden. Verhältnisprometer eignen sich für kalte, graue Hindernisse.

Die Materialien, die als Werkstoff für die Reaktionsgefäße bei der Vakuumdestillation in Frage kommen, sind jedoch keine grauen Strahler. Bei der geforderten Wandstärke existieren auch keine Bänder mit Transmissionwerten über 50 % im mittleren Infraroten, wo bei 20 °C der Hauptteil der thermischen Strahlung emittiert wird.

Dennoch eröffnet nur die Pyrometrie die Möglichkeit der Temperaturmessung an unbekanntem Flüssigkeiten. Dies beruht auf dem für Nichtmetalle, und insbesondere für Flüssigkeiten, sehr ähnlichen Emissionsfaktor. Sie bietet sich daher als Basis für die Entwicklung eines



Thermometrierfahrens an, das die Messung durch eine spektral selektive, nur teilweise transparente Behälterwand ermöglicht.

*Tabelle 2-4: Bewertung der beschriebenen Temperaturmessverfahren  
(+ geeignet, o bedingt geeignet, - nicht geeignet)*

Verfahren	Abschnitt	apparativer Aufwand	variable Zusammensetzung	opakes Fluid	teiltransparenter Behälter	kontaminationsfrei
<u>Brechungsindexmessung</u>	2.1					
Refraktometer		+	-	o	o (VIS)	+
Interferometer		o	-	- (VIS)	o (VIS)	+
<u>Schallgeschwindigkeit</u>	2.2					
Laufzeit		+	-	+	+	+
Impedanz		+	-	+	+	+
Transient Grating Spektroskopie		-	-	- (VIS)	o (VIS)	+
<u>Infrarotspektroskopie</u>	2.3					
Emissionsspektroskopie		-	+	+	o (IR)	+
Absorptionsspektroskopie		-	+	- (IR)	o (IR)	+
<u>Ramanspektroskopie</u>	2.4					
spontane Ramanstreuung		-	+	- (VIS)	o (VIS)	+
CARS		-	+	- (VIS)	o (VIS)	+
<u>Laser induzierte Fluoreszenz</u>	2.5					
		-	o	- (VIS)	o (VIS)	+
<u>Thermochrome Flüssigkristalle</u>	2.6					
		+	+	- (VIS)	o (VIS)	-
<u>Pyrometrie</u>	2.7					
Bandstrahlpyrometer		+	+	+	- (IR)	+
Spektralpyrometer		+	+	+	o (IR)	+
Verhältnisprometer		+	+	+	o (IR)	+

### 3 ENTWICKELTES VERFAHREN ZUR MESSUNG DER FLÜSSIGKEITSTEMPERATUR IM GESCHLOSSENEN BEHÄLTER

#### 3.1 Berechnung des emittierten Spektrums

Im Unterschied zur radiometrischen Temperaturmessung an frei zugänglichen Oberflächen schwächt bei der Messung durch das Gefäß die Behälterwand die Wärmestrahlung der Flüssigkeit ab. Zudem ist ihr die Eigenstrahlung des Behälters überlagert. Im folgenden Abschnitt werden die Beziehungen zur Berechnung des im Außenraum messbaren Überlagerungsspektrums abgeleitet.

##### 3.1.1 Optische Konstanten

Die Wechselwirkung der Materie mit elektro-magnetischen Wellen wird makroskopisch durch die Maxwell-Gleichungen [27]

$$\operatorname{rot}\vec{H} = \varepsilon_0 \vec{\varepsilon}_r(\lambda) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{\sigma}(\lambda) \vec{E}, \quad (3-1)$$

$$\operatorname{div}\vec{H} = 0, \quad (3-2)$$

$$\operatorname{rot}\vec{E} = -\mu_0 \vec{\mu}_r \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (3-3)$$

und 
$$\operatorname{div}\vec{E} = 0 \quad (3-4)$$

vollständig beschrieben. Die Tensoren zweiter Stufe für die magnetische Permeabilität  $\vec{\mu}_r$ , die Leitfähigkeit  $\vec{\sigma}$  und die Dielektrizität  $\vec{\varepsilon}_r$  beinhalten dabei die Stoffeigenschaften. Bei isotropen Medien können sie als Skalare behandelt werden. Zudem gilt für paramagnetische Substanzen  $\mu_r \approx 1$ . [11] und [36] leiten aus den Maxwell-Gleichungen die optischen Materialparameter ab.

Durch Eliminieren des Magnetfeldvektors  $\vec{H}$  erhält man für das elektrische Feld  $\vec{E}$  im Medium die bekannte Wellengleichung

$$\Delta \vec{E} = \frac{\varepsilon_r(\lambda)}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma(\lambda)}{\varepsilon_0 c^2} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3-5)$$

deren Lösung

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\underline{k}(\lambda)z - \omega t)} \quad \text{mit} \quad \underline{k}(\lambda) = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\varepsilon_r(\lambda) + i \frac{\sigma(\lambda)}{\varepsilon_0 \omega}} \quad (3-6)$$

lautet.  $\vec{E}$  beschreibt dabei eine ebene, elektromagnetische Welle mit der Frequenz  $\omega/2\pi$ . Der Realteil der komplexen Wellenzahl  $\underline{k}(\lambda)$  beschreibt die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im Medium, der Imaginärteil ihre Abschwächung. Wie beim Brechungsindex für die ungedämpfte Wellenausbreitung

$$n(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{k_0} = \sqrt{\varepsilon_r(\lambda)} \quad (3-7)$$

mit der Wellenzahl  $k_0 = \omega/c$  im Vakuum wird der komplexe Brechungsindex  $\underline{n}(\lambda)$  bzw. die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\underline{\varepsilon}_{DK}(\lambda)$  eingeführt:

$$\underline{n}(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{k_0} = \sqrt{\underline{\varepsilon}_{DK}(\lambda)}. \quad (3-8)$$

Die Wellenausbreitung im Objekt

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega\left(\frac{n(\lambda)z}{c} - t\right)} e^{-\frac{\omega\kappa(\lambda)z}{c}} \quad (3-9)$$

lässt sich somit durch den komplexen Brechungsindex bzw. durch die komplexe Dielektrizitätskonstante vollständig beschreiben. Der Realteil des Brechungsindex, der maßgeblich für die Lichtgeschwindigkeit im Medium ist, bestimmt nach dem Gesetz von Snellius auch die Auswirkung einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ( $n$  und  $n'$ ) auf den Strahlverlauf:

$$\sin \theta'(\lambda) = \frac{n'(\lambda)}{n(\lambda)} \sin \theta. \quad (3-10)$$

Die Beziehung (3-10) beinhaltet die Totalreflexion, die beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium auftritt, sobald die rechte Seite der Gleichung den Wert 1 übersteigt. Ansonsten schließt ein Lichtstrahl, der um dem Winkel  $\theta$  von der Senkrechten zur Grenzfläche abweicht, nach der Brechung mit dem Lot den Winkel  $\theta'$  ein.

Da sich der Strahlungsfluss proportional zu  $\vec{E}^2$  verhält, ergibt sich im Lambert-Beer'schen-Gesetz

$$\Phi(z) = \Phi(z=0) e^{-\beta(\lambda)z} \quad (3-11)$$

für den Extinktionskoeffizienten

$$\beta(\lambda) = \frac{2\omega\kappa(\lambda)}{c} = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda}. \quad (3-12)$$

Diese Beziehungen demonstrieren, dass sich Absorptionsgrad und Transmissionsgrad sowie die Brechung an der Grenzfläche auf den komplexen Brechungsindex zurückführen lassen.

Die Fresnelschen Gleichungen erlauben, den Reflexionsgrad der Grenzfläche durch die komplexen Brechungsindizes auszudrücken. Bei senkrechtem Einfall muss dabei die Polarisationsrichtung nicht beachtet werden.

$$\rho(\lambda, 0^\circ) = \left( \frac{\underline{n}(\lambda) - \underline{n}'(\lambda)}{\underline{n}(\lambda) + \underline{n}'(\lambda)} \right) \cdot \left( \frac{\underline{n}(\lambda) - \underline{n}'(\lambda)}{\underline{n}(\lambda) + \underline{n}'(\lambda)} \right)^* \quad (3-13)$$

Für Einfallswinkel  $\theta > 0^\circ$  unterscheiden sich die Reflexionsgrade von senkrecht ( $\rho_s$ ) und parallel ( $\rho_p$ ) zur Einfallsebene polarisiertem Licht. Bei Brechung an der Grenzfläche vom Winkel  $\theta$  zum Winkel  $\theta'$  gilt für schwach absorbierende Dielektrika

$$\rho_s(\lambda, \theta) = \left( \frac{\sin(\theta - \theta'(\lambda))}{\sin(\theta + \theta'(\lambda))} \right)^2 \quad (3-14)$$

und

$$\rho_p(\lambda, \theta) = \left( \frac{\tan(\theta - \theta'(\lambda))}{\tan(\theta + \theta'(\lambda))} \right)^2. \quad (3-15)$$

Parallel polarisiertes Licht, das unter dem sogenannten Brewster-Winkel

$$\theta_B(\lambda) = \arctan \frac{n'(\lambda)}{n(\lambda)} \quad (3-16)$$

auf die Grenzfläche trifft, wird nicht reflektiert ( $\theta_B + \theta_B' = \pi/2$ ).

Für unpolarisiertes Licht ergibt sich als effektive Reflektivität der Mittelwert

$$\rho(\lambda, \theta) = 0,5 \cdot \left( \left( \frac{\sin(\theta - \theta'(\lambda))}{\sin(\theta + \theta'(\lambda))} \right)^2 + \left( \frac{\tan(\theta - \theta'(\lambda))}{\tan(\theta + \theta'(\lambda))} \right)^2 \right). \quad (3-17)$$

Für beide Polarisationsrichtungen tritt bei  $\theta = \pi/2$  oder  $\theta' = \pi/2$  vollständige Reflexion auf. Während die erste Bedingung den streifenden Einfall beschreibt, liefert die zweite Bedingung die Totalreflexion für den Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium, falls der Einfallswinkel den bereits aus Gleichung (3-10) abgeleiteten Wert

$$\theta_T(\lambda) = \arcsin \frac{n'(\lambda)}{n(\lambda)} \quad (3-18)$$

übersteigt.

Abbildung 3-1 zeigt, dass bei unpolarisiertem Licht die Reflektivität für  $\theta \leq 0,8 \theta_B$  kaum von der Reflektivität bei senkrechtem Einfall abweicht.

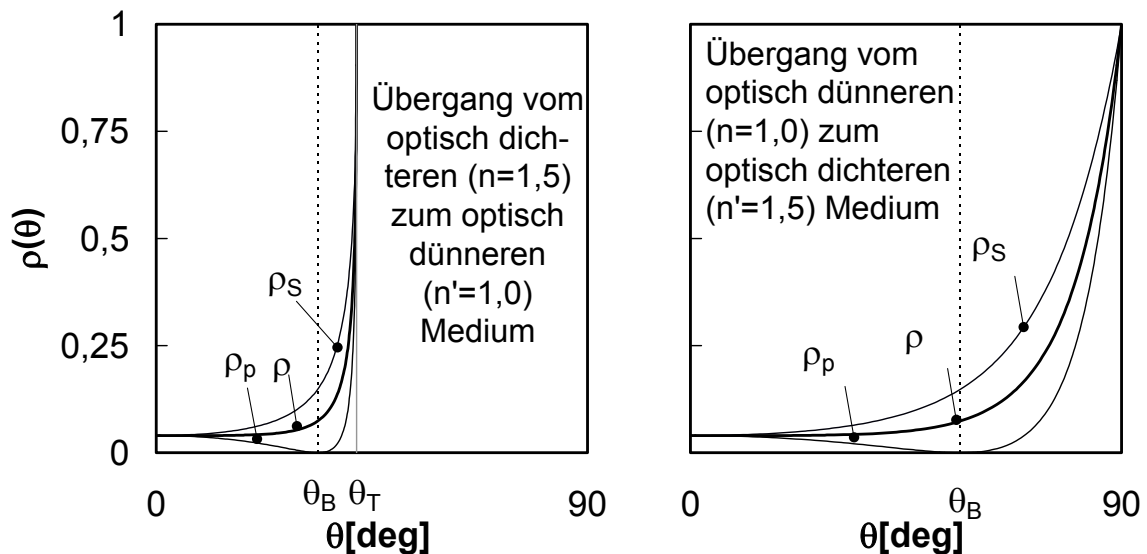


Abbildung 3-1: Reflexionsgrad beim Durchgang durch eine Grenzfläche zwischen zwei schwach absorbierenden Medien unterschiedlicher optischer Dichte

Damit sind alle Wechselwirkungen, die sich auf das Spektrum der vom System Flüssigkeit – Behälter emittierten Wärmestrahlung auswirken, auf die komplexen Brechungsindizes des Inhalts und des Wandmaterials zurückgeführt. Darüber hinaus korrelieren Realteil und Imaginärteil des Brechungsindex direkt miteinander. Selbst wenn nur der spektrale Verlauf einer Komponente bekannt ist, kann der fehlende Teil des komplexen Brechungsindex über die Kramers-Kronig-Relationen [45]

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \kappa(\omega') d\omega' \quad (3-19)$$

und

$$\kappa(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} n(\omega') d\omega' \quad (3-20)$$

berechnet werden.

### 3.1.2 Thermische Strahlung der Flüssigkeit

Bei teilweise transparenten Medien tragen neben der Oberfläche auch tiefere Schichten zur thermischen Strahlung bei. Nach (3-11) gilt für die Transmission einer Schicht der Dicke  $z$

$$\tau(\lambda, z) = e^{-\beta(\lambda)z} \quad (3-21)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten  $\beta(\lambda)$ . In einem Bereich der Stärke  $dz$  im Abstand  $z$  von der Oberfläche wird danach der Anteil

$$d\alpha(\lambda) = \frac{d\tau(\lambda, z)}{\tau(\lambda, z)} = \beta(\lambda) \cdot dz \quad (3-22)$$

absorbiert [36]. Dies entspricht nach Gleichung (2-35) der Emissivität dieser Schicht. Die differenzielle Schicht mit der Temperatur  $T(z)$  emittiert damit unter dem Winkel  $\theta$  im Wellenlängenbereich  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$  die Strahlstärke

$$\begin{aligned} dI^\lambda(z, \theta) &= \beta(\lambda) \cdot I_{SS}^\lambda(T(z), \theta) \cdot dz \\ &= \beta(\lambda) \cdot \cos(\theta) \cdot I_{SS}^\lambda(T(z), 0^\circ) \cdot dz. \end{aligned} \quad (3-23)$$

Dabei ist  $I_{SS}^\lambda(T(z))$  die Strahlstärke eines schwarzen Strahler mit der in der Tiefe  $z$  herrschenden Temperatur. Die Strahlung wird auf dem Weg zur Oberfläche längs der Strecke  $z/\cos\theta$  abgeschwächt. Für die Strahlstärke vor dem Durchgang durch die Oberfläche ergibt sich

$$dI^\lambda(z, \theta) = \beta(\lambda) \cdot \cos\theta \cdot I_{SS}^\lambda(T(z), 0^\circ) \cdot e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z}{\cos\theta}} \cdot dz. \quad (3-24)$$

Der Bereich zwischen  $z_1$  und  $z_2$  trägt also mit

$$I_{12}^\lambda(\theta) = \beta(\lambda) \cdot \cos\theta \cdot \int_{z_1}^{z_2} I_{SS}^\lambda(T(z), 0^\circ) \cdot e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z}{\cos\theta}} \cdot dz \quad (3-25)$$

zur Strahlstärke bei.

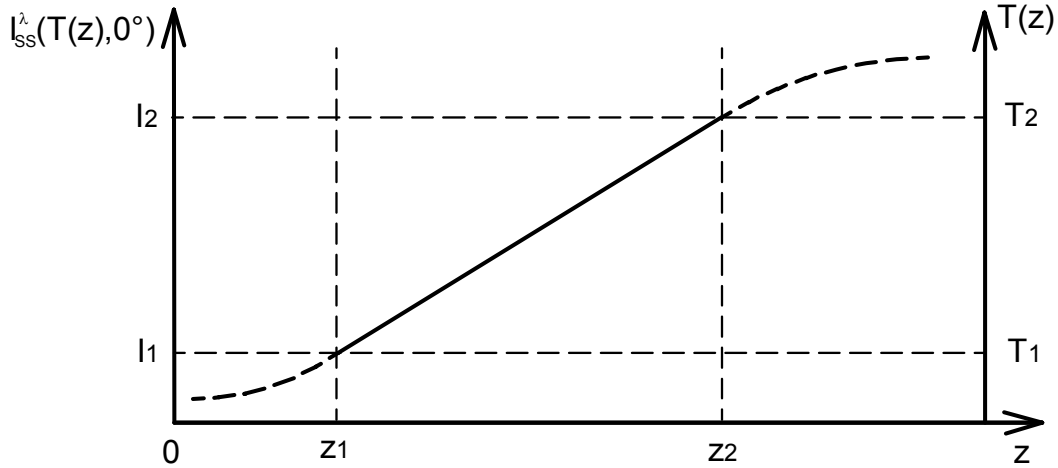


Abbildung 3-2: Lineares Strahlstärkeprofil in der Schicht  $[z_1, z_2]$

Ist  $I_{SS}^\lambda(T(z))$  dort wie in Abbildung 3-2 linear, also

$$I_{SS}^\lambda(T(z), 0^\circ) = l_1 + (z - z_1) \frac{l_2 - l_1}{z_2 - z_1}, \quad (3-26)$$

kann das Integral in Gleichung (3-25) analytisch gelöst werden [15].

$$I_{12}^\lambda(\theta) = \beta(\lambda) \cdot \cos \theta \cdot \int_{z_1}^{z_2} \left( l_1 + (z - z_1) \frac{l_2 - l_1}{z_2 - z_1} \right) \cdot e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z}{\cos \theta}} \cdot dz \quad (3-27)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{I_{12}^\lambda(\theta)}{\cos^2 \theta} &= l_1 \cdot \left( e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_1}{\cos \theta}} - e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_2}{\cos \theta}} \right) + \\ &+ \frac{l_2 - l_1}{z_2 - z_1} \cdot \left( \frac{\cos \theta}{\beta(\lambda)} - z_1 \right) \cdot \left( e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_1}{\cos \theta}} - e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_2}{\cos \theta}} \right) + \\ &+ \frac{l_2 - l_1}{z_2 - z_1} \cdot \left( z_1 e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_1}{\cos \theta}} - z_2 e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_2}{\cos \theta}} \right). \end{aligned} \quad (3-28)$$

Für den Fall konstanter Temperatur ( $l_1 = l_2$ ) ergibt sich

$$\frac{I_{12}^\lambda(\theta)}{\cos^2 \theta} = l_1 \cdot \left( e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_1}{\cos \theta}} - e^{-\frac{\beta(\lambda) \cdot z_2}{\cos \theta}} \right). \quad (3-29)$$

Ohne Einsatz eines Rührers und bei Vernachlässigung der Konvektion, erfolgt der Temperaturengleich im System nur durch Wärmeleitung. In diesem Fall stellt sich neben einem Bereich konstanter Temperatur im Inneren der Flüssigkeit ein Randbereich mit näherungsweise linearem Temperaturverlauf ein (vgl. Anhang C.2).

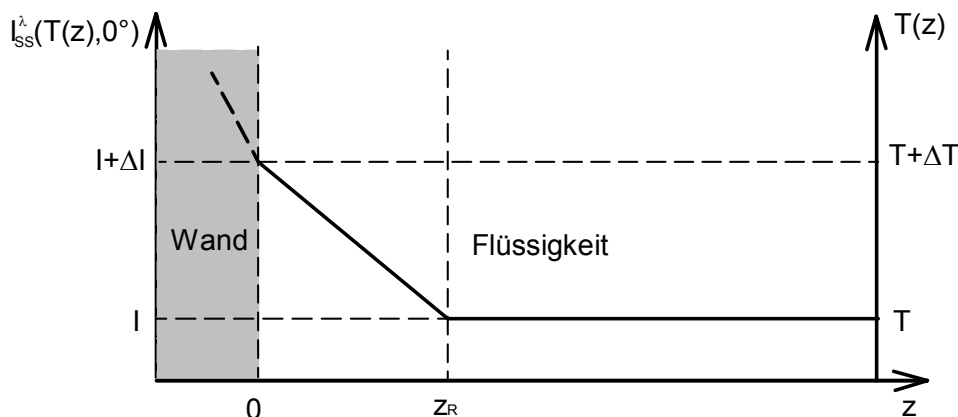


Abbildung 3-3: Genähertes Temperaturprofil einer Flüssigkeit ohne Konvektion

Da nur geringe Temperaturdifferenzen zu erwarten sind, kann wegen

$$\frac{dM_{SS}(\lambda, T)}{M_{SS}(\lambda, T)} = \frac{dI_{SS}^{\lambda}(T, \theta)}{I_{SS}^{\lambda}(T, \theta)} \quad (3-30)$$

und Gleichung (2-30) angenommen werden, dass

$$I_{SS}^{\lambda}(z) - I = const \cdot (T(z) - T). \quad (3-31)$$

Die Proportionalitätskonstante hängt dabei von der Wellenlänge, genauer gesagt von  $\lambda/\lambda_{max}$  ab. Ihr Wert beträgt 4,2 bei  $\lambda = \lambda_{max}$ .

Für den konstanten Bereich gilt nach Abbildung 3-3  $z_1 = z_R$ . Bei ausreichender Dimensionierung des Behälters kann  $z_2$  als deutlich größer als die sogenannte Eindringtiefe

$$z_E(\lambda) = \frac{1}{\beta(\lambda)} \quad (3-32)$$

angenommen werden. Sie gibt an, nach welcher Strecke im Medium die Intensität der Strahlung auf 1/e abfällt. Wie der Extinktionskoeffizient hängt sie von der Wellenlänge ab. Der konstante Bereich trägt somit durch

$$I_{const}^{\lambda}(\theta) = I \cdot \cos^2 \theta \cdot e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \quad (3-33)$$

zu der Strahlstärke vor der Grenzfläche zur Wand bei. Der Anteil des Randbereichs ( $z_1 = 0, z_2 = z_R$ ) beläuft sich auf

$$I_{lin}^{\lambda}(\theta) = \cos^2 \theta \cdot \left[ I \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) + \Delta I \cdot \left( 1 - \frac{z_E(\lambda) \cos \theta}{z_R} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) \right) \right]. \quad (3-34)$$

Die gesamte Wärmestrahlung einer Flüssigkeit vor dem Durchgang durch die Grenzfläche zur Wand kann damit durch

$$I_F^\lambda(T, \Delta T, z_R, \theta) = I_{const}^\lambda(\theta) + I_{lin}^\lambda(\theta) = \cos^2 \theta \cdot \left[ I + \Delta I \cdot \left( 1 - \frac{z_E(\lambda) \cos \theta}{z_R} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) \right) \right] \quad (3-35)$$

angenähert werden.

Abbildung 3-4 stellt diesen Zusammenhang in Abhängigkeit vom Verhältnis  $z_R/z_E(\lambda)$  und vom Winkel  $\theta$  dar.

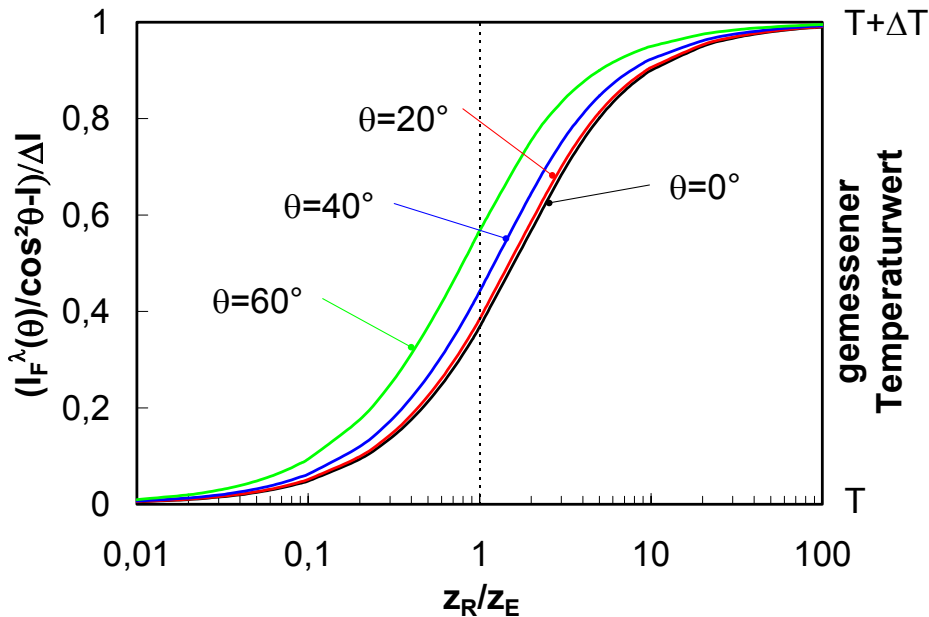


Abbildung 3-4: Spektrale Strahlstärke  $I_F^\lambda(\theta)$ , normiert auf die Höhe der Temperaturdifferenz in der Randschicht, in Abhängigkeit von der Dicke der Randschicht

Bei fehlender Randschicht ( $\Delta I = 0$ ) unterscheidet sich die unter  $\theta = 0^\circ$  emittierte Strahlstärke nicht von der eines schwarzen Strahlers gleicher Temperatur. Ihre Winkelabhängigkeit verhält sich jedoch nicht proportional zu  $\cos \theta$  wie beim Lambert-Strahler sondern proportional zu  $\cos^2 \theta$  (vgl. Abbildung 3-5).

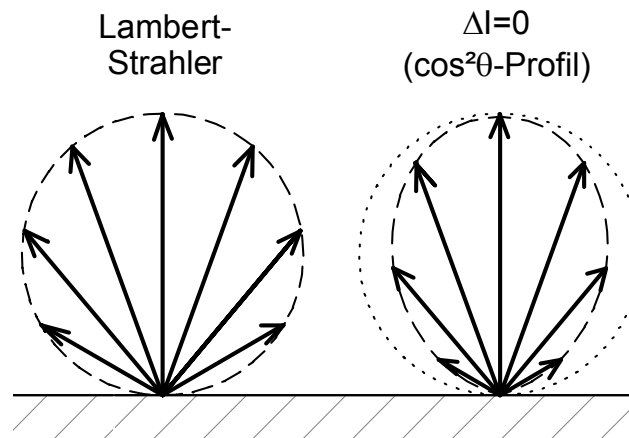


Abbildung 3-5: Winkelabhängigkeit der spektralen Strahlstärke  $I_F^\lambda$  einer Flüssigkeit mit konstanter Temperatur im Vergleich zum Lambert-Strahler



Die Temperaturmessung hängt dann für ausreichend tiefe Flüssigkeitsschichten nicht von deren Zusammensetzung ab, da die in  $z_E(\lambda)$  enthaltene Materialabhängigkeit mit dem Vorfaktor  $\Delta l$  auftritt. Dieses Messverfahren eignet sich daher bestens für den angestrebten Einsatz bei der Vakuumdestillation, da während des Destillationsprozesses die aktuelle Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht bekannt ist.

Die Ausbildung der Randschicht bewirkt eine Deformation der Abstrahlungscharakteristik. Abbildung 3-6 stellt die Abweichung

$$\delta_F(\theta) = \frac{I_F^\lambda(\theta) - \cos^2 \theta \cdot I_F^\lambda(0^\circ)}{\cos^2 \theta \cdot I_F^\lambda(0^\circ)} \quad (3-36)$$

vom  $\cos^2 \theta$ -Profil für verschiedene Winkel und  $\Delta l / l = 0,1$  dar. Liegt die Dimension der Randschicht in der Größenordnung der Eindringtiefe, ist die Änderung der Abstrahlungskeule maximal, bleibt aber für  $\theta \leq 40^\circ$  unter 1 %.

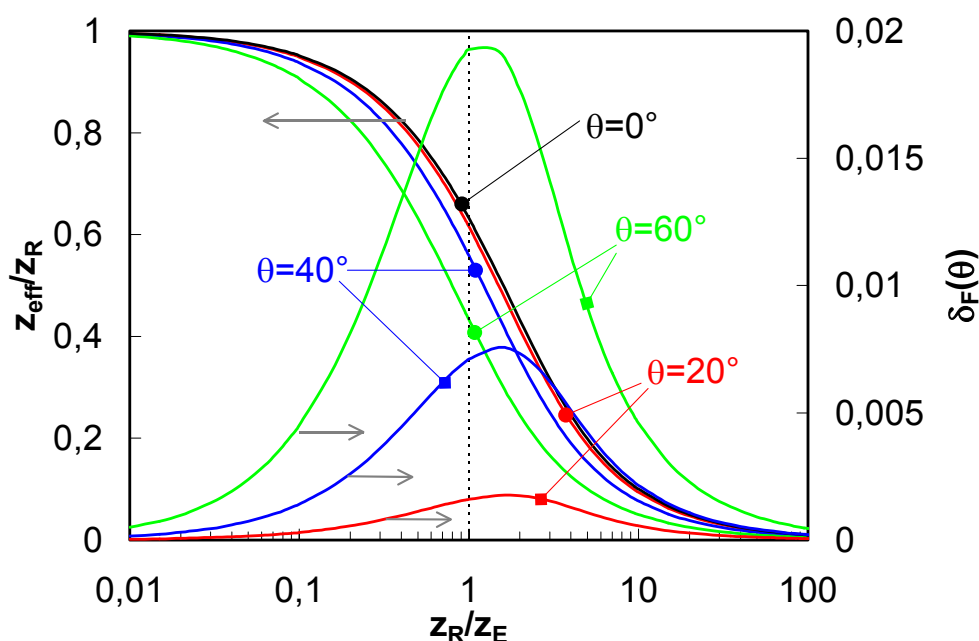


Abbildung 3-6: Abstand  $z_{\text{eff}}$  zur Grenzschicht Flüssigkeit-Wand, sowie Deformation der Abstrahlungscharakteristik einer Flüssigkeit bei  $\Delta l / l = 0,1$

Die Ausbildung der Randzone bewirkt eine Verfälschung der gemessenen Temperatur. Die unter dem Blickwinkel  $\theta$  erfasste Strahlstärke  $I_F^\lambda(\theta)$  entspricht der Strahlstärke eines schwarzen Strahlers mit der in der Tiefe  $z_{\text{eff}}(\lambda)$  herrschenden Temperatur und einer modifizierten  $\cos^2 \theta$ -Abstrahlung:

$$\frac{I_F^\lambda(\theta)}{\cos^2 \theta} = I + \Delta l \cdot \left( 1 - \frac{z_E(\lambda) \cos \theta}{z_R} \left( 1 - e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) \right) =: I + \Delta l \cdot \left( 1 - \frac{z_{\text{eff}}(\lambda)}{z_R} \right) = I(z_{\text{eff}}(\lambda)) \quad (3-37)$$

$$\frac{z_{\text{eff}}(\lambda)}{z_E(\lambda)} = \cos \theta \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z_R}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right). \quad (3-38)$$

Diese Überlegungen zeigen, dass sich mit einem Strahlungsthermometer bei Ausbildung einer Randschicht die Temperatur des inneren Bereichs mit  $\bar{\nabla}T = 0$  nicht exakt ermitteln lässt, sondern ein in der Randschicht bei der Tiefe  $z_{\text{eff}}(\lambda)$  auftretender Temperaturwert gemessen wird. Wie Abbildung 3-6 zeigt liegt  $z_{\text{eff}}(\lambda)$  nur für  $z_R < 0,1 \cdot z_E(\lambda)$  nahe an der inneren Grenze der Randschicht. Mit zunehmendem  $z_R$  wandert es weiter zur Wand. Für  $z_R > 3 \cdot z_E(\lambda)$  ergibt sich annähernd der Temperaturwert bei  $z_E(\lambda)/\cos\theta$ .  $z_{\text{eff}}(\lambda)$  hängt dabei vom Medium ab. Daher ist die pyrometrische Temperaturmessung an Flüssigkeiten bei Vorliegen einer Randzone nicht vollständig materialunabhängig.

### 3.1.3 Thermische Strahlung der Wand

Auch die Behälterwand emittiert in ihrer gesamten Wandstärke  $d$  thermische Strahlung. Um Gleichung (3-25) analytisch lösen zu können, wird für das Temperaturprofil der Wand eine lineare Abhängigkeit von der Tiefe angenommen (Abbildung 3-7):

$$I_{\text{SS}}^\lambda(T(z), 0^\circ) = I + \frac{z}{d} \cdot \Delta I. \quad (3-39)$$

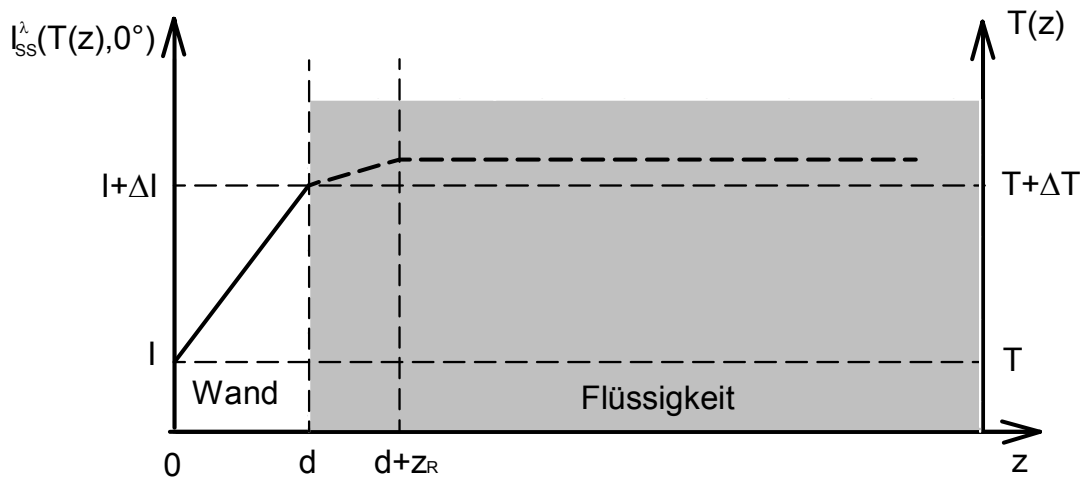


Abbildung 3-7: Genähertes Temperaturprofil der Behälterwand

Die thermische Strahlung der Wand vor dem Durchgang durch die Grenzfläche beträgt unter dieser Annahme

$$I_W^\lambda(\theta) = \cos^2 \theta \cdot \left[ \left( I + \frac{z_E(\lambda) \cos \theta}{d} \Delta I \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) - \Delta I \cdot e^{-\frac{d}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right]. \quad (3-40)$$

Ist die Eindringtiefe deutlich größer als die Wandstärke  $d$ , findet keine Wechselwirkung der Wand mit Strahlung der betrachteten Wellenlänge statt. Es wird - unabhängig von der Temperatur der Wand - keine Wärmestrahlung emittiert. Die Strahlung der dahinterliegenden Flüssigkeit dringt ohne Abschwächung hindurch. Bei einer vollständig opaken Wand entspricht die senkrecht zur Grenzfläche emittierte Strahlung der eines schwarzen Strahlers mit der Außentemperatur des Behälters. Abbildung 3-8 verdeutlicht das Ergebnis der Beziehung (3-40) in Abhängigkeit von der Eindringtiefe.

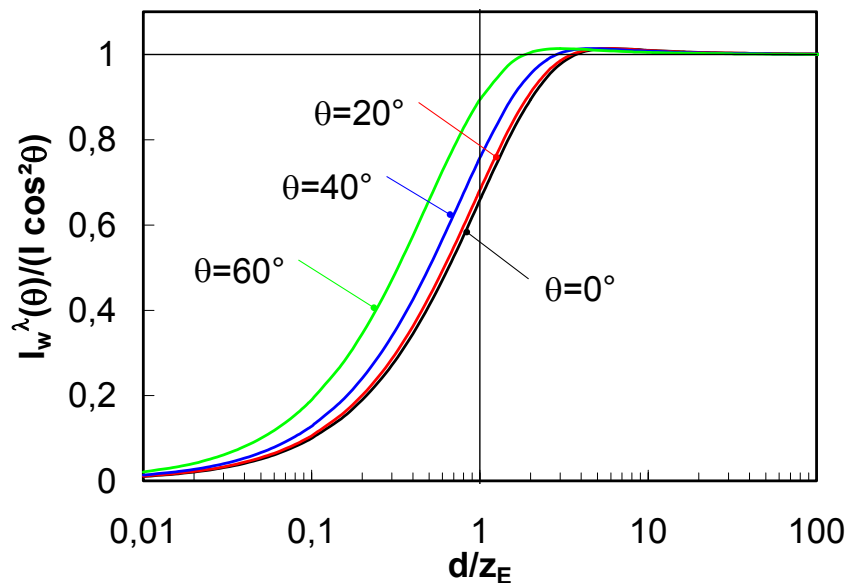


Abbildung 3-8: Spektrale Strahlstärke  $I_W^\lambda$  der Behälterwand in Abhängigkeit von der Wandstärke für  $\Delta l/l = 0,1$  für unterschiedliche Winkel

Da für  $d \ll z_E(\lambda)$  kaum Wärmestrahlung emittiert wird, ist es hier nicht möglich, analog zu Abschnitt 3.1.2 eine Schicht in der Behälterwand zu finden, die als schwarzer Strahler betrachtet senkrecht zur Oberfläche dieselbe Strahlstärke wie die Behälterwand emittiert. Ersatzweise gibt Abbildung 3-9 den Abstand  $z_{\text{eff}}(\lambda)$  zur Oberfläche an, bei dem die Temperatur herrscht, die bei  $\nabla T = 0$  zu der beobachteten Strahlstärke der Wand führt:

$$\frac{z_{\text{eff}}(\lambda)}{d} = \frac{z_E(\lambda) \cos \theta}{d} \left( 1 - e^{-\frac{d}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \right) - e^{-\frac{d}{z_E(\lambda) \cos \theta}} \quad (3-41)$$

$z_{\text{eff}}(\lambda)$  liegt für  $d/z_E(\lambda) < 0,1$  und  $d/z_E(\lambda) > 10$  fast an der Außenfläche, im Bereich von  $d/z_E(\lambda) = 1 \dots 2$  verlagert es sich um bis zu  $0,3d$  nach innen. In diesem Bereich wirkt sich der Temperaturgradient am deutlichsten aus.

Auch für die Wärmestrahlung des Behälters wird die Abweichung der Abstrahlungscharakteristik vom  $\cos^2 \theta$ -Profil wie in Abschnitt 3.1.2 untersucht (Abbildung 3-9). Die Deformation

$$\delta_W(\theta) = \frac{I_W^\lambda(\theta) - \cos^2 \theta \cdot I_W^\lambda(0^\circ)}{\cos^2 \theta \cdot I_W^\lambda(0^\circ)} \quad (3-42)$$

ist bei kleinen Wandstärken stark ausgeprägt, da dort die Beiträge aus tieferen Schichten fehlen. Für  $d/z_E(\lambda) > 4$  kann aber auch für die Wandstrahlung ein  $\cos^2 \theta$ -Profil angesetzt werden.

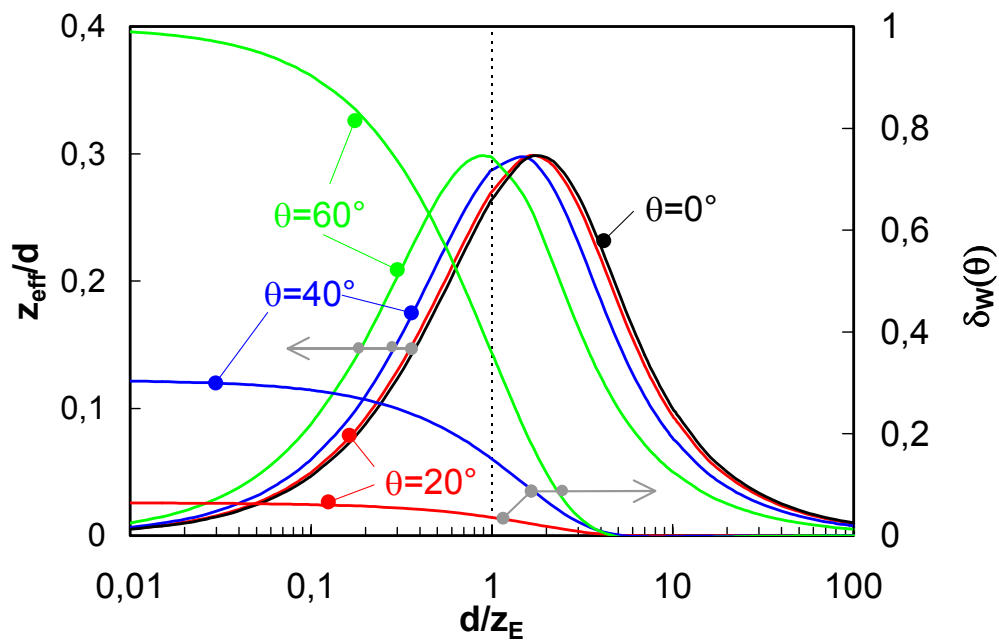


Abbildung 3-9: Abstand  $z_{\text{eff}}$  zur Grenzschicht Luft-Wand, sowie Deformation der Abstrahlungscharakteristik der Wand bei  $\Delta l/l = 0,1$  in Abhängigkeit von der Wandstärke  $d$

### 3.1.4 Überlagerungsspektrum

Bisher wurde die thermische Strahlung der Flüssigkeit und der Behälterwand bis zur jeweils ersten Grenzfläche untersucht. Bei der Berechnung des Überlagerungsspektrums im Außenraum sind Brechung und Reflexionsverluste an den Grenzflächen, sowie die Abschwächung der vom Inhalt emittierten Strahlung beim Durchgang durch die Behälterwand zu berücksichtigen.

Strahlung, die im Außenraum unter dem Winkel  $\theta$  zur Flächennormalen beobachtet wird, schließt in der Behälterwand (Brechungsindex  $n_W(\lambda) + i \cdot \kappa_W(\lambda)$ ) nach Gleichung (3-10) den Winkel

$$\theta_W(\lambda) = \arcsin \frac{\sin \theta}{n_W(\lambda)} \quad (3-43)$$

und in der Flüssigkeit (Brechungsindex  $n_F(\lambda) + i \cdot \kappa_F(\lambda)$ ) den Winkel

$$\theta_F(\lambda) = \arcsin \frac{\sin \theta}{n_F(\lambda)} \quad (3-44)$$

mit dem Lot ein. Durch die Reflexion an den Grenzflächen wird die von der Behälterwand emittierte Strahlung an der Grenzfläche Behälterwand - Luft nach Gleichung (3-13) abgeschwächt. Die thermische Strahlung des Inhalts erfährt zusätzlich noch den Reflexionsverlust an der Grenzfläche Flüssigkeit - Behälter:

$$\rho_{WL}(\lambda, 0^\circ) = \frac{(n_W(\lambda) - 1)^2 + \kappa_W(\lambda)^2}{(n_W(\lambda) + 1)^2 + \kappa_W(\lambda)^2} \quad (3-45)$$

und 
$$\rho_{FW}(\lambda, 0^\circ) = \frac{(n_W(\lambda) - n_F(\lambda))^2 + (\kappa_W(\lambda) - \kappa_F(\lambda))^2}{(n_W(\lambda) + n_F(\lambda))^2 + (\kappa_W(\lambda) + \kappa_F(\lambda))^2} \quad (3-46)$$

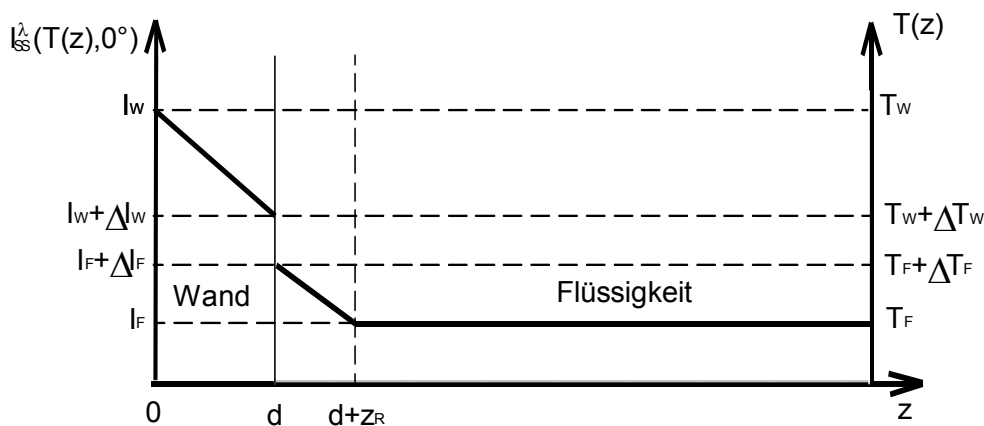
Diese Gleichungen gelten exakt nur für  $\theta = \theta_W = \theta_F = 0^\circ$ . Da typische IR-Detektoren ein Gesichtsfeld von maximal  $80^\circ$  haben, kann Strahlung mit Winkeln von über  $40^\circ$  zur Flächennormalen nicht detektiert werden. Ein Vergleich der Brewster-Winkel nach Gleichung (3-16) mit den möglichen Einfallswinkeln zeigt, dass bei einer Beschränkung auf  $\theta \leq 40^\circ$  für die verwendeten Substanzen  $\theta/\theta_B \leq 0,8$  gilt und nach Abbildung 3-1 die Näherung  $\rho(\theta) = \rho(0^\circ)$  somit zulässig ist.

*Tabelle 3-1: Maximale Einfallswinkel und Brewsterwinkel für unterschiedliche Materialkombinationen*

	$n_W = 1,5$			$n_W = 2,5$		
	$\theta$	$\theta_B$	$\theta/\theta_B$	$\theta$	$\theta_B$	$\theta/\theta_B$
Luft ( $n = 1$ )	40			40		
Wand	28	34	0,8	16	22	0,7
Flüssigkeit ( $n = 1,35$ )	31	48	0,6	31	62	0,5

Die vom Behälterinhalt emittierte Strahlung wird nach Gleichung (3-11) zusätzlich zu den Reflexionsverlusten an den beiden Grenzflächen noch in der Behälterwand längs der Strecke  $d/\cos\theta_W(\lambda)$  absorbiert:

$$\tau(\lambda, \theta) = e^{-\frac{4\pi\kappa_w(\lambda)}{\lambda} \cdot \frac{d}{\cos\theta_w(\lambda)}} \quad (3-47)$$



*Abbildung 3-10: Genähertes Temperaturprofil des Systems Behälterwand - Flüssigkeit*

Mit den Bezeichnungen in Abbildung 3-10 ist die im Außenraum in einem Blickfeld von  $\theta \leq 40^\circ$  zugängliche spektrale spezifische Ausstrahlung des Behälterinhalts

$$M_F(\lambda, T_F, \Delta T_F) = 2\pi \cdot [1 - \rho_{FW}(\lambda, 0^\circ)] \cdot [1 - \rho_{WL}(\lambda, 0^\circ)] \int_0^{40^\circ} d\theta \cdot \sin\theta \cdot I_F^\lambda(T_F, T_F + \Delta T_F, \theta) \cdot e^{-\frac{4\pi\kappa_w(\lambda)d}{\lambda \cos\theta_w(\lambda)}} \cdot \frac{\cos\theta}{n_F(\lambda) \cos\theta_F(\lambda)} \quad (3-48)$$

Der letzte Faktor beschreibt die Aufweitung des Winkelements  $d\theta$  zum Winkelement

$$d\theta'(\lambda) = d\theta \cdot \frac{n(\lambda)\cos\theta}{n'(\lambda)\cos\theta'(\lambda)} \quad (3-49)$$

durch die Brechung. Die Wand trägt zum Überlagerungsspektrum mit

$$M_W(\lambda, T_W, \Delta T_W) = 2\pi \cdot [1 - \rho_{WL}(\lambda, 0^\circ)] \int_0^{40^\circ} d\theta \cdot \sin\theta \cdot I_W^\lambda(T_W, T_W + \Delta T_W, \theta) \cdot \frac{\cos\theta}{n_W(\lambda)\cos\theta_W(\lambda)} \quad (3-50)$$

bei. Die mit einem Strahlungsthermometer im Außenbereich erfasste spektrale spezifische Ausstrahlung setzt sich additiv aus den Beiträgen von Wand und Inhalt zusammen:

$$M(\lambda, T_F, \Delta T_F, T_W, \Delta T_W) = M_F(\lambda, T_F, \Delta T_F) + M_W(\lambda, T_W, \Delta T_W). \quad (3-51)$$

Tabelle 3-2 zeigt die Bedeutung der Ergebnisse der Abschnitte 3.1.2 bis 3.1.4 für das Überlagerungsspektrum.

*Tabelle 3-2: Zusammenfassung der Eigenschaften des Überlagerungsspektrums*

<b>Transmissionsgrad der Behälterwand</b>	$\tau_W(\lambda) \approx 1$	$\tau_W(\lambda) \approx 0$	$0 < \tau_W(\lambda) < 1$
<u>Strahlungsanteil</u>	nur Inhalt	nur Behälter	Inhalt und Behälter
<u>Strahlung des Inhalts</u>			
Materialabhängigkeit (Flüssigkeit)	gering (durch $z_E$ wenn $\Delta l \neq 0$ und $\rho_{FW}$ )	—	gering (durch $z_E$ wenn $\Delta l \neq 0$ und $\rho_{FW}$ )
Materialabhängigkeit (Behälter)	gering (durch $\rho_{FW}$ und $\rho_{WL}$ )	—	hoch (dominiert von $\tau_W(\lambda)$ )
Ort der äquivalenten Temperatur	wandert mit zunehmender Eindringtiefe vom äußeren zum inneren Rand der Grenzschicht	—	wandert mit zunehmender Eindringtiefe vom äußeren zum inneren Rand der Grenzschicht
<u>Strahlung der Wand</u>			
Materialabhängigkeit (Behälter)	—	gering (durch $\rho_{WL}$ )	hoch (dominiert von $\tau_W(\lambda)$ )
Ort der äquivalenten Temperatur	—	Behälteroberfläche	Behälteroberfläche (für $z_E \ll d$ und $z_E \gg d$ , dazwischen bis $0,3d$ )

Abbildung 3-11 stellt das Ergebnis einer exemplarischen Berechnung des Überlagerungsspektrums für die Materialkombinationen IG2 - Wasser und Polyethylen - Wasser mit Daten aus Anhang B.2 bzw. von Downing et al. [22] dar. Wegen der gebräuchlicheren Werte finden

hier, wie im Folgenden häufig, statt der absoluten Temperaturangaben die Temperaturen  $\vartheta$  in °C Gebrauch.

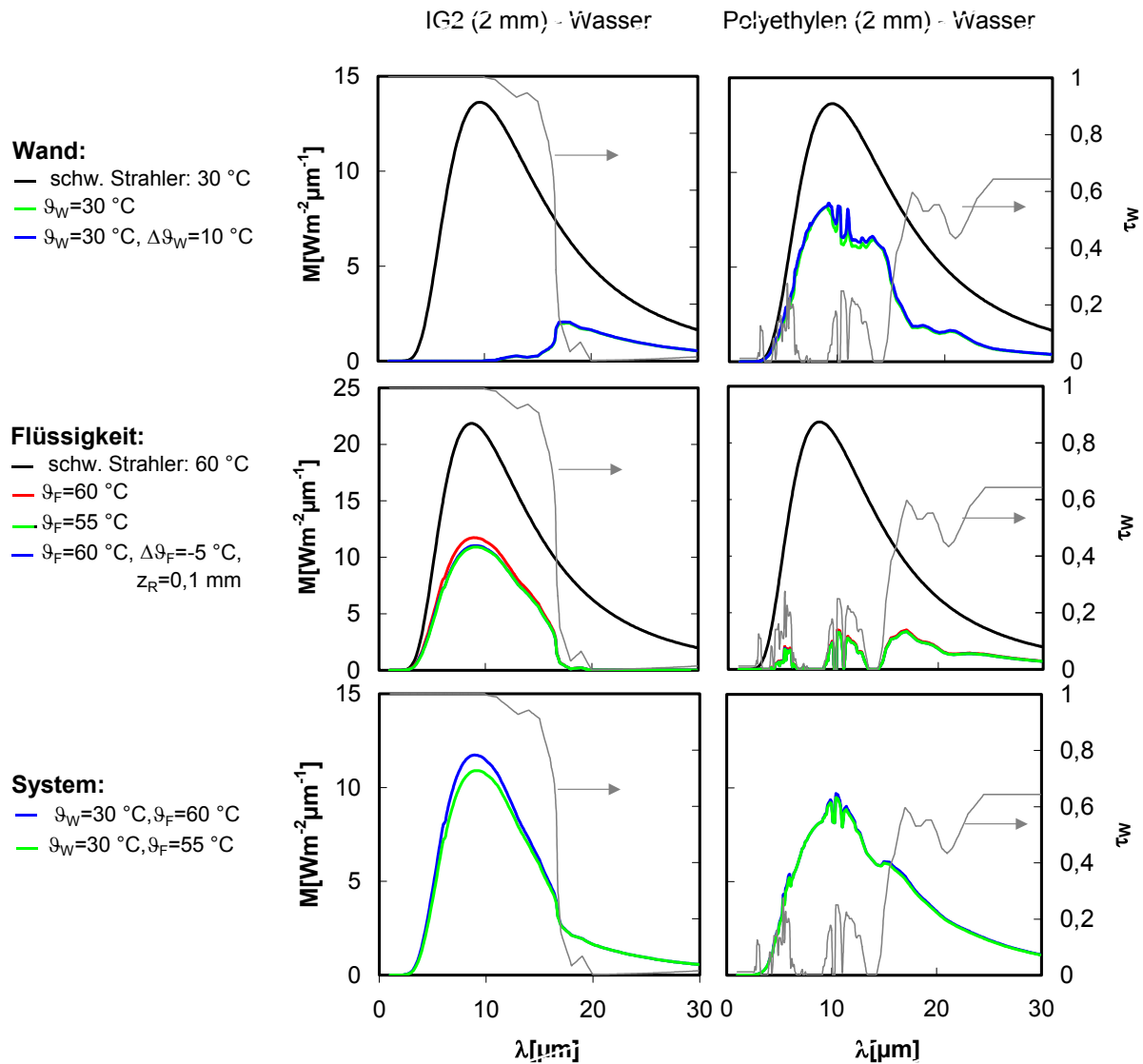


Abbildung 3-11: Emissionsspektrum von Behälterwand ( $\vartheta_W = 30\text{ °C}$ ), Flüssigkeit ( $\vartheta_F = 55\text{ °C}$  bzw.  $60\text{ °C}$ ) und System für die Kombinationen IG2-Wasser und Polyethylen-Wasser sowie Transmissionsgrad der Wand

Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Behältermaterials. Während bei IG2 sowohl Regionen mit reiner Wandemission als auch mit reiner Flüssigkeitsstrahlung vorliegen, lassen sich diese Bereiche beim Polyethylen mit durchgehend  $0 < \tau(\lambda) < 1$  nicht trennen. Nach Abbildung 3-9 liegt daher bei Polyethylen  $z_{eff}$  für die Wandstrahlung nicht direkt an der Oberfläche wie bei IG2, sondern verschiebt sich im Bereich um  $10\text{ }\mu\text{m}$  ins Wandinnere, was für den in Abbildung 3-11 dargestellten Temperaturverlauf bei  $\Delta\vartheta_W = 10\text{ °C}$  zu einer Reduzierung der Strahlungsintensität führt. Wegen der geringen Eindringtiefe von Infrarotstrahlung in Wasser entspricht selbst bei einer Ausdehnung der Randschicht von  $z_R = 0,1\text{ mm}$  die Strahlung der Flüssigkeit der Temperatur an der Grenzfläche. Der Anteil dieser Strahlung, der im Außenbereich detektiert werden kann, hängt wiederum vom Behältermaterial ab.

### 3.2 Bestimmung der Innentemperatur aus dem Überlagerungsspektrum

Bei der Messung durch eine nur teilweise transparente Wand bestimmt die Temperaturverteilung in der Wand und in der Flüssigkeit den Strahlungsfluss im Außenraum. Daher reicht ein einzelner Messwert nicht aus, um die Innentemperatur zu bestimmen. Auch der folgende Fall, bei dem die Wandstärke und die Temperaturen an der Außen- und Innenfläche der Behälterwand das Temperaturprofil vollständig festlegen, erfordert die Ermittlung von mindestens zwei unabhängigen Messwerten, um daraus die Temperatur der Flüssigkeit zu bestimmen.

Wird die Behälterwand ( $T(z) = T_W$ ) mit einer Flüssigkeit ( $T(z) = T_F$ ) in Kontakt gebracht, und sowohl die Außentemperatur der Wand als auch die der Flüssigkeit an der Grenzfläche zum Behälter konstant gehalten, so stellt sich, wie Abbildung C-1 zeigt, nach  $0,3 \cdot \tau_{rel}$  ein stationärer Zustand mit annähernd linearem Temperaturprofil ein. Die thermische Relaxationszeit

$$\tau_{rel} = d^2 \cdot \frac{\rho_D c_P}{\lambda} \quad (3-52)$$

bestimmt als maßgebliche Kenngröße den zeitlichen Verlauf von Temperatursgleichsvorgängen [31] in der Behälterwand. Sie wird durch die Stoffgrößen Dichte ( $\rho_D$ ), spezifische Wärmekapazität ( $c_P$ ) und spezifische Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) bestimmt und liegt für die in dieser Arbeit untersuchten Behälterwerkstoffe und  $d = 2$  mm zwischen 7 und 35 s.

Wenn sich bei ausreichender Durchmischung des Inhalts die Behälteraußentemperatur  $T_W$  bzw. die Innentemperatur  $T_F$  deutlich langsamer ändern als die Einstellung des stationären Zustandes in der Behälterwand erfolgt, so beschreibt das in Abbildung 3-12 dargestellte Temperaturprofil spätestens nach  $0,3 \cdot \tau_{rel}$  in guter Näherung die Temperaturverteilung im System (vgl. Abbildung C-3).

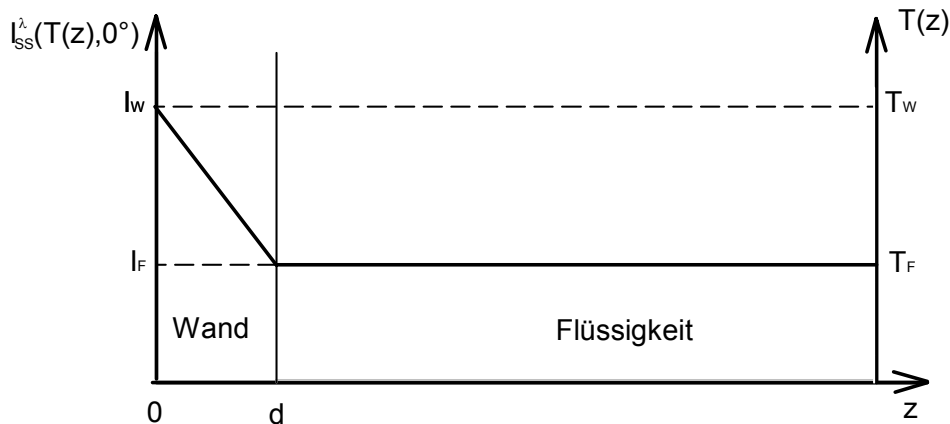


Abbildung 3-12: Idealisierte Temperaturverteilung

Die Betrachtung des Strahlungsflusses in verschiedenen Wellenlängenbereichen ermöglicht es, mehrere unabhängige Informationen zu einem Temperaturprofil zu gewinnen.

Die Integration der spektralen spezifischen Ausstrahlung nach Gleichung (3-51) über den Bereich von  $1 \mu\text{m}$  bis  $\lambda_{grenz}$  liefert die in Abbildung 3-13 dargestellten Ergebnisse für die Temperaturverteilung aus Abbildung 3-12.



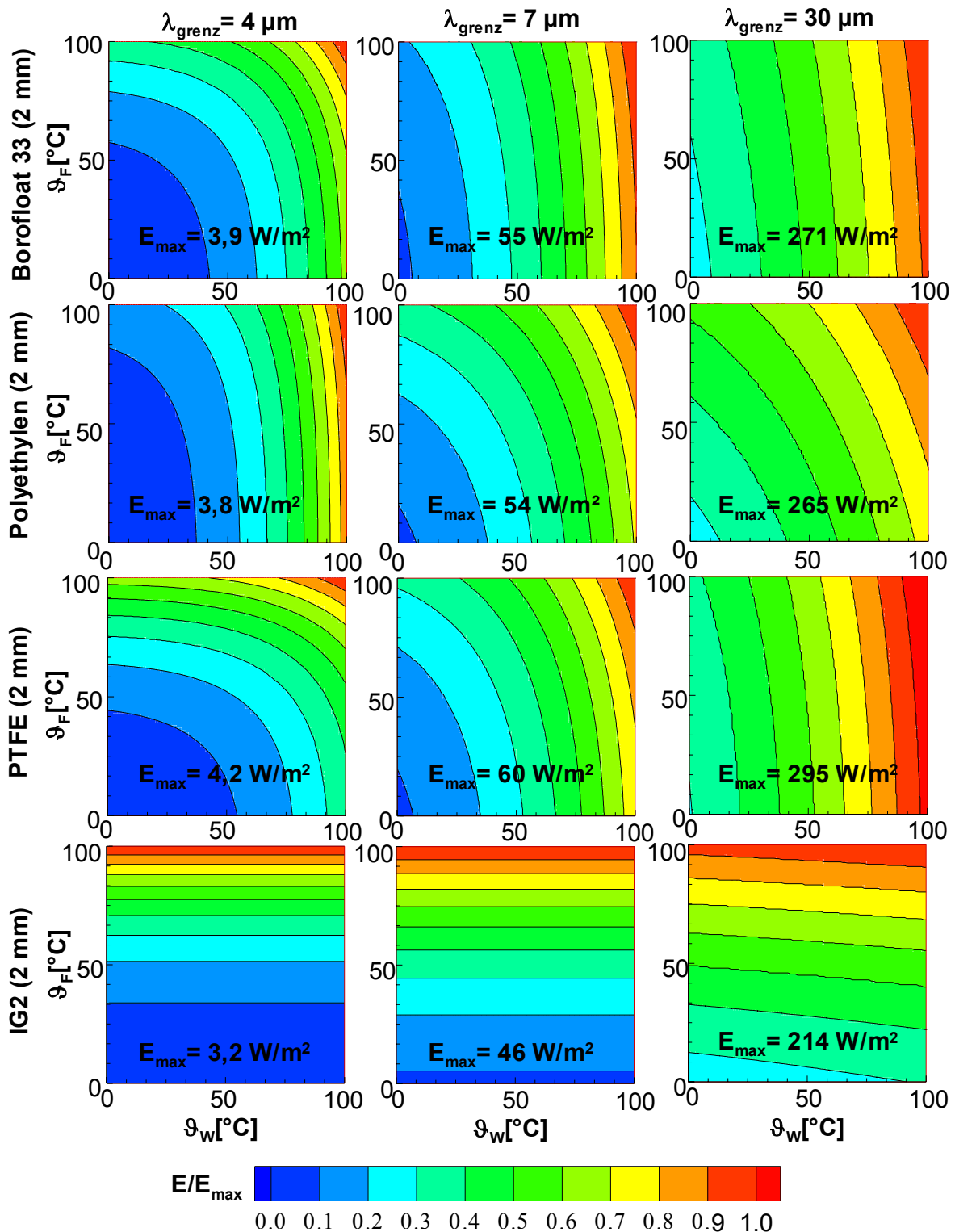


Abbildung 3-13: Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke  $E$  vom spektralen Messbereich, vom Behältermaterial sowie von Flüssigkeits- und Wandtemperatur, bezogen auf das Maximum der Bestrahlungsstärke  $E_{\text{max}}$  bei  $\vartheta_w = \vartheta_f = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Wie erwartet, weist der Verlauf der Linien mit  $\Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}}) = \text{const.}$  eine starke Materialabhängigkeit auf. Während bei Borofloat 33 wegen des schmalen, kurzwelligen Bereichs hoher Transparenz der Strahlungsfluss nur wenig von der Innentemperatur abhängt und dieser Einfluss zudem mit steigendem  $\lambda_{\text{grenz}}$  schnell sinkt, zeigt sich bei IG2 erst für  $\lambda_{\text{grenz}} > 20 \mu\text{m}$  eine Abhängigkeit des Strahlungsflusses von der Wandtemperatur und somit eine Änderung der Steigung der Linien mit konstantem  $\Phi$ .

Die Innentemperatur kann nur für IG2 mit  $\lambda_{\text{grenz}} < 15 \mu\text{m}$  direkt aus  $\Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}})$  bestimmt werden. Sobald der Strahlungsfluss auch von  $\vartheta_W$  abhängt, ist es aber möglich,  $\vartheta_F$  über zwei Informationen  $\Phi_1 = \Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}} = \lambda_1)$  und  $\Phi_2 = \Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}} = \lambda_2)$  aus verschiedenen Spektralbereichen als Schnittpunkt der beiden Linien, die den Messwerten entsprechen, zu ermitteln.

Die erreichbare Auflösung bei der Bestimmung der Innentemperatur hängt, wie Abbildung 3-14 verdeutlicht, von verschiedenen Parametern ab. Dies sind die lokalen Steigungen der zum jeweiligen Messwert gehörenden Linien konstanten Strahlungsflusses in den Messkanälen, die durch den Behälter und die spektrale Festlegung der Filter bestimmt sind. Fehler bei der Bestimmung von  $\Phi$  gehen über den Abstand der Linien  $\Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}}) = \Phi$  und  $\Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}}) = \Phi + \Delta\Phi$  innerhalb eines Kanals in die Messgenauigkeit ein.

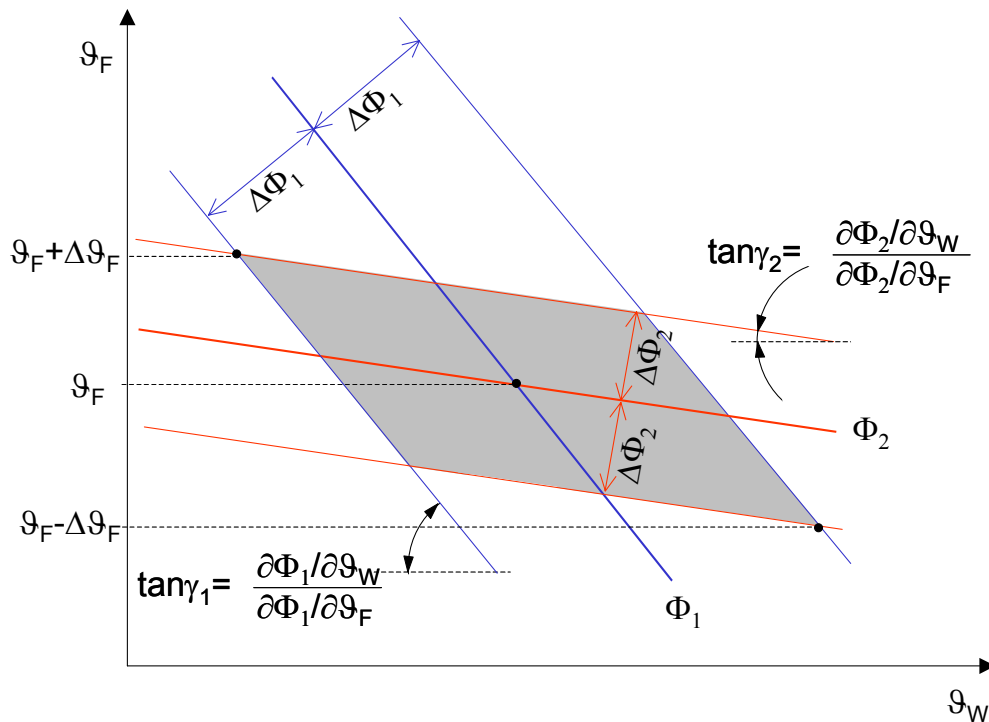


Abbildung 3-14: Bestimmung der Innentemperatur aus der Steigung der Linien konstanten Strahlungsflusses

Geometrische Überlegungen ergeben als resultierenden Messfehler

$$\Delta \vartheta_F = \frac{\Delta \Phi_1 \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta_W}} + \Delta \Phi_2 \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta_W}}}{\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta_F} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta_W}} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta_F} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta_W}}} = \frac{\Delta \Phi_1 \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta_W}} + \Delta \Phi_2 \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta_W}}}{\tan \gamma_1 - \tan \gamma_2}. \quad (3-53)$$

Wenn der Strahlungsfluss in beiden Kanälen von  $\vartheta_W$  abhängt, so verhält sich der Fehler bei der Schnittpunktsbestimmung wegen [15]

$$\frac{1}{\tan \gamma_1} - \frac{1}{\tan \gamma_2} = \frac{\sin(\gamma_2 - \gamma_1)}{\sin \gamma_1 \sin \gamma_2} \quad (3-54)$$

wie  $\sin \gamma_1$  bzw.  $\sin \gamma_2$  und ist umgekehrt proportional zum Sinus des eingeschlossenen Winkels. Die Summanden im Zähler von Gleichung (3-55) beschreiben den Abstand der zum Strahlungsfluss  $\Phi_i$  und  $\Phi_i + \Delta\Phi_i$  gehörenden Tangenten an die Linien konstanten Strahlungsflusses in Richtung der  $\vartheta_W$ -Achse.

Der Strahlungsfluss lässt sich für alle untersuchten Behälter und alle Werte von  $\lambda_{\text{grenz}}$  durch ein Polynom des Typs

$$\Phi(\vartheta_W, \vartheta_F, \lambda_{\text{grenz}}) = A_9 \vartheta_W^3 + A_8 \vartheta_W^2 \vartheta_F + A_7 \vartheta_W \vartheta_F^2 + A_6 \vartheta_F^3 + A_5 \vartheta_W^2 + A_4 \vartheta_W \vartheta_F + A_3 \vartheta_F^2 + A_2 \vartheta_W + A_1 \vartheta_F + A_0 \quad (3-56)$$

annähern (zur Berechnung vgl. Abschnitt 3.3), dessen Koeffizienten von  $\lambda_{\text{grenz}}$  und vom Behältermaterial abhängen. Der Temperaturgradient in der Wand, den die Temperatur an der Außenfläche und die Temperatur der Flüssigkeit gemeinsam bestimmen, erfordert dabei die Kopplungsglieder.

Auch bei einer Beschränkung auf den Bereich realistischer Temperaturpaare ( $\vartheta_W, \vartheta_F$ ) kann bei diesem Polynomtyp durch eine zweikanalige Messung nicht ausgeschlossen werden, dass sich mehrere Schnittpunkte ergeben. Das Einbeziehen weiterer Kanäle löst diese Mehrdeutigkeit auf.

Dann besteht auch die Möglichkeit, den Ausfall eines Kanals zu erkennen, da kein gemeinsamer Schnittpunkt gefunden werden kann. Um diesen Kanal zu identifizieren, müssen mindestens vier Spektralbereiche ausgewertet werden. Im Gegensatz zu den drei intakten Kanälen liefert der defekte Kanal gemeinsam mit zwei weiteren keinen gemeinsamen Schnittpunkt.

Diese Überlegungen geben zusammen mit der gesteigerten Messgenauigkeit und der Möglichkeit zur Anpassung an die verschiedenen Behältermaterialien den Ausschlag für die Konzeption eines vierkanaligen Strahlungs-pyrometers zur Messung der Innentemperatur. Ein Kanal mit mittlerer Grenzwellenlänge ( $\lambda_{\text{grenz}} \approx 7 \mu\text{m}$ ) wird durch einen Kanal mit hoher Bandbreite ( $\lambda_{\text{grenz}} \approx 30 \mu\text{m}$ ) ergänzt, um auch bei IG2 Schnittpunkte zu erhalten. Da im angestrebten Temperaturbereich Flüssigkeiten in Behältern aus Borofloat 33 am schwierigsten zu vermessen sind, decken zwei Kanäle ( $\lambda_{\text{grenz}} \approx 4 \mu\text{m}$  bzw.  $5 \mu\text{m}$ ) den kurzwelligen Bereich ab.

### 3.3 Auswertungsmethoden

Zur numerischen Berechnung der Innentemperatur aus dem in vier Kanälen gemessenen Strahlungsfluss liegt es nahe, mittels Regressionsverfahren [35] für jeden Kanal  $K$  aus Kalibrierungsmessungen ein Polynom  $\Phi_K(\vartheta_W, \vartheta_F)$  des in Gleichung (3-56) vorgeschlagenen Typs zu bestimmen. Die Wahl der Koeffizienten minimiert dabei für die Messwerte ( $\Phi_{1,i}, \Phi_{2,i}, \Phi_{3,i}, \Phi_{4,i}, \vartheta_{W,i}, \vartheta_{F,i}$ ) die Summe der Fehlerquadrate

$$\sum_i (\Phi_{K,i} - \Phi_K(\vartheta_{W,i}, \vartheta_{F,i}))^2 \quad (3-57)$$

Die Forderung, dass die erste Ableitung dieser Summe nach den Koeffizienten des Polynoms verschwindet, führt zu einem linearen Gleichungssystem mit zehn Gleichungen und den Koeffizienten als Unbekannten.

Nur wenn gewährleistet ist, dass die Temperaturpaarung  $(g_W, g_F)$  immer zu identischen Messwerten  $(\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4)$  führt, kann die Innentemperatur zuverlässig als Lösung des Gleichungssystems

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \Phi_1(g_W, g_F) \\ \Phi_2 &= \Phi_2(g_W, g_F) \\ \Phi_3 &= \Phi_3(g_W, g_F) \\ \Phi_4 &= \Phi_4(g_W, g_F)\end{aligned}\tag{3-58}$$

ermittelt werden. Da die Paarung  $(g_W, g_F)$  das Temperaturprofil nicht vollständig beschreibt, können nach Abschnitt 3.1.4 geringfügig abweichende Strahlungsmesswerte auftreten. Diese führen zusammen mit dem Sensorrauschen dazu, dass sich für das überbestimmte Gleichungssystem (3-58) keine gemeinsame Lösung finden lässt oder bereits zur Unlösbarkeit zweier Gleichungen.

### 3.3.1 Schnittpunktmethode

Der folgende Abschnitt beschreibt ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren, das sich aufgrund seiner Toleranz gegenüber Messfehlern zur Lösung des Gleichungssystems (3-58) eignet. Zur Erklärung der Wirkungsweise wird auf das Vokabular der Fuzzi-Logik, für die [44] und [77] einen guten Überblick geben, zurückgegriffen.

Als Wissensbasis dienen

- die Kalibrierungsmessungen, die den gesamten geforderten Bereich von  $(g_W, g_F)$  abdecken,
- das Ergebnis des Modells, dass ein Polynom des in Gleichung (3-56) angegebenen Typs den Strahlungsfluss in jedem Kanal gut beschreibt,
- das Sensorrauschen bzw. die Streuung der Messwerte und
- eine Abschätzung der Schwankungsbreite des Strahlungsflusses für verschiedene Temperaturprofile.

Eine  $101 \times 101$ -Matrix stellt den Bereich der möglichen Paarungen von Außen- und Innentemperatur (jeweils 0 bis 100 °C) dar. Das aus den Kalibrierungsmessungen nach Gleichung (3-57) berechnete Polynom  $\Phi_K(g_W, g_F)$  gibt für jedes Matrixelement den im jeweiligen Kanal zu erwartenden mittleren Strahlungsfluss an. Wie Abbildung 3-15 zeigt, legt dessen Differenz zum tatsächlichen Messwert  $\Phi_K$  die Zugehörigkeit  $\mu_K(g_W, g_F)$  des Matrixelements zur unscharfen Menge „nach Kanal  $K$  mögliche Temperaturpaarungen“ fest.

Die Parameter  $\Delta\Phi_p$  und  $\Delta\Phi_s$  beinhalten dabei den Einfluss des Temperaturprofils und das Rauschen.

Für die Ermittlung der Zugehörigkeit  $\mu(g_W, g_F)$  zur unscharfen Menge „mögliche Temperaturpaarungen“ aus den  $\mu_K(g_W, g_F)$  stehen verschiedene Aggregationsoperatoren zur Auswahl:

$$\mu^{Min}(g_W, g_F) = \text{Min}(\mu_1(g_W, g_F), \mu_2(g_W, g_F), \mu_3(g_W, g_F), \mu_4(g_W, g_F))\tag{3-59}$$

oder 
$$\mu^{II}(g_W, g_F) = \mu_1(g_W, g_F) \cdot \mu_2(g_W, g_F) \cdot \mu_3(g_W, g_F) \cdot \mu_4(g_W, g_F).\tag{3-60}$$

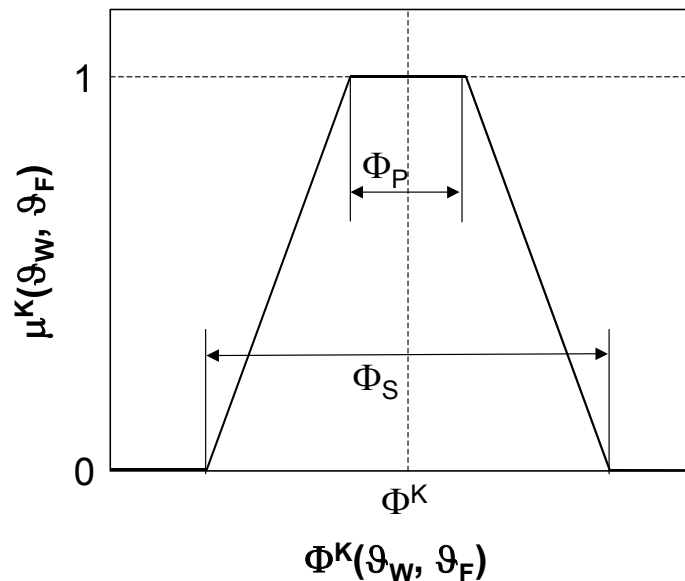


Abbildung 3-15: Definition der Zugehörigkeitsfunktion zur Menge „nach Kanal K mögliche Temperaturpaarungen“

Die Beziehung (3-59) betrachtet dabei die resultierende Menge als Durchschnitt der für die einzelnen Kanäle zutreffenden Temperaturpaarungen. Die Definition (3-60) erfolgt analog zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Auftretens unabhängiger Ereignisse. Es gilt:

$$\mu^{II}(\vartheta_W, \vartheta_F) \leq \mu^{\text{Min}}(\vartheta_W, \vartheta_F) \leq 1. \quad (3-61)$$

Es folgt die Umsetzung der unscharfen Menge der möglichen Temperaturpaarungen in einen scharfen Messwert für die Innentemperatur. Dazu bieten sich die Berechnung des Flächenschwerpunkts oder die Bestimmung des Maximums bzw. des Mittelwerts der Maxima an.

Abbildung 3-16 zeigt die berechneten Zugehörigkeitsfunktionen  $\mu^{II}(\vartheta_W, \vartheta_F)$  für modellierte Werte des Strahlungsflusses und verschiedene Wertepaare  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ . Die Parameter für die Zugehörigkeitsfunktionen der einzelnen Kanäle nähern dabei eine Normalverteilung mit einer Standardabweichung von 0,015 an, was den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 für die Abweichung der Spannungsmesswerte von den Ausgleichswerten der Kalibrierung entspricht. Die erwartete starke Abhängigkeit der Schnittpunktsbestimmung vom Behältermaterial bestätigt sich. Zudem ergeben sich mit zunehmender Temperatur kleinere Bereiche hoher Zugehörigkeit, die Messgenauigkeit steigt.

Insbesondere die sichelförmigen unscharfen Mengen bei Polyethylen zeigen, dass sich die Bildung des Flächenschwerpunkts hier nicht zur Transformation in einen scharfen Wert eignet. Daher wird die Innentemperatur, die sich aus dem Mittelwert der Maxima ergibt, als Ergebnis verwendet.

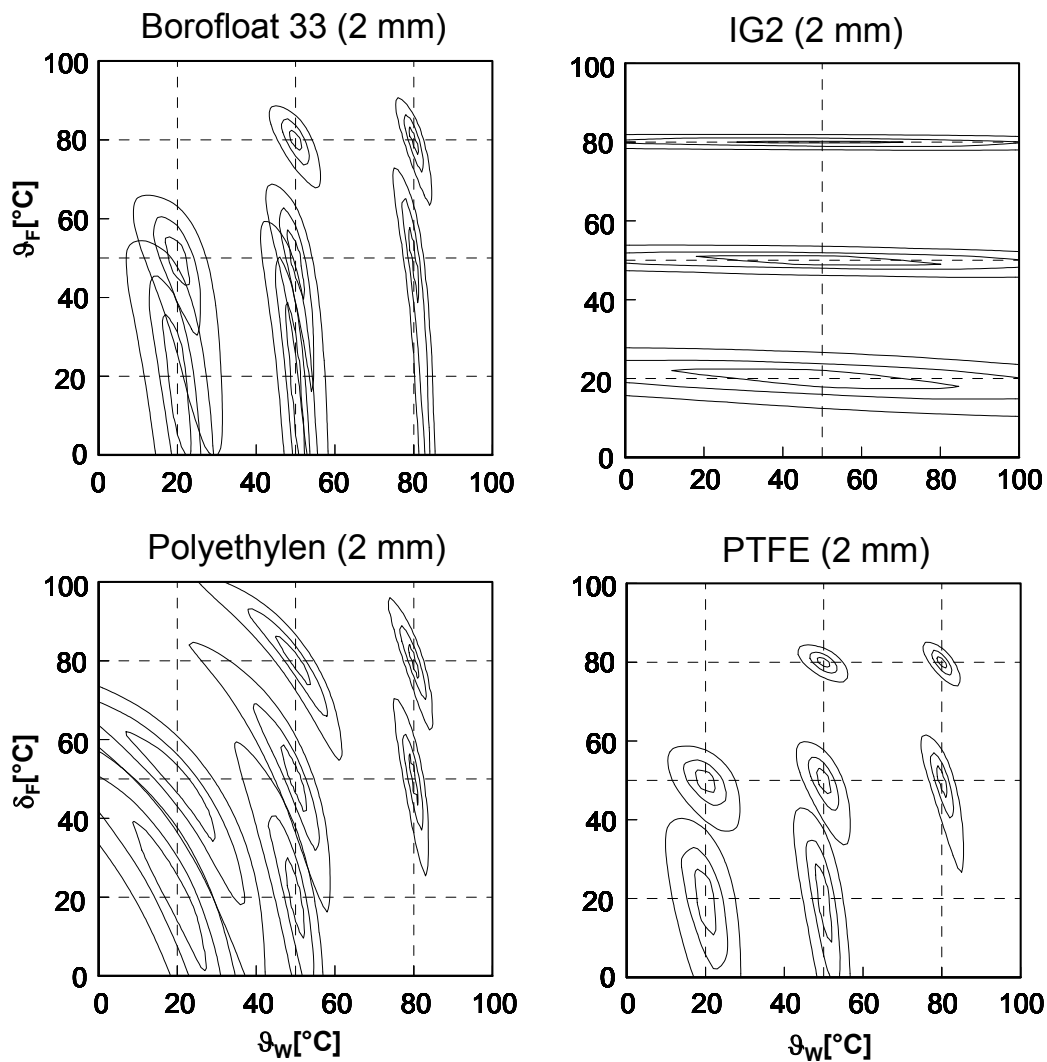


Abbildung 3-16: Zugehörigkeitsfunktion zu der unscharfen Menge „Mögliche Temperaturpaarung“ für verschiedene Behälter und Temperaturpaare (Parameter:  $\Phi_P = 0,015 \cdot \Phi_K^{\max}$  und  $\Phi_S = 0,06 \cdot \Delta\Phi_K^{\max}$ , Höhenlinien für  $\mu^{\pi}(\vartheta_W, \vartheta_F) = 0,1, 0,5$  und  $0,9$ )

### 3.3.2 Approximation mit Polynomen

Eine weitere Methode, die Innentemperatur zu bestimmen, besteht darin, aus Kalibrierungsmessungen ein Ausgleichspolynom

$$\vartheta_F(\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4) = \sum_{i,j,k,l} A_{ijkl} \Phi_1^i \Phi_2^j \Phi_3^k \Phi_4^l \quad (3-62)$$

zu ermitteln und dieses auf die aktuellen Messwerte ( $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ ) anzuwenden. Bei der Auswahl des Polynomtyps gibt nicht die physikalische Begründbarkeit aus dem Modell, sondern die beste Anpassung der Kalibrierdaten den Ausschlag. Beim zweikanaligen Sensor [26, 67] ergab sich die Notwendigkeit, Polynome bis zum Grad vier zu verwenden. Koppelglieder waren nicht erforderlich. Daher reichen dort neun Koeffizienten aus. Weil Approximationspolynome mit steigender Zahl von Koeffizienten zunehmend zu Schwingungen neigen,

die der Realität nicht entsprechen, werden sie im Rahmen dieser Arbeit für die beiden hinzugekommenen Kanäle um maximal zwei Glieder ergänzt. So ergeben sich Polynome maximal vierten Grades mit höchstens elf Koeffizienten zur Approximation der Kalibrierdaten.

Um die Eignung dieses Verfahrens zu untersuchen, erfolgt die Berechnung der Koeffizienten aus den modellierten Werten für den Strahlungsfluss für verschiedene Polynomtypen, die den beschriebenen Randbedingungen gehorchen. Als Datenbasis dienen jeweils die Temperaturpaare, die in Abbildung 3-17 in den markierten Bereichen um die Gleichgewichtslinie

$$\vartheta_F(\vartheta_W) = \vartheta_F^{GW}(\vartheta_W), \quad (3-63)$$

liegen, entlang der eine langsame Temperaturänderung ablaufen würde. Für Punkte im Datenbereich X gilt

$$\left| \vartheta_F(\vartheta_W) - \vartheta_F^{GW}(\vartheta_W) \right| \leq \Delta_x \quad (3-64)$$

mit  $\Delta_x$  als Breite der Datenbasis. Es ist also möglich, das Approximationspolynom an den Prozess, bei dem das Strahlungsthermometer eingesetzt werden soll, anzupassen, indem man die Datenbasis auf die Temperaturpaare beschränkt, die später auftreten können.

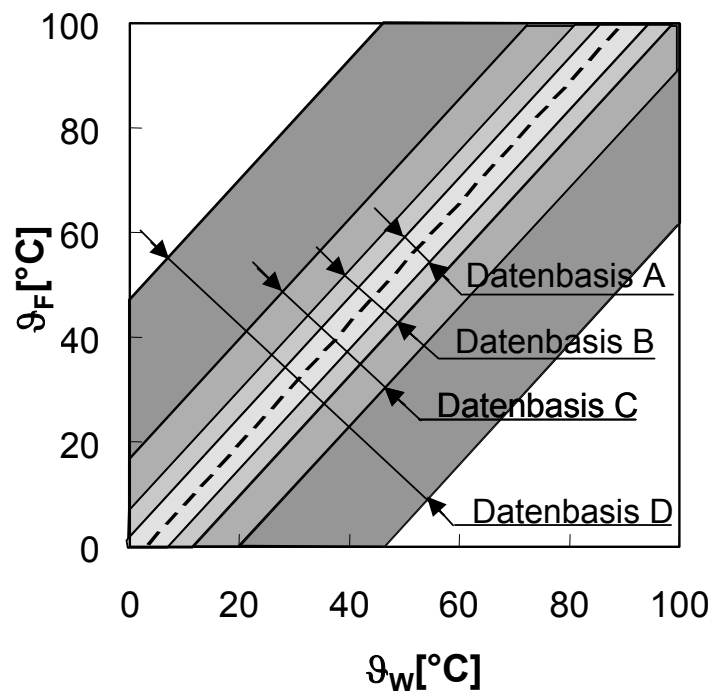


Abbildung 3-17: Datenbasen zum Testen der Approximationspolynome

Bei jedem Behälterwerkstoff kommt der Polynomtyp zum Einsatz, der die geringste Standardabweichung zwischen den berechneten Werten und den Ausgangswerten der Datenbasis liefert. Die Koeffizienten hängen dabei von der Wahl der Datenbasis ab. Bei vergleichbarer Anpassung dieser Werte durch unterschiedliche Polynomtypen gibt die Standardabweichung über die gesamte  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene den Ausschlag, da diese die Qualität der Extrapolation beschreibt.

Diese Kriterien führen zu folgenden Polynomtypen:

- Borofloat 33, PTFE:

$$\vartheta_F(\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4) = A_{10}\Phi_1^4 + A_9\Phi_1^3 + A_8\Phi_1^2 + A_7\Phi_1 + A_6\Phi_4^4 + A_5\Phi_4^3 + A_4\Phi_4^2 + A_3\Phi_4 + A_2\Phi_2 + A_1\Phi_3 + A_0, \quad (3-65)$$

- IG2:

$$\vartheta_F(\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4) = A_9\Phi_1^3 + A_8\Phi_1^2 + A_7\Phi_1 + A_6\Phi_3^3 + A_5\Phi_3^2 + A_4\Phi_3 + A_3\Phi_4^3 + A_2\Phi_4^2 + A_1\Phi_4 + A_0, \quad (3-66)$$

- PE:

$$\vartheta_F(\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4) = A_8\Phi_1^2 + A_7\Phi_1 + A_6\Phi_2^2 + A_5\Phi_2 + A_4\Phi_3^2 + A_3\Phi_3 + A_2\Phi_4^2 + A_1\Phi_4 + A_0. \quad (3-67)$$

### 3.3.3 Bewertung der Methoden

Abbildung 3-18 zeigt die Ergebnisse der Innentemperaturbestimmung mit dem ausgewählten Approximationspolynom für die verschiedenen Behälter und Datenbereiche im Vergleich zu den Ergebnissen der Schnittpunktmethode (Parameter wie in Abbildung 3-16), jeweils bezogen auf die Breite des Datenbereichs  $\Delta_x$ . Nimmt man als Wert für die Innentemperatur  $\vartheta_F = \vartheta_F^{GW}(\vartheta_W)$  an, was einer Schätzung aus der besser zugänglichen Temperatur der Außenwand entspricht, so ergibt sich als Standardabweichung  $0,6 \cdot \Delta_x$ . Auch dieser Wert ist in Abbildung 3-18 gekennzeichnet, da er als Vergleichswert für den Nutzen der mehrkanaligen Messung dient.

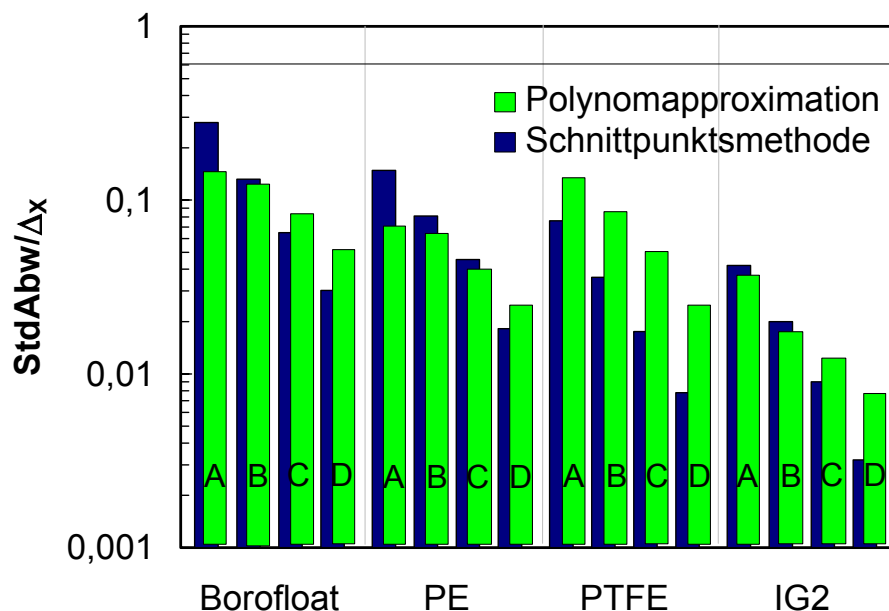


Abbildung 3-18: Standardabweichung für unterschiedliche Auswertemethoden und Datenbasen  $X$ , jeweils normiert auf die Breite  $\Delta_x$  der Datenbasis



Beide Auswertungsmethoden führen für Borofloat 33 zu einer Standardabweichung, die etwa um das Achtfache höher ist als bei IG2. Der Vergleichswert von  $0,6 \cdot \Delta_x$  wird in keinem Fall überschritten.

Der absolute Wert der Standardabweichung hängt bei der Schnittpunktmethode kaum von der untersuchten Datenbasis ab. Bei der Berechnung mittels Polynomapproximation zeigt sich eine starke Abhängigkeit. Die Standardabweichung steigt mit zunehmender Breite des Bereichs an, jedoch langsamer als  $\Delta_x$ .

Mit dem vorgeschlagenen Messverfahren lässt sich die Innentemperatur aus exakten Messwerten des Strahlungsflusses somit deutlich genauer bestimmen als über eine bloße Messung der Temperatur der Außenwand. Die Auswirkung von zufälligen Messfehlern auf die Genauigkeit wird Abschnitt 4.1 untersucht. Die Auswertungsmethode kann je nach Messaufgabe gewählt werden. Generell ergibt die Modellrechnung die Überlegenheit der Schnittpunktberechnung gegenüber dem Approximationspolynom. Ist sichergestellt, dass nur Temperaturpaare in einem engen Temperaturband auftreten, reduziert sich durch Anwendung eines Approximationspolynoms der Aufwand bei den Kalibrierungsmessungen ohne Verlust der Genauigkeit. Die in 3.2 beschriebene Redundanz geht dabei aber verloren.

### 3.4 Realisierung des Sensors

#### 3.4.1 Optik

Bei der Wahl der Entfernung zwischen Strahlungsquelle und Detektoren konkurriert die Forderung nach möglichst kleiner Bauform und damit Unabhängigkeit von den atmosphärischen Fenstern mit dem Anspruch, eine Erwärmung der Detektoren beim Aufheizen des Gefäßes zu verhindern. Ein Abstand von  $r = 100 - 200$  mm erfüllt beide Forderungen.

Ohne dazwischenliegende Optik erfasst ein Detektor mit dem Durchmesser  $a$  nach Beziehung (2-33) den Anteil

$$q_{\text{ohne}} = \frac{\int_0^{\text{atan}(a/2r)} d\theta \cos \theta \sin \theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta} \approx \left(\frac{a}{2r}\right)^2 \quad (3-68)$$

des Strahlungsflusses eines Lambert-Strahlers, dessen Querschnitt klein gegen den Abstand  $r$  ist. Daneben trifft auch Hintergrundstrahlung aus seinem gesamten übrigen Blickfeld auf den Detektor.

Eine abbildende Optik begrenzt das Blickfeld und erhöht die Ausbeute durch den Abbildungsmaßstab und durch den größeren Erfassungsbereich der Linse bzw. des Spiegels.

Eine Linse mit der Brennweite  $f_0$  bildet eine Strahlungsquelle im Abstand  $g$  zur Hauptebene auf einen Detektor im Abstand  $b$  mit

$$\frac{1}{f_0} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad (3-69)$$

ab. Der Abbildungsmaßstab beträgt dann

$$V_{\text{Abb}} = \frac{b}{g}. \quad (3-70)$$

Deckt die Linse den gesamten Erfassungsbereich des Detektors ab, so beträgt der wirksame Optikedurchmesser  $D_{Abb} = 2b \tan \theta_{DET}$ . Der Strahlungsfluss in der Detektorebene verhält sich zum Strahlungsfluss am Gefäß wie

$$q_{Abb} = \left(\frac{g}{b}\right)^2 \cdot \frac{\int_0^{\arctan(D_{Abb}/g)} d\theta \cos \theta \sin \theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta} = \left(\frac{g}{b}\right)^2 \cdot \frac{b^2 \tan^2 \theta_{DET}}{g^2 + b^2 \tan^2 \theta_{DET}} = \frac{\tan^2 \theta_{DET}}{1 + V_{Abb}^2 \tan^2 \theta_{DET}}. \quad (3-71)$$

Wegen des großen benötigten Optikedurchmessers muss für die vier Kanäle eine gemeinsame Optik verwendet werden. Die beobachtete Fläche auf der Strahlungsquelle ergibt sich dann aus der Geometrie der Detektoranordnung, vergrößert um  $1/V_{Abb}$ . Soll das Gesichtsfeld eines einzelnen Kanals die Mittelwertbildung über einen Bereich des Gefäßes mit mindestens 5 mm Durchmesser ermöglichen, erfordert dies bei Detektorabmessungen unter 2 mm einen Abbildungsmaßstab von  $V_{Abb} \leq 0,4$ . Der Mittenabstand der von den einzelnen Kanälen ausgewerteten Flächen beträgt dann beim Einsatz von Einzeldetektoren im TO5 Gehäuse (max. Durchmesser 10,2 mm) mindestens 25,6 mm.

Insbesondere im Sichtbaren und im nahen Infrarot werden statt der abbildenden Optik auch Lichtwellenleiter für die Übertragungsstrecke vom Sender zum Empfänger eingesetzt. Es stehen aber keine Materialien zur Verfügung, die im Wellenlängenbereich von 1 bis 30  $\mu\text{m}$  vollständig transparent sind. Um nicht auf die Vorteile von Lichtleitern, die vor allem bei nicht sichtbarem Licht in der leichten Justierbarkeit, der wohldefinierten beobachteten Fläche und - daraus resultierend - der einfacheren Bedienung liegen, verzichten zu müssen, kommen beim in dieser Arbeit entwickelten Strahlungsthermometer innen vergoldete Röhren zum Einsatz. Die Totalreflexion an der Innenseite eines verspiegelten Rohres ersetzt dann die Reflexion durch den Brechungsindexunterschied in einem Lichtwellenleiter.

Das Rohr nimmt die Strahlung an der Strahlungsquelle auf. Durch Mehrfachreflexion gelangt sie zum Detektor, der direkt am Rohrende angebracht werden kann. Dabei ändert sich der Winkel des Strahls zur Rohrachse nicht. Intensität und Winkelverteilung der Strahlung verhalten sich wie am Rohreingang. Der Rohrquerschnitt bestimmt das Blickfeld. Die Durchmischung der Strahlung im Rohr verursacht eine Mittelung über die beobachtete Fläche. Nur der Öffnungswinkel des Detektors beschränkt die Ausbeute

$$q_{Rohr} = \frac{\int_0^{\theta_{DET}} d\theta \cos \theta \sin \theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta} = \sin^2 \theta_{DET}. \quad (3-72)$$

Die Beziehungen (3-71) und (3-72) zeigen, dass selbst bei  $V_{Abb} \rightarrow 0$  das als Lichtleiter eingesetzte Rohr den Anteil

$$\frac{q_{Rohr}}{q_{Abb}} = \cos^2 \theta_{DET} \quad (3-73)$$

der Ausbeute einer abbildenden Optik erreicht, bei gängigen Detektoren mit  $\theta_{DET} = 40^\circ$  etwa 60 %.

Der Transmissionsverlust einer Linsenoptik, der in diesen Überlegungen nicht berücksichtigt ist, beträgt nach Abbildung 2-17 mindestens 30 %. Ihr Einsatz bringt daher keine signifikante

Intensitätssteigerung. Eine Spiegeloptik könnte dieses Problem lösen. Da für den Bau des Prototypen zur Validierung des Messprinzips kein Detektorarray zur Verfügung steht, wird trotz der etwas niedrigeren Ausbeute zugunsten des geringeren Abstandes der Messflecken eine Optik mit vier Lichtleitern ausgelegt (vgl. Abbildung 3-19). Dabei erhalten innen vergoldete Duranglasröhrchen den Vorzug gegenüber polierten Metallröhrchen, da hier wegen der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit weniger Wärme vom Gefäß zum Detektor transportiert wird.

Der Bereich bis  $\lambda_{\text{grenz}} \approx 30 \mu\text{m}$  (Kanal 4) entspricht der spektralen Empfindlichkeit des in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Detektors. Die weitere Festlegung der spektralen Empfindlichkeit der Kanäle erfolgt durch optische Filter am Ausgang der Lichtleiter. Ein Borosilicatglas mit 0,4 mm Stärke begrenzt auf  $\lambda_{\text{grenz}} \approx 4 \mu\text{m}$  (Kanal 1), bei 0,2 mm Stärke reicht der Durchlassbereich bis  $\lambda_{\text{grenz}} \approx 5 \mu\text{m}$  (Kanal 2). Das spektrale Band von  $1 \mu\text{m}$  bis  $\lambda_{\text{grenz}} \approx 7 \mu\text{m}$  (Kanal 3) realisiert ein Saphirplättchen mit 1,0 mm Stärke. Die Transmissionskurven finden sich im Anhang A.2.

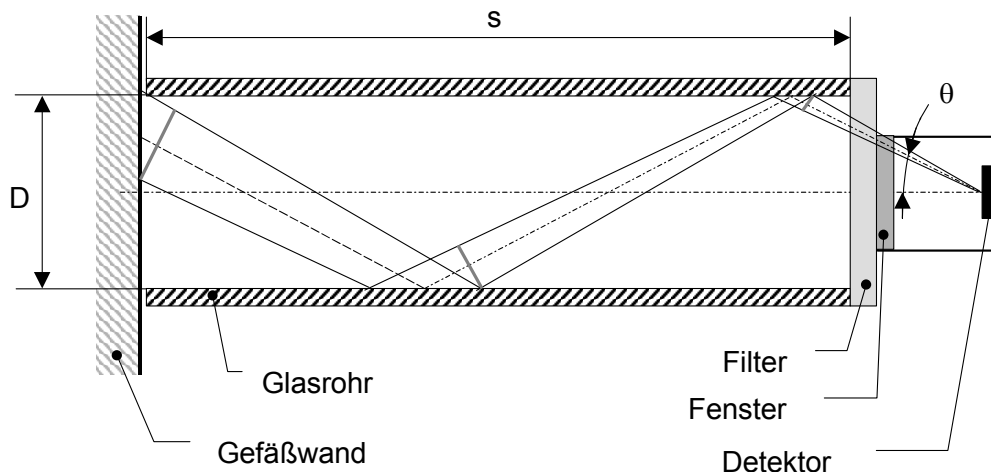


Abbildung 3-19: Vergoldetes Glasröhrchen als Lichtleiter

Der Reflexionskoeffizient von Gold beträgt nach Abbildung 2-19 im fraglichen Spektralbereich 0,994. Dies verursacht einerseits eine geringe, wohldefinierte Abschwächung des Strahlungsflusses im Rohr. Andererseits emittiert der Lichtleiter selbst über seine gesamte Länge - abhängig von der dort herrschenden Temperatur - Wärmestrahlung mit einem Emissionskoeffizienten von 0,006. Dies führt, wie in Abschnitt A.1 gezeigt, zu einer überlagerten Bestrahlungsstärke am Detektor, die sich wie die vierte Potenz der Temperatur auf halber Lichtleiterlänge verhält, und im ungünstigsten Fall etwa 1 % der bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  vom Gefäß erfassten Bestrahlungsstärke erreicht.

### 3.4.2 Detektoren

Die Temperaturregelung der Vakuumdestillation erfordert Detektoren, die langsame Temperaturänderungen und auch konstante Temperaturen erfassen können. Dazu genügen Zeitkonstanten  $< 100 \text{ ms}$ . Falls ihr Signal-Rausch-Verhältnis ausreichend ist, bieten sich daher thermische Detektoren an, die auch bei Raumtemperatur arbeiten. Thermopiles haben dabei den Vorteil auch Gleichlicht ohne Modulation durch einen Chopper messen zu können. Ihre Detektivität übersteigt die der Thermistoren, ihr Ausgangssignal ist elektronisch leicht weiterzuverarbeiten.

Durch die von der Wellenlänge unabhängige Empfindlichkeit können in den vier Kanälen identische Detektoren eingesetzt werden. Dies ermöglicht eine elektronische Beschaltung, die sich nur in der Verstärkung unterscheidet und führt zu ähnlichen Reaktionen auf Umwelteinflüsse wie Umgebungstemperatur oder Erschütterungen.

Wie Abbildung 3-13 zeigt, erfordert der Nachweis von Änderungen der Flüssigkeitstemperatur bei tiefen Temperaturen die größte Auflösung. Gleichung (3-48) ermöglicht, die Zunahme der auf die aktive Detektorfläche einfallenden Strahlungsleistung bei 80° Öffnungswinkel und einer Temperaturerhöhung um 1°C bei konstanter Wandtemperatur abzuschätzen und so zu beurteilen, ob die Detektivität eines Detektors für die angestrebte Anwendung ausreicht. Der „worst case“ ergibt sich für Polyethylen mit einer im kurzwelligen Kanal aufzulösenden Änderung der Bestrahlungsstärke von 600  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ . Der Vergleichswert beträgt für Borofloat 33 1,3  $\text{mW}/\text{m}^2$ , für PTFE bereits 2,6  $\text{mW}/\text{m}^2$  und für IG2 3,5  $\text{mW}/\text{m}^2$ . Diese Werte steigen bei zunehmenden Flüssigkeitstemperaturen schnell an.

Das Thermopile Model 2M (Datenblatt vgl. Anhang A.3) von Dexter Research Center, Inc. weist im Frequenzbereich von 0 bis 10 Hz eine äquivalente Rauschleistung von 2,2 nW auf. Dies entspricht bei einer aktiven Fläche von 4  $\text{mm}^2$  einer Änderung der Bestrahlungsstärke um 550  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ . Seine Detektivität reicht daher für diese Anwendung gerade aus.

Thermopiles, die nicht den einfallenden Strahlungsfluss sondern die daraus resultierende Temperaturdifferenz zu ihrer Gehäusetemperatur  $\vartheta_{DET}$  messen, liefern als Ausgangsspannung

$$U_K(\vartheta_W, \vartheta_F, \vartheta_{DET}) = R_U \cdot (\Phi_K(\vartheta_W, \vartheta_F) - \Phi_K(\vartheta_{DET}, \vartheta_{DET})) \quad (3-74)$$

Sie verhält sich proportional zum Strahlungsfluss, der um den Offset  $R_U \cdot \Phi(\vartheta_{DET}, \vartheta_{DET})$  reduziert ist. Dieser hängt von der Gehäusetemperatur ab. Eine 1 cm starke Kupferplatte, worin die Detektoren zum besseren Wärmeübergang mit Wärmeleitpaste eingebettet sind, dient als Wärmesenke und garantiert die identische Bezugstemperatur der Detektoren. Zusätzlich sind in die Kupferplatte symmetrisch zu den Thermopiles zwei Temperatursensoren zur Überwachung von  $\vartheta_{DET}$  integriert, was die Umrechnung der gemessenen Ausgangsspannung auf den Wert

$$U_K(\vartheta_W, \vartheta_F, 25^\circ\text{C}) = U_K(\vartheta_W, \vartheta_F, \vartheta_{DET}) + U_K(\vartheta_{DET}, \vartheta_{DET}, 25^\circ\text{C}) \quad (3-75)$$

bei 25 °C ermöglicht.

### 3.4.3 Elektronische Weiterverarbeitung

Schaltplan und Stückliste der Verstärkerelektronik finden sich in Anhang A.4.

Ein invertierender Verstärker erhöht die Ausgangsspannung des Thermopiles um den Faktor  $V_1 = 1000$ . Eine weitere Stufe mit justierbarer Verstärkung ermöglicht die Anpassung des Ausgangssignals bei maximalem Strahlungsfluss an den Eingangsspannungsbereich der AD-Wandlerkarte von maximal  $\pm 10$  V. Die in Abbildung 3-13 dargestellten Ergebnisse führen je nach Kanal zu einer erforderlichen Verstärkung von  $V_2 = 0,8 \dots 35$ , deren Einstellung an siedendem Wasser in einem Becherglas als Strahlungsquelle erfolgt. Daran schließt sich ein aktiver Butterworth-Filter zweiter Ordnung als Tiefpass [74] mit einer Grenzfrequenz von 11 Hz an.

Das Thermopile und der Operationsverstärker der ersten Stufe dominieren dabei das Rauschen. Im fraglichen Frequenzbereich bis 11 Hz beträgt das Rauschen des OP07  $U_{Noise}(OP) = 60 \text{ nV}$  und des Thermopiles  $U_{Noise}(2M) = 43 \text{ nV}$ . Somit erhält man am Ausgang eines Verstärkerzuges ein Rauschen von

$$U_{Noise} = V_1 V_2 \sqrt{U_{Noise}(OP)^2 + U_{Noise}(2M)^2} = 1,0 \dots 3,0 \text{ mV} \quad (3-76)$$

Die Kompensation des Offsets der Operationsverstärker geschieht für die gesamte Verstärkerkette am ersten Operationsverstärker. Dazu wird der Detektor mit einem Schalter kurzgeschlossen. Die Einstellgenauigkeit liegt in der Größenordnung des dann verbleibenden Rauschens, je nach Kanal zwischen 0,05 mV und 2 mV.

Als Fühler für  $\vartheta_{DET}$  dienen integrierte Temperatursensoren AD590, die einen Strom von  $100 \mu\text{A/K}$  liefern. Die Einstellung des Arbeitswiderstands erfolgt so, dass bei  $\vartheta_{DET} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  exakt 293 mV am Ausgang anliegen.

Eine 16 bit AD-Wandler-Karte PCI-9111 HR digitalisiert die Ausgangsspannung der vier Verstärkerzüge sowie der AD590. Die zur Messwerterfassung und Temperaturermittlung in Microsoft Visual C++ geschriebene Windows-Applikation passt den Eingangsspannungsbereich der Karte in 5 Stufen zwischen  $\pm 10\text{V}$  und  $\pm 0,625\text{V}$  dynamisch an die aktuelle Ausgangsspannung des Kanals an, um die zur Verfügung stehende Auflösung optimal zu nutzen. Bei einer anstehenden Spannung über 5 V beträgt sie 0,6 mV. Fällt die Spannung unter 0,625 V, erhöht sich die Auflösung auf 0,04 mV. Die Berechnung der Innentemperatur erfolgt nach der Korrektur gemäß (3-75) mit den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Methoden.

An der Kupfer-Frontplatte des Sensorgehäuses, welche die Detektoren und die AD590 aufnimmt, sind auch die Lichtleiter fixiert. Es enthält die gesamte Elektronik bis zur Schnittstelle der im PC integrierten Messwerterfassungskarte. Die Spannungsversorgung erfolgt über ein externes Netzteil, um die Verlustleistung und somit die Erwärmung im Sensorgehäuse möglichst gering zu halten. Abbildung 3-20 zeigt den Prototypen des vierkanaligen Strahlungsthermometers sowie Abbildung 3-21 eine Prinzipskizze der Bauteilanordnung.

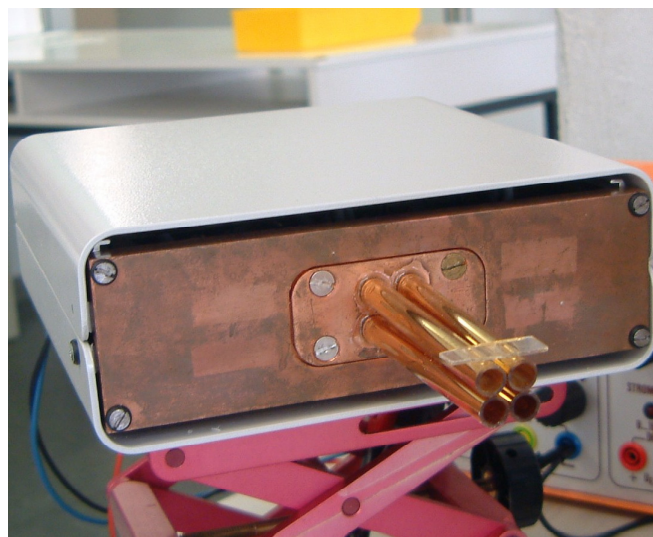


Abbildung 3-20: Prototyp des vierkanaligen Strahlungsthermometers

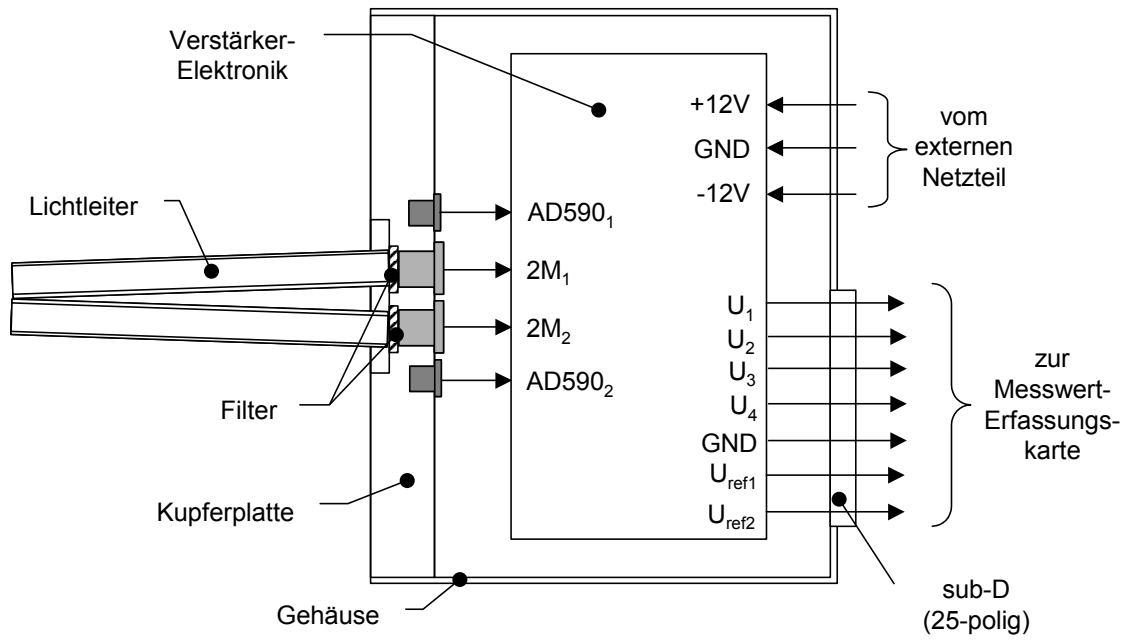


Abbildung 3-21: Blockschaltbild des vierkanaligen Strahlungsthermometers

#### 4 VORSTELLUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Für die im folgenden beschriebenen Messungen wurde ein Kalibriermessstand entwickelt, der neben der Aufzeichnung der von Sensor gelieferten Spannungen auch eine Messung der Temperatur mit Kontaktthermometern zulässt.

Dazu dienen NiCr-Ni-Thermoelemente aus verdrehten teflonisierten Thermoelementdrähten (0,2 mm  $\varnothing$ ). Sie weisen eine ausreichende chemische Beständigkeit gegen die eingesetzten Lösungsmittel auf. Da sie keine Schutzhülse benötigen, bleiben Wärmeableitung und störende Einflüsse auf die Strömung gering. Auch die thermische Ansprechzeit liegt bei nur 0,3 s. Der Hersteller gibt im Bereich von 0 bis 100 °C eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,3$  °C an.

Das Versuchsgefäß (Abbildung 4-1) aus Edelstahl mit 3 mm Wandstärke fasst 170 ml Flüssigkeit. 40 mm über dem Boden befindet sich eine Bohrung mit 24 mm Durchmesser, die durch Planscheiben aus dem zu untersuchenden Behältermaterial verschlossen wird. An vier Stellen auf Höhe der Fenstermitte befinden sich die Referenzthermoelemente, einmal in der Gefäßmitte ( $\vartheta_F^{III}$ ), auf halbem Radius ( $\vartheta_F^{II}$ ), direkt an der Fensterinnenseite ( $\vartheta_F^I$ ) sowie auf der Fensteraußenfläche ( $\vartheta_W$ ). Hier stellt Wärmeleitpaste einen verbesserten thermischen Kontakt zwischen Scheibe und Temperaturfühler sicher.

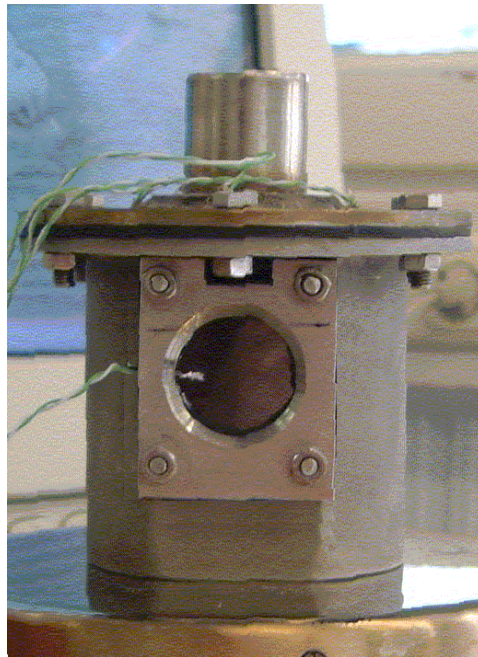


Abbildung 4-1: Behälter für Kalibrierungsmessungen

Abbildung 4-2 zeigt den gesamten Kalibrieraufbau. Nähere Angaben zu den verwendeten Geräten und zum Ablauf der Datenerfassung finden sich in Anhang A.

Der gefüllte Behälter kann in diesem Messstand entlang einer Gleichgewichtslinie von Innen- und Wandtemperatur erwärmt bzw. abgekühlt werden. Andererseits erzeugt das Befüllen des gekühlten oder erhitzten Behälters mit entsprechend vortemperiertem Lösungsmittel kurzzeitig stark von diesem Gleichgewicht abweichende Temperaturpaarungen und ermöglicht so die Entkopplung der Strahlungsanteile von Flüssigkeit und Gefäß.

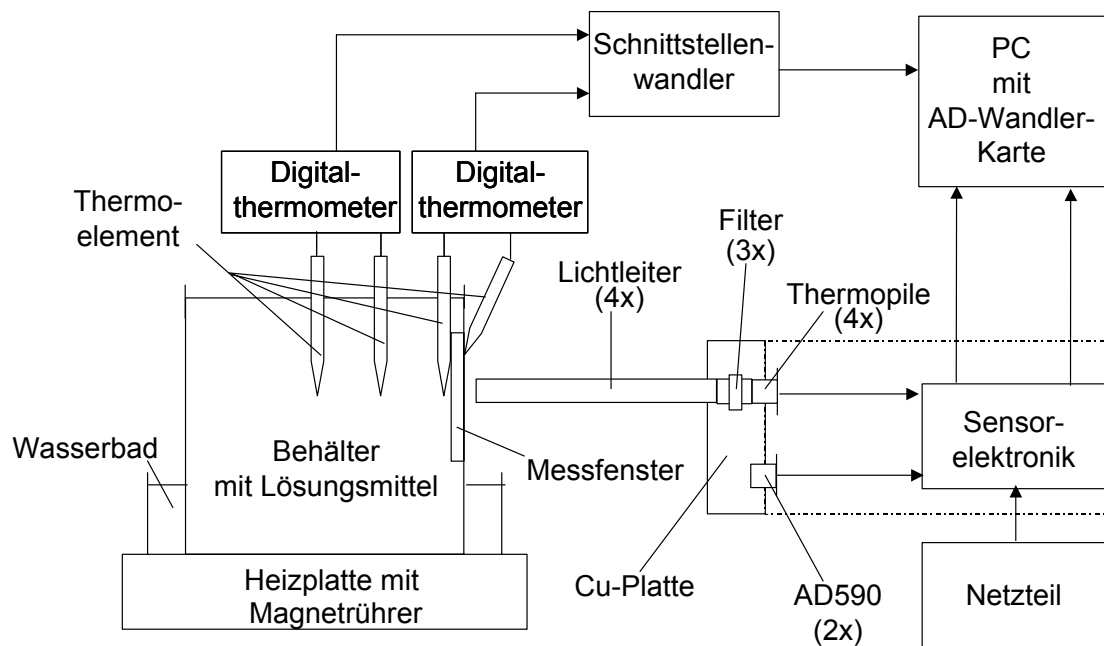


Abbildung 4-2: Blockbild des Kalibrieraufbaus

#### 4.1 Kalibrierungsmessungen für verschiedene Behälterwerkstoffe

Die Bestimmung der Innentemperatur aus den in den vier Kanälen gemessenen Spannungen erfordert nach Abschnitt 3.3 für jeden Behälter die Kenntnis der Kalibriermatrizen bzw. des Ausgleichspolynoms. Die zur Berechnung notwendige Datenbasis ergibt sich aus den Spannungs- und Referenztemperaturmesswerten, die bei den in Tabelle 4-1 beschriebenen Temperaturverläufen auftreten. Wegen der prognostizierten Unabhängigkeit vom Lösungsmittel reicht eine Kalibrierung mit Wasser aus. Eine über die freie Konvektion hinausgehende Durchmischung findet bei diesen Versuchen nicht statt.

Tabelle 4-1: Versuchsplan für Kalibrierungsmessungen

Behälter	Wasser ( $\vartheta_F$ [°C])	
	Start	Ende
in Eiswasser	30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 98	< 20
auf Heizplatte (175 °C)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80	98

Abbildung 4-3 zeigt die sich so ergebende Abdeckung der  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene durch Messpunkte exemplarisch für IG2. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt in der Regel bei einer Änderung von  $\vartheta_W$  um mehr als 0,5 °C, jedoch mindestens alle 60 s. Dies ermöglicht das Verfolgen der schnellen Temperaturänderungen zu Beginn einer Messung, verringert aber die Häufung der Punkte in der Nähe der Gleichgewichtslinie.



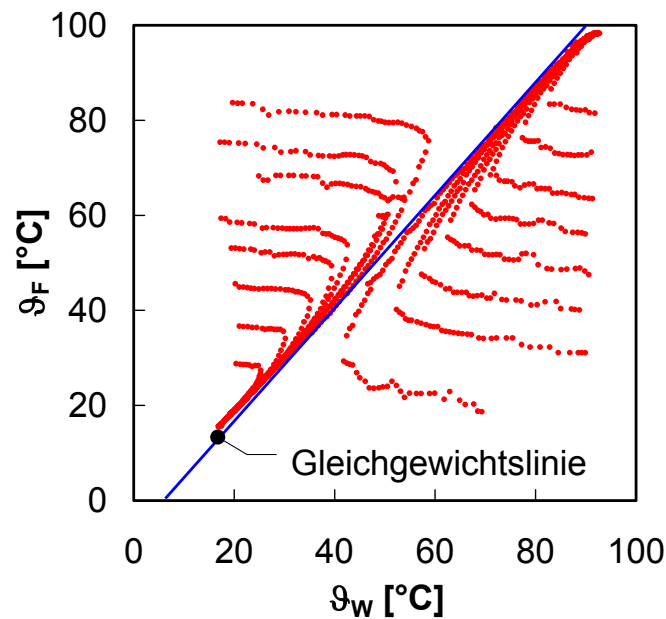


Abbildung 4-3: Verteilung der Temperaturpaarungen in der  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene bei den Kalibrierungsmessungen für das System IG2 (2 mm) - Wasser

Wegen Gleichung (3-75) muss vor der weiteren Auswertung der gemessenen Spannungen die Umrechnung auf eine konstante Detektortemperatur von 25 °C erfolgen. Zur Quantifizierung dieser Korrektur dient eine Auswahl von Messpunkten aus Abbildung 4-3 mit  $|\vartheta_{DET} - 25\text{ °C}| \leq 0,2\text{ °C}$ ,  $|\vartheta_F - 25\text{ °C}| \leq 10\text{ °C}$  sowie  $|\vartheta_W - \vartheta_F| \leq 5\text{ °C}$ . Abbildung 4-4 zeigt die in diesen Punkten gemessenen Spannungen. Sie nähern den Verlauf von  $U_K(\vartheta_{DET}, \vartheta_{DET}, 25\text{ °C})$  gut an.

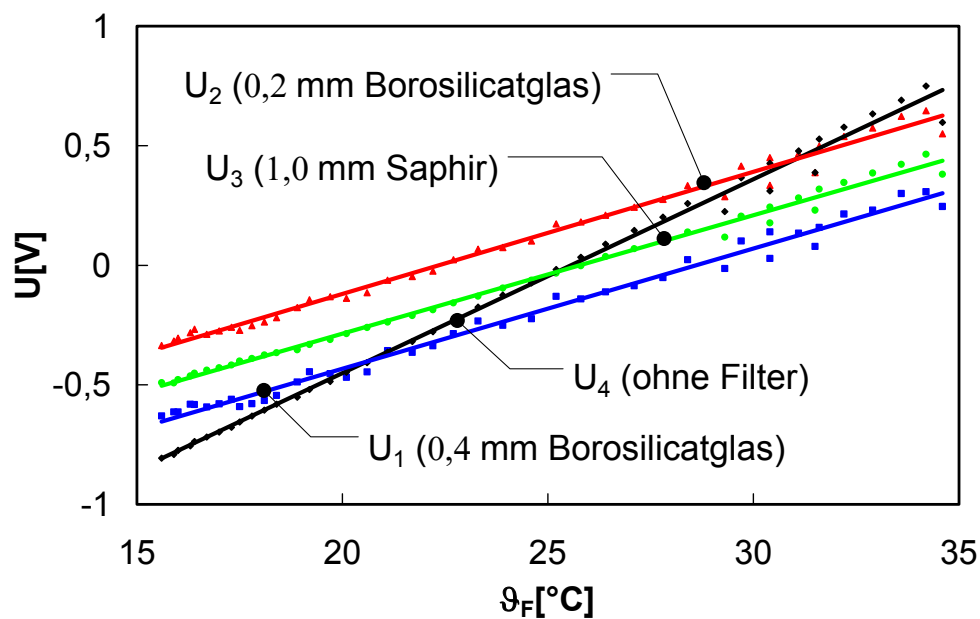


Abbildung 4-4: Zur Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Detektortemperatur

Es ergibt sich die Transformation

$$\begin{aligned}
 U_1(g_W, g_F, 25^\circ\text{C}) &= U_1(g_W, g_F, g_{DET}) + 0,050 \text{ V}/^\circ\text{C} \cdot (g_{DET} - 25^\circ\text{C}), \\
 U_2(g_W, g_F, 25^\circ\text{C}) &= U_2(g_W, g_F, g_{DET}) + 0,051 \text{ V}/^\circ\text{C} \cdot (g_{DET} - 25^\circ\text{C}), \\
 U_3(g_W, g_F, 25^\circ\text{C}) &= U_3(g_W, g_F, g_{DET}) + 0,050 \text{ V}/^\circ\text{C} \cdot (g_{DET} - 25^\circ\text{C}), \\
 U_4(g_W, g_F, 25^\circ\text{C}) &= U_4(g_W, g_F, g_{DET}) + 0,081 \text{ V}/^\circ\text{C} \cdot (g_{DET} - 25^\circ\text{C}),
 \end{aligned} \tag{4-1}$$

die für alle Behälter verwendet werden kann.

Da die Ausgangsspannungen nach Gleichung (3-74) linear mit dem detektierten Strahlungsfluss zusammenhängen, ist es zulässig, die in 3.3.1 beschriebenen Kalibriermatrizen bzw. die Approximationspolynome aus Abschnitt 3.3.2 nach der Umrechnung auf  $g_{DET} = 25^\circ\text{C}$  direkt für die Spannungen zu berechnen. So enthält die Kalibrierung neben den realen Transmissionsverläufen von Behälter und Filter sowie dem Übertragungsverhalten der Optik auch die komplette Spannungsempfindlichkeit des jeweiligen Kanals, die sich aus der Detektorempfindlichkeit und der eingestellten Verstärkung zusammensetzt. Eine genauere Untersuchung dieser Beiträge erübrigt sich daher.

Insbesondere bei Flüssigkeiten mit geringer Eindringtiefe bestimmt nach Abschnitt 3.1.2 die Temperatur  $g_F^I$  an der Grenzfläche zur Wand die Ausgangsspannung. Führt man die Kalibrierung für die eigentlich gesuchte Temperatur  $g_F^{III}$  im Gefäßinneren durch, gilt sie exakt nur für das Temperaturprofil, das sich bei Messungen gemäß Tabelle 4-1 einstellt. Die Bereiche links oberhalb bzw. rechts unterhalb der in Abbildung 4-3 dargestellten Gleichgewichtslinie stehen für grundlegend verschiedene Temperaturverläufe. Bei der Berechnung der Kalibriermatrizen und der Approximationspolynome sind sie zu unterscheiden. Die Linien gleicher Spannung schließen daher an der Gleichgewichtslinie nicht stetig aneinander an.

Der folgende Abschnitt zeigt das Ergebnis der Kalibrierungsmessungen für Borofloat 33, IG2, Polyethylen und PTFE mit jeweils 2 mm Wandstärke. Neben der Darstellung der durch Polynomapproximation berechneten Kalibriermatrizen  $U_K(g_W, g_F^{III})$  erfolgt eine Gegenüberstellung der nach den beiden Verfahren aus Abschnitt 3.3 berechneten Flüssigkeitstemperatur  $g_F^{III}$  mit der zugehörigen Referenztemperatur. Die Schnittpunktmethode sucht dazu in den Kalibriermatrizen den wahrscheinlichsten Schnittpunkt der Linien zur jeweiligen Ausgangsspannung der vier Infrarotkanäle. Bei der Temperaturbestimmung über ein Approximationspolynom werden die gemessenen Spannungswerte in ein aus Kalibrierungsmessungen mittels Regressionsverfahren berechnetes Polynom eingesetzt.

Zusammenfassend erfolgt in Abschnitt 4.7 für die Datenbasis D ein Vergleich der Wahrscheinlichkeitssummenfunktionen (Abbildung 4-37) des Betrags der Messfehler. Zusätzlich zeigt Abbildung 4-36 eine an Abbildung 3-18 angelehnte Darstellung des Toleranzbereichs, in den 95 % der Messergebnisse fallen, jeweils unterschieden nach Auswertemethode und Behälterwerkstoff.

#### 4.1.1 Borofloat 33

Abbildung 4-5 zeigt die aus den Messdaten durch Polynomapproximation berechneten Kalibriermatrizen für Borofloat 33. In der Qualität der Anpassung der Messwerte ergeben sich zwischen dem Bereich oberhalb der Gleichgewichtslinie und dem Gebiet darunter deutliche Unterschiede. Während die Standardabweichung der Differenz zwischen dem Referenzwert und dem berechneten Spannungswert über der Gleichgewichtslinie in allen Kanälen bei 40 mV liegt, nimmt sie im unteren Bereich mit abnehmender Bandbreite von 110 mV in Kanal 3 und 4, über 150 mV in Kanal 2 auf 500 mV in Kanal 1 zu.

Die Kalibriermatrizen bestätigen die Modellrechnung, die eine geringe, mit zunehmender optischer Bandbreite abnehmende Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Innentemperatur voraussagt. Die zeigt sich deutlich für Kanal 3 und Kanal 4 sowie bei den beiden schmalbandigen Kanälen für hohe Temperaturen. Aus dem Verlauf der Linien gleicher Spannung in den sich am stärksten unterscheidenden Kanälen 2 und 4 lässt sich aus der Standardabweichung mit Gleichung (3-53) die erreichbare Messgenauigkeit der Schnittpunktsbestimmung abschätzen. Bei 40 mV Streuung der Spannungswerte um die Ausgleichswerte in der Kalibriermatrix ergäbe sich damit ein Messfehler von 20 °C, bei einer Standardabweichung von 100 mV steigt er auf 50 °C.

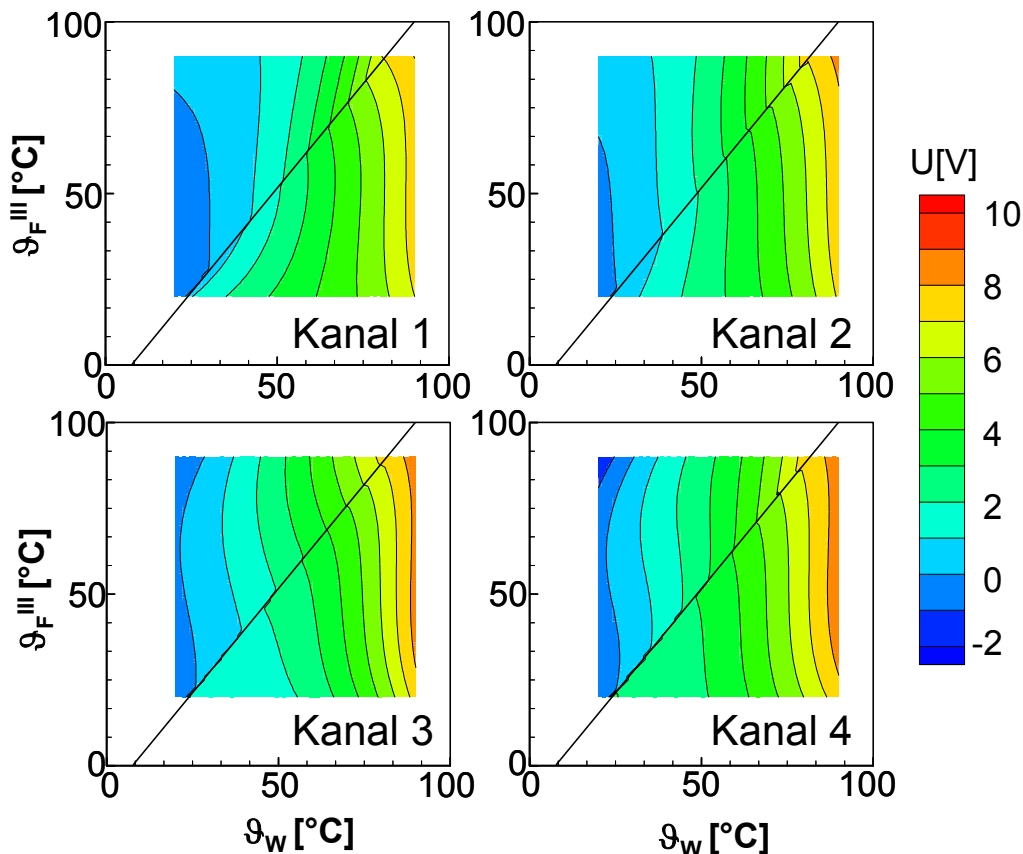


Abbildung 4-5: Kalibriermatrizen für Borofloat 33 (2 mm)

Die geringste Streuung der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur ergibt sich im Mittel bei der Anwendung einer Zugehörigkeitsfunktion mit der Plateaubreite von 150 mV und der Sockelbreite von 900 mV. Diese Zugehörigkeitsfunktion entspricht der in Abschnitt 3.3.1 verwendeten Funktion  $\mu$ , allerdings mit einer um 50 % erhöhten Sockelbreite. Sie beschreibt die Streuung der Messwerte jedoch nur im Bereich über der Gleichgewichtslinie ausreichend gut, wo die Plateaubreite etwa das Vierfache der Standardabweichung beträgt. Im unteren Teilgebiet wäre eine deutlich breitere Zugehörigkeitsfunktion erforderlich, was sich aber negativ auf die Schnittpunktsberechnung für  $\vartheta_F > \vartheta_W$  auswirkt.

Abbildung 4-6 zeigt die Streuung der Messwerte, die in Einzelfällen  $\pm 50$  °C betragen kann, sowie eine systematische Abweichung bei niedrigen Temperaturen. Ein Zusammenhang des Messfehlers mit dem Abstand der Temperaturpaarung ( $\vartheta_W, \vartheta_F$ ) von der Gleichgewichtslinie existiert nicht. Abbildung 4-37 bestätigt, dass die Messfehler für die getroffene Auswahl an Messpunkten normalverteilt sind. Für 95 % der Messpunkte liegt der Fehler unter 22 °C. Dies stimmt gut mit der Abschätzung nach Gleichung (3-53) überein. Die erreichte Messgenauig-

keit der Schnittpunktmethode liegt also in der Größenordnung, die durch die geringeren Unterschiede der Linien gleicher Spannung gegenüber der Modellrechnung und der erreichten Anpassung der Spannungsmesswerte durch die Kalibriermatrizen möglich ist. Durch die Häufung der Temperaturpaare um die Gleichgewichtslinie kann die experimentell ermittelte Standardabweichung von 11 °C mit der in der Modellrechnung des Abschnitts 3.3.3 für gleichverteilte Messpunkte bestimmten von 1,5 °C nur bedingt verglichen werden.

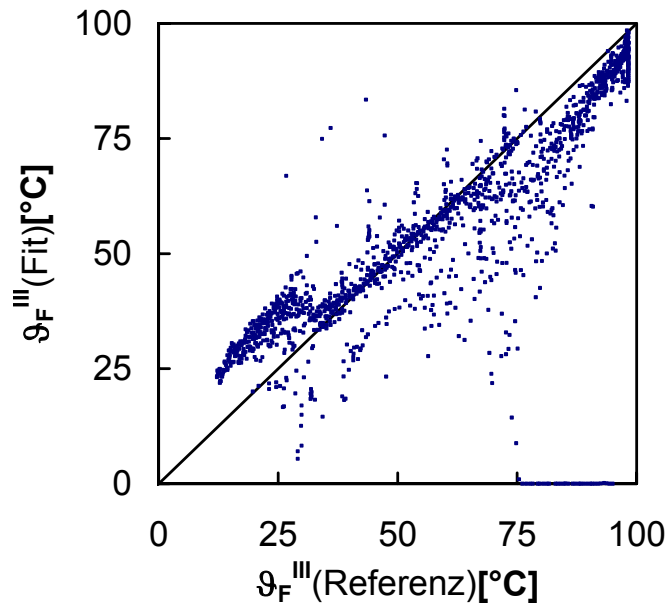


Abbildung 4-6: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für Borofloat 33 (2 mm)

In Abbildung 4-7 ist dem Messwert des Referenzthermoelements  $\vartheta_F'''$  die mit dem passenden Approximationspolynom berechnete Temperatur gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass für 95 % der Messpunkte die Abweichung von der Winkelhalbierenden weniger als 25 % der Breite der Datenbasis  $\Delta_x$  beträgt (vgl. Abbildung 4-36). Dies bedeutet eine gravierende Verbesserung gegenüber der Temperaturermittlung aus der Wandtemperatur. Zudem verdeutlicht besonders das Diagramm zu Bereich D, dass die Äste, die Punkte mit hohen Messfehlern enthalten, aus wesentlich weniger Werten bestehen, als die Bereiche großen Ungleichgewichts in Abbildung 4-3.

Die Wahrscheinlichkeitssummenfunktion des Betrags der Messfehler für den Datenbereich D findet sich in Abbildung 4-37. Ihre Steigung beträgt bis zum 90 %-Wert etwa das Doppelte der Steigung der Schnittpunktmethode. Bei der Polynomapproximation besteht dabei ein systematischer Zusammenhang zwischen der Lage eines Temperaturpaars in der  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene und dem zu erwartenden Messfehler. Vergleichbare Maximalwerte der Fehler bei einer Konzentration der Wertepaare um die Winkelhalbierende bei der Polynomapproximation geben daher dieser Methode den Vorzug als Auswerteverfahren für Borofloat 33.

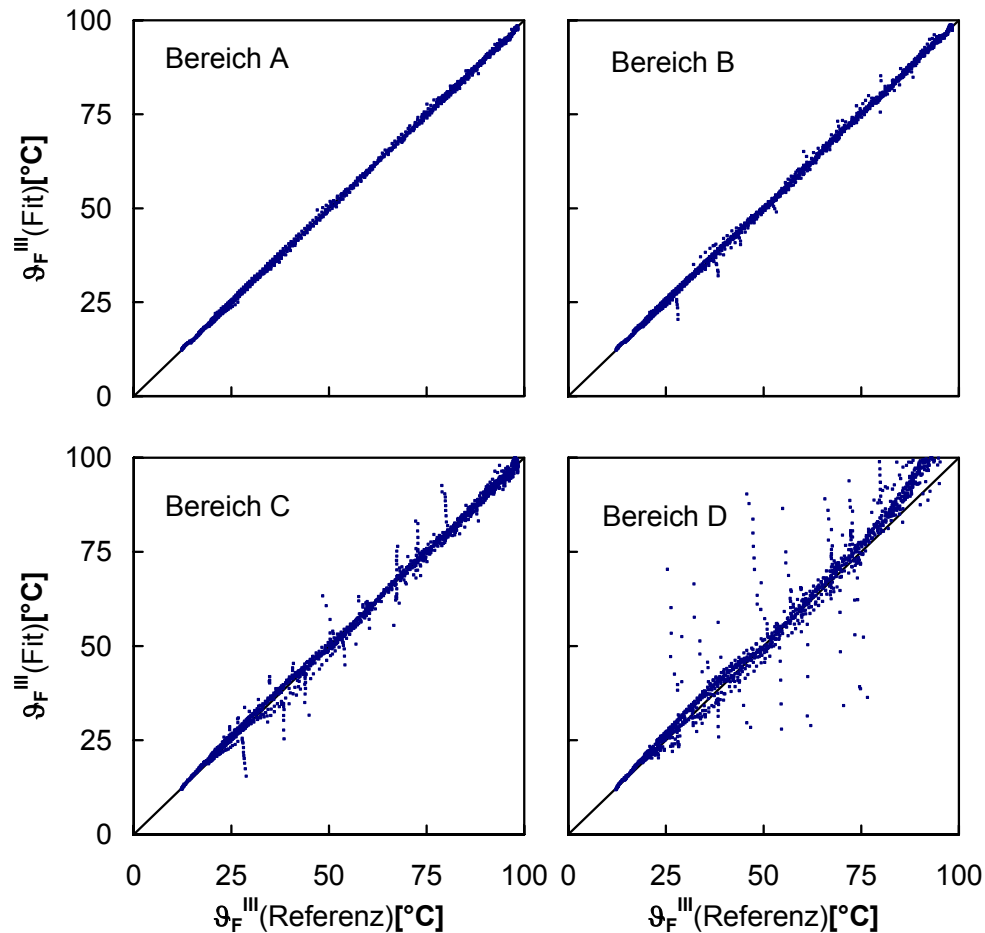


Abbildung 4-7: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationpolynom berechneten Innentemperatur für Borofloat 33 (2 mm)

#### 4.1.2 Polyethylen

Die Ergebnisse der Modellrechnung aus Abschnitt 3.2 lassen erwarten, dass die Kalibrier-  
matrizen für Polyethylen eine stärkere Abhängigkeit von der Innentemperatur aufweisen, als  
dies bei Borofloat 33 der Fall ist. Die in Abbildung 4-8 gezeigten Messergebnisse bestätigen  
dies. Zudem ergibt sich hier eine bessere Anpassung der Spannungswerte durch die Appro-  
ximationspolynome auch im Teilgebiet unter der Gleichgewichtslinie. Die Standardabwei-  
chungen betragen dort zwischen 90 und 200 mV. Eine Abschätzung der Messgenauigkeit  
nach Gleichung (3-53) aus dem Spannungsverlauf in den Kanälen 1 und 4 ergibt bei einer  
Streubreite von 100 mV einen Messfehler von maximal 12 °C.

Auch hier erhält man bei der Anwendung der Schnittpunktmethode die geringste Streubreite  
für die Zugehörigkeitsfunktion mit einer Plateaubreite von 150 mV und einer Gesamtbreite  
von 900 mV. Die Zugehörigkeitsfunktion beschreibt die Abweichung der tatsächlichen Span-  
nungswerte vom Wert in der Kalibriermatrix hier bereits deutlich besser als bei Borofloat 33.

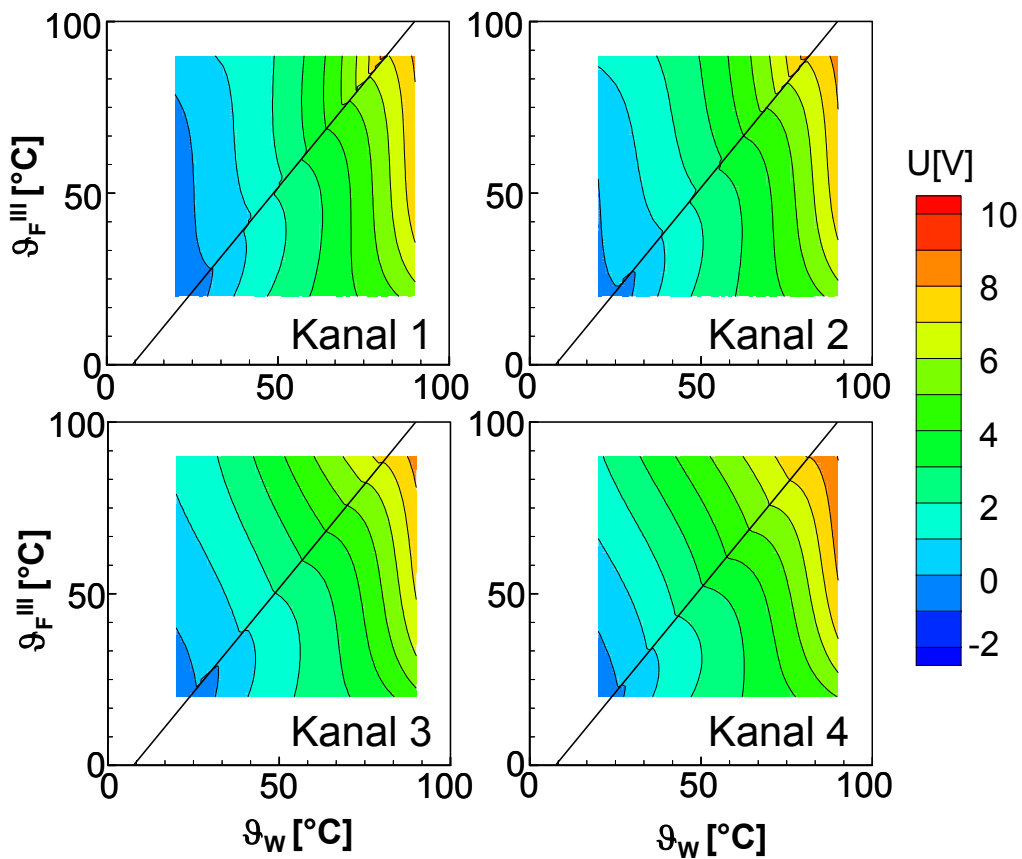


Abbildung 4-8: Kalibriermatrizen für Polyethylen (2 mm)

Wie Abbildung 4-9 zeigt, führt dies auch zu einer geringeren mittleren Abweichung der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur vom Referenzwert. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitssummenfunktion findet sich wieder in Abbildung 4-37.

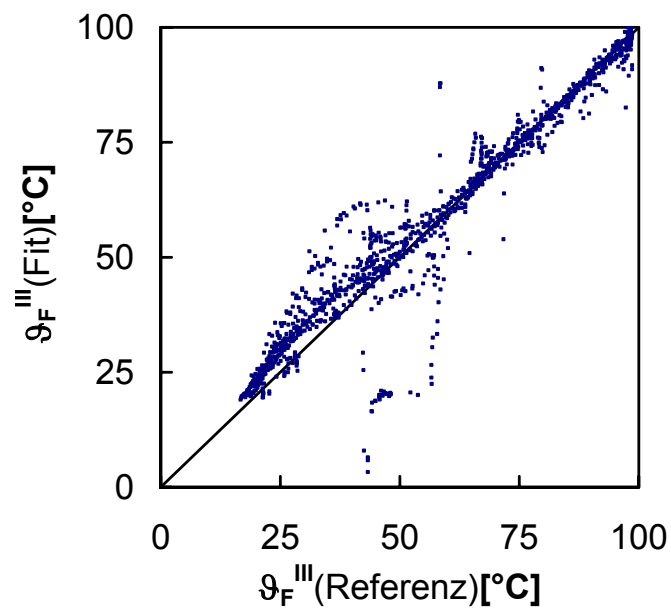


Abbildung 4-9: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für Polyethylen (2 mm)

Die Messfehler sind hier nicht normalverteilt. Bei 95 % der Messpunkte liegen sie unter 15 °C. Die nach Abbildung 3-18 erwartete Standardabweichung von nur 1 °C wird zwar deutlich überschritten, jedoch nicht die nach Gleichung (3-53) abgeschätzte Messgenauigkeit von 12 °C.

Auch der in Abbildung 4-10 dargestellte Parity-Plot für die Auswertung mit dem Approximationspolynom untermauert die bessere Eignung des Polyethylens als Behälterwerkstoff. Für 95 % der Messwerte der Datenbasis weicht der berechnete Wert um maximal 20 % der Breite der Datenbasis  $\Delta_x$  vom Referenzwert ab. Aus dem Diagramm für Bereich D ergibt sich im Gegensatz zur Schnittpunktmethode ein systematischer Zusammenhang zwischen der Lage des Temperaturpaars in der  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene und der Höhe des Fehlers.

Der maximale zufällige Fehler der Temperaturberechnung mit der Schnittpunktmethode wird bei der Berechnung mit dem Approximationspolynom nur für extreme Ungleichgewichtszustände überschritten. Für die gesamte Datenbasis D ergibt sich eine Normalverteilung der Messfehler mit einer Standardabweichung von 2,5 °C (vgl. Abbildung 4-37). Auch hier eignet sich also das Approximationspolynom besser zur Temperaturberechnung.

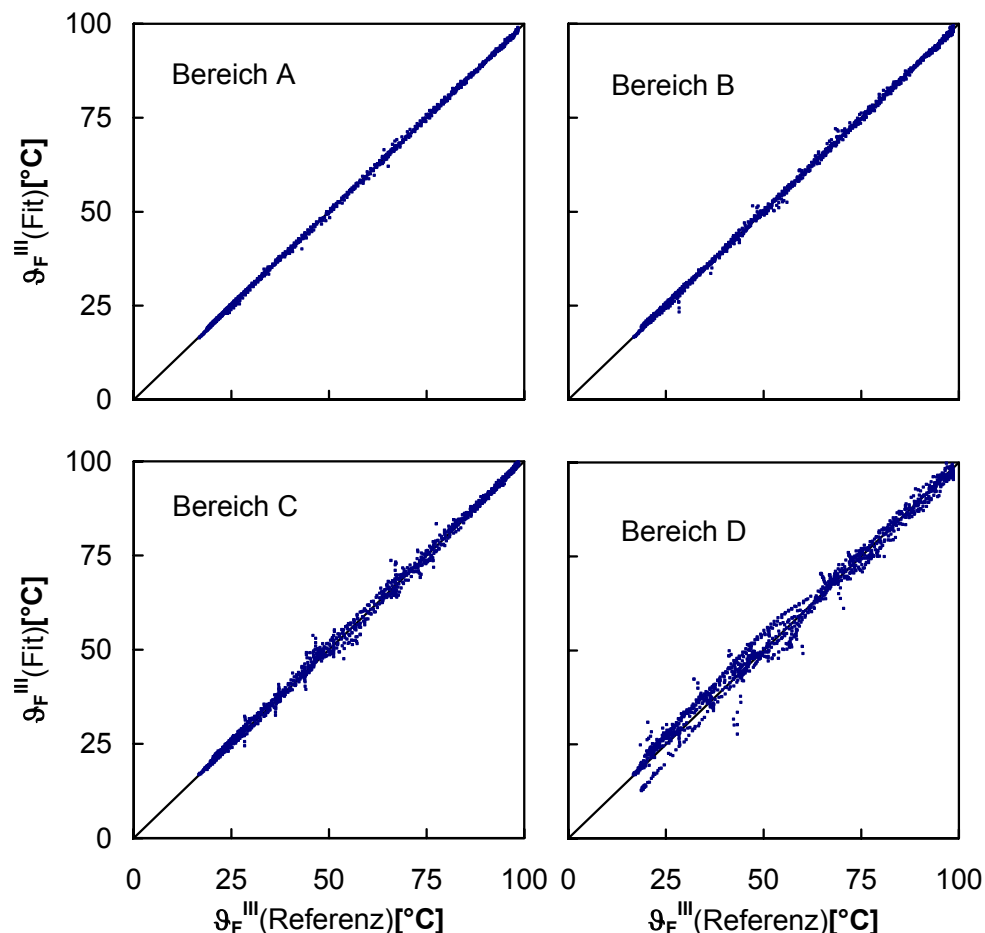


Abbildung 4-10: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationspolynom berechneten Innentemperatur für Polyethylen (2 mm)

### 4.1.3 PTFE

Ein Vergleich der Kalibriermatrizen von PTFE in Abbildung 4-11 mit Abbildung 3-13 zeigt, dass sich in Kanal 3 und 4 die zur größeren Bandbreite hin abnehmende Abhängigkeit von der Innentemperatur bestätigt. Die starken Unterschiede im Verlauf der Linien gleicher Spannung für die verschiedenen optischen Bandbreiten deuten auf eine gute Eignung des Behälterwerkstoffs PTFE für die mehrkanalige berührungslose Temperaturmessung hin. Die Standardabweichungen zwischen gemessenen Spannungen und den zugehörigen Matrixwerten betragen für diesen Behälterwerkstoff durchgehend unter 80 mV.

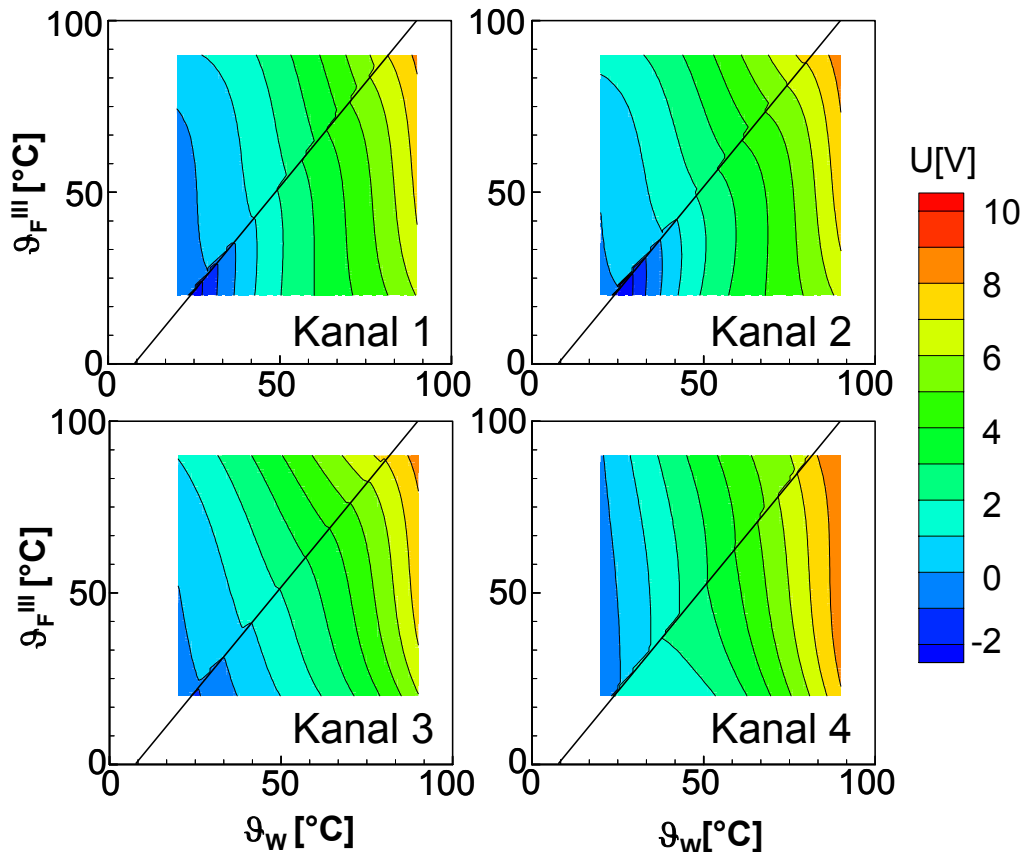


Abbildung 4-11: Kalibriermatrizen für PTFE (2 mm)

Wieder bestätigt sich die bisher verwendete Zugehörigkeitsfunktion für die Schnittpunktmethode als die geeignetste. Das Ergebnis zeigt der Parity-Plot in Abbildung 4-12. Der Messfehler beträgt für 95 % der Messpunkte unter 7 °C und ist annähernd normalverteilt. Die Standardabweichung liegt somit auch hier über dem in Abbildung 3-18 angegebenen Wert von 1 °C, kommt diesem Wert mit 3,5 °C jedoch näher als bei den vorangehenden Werkstoffen. Der aus dem Verlauf der Linien gleicher Spannung in Kanal 1 und 3 nach Gleichung (3-53) abgeschätzte maximale Messfehler von etwa 5 °C untermauert dies.



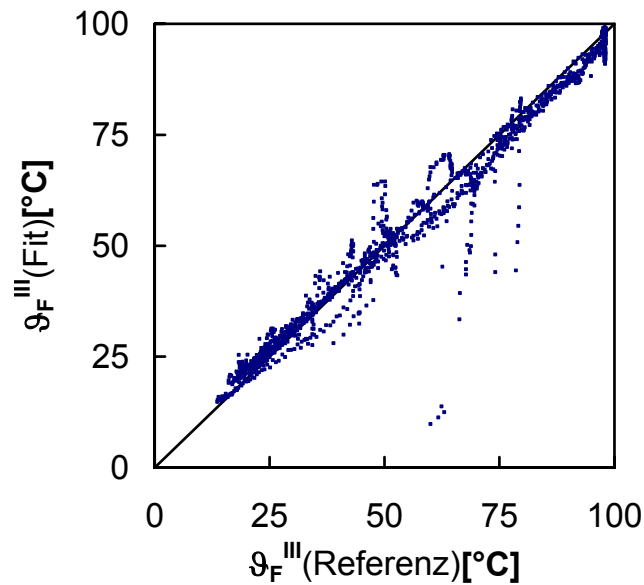


Abbildung 4-12: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für PTFE (2 mm)

Bei der Anwendung des Approximationspolynoms zur Temperaturberechnung ergeben sich für das Behältermaterial PTFE ähnliche Streubreiten wie bei Polyethylen. Dies bestätigen die in Abbildung 4-13 dargestellten Parity-Plots.

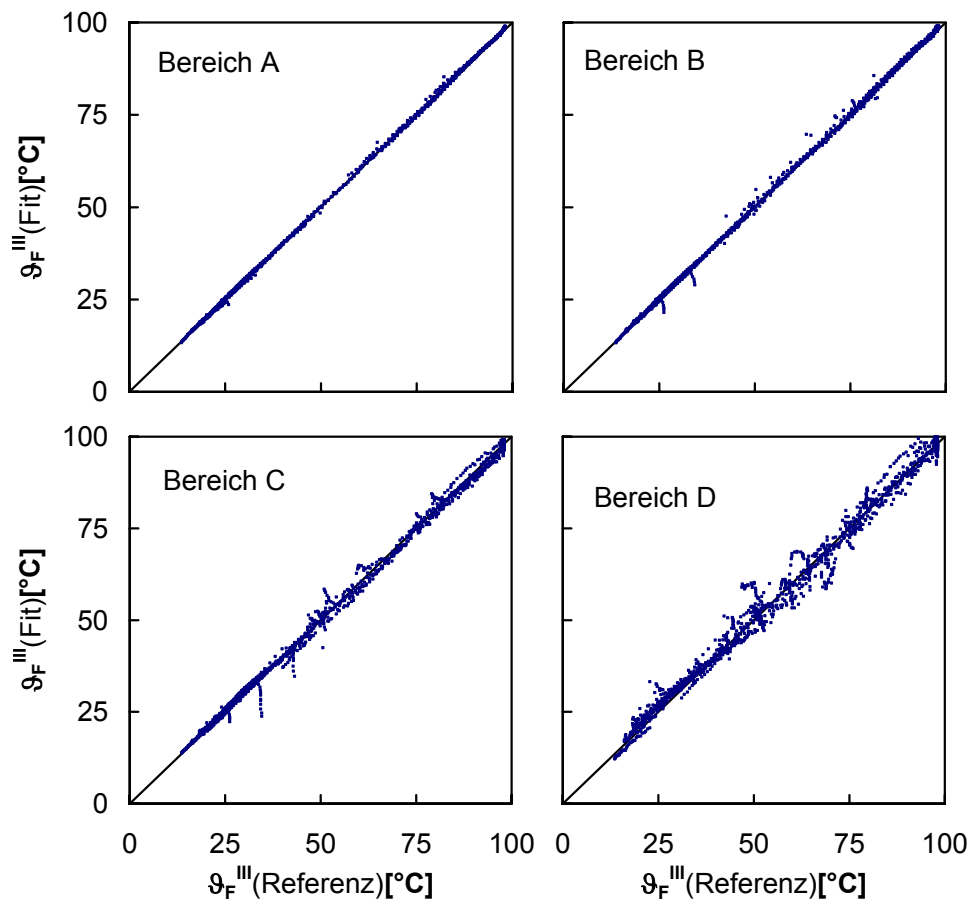


Abbildung 4-13: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationspolynom berechneten Innentemperatur für PTFE (2 mm)

Der Vergleich von Bereich D mit dem Parity-Plot der Schnittpunktmethode ergibt eine geringe Verbesserung. Für 95 % der Messpunkte liegt der Messfehler unter  $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Überlegenheit der Polynomapproximation nimmt bei schmalere Datenbasen weiter zu.

#### 4.1.4 IG2

Bei der Berechnung der Kalibriermatrizen von IG2 aus den gemessenen Spannungen ergeben sich für die Abweichungen zwischen Polynom und Messwert Standardabweichungen von maximal 50 mV. Die Kalibriermatrizen (Abbildung 4-14) unterscheiden sich wie auch schon in Abbildung 3-13 deutlich von denen der bisher betrachteten Behälter.

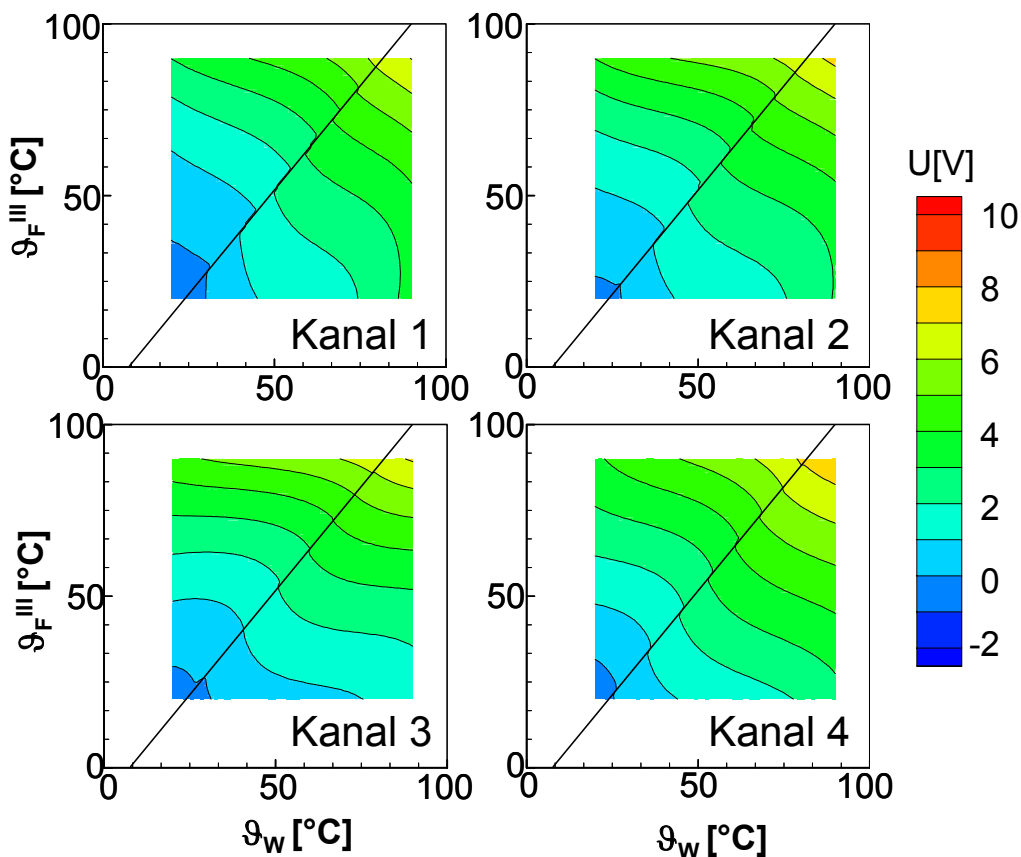


Abbildung 4-14: Kalibriermatrizen für IG2 (2 mm)

Da hohe Wandtemperaturen nur bei eingeschalteter Heizplatte und somit bei hohen Umgebungstemperaturen auftreten, hängen sie direkt mit einer erhöhten Temperatur der Lichtleiter (vgl. Abschnitt 3.4.1) und der Filter zusammen. Daher zeigt sich bei allen untersuchten Werkstoffen eine höhere Abhängigkeit der Ausgangsspannung eines Kanals von der Wandtemperatur, als die Modellrechnung erwarten lässt. Insbesondere die schmalbandigen Kanäle 1 und 2 reagieren wegen der geringen vom Filter transmittierten Strahlungsintensität sensibel auf die Randbedingungen. Die Simulation gibt daher den Spannungsverlauf in diesen Kanälen nur unzureichend wieder.

Dies wird besonders bei IG2 deutlich. Kanal 3 und 4 bestätigen die Modellrechnung, wenn auch mit einer geringfügig höheren Abhängigkeit von der Wandtemperatur als vorhergesagt. In den schmalbandigen Kanälen ist die Abhängigkeit von der Temperatur des Behälters zwar bedeutend geringer als bei den Werkstoffen mit geringerer Transparenz, entgegen der Erwartung aber höher als bei Kanal 3.

IG2 als Behältermaterial weist bisher die größten Unterschiede in den Steigungen der Linien gleicher Spannung auf und ist daher vom Gesichtspunkt der erreichbaren Messgenauigkeit der am besten geeignete Werkstoff. Die Abschätzung nach Gleichung (3-53) liefert für die oben angegebene Standardabweichung einen maximalen Messfehler von 1,5 °C.

Die genaueste Berechnung der Innentemperatur mit dem Schnittpunktverfahren erhält man durch Zugehörigkeitsfunktionen mit einer Plateaubreite von 150 mV und einer Sockelbreite von 600 mV. Wegen der nur geringen Abweichung und um zufällige Fehler bei folgenden Messreihen besser abzufangen, wird auch hier die bisher eingesetzte Zugehörigkeitsfunktion mit der Sockelbreite 900 mV verwendet. Abbildung 4-15 zeigt den Parity-Plot. Die in Abbildung 4-37 dargestellte Wahrscheinlichkeitssummenfunktion ergibt eine Normalverteilung der Messfehler mit einer Standardabweichung von 2 °C. Auch hier wird die Standardabweichung von 0,2 °C aus der Modellrechnung nicht erreicht, die Voraussage von Gleichung (3-53) aber bestätigt.

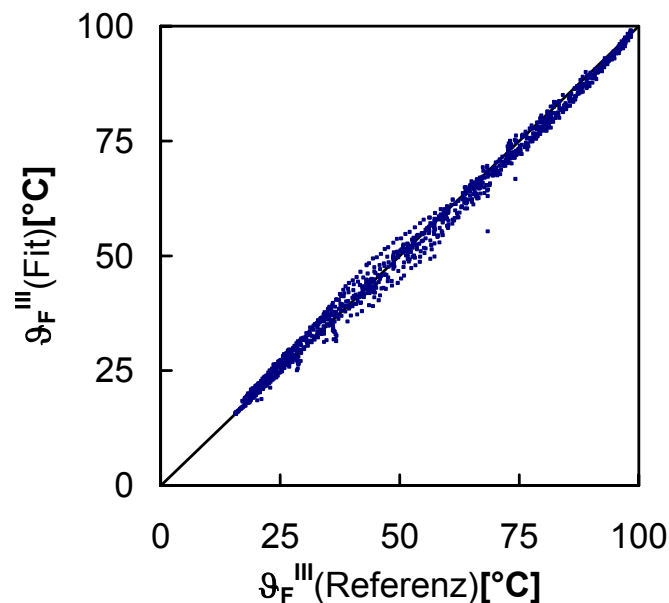


Abbildung 4-15: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Schnittpunktmethode berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm)

Die Gegenüberstellung des Messwerts der berührungslosen Temperaturmessung bei Auswertung über das Approximationspolynom mit dem Referenzwert findet man in Abbildung 4-16. Bei IG2 als Behälterwerkstoff ist die Anpassung erstmals so gut, dass die Äste starken Ungleichgewichts auch im Parity-Plot zu Bereich D kaum zu erkennen sind. Die Standardabweichung beträgt dort 1,5 °C und ist somit in der Größenordnung der Schnittpunktmethode.

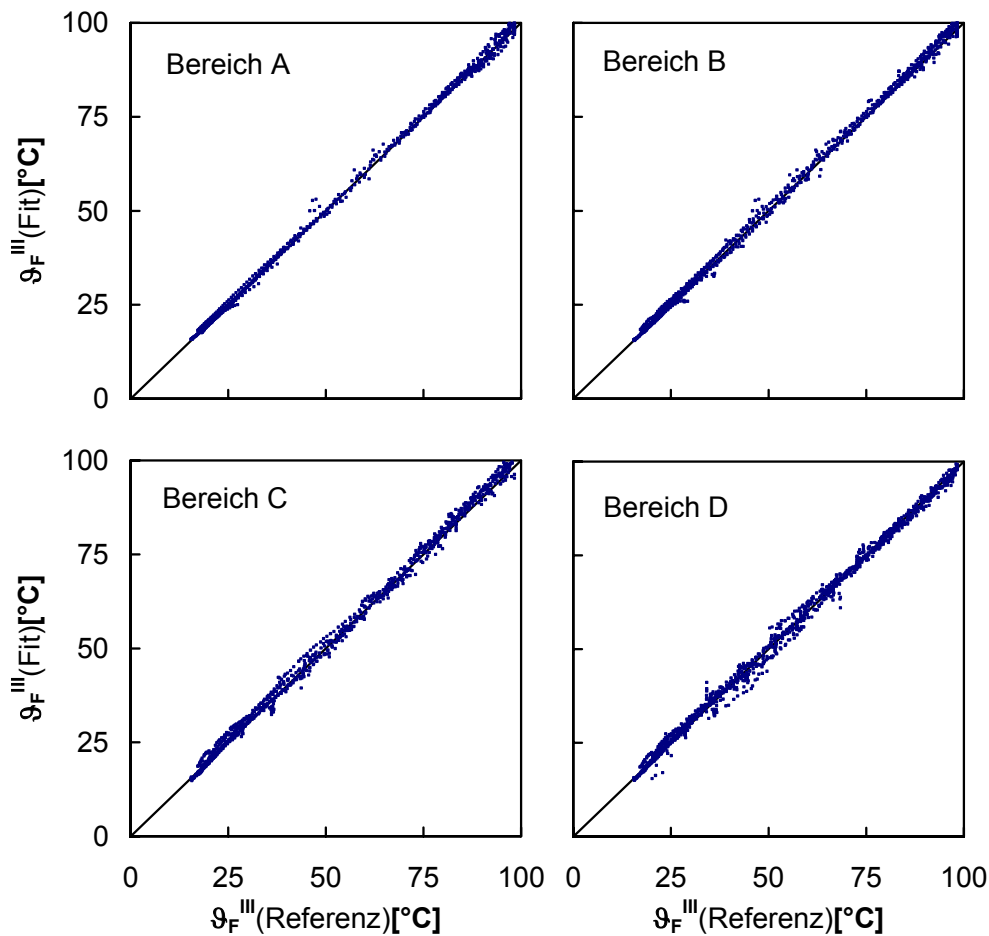


Abbildung 4-16: Vergleich der Referenztemperatur und der mit dem Approximationspolynom berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm)

## 4.2 Einfluss der Durchmischung

Die folgenden Messungen dienen zur Untersuchung der Auswirkung charakteristischer Eigenschaften der Flüssigkeit auf das Messergebnis der vierkanaligen pyrometrischen Temperaturmessung. Mit IG2 als Behälterwerkstoff, der die thermische Strahlung des Inhalts kaum absorbiert und selbst nur geringe Strahlungsbeiträge liefert, sind die größten Einflüsse zu erwarten.

Wie die Überlegungen in Abschnitt 3.1.2 zeigen, entspricht die außerhalb des Gefäßes messbare thermische Strahlung nicht der Temperatur in der Gefäßmitte  $\vartheta_F^{\text{III}}$ , sondern einer Temperatur zwischen der Grenzfläche zum Behälter und der Eindringtiefe.

Die Kalibrierung für die Temperatur in der Gefäßmitte aus Abschnitt 4.1 enthält das Temperaturprofil, das sich bei freier Konvektion des Wassers einstellt. Abbildung 4-17 zeigt den Einfluss eines zusätzlichen Magnetrührers auf den Temperaturgradienten für exemplarische Werte von  $\vartheta_W$ . Befüllt man den gekühlten Behälter mit Wasser von 70 °C, stellt sich der Wert von  $\vartheta_W = 35$  °C bereits kurz nach Versuchsbeginn sowie nochmals beim Abkühlen entlang der Gleichgewichtslinie ein. Dies gilt sinngemäß für  $\vartheta_W = 70$  °C beim Beobachten des beheizten Gefäßes und Wasser von 40 °C.

Bei Punkten in der Nähe der Gleichgewichtslinie unterscheiden sich die Temperaturprofile für unterschiedliche Rührerdrehzahlen kaum. Es gilt  $\bar{\nabla} \vartheta_F \approx 0$ . Für Zustände mit großem Unterschied zwischen Flüssigkeits- und Wandtemperatur nimmt der Temperaturgradient in der Wand mit steigender Rührerdrehzahl ab. Bei freier Konvektion bildet sich in der Flüssigkeit eine Randzone mit einer Temperaturdifferenz von ca. 3 °C aus, die sich bei Erhöhung der Rührerdrehzahl abbaut und bei über 500  $\text{min}^{-1}$  nicht mehr zu erkennen ist.

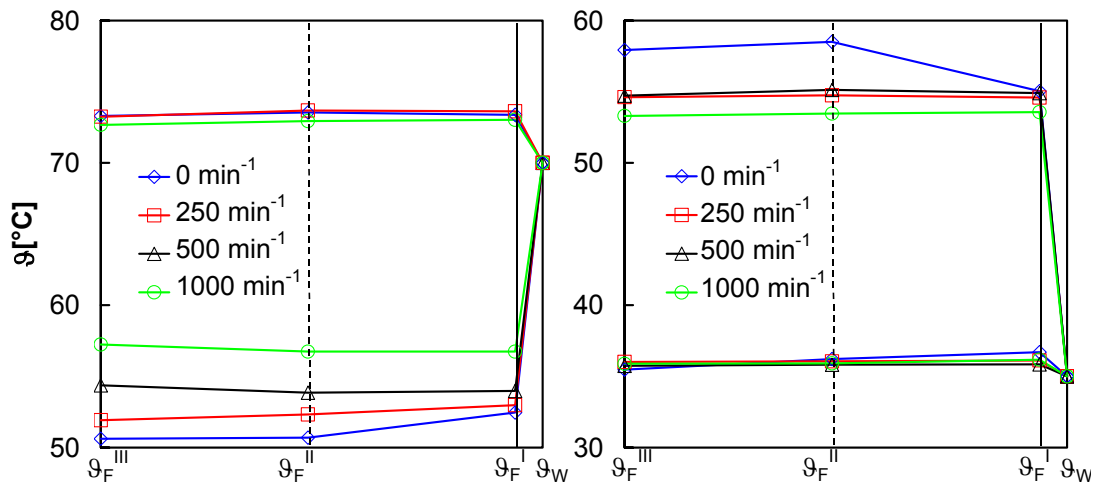


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Randzone von der Rührergeschwindigkeit

Da die Eindringtiefe bei Wasser im gesamten relevanten Spektralbereich unter 100  $\mu\text{m}$  [36] liegt, bestimmt nicht die Temperatur der Gefäßmitte, sondern die der Grenzfläche zum Behälter die emittierte Strahlung. Verwendet man bei aktiviertem Magnetrührer die in Abschnitt 4.1 für  $\vartheta_F^{\text{III}}$  ermittelten Kalibrierfunktionen, so sind für Punkte fern der Gleichgewichtslinie weniger genaue Temperaturmesswerte zu erwarten als für  $\vartheta_F^{\text{I}}$ .

Abbildung 4-18 verdeutlicht, dass sich für eine Versuchsdurchführung gemäß Tabelle 4-1 bei freier Konvektion kein signifikanter Unterschied zwischen der Genauigkeit der Berechnung von  $\vartheta_F^{\text{I}}$  und  $\vartheta_F^{\text{III}}$  ergibt, wenn die jeweiligen Approximationspolynome eingesetzt werden.

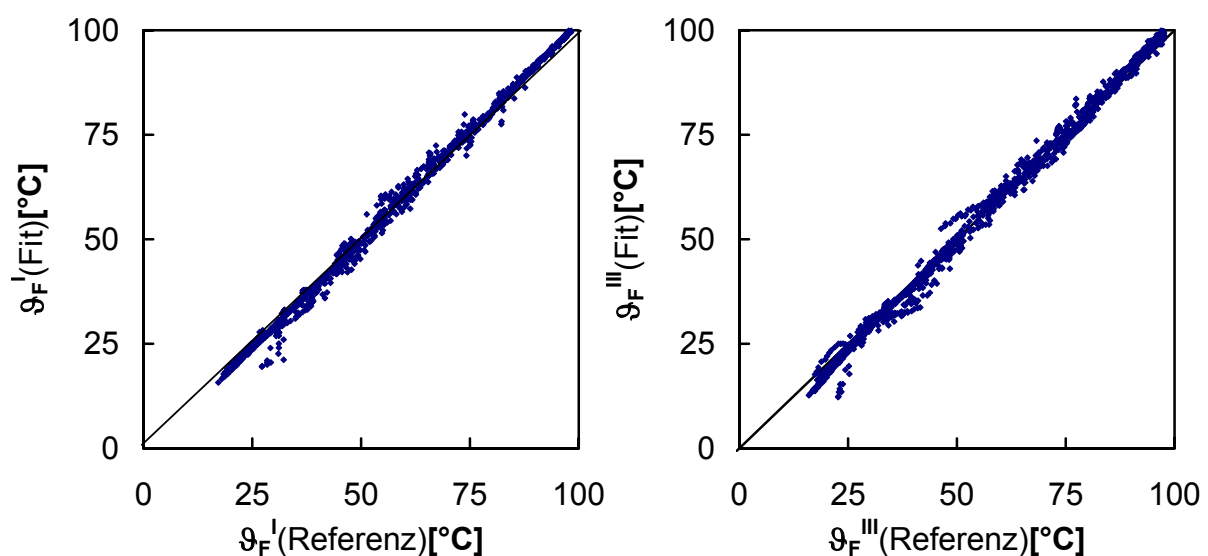


Abbildung 4-18: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 0  $\text{min}^{-1}$

Abbildung 4-19 stellt denselben Sachverhalt für eine Rührerdrehzahl von  $250 \text{ min}^{-1}$  und ein gegenüber Tabelle 4-1 auf Flüssigkeitstemperaturen von  $10 \text{ °C}$ ,  $40 \text{ °C}$ ,  $70 \text{ °C}$  und  $98 \text{ °C}$  reduziertes Versuchsprogramm dar. Die Standardabweichung der Messwerte von  $\vartheta_F^I$  vom Referenzwert beträgt hier mit  $0,5 \text{ °C}$  nur ein Viertel der für  $\vartheta_F^{III}$  beobachteten. Der Einsatz des Rührers reduziert aber auch die Standardabweichung der an der Grenzfläche gemessenen Temperatur  $\vartheta_F^I$  auf etwa 25 % gegenüber Abbildung 4-18, da die erzwungene Konvektion zufällige Temperaturschwankungen durch Fluktuationen, denen die Temperatur der Wand nicht folgen kann, verringert.

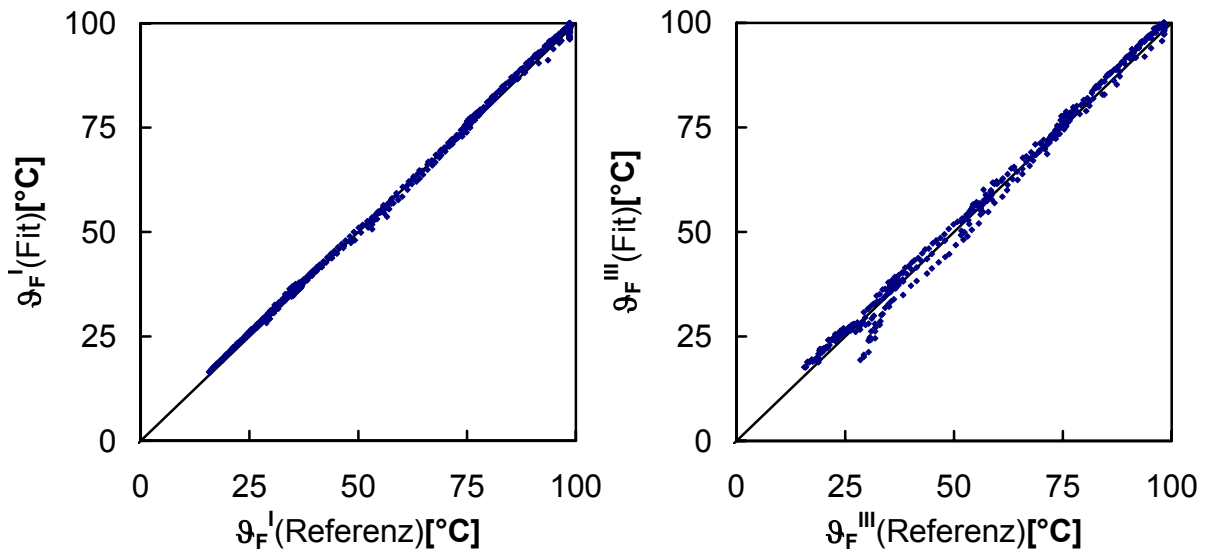


Abbildung 4-19: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser /  $250 \text{ min}^{-1}$

Bei weiter erhöhter Rührerdrehzahl erscheinen, wie Abbildung 4-20 zeigt, die zu Temperaturverläufen mit großem Unterschied zwischen Wand und Flüssigkeit gehörenden Messwerte auf von der Winkelhalbierenden abweichenden Ästen. Der entstehende Messfehler beträgt für  $\vartheta_F^{III}$  etwa das Vierfache des Fehlers von  $\vartheta_F^I$ .

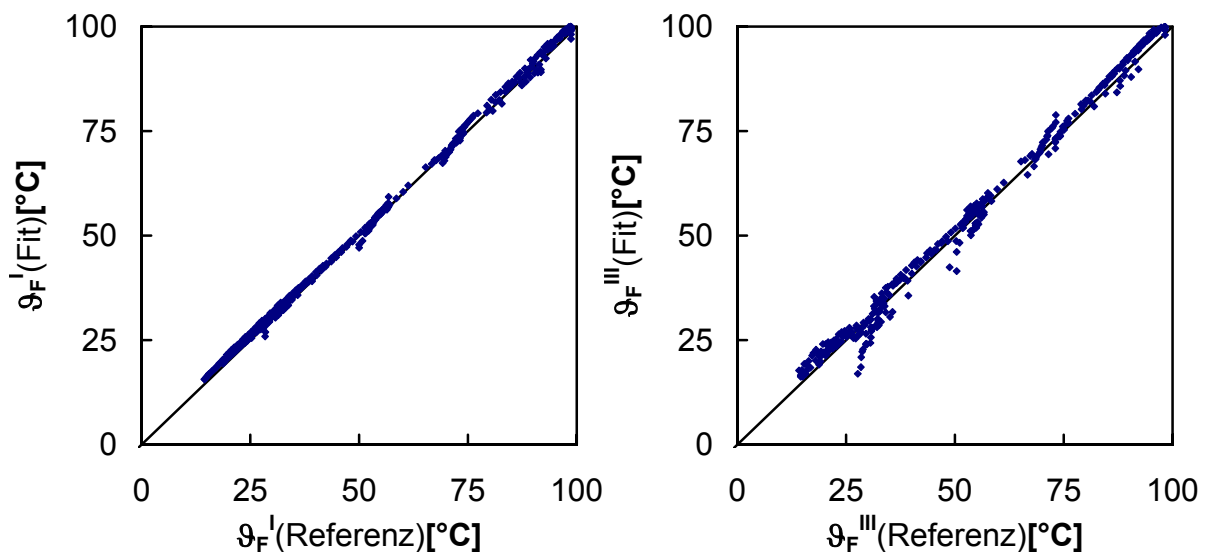


Abbildung 4-20: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser /  $500 \text{ min}^{-1}$

Die vorgestellten Ergebnisse bestätigen, dass bei Flüssigkeiten mit geringer Eindringtiefe beim Einsatz eines Rührers zur Berechnung der Innentemperatur die Kalibrierfunktion zu verwenden ist, die bei freier Konvektion für die Flüssigkeitstemperatur an der Grenzfläche zur Wand bestimmt wurde. Die pyrometrische Messung dieser Temperatur hängt nicht von der Rührerdrehzahl ab. Der Messwert unterscheidet sich schon bei  $250 \text{ min}^{-1}$  kaum von der Temperatur im Zentrum des Gefäßes.

### 4.3 Messung unterschiedlicher Flüssigkeiten

Nach den Überlegungen in Abschnitt 3.1.2 hängt für einen verschwindenden Temperaturgradienten im Inneren des Behälters die emittierte Wärmestrahlung nur über den Reflexionsverlust an der Grenzfläche zur Gefäßwand von der Art der Flüssigkeit ab. Dieser unterscheidet sich aber bei Flüssigkeiten mit durchwegs ähnlichem Brechungsindex kaum.

$\bar{\nabla} g_F = 0$  gilt bei erzwungener Konvektion, aber nach Abbildung 4-17 auch bei freier Konvektion entlang der Gleichgewichtslinie. Erwärmt man den gefüllten Behälter von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, so geschieht dies reproduzierbar entlang derselben  $(g_W, g_F)$ -Linie. Bei den folgenden Versuchen dient wieder IG2 als Behälterwerkstoff, da so der Einfluss der Wand minimiert werden kann.

Abbildung 4-21 zeigt für Flüssigkeiten mit deutlich unterschiedlichen Eindringtiefen (vgl. Anhang B.2), dass die entlang der Gleichgewichtslinie in Kanal 3 gemessene Ausgangsspannung nicht vom gewählten Lösungsmittel abhängt. Dies gilt genauso für die übrigen Kanäle.

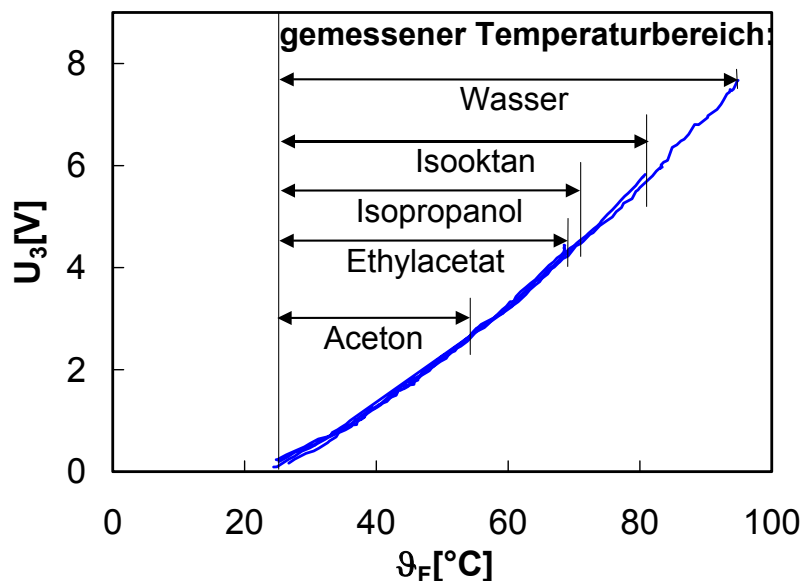


Abbildung 4-21: Ausgangsspannung  $U_3$  bei Versuchsführung entlang der Gleichgewichtslinie in Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur für verschiedene Lösungsmittel

Unter der Voraussetzung  $\bar{\nabla} g_F = 0$  beeinflusst die Art des Lösungsmittel somit die berührungslose Temperaturmessung nicht. Es bleibt der Einfluss einer Randzone zu untersuchen. Isooktan erwies sich im Vorversuch (Anhang B.2) als das Lösungsmittel mit der größten effektiven Eindringtiefe, lässt also die größten Einflüsse des Temperaturgradienten erwarten. Bei Temperaturverläufen gemäß Tabelle 4-2 ergibt sich der im Folgenden dargestellte Sach-

verhalt, wenn die gemessenen Spannungswerte mit den jeweiligen, für Wasser bei freier Konvektion ( $0 \text{ min}^{-1}$ ) bestimmten Approximationspolynomen ausgewertet werden.

Tabelle 4-2: Versuchsplan für die Untersuchung von Isooktan

Behälter	Isooktan ( $\vartheta_F$ [°C])	
	Start	Ende
in Eiswasser	40, 60, 80	20
auf Heizplatte (175 °C)	10, 30, 60	80

Bei freier Konvektion, wie sie in Abbildung 4-22 vorliegt, unterscheidet sich der Parity-Plot der Isooktan-Temperatur in der Gefäßmitte nicht wesentlich von dem der in Abbildung 4-18 dargestellten Wassertemperatur. Dagegen ergibt sich für die Temperatur an der Grenzfläche ein signifikanter Unterschied. Die zu Temperaturverläufen mit großem Gradienten gehörenden Messwerte erscheinen auf von der Winkelhalbierenden abweichenden Ästen.

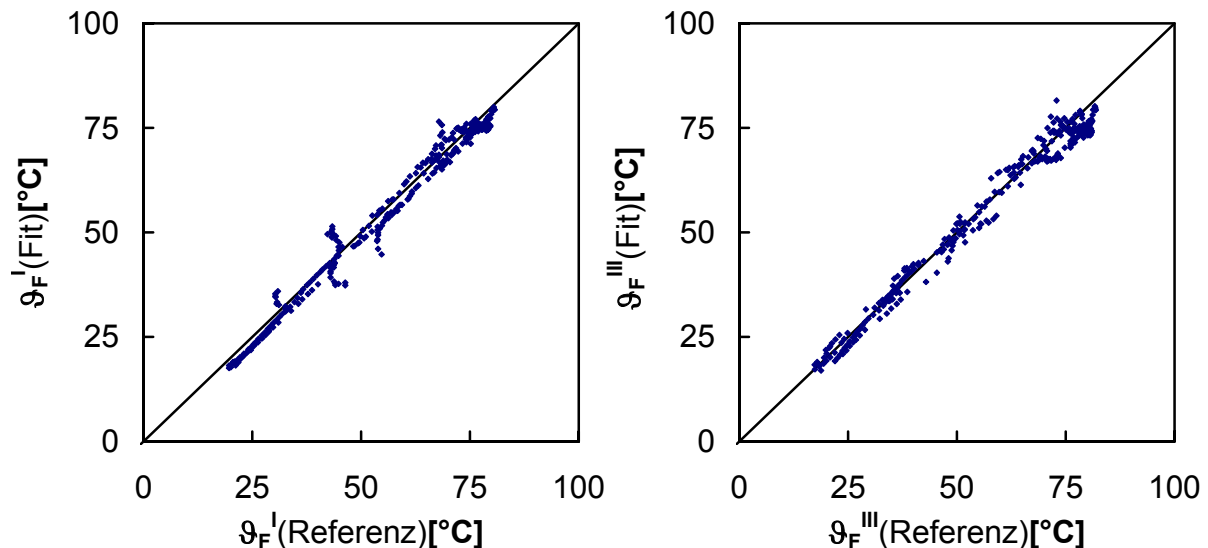


Abbildung 4-22: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isooktan /  $0 \text{ min}^{-1}$

Abbildung 4-23 erklärt diesen durch die abweichende Eindringtiefe hervorgerufenen Unterschied von Wasser und Isooktan. Bei Wasser liegt der Ort, an dem die effektiv gemessene Flüssigkeitstemperatur auftritt, an der Grenzfläche zur Wand. Die Ausgangsspannungen hängen nur von  $\vartheta_F^I$  und  $\vartheta_W$  ab. Die skizzierten Temperaturprofile führen daher zu einem identischen Messwert sowohl für  $\vartheta_F^I$  als auch für  $\vartheta_F^III$ .

Die korrekte Temperatur in der Gefäßmitte hängt aber vom Temperaturprofil ab. Bei Isooktan mit einer Eindringtiefe im mm-Bereich entspricht nach Gleichung (3-38) die Lösungsmittelabstrahlung der Temperatur eines Punkts weiter im Behälterinneren. Die betrachteten Temperaturgradienten in der Flüssigkeit beeinflussen nicht nur den Temperaturmesswert in der Gefäßmitte, sondern auch den an der Grenzfläche zur Wand.



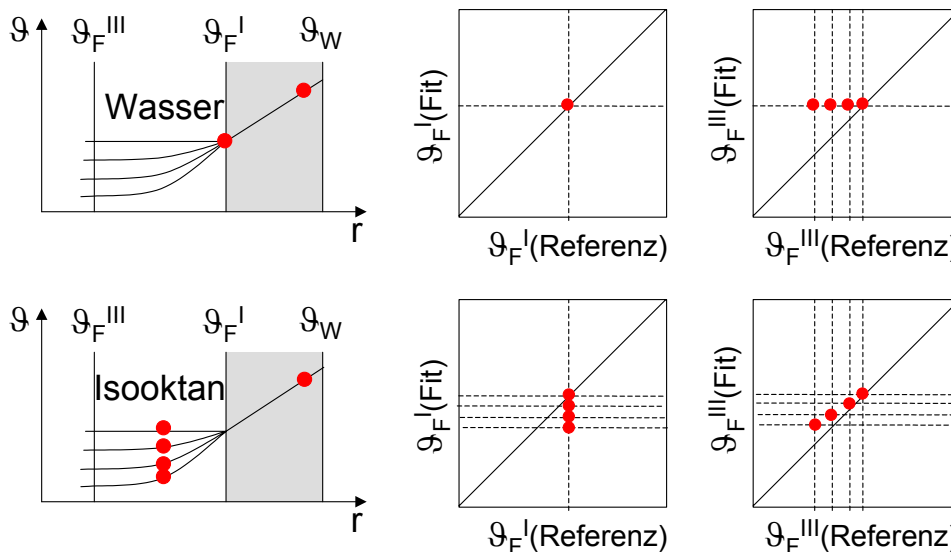


Abbildung 4-23: Auswirkung der Eindringtiefe auf die berührungslose Temperaturmessung bei Wasser und Isooktan ( $z_{eff}$  ist jeweils durch Punkte gekennzeichnet)

Der Einsatz eines Rührers mit Drehzahlen von  $500 \text{ min}^{-1}$  bewirkt das Auflösen der Randschicht. Die erwartete Verbesserung bei der Gegenüberstellung des Messwerts mit dem Ergebnis des Approximationspolynoms für  $\vartheta_F^I$ , insbesondere das Verschwinden der Äste, wird durch Abbildung 4-24 bestätigt. Das bei freier Konvektion mit Wasser gewonnene Approximationspolynom für  $\vartheta_F^I$  liefert für Isooktan bei erzwungener Konvektion Ergebnisse für die Innentemperatur, die maximal um  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  vom Sollwert abweichen. Wie schon bei den Versuchen in Abschnitt 4.2 zeigt sich, dass das für  $\vartheta_F^III$  gewonnene Approximationspolynom die Situation bei erzwungener Konvektion dagegen nur bedingt beschreibt.

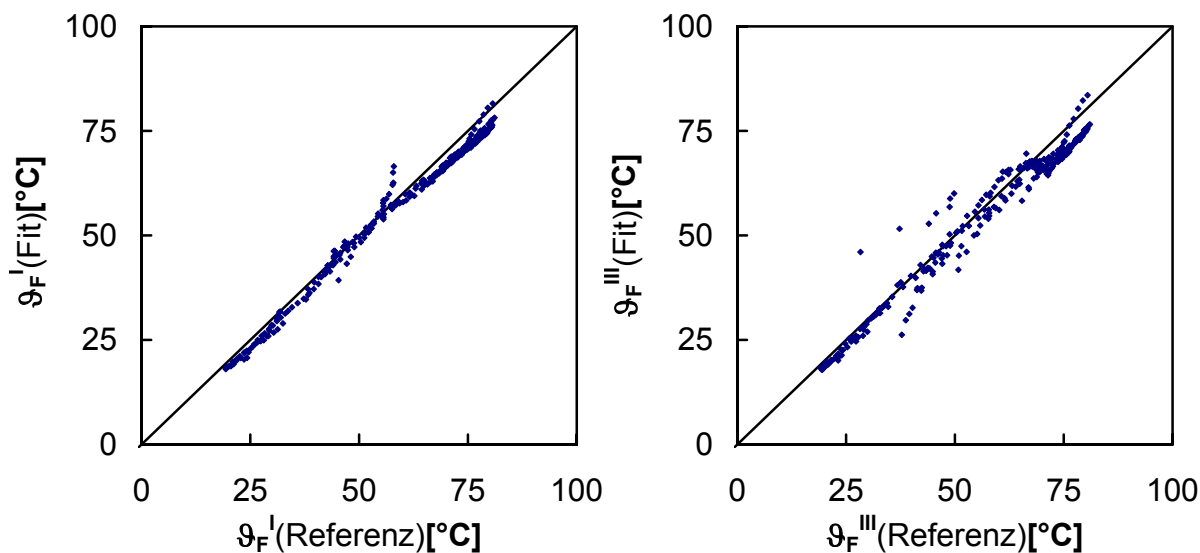


Abbildung 4-24: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isooktan /  $500 \text{ min}^{-1}$

Anders als Isooktan weist Isopropanol eine Eindringtiefe deutlich unter 1 mm auf. Die Auswirkung der Randschicht sollte sich daher nicht von der bei Wasser unterscheiden. Zum Nachweis dienen die in Tabelle 4-3 beschriebenen Versuche bei freier Konvektion.

Tabelle 4-3: Versuchsplan für die Untersuchung von Isopropanol

Behälter	Isopropanol ( $\vartheta_F$ [°C])	
	Start	Ende
in Eiswasser	35, 60, 80	20
auf Heizplatte (175 °C)	10, 35, 60	80

Die Ergebnisse der Auswertung mit den Approximationspolynomen, die für Wasser ermittelt wurden, sind in Abbildung 4-25 den Referenzwerten gegenübergestellt. Es tritt kein signifikanter Unterschied zu den Ergebnissen von Wasser in Abbildung 4-18 auf. Die für Isopropanol erreichte Genauigkeit entspricht der bei Wasser beobachteten.

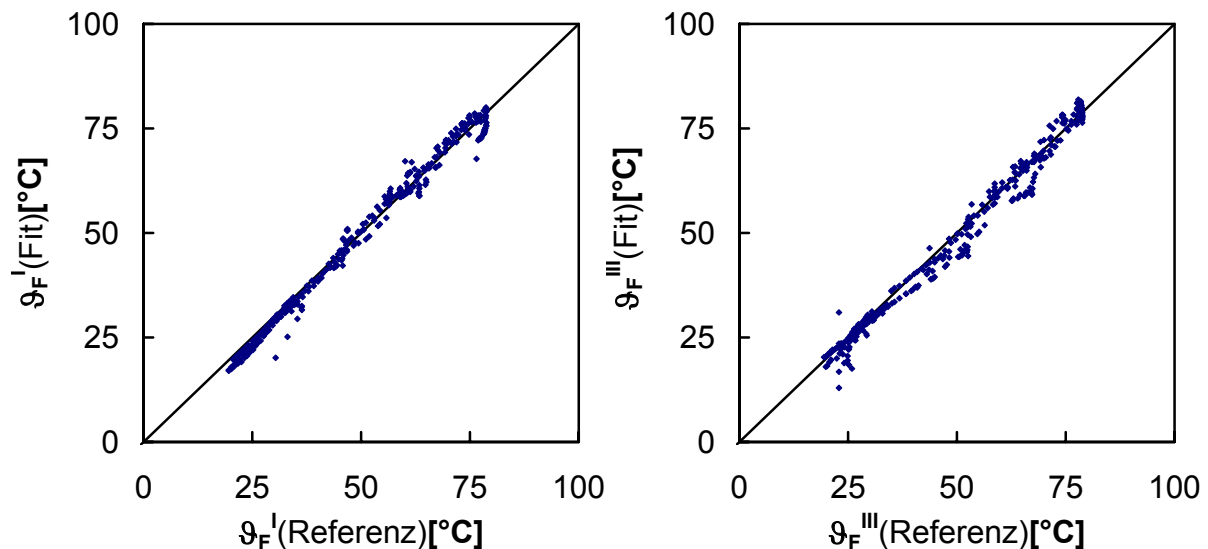


Abbildung 4-25: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Isopropanol /  $0 \text{ min}^{-1}$

Wie von der Modellrechnung vorausgesagt, lässt sich also für eine örtlich konstante Temperatur im Behälterinneren die Unabhängigkeit der pyrometrischen Temperaturmessung von der Art des Lösungsmittel nachweisen. In diesem Fall ist die Verwendung der für Wasser bei freier Konvektion für  $\vartheta_F^I$  ermittelten Kalibrierung zulässig. Treten Temperaturgradienten auf, so trifft die an Wasser ermittelte Kalibrierung nur für Lösungsmittel mit vergleichbarer Eindringtiefe zu. Lösungsmittel mit deutlich geringerer Extinktion erfordern in diesem Fall eine eigene Kalibrierung.

#### 4.4 Einfluss von Farb- und Schwebstoffen

Gemäß Abschnitt 3.1.2 sollte für einen verschwindenden Temperaturgradienten im Inneren des Behälters die berührungslose Temperaturmessung nicht nur unabhängig von der gewählten Flüssigkeit sondern auch von deren Farbe oder einer Zugabe von Feststoffen sein. Die experimentelle Überprüfung erfolgt auch hier im Gefäß mit IG2-Fenster.

Um den Einfluss einer Färbung im sichtbaren Spektralbereich zu zeigen, wurde Wasser mit 2 Gew.-% blauer Tinte (Königsblau, Typ 4001, Pelikan Vertriebsgesellschaft mbH & Co. KG, Hannover - nach Herstellerangabe eine Farbstofflösung von 0,02 % in Wasser) versetzt. Die Versuchsführung erfolgt nach dem reduzierten Programm aus Abschnitt 4.2. Der Einsatz des Magnetrührers gewährleistet eine homogene Verteilung der Farbstoffe. Den vorausgehenden Betrachtungen folgend, geschieht die Berechnung der Innentemperatur mit den Kalibrierkoeffizienten für  $\vartheta_F^I$ .

Die Zugabe der Tinte führt im Parity-Plot (Abbildung 4-26) für den Großteil der Messpunkte zu einer Abweichung von der Winkelhalbierenden von weniger als 1 °C, die in der Größenordnung der Ergebnisse von reinem Wasser (vgl. Abbildung 4-19) liegt.

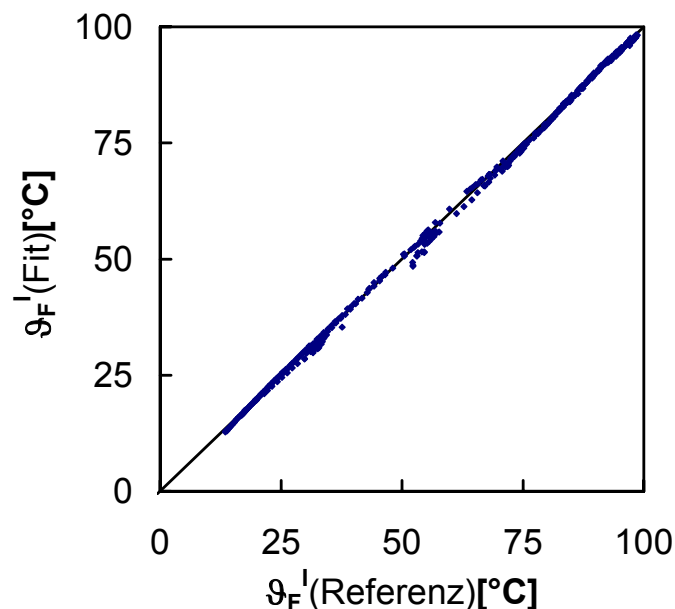


Abbildung 4-26: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 2,0 Gew.-% Tinte / 250 min<sup>-1</sup>

Eine eventuell vorhandene Beeinflussung der pyrometrischen Temperaturmessung durch Streuung an vorhandenen Feststoffen sollte sich bei der Wahl gut reflektierender Partikel verstärkt zeigen. Daher wurde Wasser mit 1 Gew.-% Metallic Coated Particles (Part #900870, Dichte 2,6 gcm<sup>-3</sup>, mittlerer Durchmesser 12 µm, TSI GmbH, Aachen) versetzt. Diese Partikel dienen üblicherweise wegen ihrer durch die Beschichtung erhöhten Reflektivität als Tracerpartikel für LDA- und PIV-Messungen. Wie der Parity-Plot in Abbildung 4-27 verdeutlicht, führt die Feststoffbeladung des Wassers zu keiner signifikanten Abweichung der berührungslos gemessenen Temperaturwerte vom Sollwert.

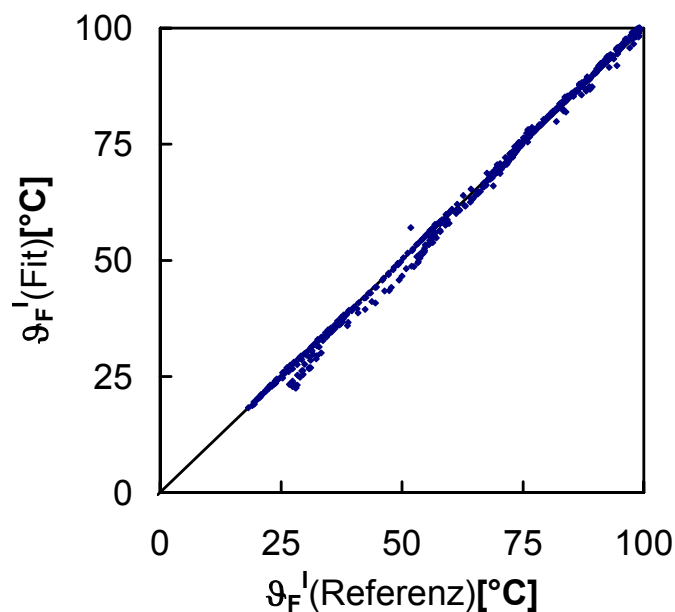


Abbildung 4-27: Vergleich der Referenztemperatur und der mit der Polynomapproximation für Bereich D berechneten Innentemperatur für IG2 (2 mm) / Wasser / 1,0 Gew.-% Tracer-Partikel / 750 min<sup>-1</sup>

#### 4.5 Online-Messungen

Dieser Abschnitt behandelt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Temperaturen bei typischen Einzelversuchen. Er vergleicht die mit der Schnittpunktmethode sowie mit den Approximationspolynomen zu Bereich B bzw. D gewonnenen Werte für die Flüssigkeitstemperatur mit der zugehörigen Referenztemperatur.

Dabei steht jeweils ein Versuch, der in die Kalibrierung eingeht, einem Versuch gegenüber, der nicht zur Kalibrierung herangezogen wurde. Dies ermöglicht die weitere Validierung des Messverfahrens. Als Versuchsmedien dienen Wasser und die für die berührungslose Temperaturmessung durch die Wand am besten geeigneten Behälterwerkstoffe IG2 und PTFE.

Das Füllen des heißen IG2-Behälters mit auf 40 °C temperiertem Wasser erzeugt eine Temperaturdifferenz von über 40 °C zwischen Außenwand und Behältermitte, die sich im Rahmen der Messgenauigkeit auch ohne Rührer innerhalb von 200 s abbaut. Der in Abbildung 4-28 dargestellte Versuch ist Teil der Kalibrierungsmessungen.

Die Schnittpunktmethode liefert in den ersten 100 s nach Versuchsbeginn Temperaturwerte für  $\vartheta_F^{III}$ , die um maximal 2 °C um den Referenzwert streuen. Die danach ermittelten Werte sind systematisch bis maximal 3 °C zu niedrig. Die Ergebnisse des Approximationspolynoms für Bereich D weichen in den ersten 10 s bis zu 3 °C vom Sollwert ab, danach beträgt der Fehler nur in Ausnahmefällen mehr als 1,5 °C. Die Messwerte aus dem Polynom zur Datenbasis B bleiben wie erwartet erst nach 40 s, d.h. für  $\vartheta_F^{III} - \vartheta_W \leq 10$  °C, unter einer Fehlergrenze von 2 °C. Die erreichte Messgenauigkeit unterscheidet sich in diesem Bereich kaum von der mit dem Polynom zu Datenbasis D erreichten.

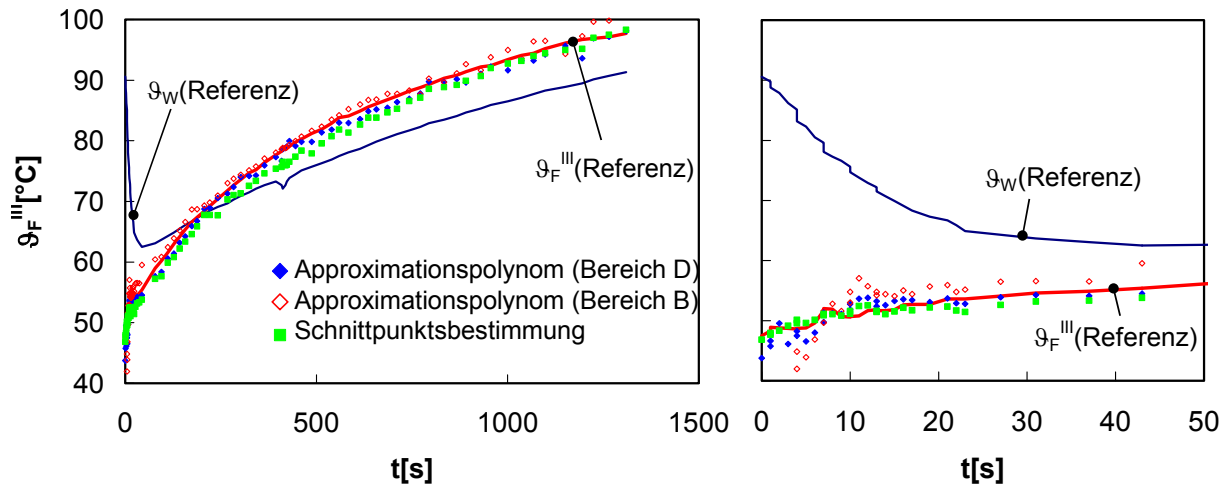


Abbildung 4-28: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser /  $0 \text{ min}^{-1}$  (in Kalibrierung enthalten)

Abbildung 4-29 zeigt einen ähnlichen Versuch, der jedoch nicht in der Kalibrierung berücksichtigt wurde. Wie bei der Kalibrierungsmessung weichen die Ergebnisse des Approximationspolynom für Bereich D in den ersten 10 s bis zu  $3 \text{ °C}$  vom Sollwert ab, danach beträgt der Fehler maximal  $2 \text{ °C}$ , im Gegensatz zu Abbildung 4-28 jedoch mit einer systematischen Abweichung nach oben. Das Approximationspolynom zur Datenbasis B liefert durchgehend schlechtere Messergebnisse als das Polynom für Bereich D. Dies deutet auf eine Verschiebung der Gleichgewichtslinie durch veränderte Umgebungsbedingungen hin. Die Schnittpunktmethode führt in den ersten 15 s des Versuchs zu Temperaturwerten, die bis zu  $4 \text{ °C}$  niedriger als der Sollwert sind. Die Genauigkeit im folgenden Zeitraum ist mit der in Abbildung 4-28 dargestellten vergleichbar, allerdings mit Ausreißern zu niedrigeren Temperaturen.

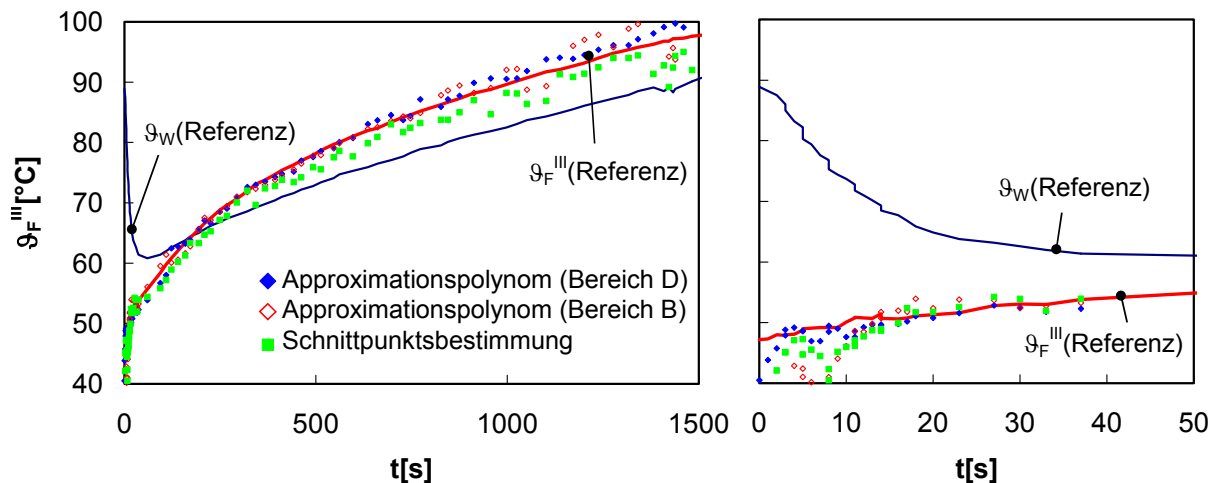


Abbildung 4-29: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser /  $0 \text{ min}^{-1}$  (nicht in Kalibrierung enthalten)

Die Temperaturdifferenz zwischen Außenwand und Inhalt, die beim Füllen des gekühlten IG2-Behälters mit  $70 \text{ °C}$  - warmen Wasser entsteht, beträgt bei Versuchsbeginn mindestens  $30 \text{ °C}$ . Der in Abbildung 4-30 dargestellte Versuch ist in die Kalibrierung für  $\theta_F^I$  einbezogen. Der Messfehler der Schnittpunktmethode beträgt in den ersten 20 s unter  $1 \text{ °C}$ , danach liegt er systematisch um bis zu  $2 \text{ °C}$  über dem Referenzwert. Die mit dem Polynom zu Bereich D

berechnete Innentemperatur weicht während der ersten 20 s um bis zu 3 °C vom Sollwert ab, nähert diesen bei geringeren Differenzen zwischen Innen- und Wandtemperatur aber auf mindestens 1 °C genau an. Die Messwerte aus dem Polynom zur Datenbasis B erreichen wie erwartet erst nach 30 s diese Genauigkeit, bleiben aber für  $\vartheta_F^I - \vartheta_W \leq 10$  °C unter 0,5 °C Abweichung.

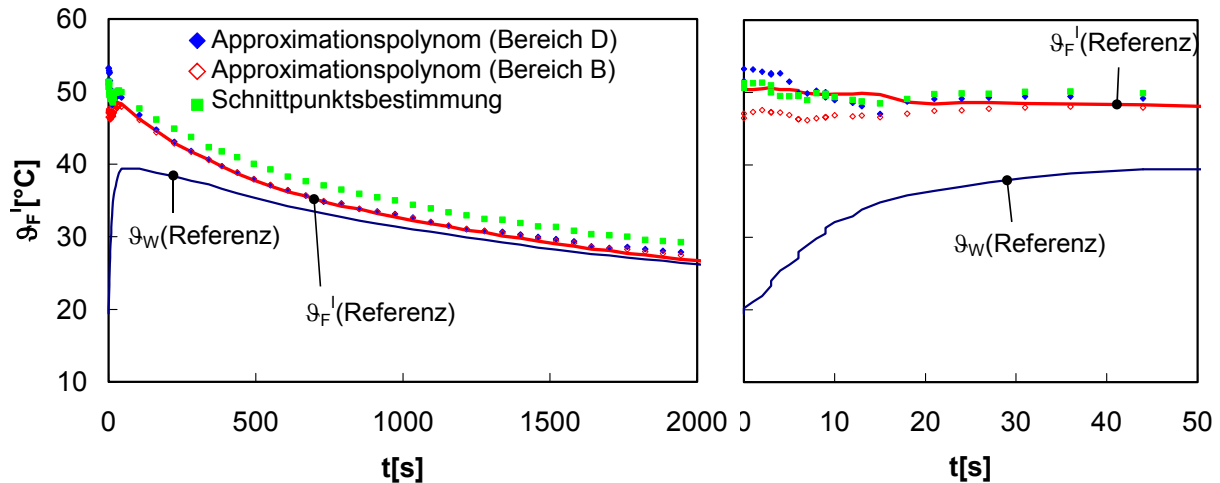


Abbildung 4-30: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 0 min<sup>-1</sup>  
(in Kalibrierung enthalten)

Abbildung 4-31 stellt den Zeitverlauf eines Versuchs mit ähnlichen Startbedingungen dar, allerdings unter Einsatz eines Rührers mit 250 min<sup>-1</sup>. Die mit der Schnittpunktmethode ermittelten Temperaturwerte liegen wie beim vorherigen Versuch systematisch über der Referenzlinie, hier allerdings bis zu 3 °C. Die Ergebnisse der beiden Approximationspolynome unterscheiden sich kaum von denen des vergleichbaren Versuchs bei der Kalibrierung.

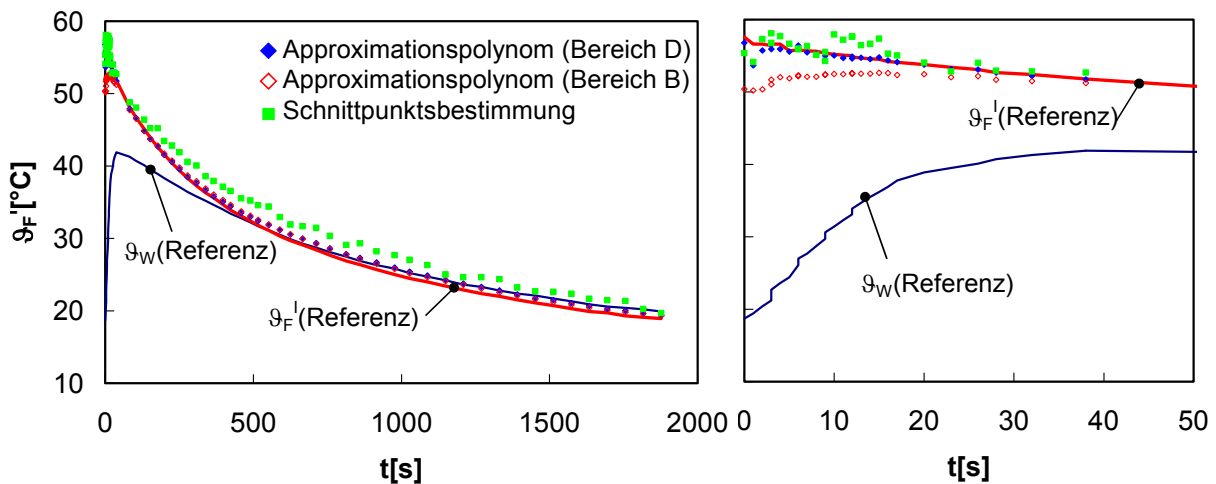


Abbildung 4-31: Zeitlicher Temperaturverlauf IG2 (2 mm) / Wasser / 250 min<sup>-1</sup>  
(nicht in Kalibrierung enthalten)

Nach Abschnitt 4.1 eignet sich auch PTFE als Behälter für die berührungslose Temperaturmessung durch die Wand. Bei den hier vorgestellten Versuchen entsteht beim Befüllen des gekühlten Behälters mit 70 °C warmen Wasser eine Temperaturdifferenz von etwa 30 °C zwischen Außenwand und Behältermitte. Bei der Kalibrierungsmessung in Abbildung 4-32 zeigt sich deutlicher als bei IG2, dass das Approximationspolynom mit der Datenbasis B nur

für  $|\vartheta_F''' - \vartheta_W| \leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$  geeignet ist. Dann beträgt der Messfehler unter  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ , für  $|\vartheta_F''' - \vartheta_W| \leq 7 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt er systematisch bei  $0,7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für größere Temperaturdifferenzen folgt die so berechnete Innentemperatur eher der Temperatur der Wand als der des Inhalts. Das Polynom zur Datenbasis D gibt dagegen den Verlauf von  $\vartheta_F'''$  auch bei den großen Temperaturdifferenzen während der ersten 50 s auf  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  genau wieder. Danach liegt der Messfehler unter  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mit der Schnittpunktmethode lässt sich der Verlauf der Innentemperatur während des gesamten Versuchs mit maximal  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  Abweichung beschreiben.

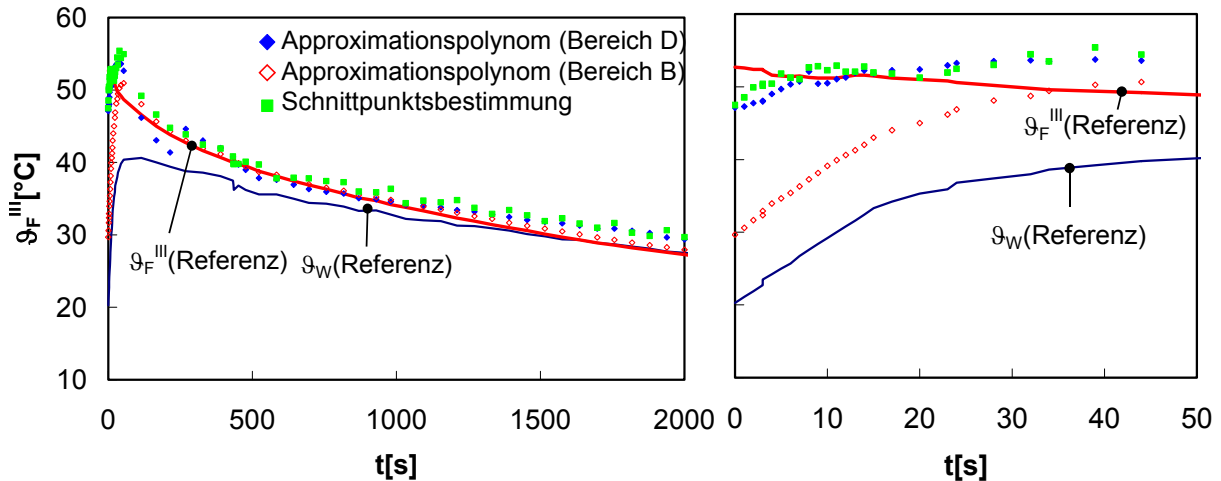


Abbildung 4-32: Zeitlicher Temperaturverlauf PTFE (2 mm) / Wasser /  $0 \text{ min}^{-1}$  (in Kalibrierung enthalten)

Der in Abbildung 4-33 beschriebene Versuch entspricht dem Ablauf bei der Kalibrierung, geht aber nicht in diese ein. Für die Ergebnisse des Approximationspolynoms zur Datenbasis B gilt das zuvor Gesagte. Mit dem Polynom zu Bereich D streut der Messwert im selben Maß wie bei der vergleichbaren Kalibrierungsmessung. Die Ergebnisse der Schnittpunktsbestimmung unterscheiden sich bei diesem Versuch zu Messbeginn kaum von denen des Approximationspolynoms mit der Datenbasis B, allerdings erzielt diese Methode hier auch bei kleineren Temperaturdifferenzen zwischen Wand und Flüssigkeit nur eine Genauigkeit von  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

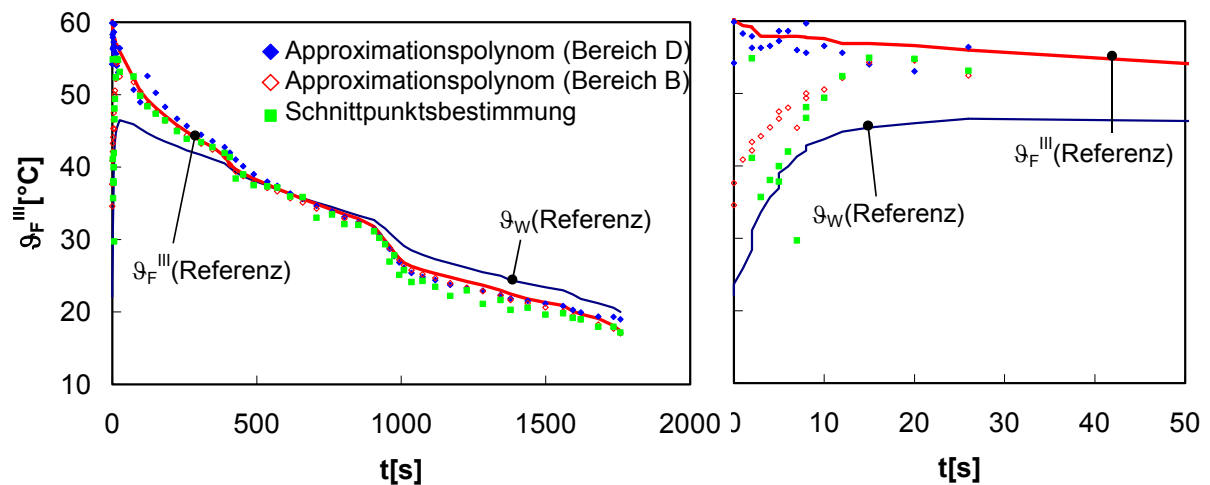


Abbildung 4-33: Zeitlicher Temperaturverlauf PTFE (2 mm) / Wasser /  $0 \text{ min}^{-1}$  (nicht in Kalibrierung enthalten)

#### 4.6 Abhängigkeit von der Wandstärke

Untersuchungen an Fenstern aus PTFE mit 1 bis 3 mm Materialstärke verdeutlichen den Einfluss der Wandstärke auf die berührungslose Temperaturmessung. Nach Abschnitt 3.1.4 gilt für die spektrale spezifische Ausstrahlung die Abschätzung

$$\begin{aligned} M(\lambda, \vartheta_W, \vartheta_F) &= (1 - \rho_{WL}(\lambda)) \cdot \left[ (1 - e^{-\beta_w(\lambda)d}) \cdot M_{SS}(\lambda, \vartheta_w) + (1 - \rho_{FW}(\lambda)) \cdot e^{-\beta_w(\lambda)d} \cdot M_{SS}(\lambda, \vartheta_F) \right] \\ &= (1 - \rho_{WL}(\lambda)) \cdot M_{SS}(\lambda, \vartheta_W) \\ &\quad + e^{-\beta_w(\lambda)d} \cdot (1 - \rho_{WL}(\lambda)) \cdot [M_{SS}(\lambda, \vartheta_F) - M_{SS}(\lambda, \vartheta_w) - \rho_{FW}(\lambda) \cdot M_{SS}(\lambda, \vartheta_F)] \end{aligned} \quad (4-2)$$

falls die Gradienten von  $\vartheta_W$  und  $\vartheta_F$  verschwinden.

Vernachlässigt man weiter die geringe Reflexion an der Grenzfläche Wasser/PTFE, zeigt

$$\begin{aligned} M(\lambda, \vartheta_W, \vartheta_F) &\approx (1 - \rho_{WL}(\lambda)) \cdot M_{SS}(\lambda, \vartheta_W) \\ &\quad + e^{-\beta_w(\lambda)d} \cdot (1 - \rho_{WL}(\lambda)) \cdot [M_{SS}(\lambda, \vartheta_F) - M_{SS}(\lambda, \vartheta_w)], \end{aligned} \quad (4-3)$$

dass sich das Überlagerungsspektrum aus zwei Summanden zusammensetzt. Die Wandtemperatur bestimmt den ersten, von der Wandstärke  $d$  unabhängigen Term. Der zweite nimmt exponentiell mit  $d$  ab und ist näherungsweise proportional zur Temperaturdifferenz zwischen Wand und Flüssigkeit. Die Materialstärke der Behälterwand beeinflusst unter den genannten Voraussetzungen die Ausgangsspannung nur, wenn sich die Temperaturen von Wand und Flüssigkeit unterscheiden.

Weicht die aktuelle Wandstärke von der bei den Kalibrierungsmessungen ab, sind zu Zeiten starken Ungleichgewichts und eventuell im oberen Bereich der Gleichgewichtslinie, wo die Wandtemperatur bis zu 10 °C unter der des Wassers liegt, fehlerhafte Messwerte der berührungslosen Temperaturmessung zu erwarten.

Versuche nach dem reduzierten Versuchsplan aus 4.2 verdeutlichen dies. Die in Abbildung 4-34 und Abbildung 4-35 dargestellten Parity-Plots unterscheiden zwischen Zeitpunkten mit  $|\vartheta_F^I - \vartheta_W| < 5 \text{ °C}$  und  $|\vartheta_F^I - \vartheta_W| > 5 \text{ °C}$ . Die Auswertung erfolgt dabei an die Temperaturpaarung angepasst mit den für  $d = 2 \text{ mm}$  ermittelten Approximationspolynomen für die Bereiche B bzw. D.

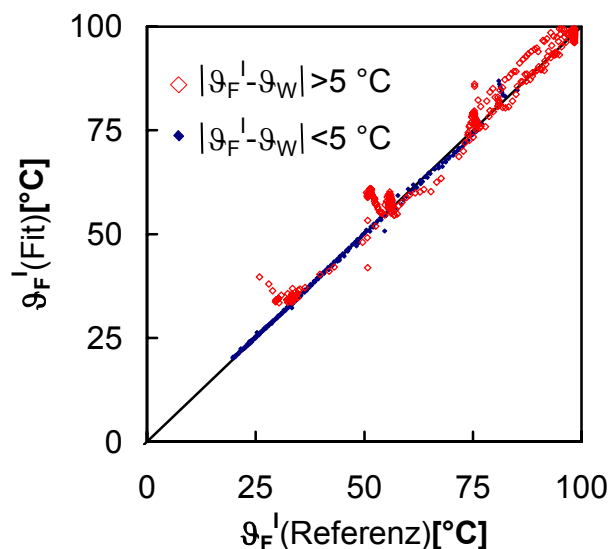


Abbildung 4-34: Parity-Plot für Wasser - PTFE mit 2 mm Wandstärke



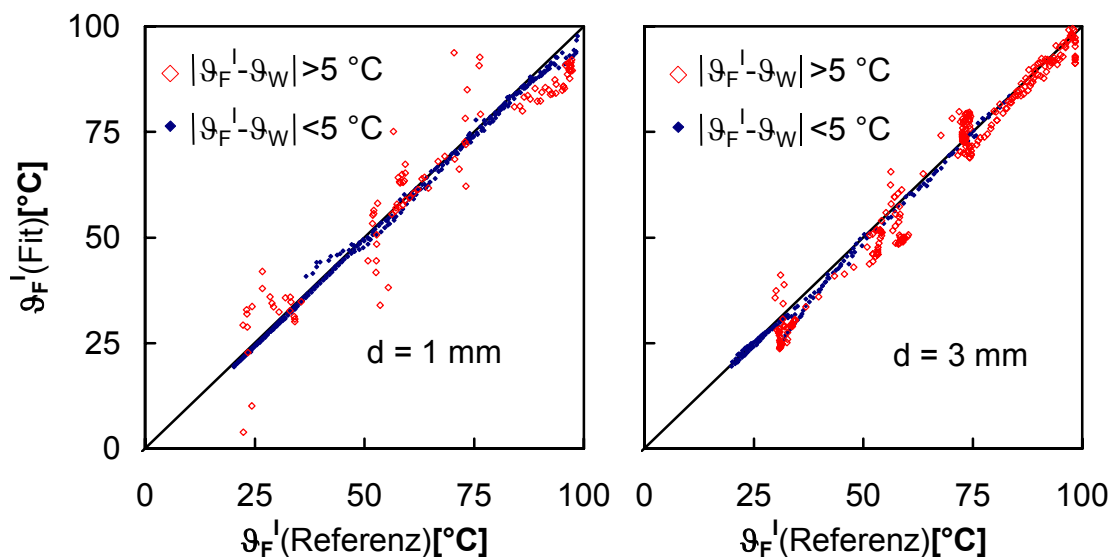


Abbildung 4-35: Parity-Plot für Wasser - PTFE mit 1 und 3 mm Wandstärke bei Anwendung der Kalibrierung für 2 mm PTFE

Dabei weichen insbesondere beim dünnwandigen Behälter für  $|\vartheta_F^I - \vartheta_W^I| > 5 \text{ }^\circ\text{C}$  die berechneten Temperaturwerte in Einzelfällen doppelt so weit von der Winkelhalbierenden ab wie in Abbildung 4-34. Der Fehler beim Gefäß mit  $d = 3 \text{ mm}$  bleibt kleiner, da sich der zweite Summand von Beziehung (4-3) durch die Exponentialfunktion weniger von der Situation bei  $d = 2 \text{ mm}$  unterscheidet als für die kleinere Wandstärke.

Bei geringen Temperaturdifferenzen  $|\vartheta_F^I - \vartheta_W^I| < 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , bei denen auch die in Beziehung (4-2) gemachte Annahme mit  $\bar{\nabla} \vartheta \approx 0$  zutrifft, bewirkt die Abweichung der Wandstärke vom Wert bei der Kalibrierung erwartungsgemäß keine Erhöhung der Messfehler.

#### 4.7 Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse

Die Eignung des Messverfahrens für den praktischen Gebrauch wird durch die erreichte Messgenauigkeit und die Einsetzbarkeit in einem breiten Anwendungsspektrum bestimmt.

Abbildung 4-36 zeigt als Zusammenfassung der Kalibrierungsmessungen in Abschnitt 4.1 den Fehlerbereich, in den 95 % der Messwerte fallen. Die Darstellung entspricht Abbildung 3-18. Wegen der unterschiedlichen Verteilung der Messpunkte in der  $(\vartheta_W, \vartheta_F)$ -Ebene können die experimentell bestimmten 95 %-Werte mit der Standardabweichung der Modellrechnung jedoch nur eingeschränkt verglichen werden. Analog zu Abbildung 3-18 ist zum Vergleich der Wert gekennzeichnet, der sich für die Messpunkte aus Abbildung 4-3 bei Bestimmung der Innentemperatur aus der Temperatur der Außenwand und der Gleichgewichtslinie ergibt.

Entgegen der Voraussagen der Modellrechnung ergeben sich bei den vier Behälterwerkstoffen für alle Datenbasen bei der Temperaturbestimmung aus dem Approximationspolynom geringere Messfehler als bei der Schnittpunktsbestimmung.

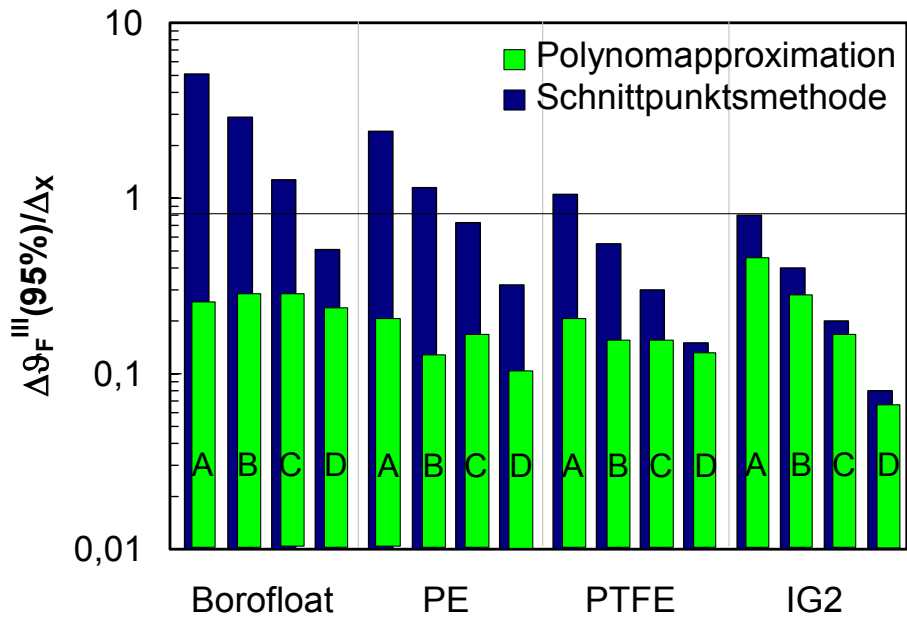


Abbildung 4-36: Fehlerbereich, in den bei verschiedenen Auswerteverfahren und Datenbereichen  $\times 95\%$  der Messpunkte fallen, jeweils normiert auf die Breite der Datenbasis  $\Delta x$

Schätzt man die mögliche Messgenauigkeit des Schnittpunktverfahrens aus dem Verlauf der Linien gleicher Spannung und der erreichten Anpassung der Spannungs-Messwerte durch die Kalibriermatrizen ab, so bestätigen sich die Werte aus den Kalibrierungsmessungen. Dies bedeutet, dass nicht das Auswerteverfahren selbst, sondern die sich in der Realität weniger als im Modell unterscheidenden Linien gleicher Spannung sowie deren schlechtere Korrelation mit den Messwerten die geringere Messgenauigkeit bewirken. Als Gründe hierfür sind zu nennen:

- Die Modellrechnung berücksichtigt keine Einflüsse aus der Umgebung, wie etwa die thermische Strahlung der Lichtleiter oder der Filter. Besonders in den kurzwelligen Kanälen mit hoher Verstärkung tragen diese aber merklich zum Verlauf der Linien gleicher Spannung bei.
- Die Untersuchung der Auswertemethoden erfolgt mit den Ergebnissen der Modellrechnung, somit mit idealisierten Eingangswerten. Temperaturprofile mit  $\bar{\nabla} g_F \neq 0$  und  $\bar{\nabla} g_W \neq \text{const.}$  bewirken eine Abweichung der gemessenen Spannung von den Idealwerten.
- Im Experiment kann abseits der Gleichgewichtslinie nicht die Dichte der Messpunkte erreicht werden, wie sie der Berechnung der Kalibriermatrizen im Modell zugrunde liegt.

Die bessere Eignung der Polynomapproximation, die sich bereits in Abschnitt 3.3.3 für weniger geeignete Werkstoffe und enge Datenbereiche um die Gleichgewichtslinie andeutet, tritt im Experiment deutlicher hervor. Laufen die Linien gleicher Spannung in verschiedenen Infrarot-Kanälen untereinander annähernd parallel, kann bei großer Streubreite und geringer Abhängigkeit von der Innentemperatur die  $g_F$ -Koordinate des Schnittpunkts kaum lokalisiert werden.

Gerade bei problematischen Behältern (Borofloat 33) misst ein Kanal praktisch die Außentemperatur. Tritt bei der Kalibrierung eine Häufung der Messpunkte um die Gleichgewichtslinie auf, bewirkt dies, dass das Approximationspolynom im ungünstigsten Fall aus der implizit enthaltenen Außentemperatur die Innentemperatur, die sich bei Gleichgewicht einstellt, berechnet. Hat der Temperatursausgleich jedoch noch nicht stattgefunden, führt dies zu einer

Abweichungen vom erwarteten Wert bei den Spannungen in den drei anderen Kanälen. Das Behältermaterial bestimmt dabei die Sensibilität. Daher besteht ein systematischer Zusammenhang zwischen der Höhe des Fehlers und der Temperaturdifferenz zwischen Außenwand und Behältermitte, welcher bei der Bestimmung des Schnittpunkts nicht zu erkennen ist. Auch bei der Polynomapproximation liegt die experimentell ermittelte Standardabweichung je nach Behältermaterial und Streubreite der Messpunkte um die Gleichgewichtslinie bis zum 5-fachen über der Prognose der Modellrechnung.

Für die breiteste betrachtete Datenbasis D zeigt Abbildung 4-37 die Wahrscheinlichkeitssummenfunktionen des Betrags der Messfehler bei beiden Auswertemethoden. Der Maßstab der Ordinate ist dabei so gewählt, dass sich für normalverteilte Fehler eine Gerade durch den Ursprung ergibt.

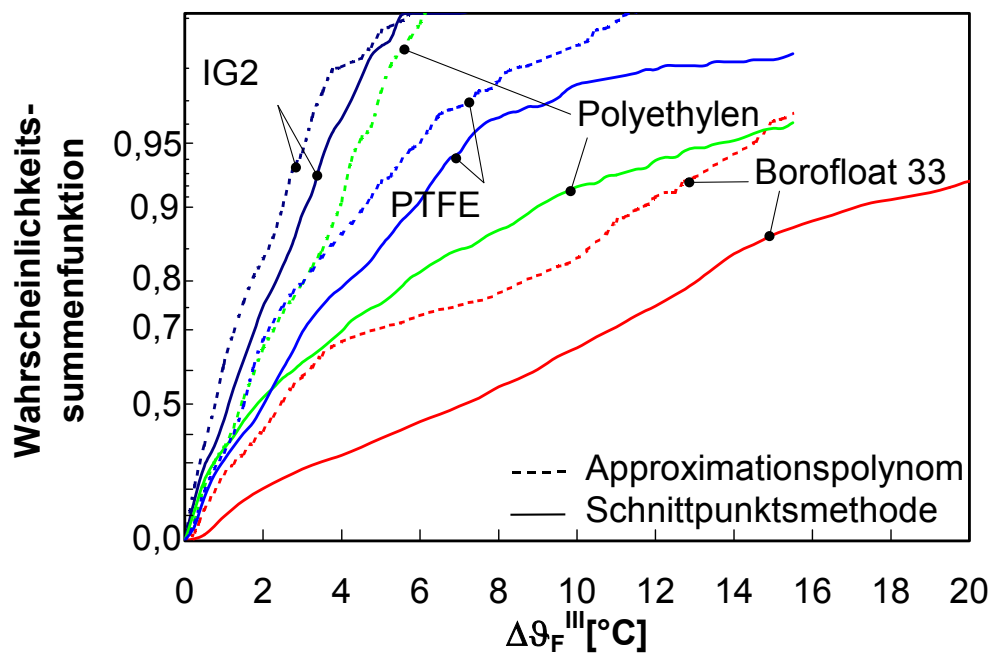


Abbildung 4-37: Wahrscheinlichkeitssummenfunktion der Messfehler der berührungslosen Temperaturmessung für verschiedene Behälter und Auswerteverfahren

Tabelle 4-4 verdeutlicht die unterschiedliche Eignung der eingesetzten Behälterwerkstoffe. Gerade bei einer hohen Streuung der untersuchten Temperaturpaarungen um die Gleichgewichtslinie liegt die Fehlergrenze, unter der 95 % der Messwerte bleiben, bei Borofloat 33 mit 15 °C etwa dreimal so hoch, wie bei Polyethylen und PTFE. Die Anwendung von IG2 reduziert sie weiter auf 3 °C. Betrachtet man dagegen die Fehlerschwelle, unter der 70 % der Messwerte bleiben, werden für IG2 1,5 °C erreicht. Die Kunststoffe liegen bei 2,5 °C, Borofloat 33 bei 5,5 °C.

Tabelle 4-4: Fehlergrenze, die bei Datenbasis D für 70 % bzw. 95 % der Messpunkte unterschritten wird

Behälter	Schnittpunktsbestimmung	Approximationspolynom	aus der Wandtemperatur
Borofloat 33	11 °C / 22 °C	5,5 °C / 15 °C	
Polyethylen	4 °C / 14 °C	2,5 °C / 4,5 °C	8,5 °C / 38 °C
PTFE	3 °C / 7,5 °C	2,5 °C / 6 °C	
IG2	2 °C / 4 °C	1,5 °C / 3 °C	

Das beschriebene Messverfahren erreicht bei weitem nicht die Messgenauigkeit eines innenliegenden Kontaktthermometers oder einer pyrometrischen Messung an einer optisch zugänglichen Fläche. Auch die in Abschnitt 2.1 und 2.2 beschriebenen Verfahren, die die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex oder der Schallgeschwindigkeit verwenden, ermöglichen bei Einstoffsystemen höhere Präzision. Diese Verfahren können aber bei der speziellen Anwendung der Vakuumdestillation nicht in Konkurrenz zum beschriebenen Verfahren treten.

Möglich wäre dagegen die Berechnung der Innentemperatur aus der exakt gemessenen Temperatur an der Außenfläche des Behälters über die Kenntnis der Gleichgewichtslinie. Tabelle 4-4 gibt zum Vergleich die Fehlerbereiche an, welche sich für die Messpunkte aus Abbildung 4-3 bei dieser Methode ergeben. Sie übersteigen sogar die für das vierkanalige Pyrometer an Borofloat 33 ermittelten.

IG2 eignet sich uneingeschränkt zur Messung mit einem Bandstrahlpyrometer im 8 - 14  $\mu\text{m}$  - Band. Bei korrekt eingestellter Emissivität erreicht man daher mit typisch  $\pm 1$  °C eine geringfügig höhere Messgenauigkeit. Dieses Verfahren misst bei den betrachteten Kunststoffen und bei Borofloat 33 jedoch nur die Temperatur der Außenfläche, was zu den oben bereits beschriebenen Fehlern führt. Das in Abschnitt 2.7.3 beschriebene Verfahren von Krämer kommt den Forderungen an ein Thermometrierfahren für die Vakuumdestillation sicherlich am nächsten. Es setzt aber ein spektrales Band hoher Transmission voraus, das für die beiden Kunststoffe und für Borofloat 33 zumindest im mittleren Infraroten nicht vorhanden ist. Die Gleichungen (2-36) und (2-37) führen zusammen mit den Aussagen zur effektiven Strahlungstemperatur der Wand in Abbildung 3-9 für eine Transmission von 0,5 bei der Wellenlänge des Spektralpyrometers zu einem systematischen Messfehler von  $0,4 \cdot (g_F - g_W)$ . Diesen Fehler erhält man auch mit einem Verhältnispyrometer, wenn es gelingt, zwei Wellenlängen mit 50 %-Transmission zu finden. Beide Methoden reduzieren zwar den Fehler auf 40 % der reinen Wandtemperaturmessung, erreichen aber bei großen Abweichungen der Temperaturpaarungen vom Gleichgewicht selbst bei Borofloat 33 nicht die Qualität des vierkanaligen Pyrometers.

Es zeigt sich also, dass sogar beim problematischen Behälterwerkstoff Borofloat 33 die Hinzunahme spektraler Information eine Entkopplung der Strahlungsanteile von Flüssigkeit und Behälter ermöglicht. Dies deuten bereits die Untersuchungen von Inagaki et al. [43] an, die durch drei unterschiedliche Detektionsbänder eine Trennung der über das Objekt eingespiegelten Strahlung von dessen Eigenemission erreichen.

Für den praktischen Einsatz des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messverfahrens ist die Übertragbarkeit der ermittelten Koeffizienten auf unabhängig von der Kalibrierung gewonnene Messungen von Bedeutung. Dies bestätigt Abschnitt 4.5 für rein konvektionsdurchmischtes Wasser in IG2- und PTFE-Behältern. Typische zeitliche Verläufe von  $g_F'''$  lassen sich sowohl während des starken Ungleichgewichts bei Versuchsbeginn als auch während der folgenden, langsamen Temperaturänderung entlang der Gleichgewichtslinie mit der Schnittpunktmethode oder mit dem gewonnenen Approximationspolynom auswerten. Genauso zeigt sich die Übertragbarkeit der Kalibrierung für  $g_F^l$  von Wasser bei freier Konvektion auf erzwungene Konvektion. Neben diesen exemplarischen Nachweisen belegen die Abschnitte 4.2 bis 4.4, dass die Kalibrierkoeffizienten auch die Auswertung komplett neuer Versuchsreihen ermöglichen.

Dort wird der Einfluss wichtiger Prozessparameter auf das in dieser Arbeit vorgestellte Messverfahren beschrieben. Nur die gezeigte Unabhängigkeit der Messergebnisse von der Rührergeschwindigkeit und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten gewährleisten den sinnvollen Einsatz bei der Destillation oder der chemischen Umsetzung, bei der sich das Verhältnis der Bestandteile laufend ändert.

Versuche mit Wasser im IG2-Behälter ergeben, dass bei freier Konvektion die Kalibrierung bei gleicher Messgenauigkeit sowohl für die tatsächliche Innentemperatur  $\vartheta_F^{III}$  als auch für die Temperatur an der Grenzfläche erfolgen kann. Bei erzwungener Konvektion verschwindet der Temperaturgradient in der Flüssigkeit. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von Infrarotstrahlung in Wasser gelten die ohne Rührer für  $\vartheta_F^I$  gewonnen Koeffizienten dann nach Abschnitt 4.2 auch für die Temperatur in der Gefäßmitte.

Die Untersuchungen in 4.3 weisen nach, dass bei  $\vec{\nabla} \vartheta_F = 0$ , also entlang der Gleichgewichtslinie oder bei Einsatz des Rührers, die vom Inhalt emittierte thermische Strahlung nicht von der Art des Inhalts abhängt. Daher kann für alle ausreichend durchmischten Flüssigkeiten, auch die mit hoher Eindringtiefe wie Isooktan, die für Wasser bei freier Konvektion gewonnene Kalibrierung für  $\vartheta_F^I$  verwendet werden. Dies gilt ebenso für Zusätze von Farb- oder Schwebstoffen, wie Abschnitt 4.4 belegt.

Der Sachverhalt gestaltet sich komplexer, wenn sich zur Wand hin eine Randzone ausbildet. Fehlt die zusätzliche Durchmischung des Behälterinhalts, so gelten die an Wasser ermittelten Kalibrierkoeffizienten für  $\vartheta_F^I$  und  $\vartheta_F^{III}$  nur für Flüssigkeiten mit vergleichbar geringer Eindringtiefe. Lösungsmittel mit geringer Absorption von Infrarotstrahlung erfordern dann eine eigene Kalibrierung, sofern auch abseits der Gleichgewichtslinie die maximale Messgenauigkeit erzielt werden soll.

In der weitgehenden Unabhängigkeit von der Art des Inhalts liegt der eigentliche Vorteil des beschriebenen Messverfahrens gegenüber den etablierte Verfahren, die auf der Basis von Ultraschallmessung oder Refraktometrie bei bekannter Zusammensetzung mit vergleichbarem apparativem Aufwand eine Messgenauigkeit von mindesten 0,1 °C ermöglichen.

Neben der schon betrachteten starken Materialabhängigkeit der Kalibrierung und der Messgenauigkeit spielt auch die Wandstärke eine maßgebliche Rolle. Abschnitt 4.6 zeigt, dass sich Dickenänderungen auf den Anteil der thermischen Strahlung des Inhalts im Überlagerungsspektrum auswirken. Die Kalibrierung gilt daher beim Übergang zu anderen Wandstärke nur für kleine Temperaturdifferenzen zwischen Inhalt und Wand.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Diese Arbeit stellt ein Messverfahren vor, das sich zur berührungslosen Messung der Temperatur einer Flüssigkeit im Bereich von etwa 20 bis 100 °C eignet. Dabei kann sich die Flüssigkeit auch in einem geschlossenen Gefäß befinden, ohne dass ihre momentane chemische Zusammensetzung bekannt wäre. Erstmals sind dazu nur geringe Anforderungen an die Transparenz der Wand im mittleren Infraroten zu erfüllen. Ein solches Verfahren kann seine Anwendung z.B. in der Vakumdestillation oder beim Mikrowellendruckaufschluss von so verschiedenen Substanzen wie Haaren oder Bodenproben [66] finden.

Prinzipiell lassen sich alle Eigenschaften einer Probe, die sich mit der Temperatur ändern, zu deren Messung verwenden, sofern sie berührungslos erfasst werden können. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, dass die Messung von Brechungsindex oder der Schallgeschwindigkeit wegen der starken Materialabhängigkeit hier nicht in Frage kommt. Spektroskopische Verfahren wie Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie oder laserinduzierte Fluoreszenz eignen sich insbesondere für Messungen bei höheren Temperaturen und erfordern zudem einen hohen apparativen Aufwand. Die gängigen Strahlungsthermometer, speziell die Verhältnispyrometer, weisen dagegen besonders bei Flüssigkeiten eine weitgehende Unabhängigkeit von Materialparametern auf. Sie unterliegen aber der Beschränkung auf die Messung an optisch frei zugänglichen Flächen oder in Transmissionbändern der Behälterwand.

Die pyrometrischen Verfahren bieten trotzdem die Grundlage für das hier vorgestellte Messverfahren. Um die thermische Strahlung der Behälterwand von der transmittierten Abstrahlung des Inhalts zu separieren, erfolgt eine Modellierung beider Strahlungsanteile in Abhängigkeit vom Temperaturprofil und der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Konstanten. Verschwindet der Temperaturgradient im Innenraum, führt dies zu einer weitgehenden Unabhängigkeit des Überlagerungsspektrums von der Zusammensetzung des Inhalts.

Indes zeigt sich, wie erwartet, ein starker Einfluss des Behälters. Die betrachteten Werkstoffe Borofloat 33, Polyethylen, PTFE und das Infrarotglas IG2 heben sich durch den Verlauf ihres IR-Transmissionsspektrums voneinander ab, was sich auch im Überlagerungsspektrum auswirkt. Wie die Modellierung für ein vereinfachtes Temperaturprofil mit konstanter Innentemperatur und einem linearen Temperaturverlauf in der Wand zeigt, unterscheiden sich die Paarungen von Innen- und Außentemperatur, bei denen sich ein identischer Strahlungsfluß einstellt, nicht nur von Behälter zu Behälter sondern auch für unterschiedliche spektrale Bandbreiten des Detektors. So können unabhängige Messwerte generiert werden, welche die Entkopplung von Behälter- und Flüssigkeitsstrahlung ermöglichen.

Die Modellierung des Strahlungsflusses für vier verschiedene Wellenlängenbereiche bildet die Grundlage zur Bewertung von Verfahren, um die Innentemperatur aus den Strahlungsmesswerten zu bestimmen. Zusätzlich zu der Berechnung mit Approximationspolynomen, deren Koeffizienten ein Regressionsalgorithmus bestimmt, wird ein für diese Anwendung entwickeltes Verfahren vorgestellt. Es lokalisiert in der  $(T_W, T_F)$ -Ebene mit Methoden der Fuzzi-Logik den wahrscheinlichsten Schnittpunkt der Linien, die zu den gemessenen Strahlungswerten gehören. Die Anwendung beider Verfahren auf die Modellergebnisse lässt erwarten, dass sich das Schnittpunktsverfahren besser eignet, wenn große Temperaturdifferenzen zwischen Inhalt und Wand auftreten können. In der Nähe des Gleichgewichts liefert zumeist das Approximationspolynom die besseren Ergebnisse.

Zur Validierung der Messmethode wurde der Prototyp eines vierkanaligen Pyrometers aufgebaut. Es zeichnet sich durch eine einfach an den Behälter zu adaptierende Optik mit Lichtleitern aus innen vergoldeten Glasröhrchen aus. Filterplättchen legen durch ihre materialabhängige Transmissionscharakteristik die obere Grenzwellenlänge der Kanäle auf etwa 4  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  und 7  $\mu\text{m}$  fest. Die Bandbreite des vierten Kanals begrenzen die als Detektoren verwendeten Thermopiles auf maximal 30  $\mu\text{m}$ . Die Kalibrierung des Sensors für die verschiedenen Behälter erfolgt in einem Messstand, der zusätzlich zu den Signalen der vier IR-Kanäle auch Referenztemperaturen innen und außen am Gefäß durch Kontaktmessung aufnimmt.

Bei allen Versuchen erweisen sich die aus den Kalibrierungsmessungen ermittelten Approximationpolynome als überlegen gegenüber der Schnittpunktmethode, wengleich mit zunehmendem Auftreten von großen Temperaturdifferenzen zwischen Flüssigkeit und Außenwand die Vorteile der Schnittpunktsbestimmung zum Tragen kommen.

Die erreichte Messgenauigkeit hängt stark vom Behältermaterial ab. Betrachtet man Temperaturpaarungen mit Abweichungen um bis zu 50 °C von der Gleichgewichtslinie, liegt der Messfehler bei Borofloat 33 mit 2 mm Wandstärke nur für 70 % der Messpunkte unter 5,5 °C. Dagegen bleibt er bei Polyethylen gleicher Stärke schon für 95 % der Messpunkte unter 4,5 °C und für PTFE unter 6 °C. Beim Infrarotglas IG2 wird nur bei 5 % der Messungen ein Fehler von 3 °C überschritten. Diese Werte liegen bis zu einem Faktor 20 über den vom Modell prognostizierten, das von idealisierten Temperaturprofilen und Filtern ausgeht und Umgebungseinflüsse nicht berücksichtigt. Bei der Auswertung mit Approximationpolynomen, deren Messfehler systematisch von der Differenz zwischen Flüssigkeits- und Wandtemperatur abhängt, übertrifft der entwickelte Prototyp aber auch beim problematischen Behälterwerkstoff Borofloat 33 die Genauigkeit der Temperaturbestimmung über die Behälteraußen-temperatur.

Untersuchungen an Wasser und Isoktan zeigen, dass bei örtlich konstanter Innentemperatur das Ergebnis der berührungslosen Temperaturmessung nicht von der Strömungsgeschwindigkeit im Behälter abhängt. Dann bleibt auch ein weiterer wichtiger Prozessparameter, die chemische Zusammensetzung des Inhalts, ohne Auswirkung auf den Messwert. Dies bestätigen Versuche an verschiedenen organischen Lösungsmitteln, aber auch an Wasser, dem Farb- oder Schwebstoffe zugesetzt wurden. Nur wenn sich durch Verzicht auf einen Rührer eine Randzone ausbilden kann, erfordert jede Flüssigkeit je nach Eindringtiefe eine eigene Kalibrierung. Dies gilt grundsätzlich auch für unterschiedliche Behälterwerkstoffe und bei Änderungen der Wandstärke.

Der beschriebene Prototyp ist bewusst einfach gehalten, da er bezüglich Handhabung und Kosten in direkter Konkurrenz zur bisherigen Lösungen mit berührender Messtechnik (PT100 im heizenden Ölbad) steht. Seine spektrale Festlegung ermöglicht allein durch die Wahl des entsprechenden Kalibrierpolynoms die Verwendung der unterschiedlichsten Behälterwerkstoffe. Dies geht zu Lasten der Messgenauigkeit. Eine genaue Adaption der Filter an die Transmissionskurve eines Gefäßes verbessert die Entkopplung von Wand- und Flüssigkeitsstrahlung. Die Präzision der Schnittpunktmethode erhöht sich dabei in dem Maß, wie der Schnittwinkel der Linien gleicher Spannung zunimmt. Bei erhöhter Messgenauigkeit kommt dann auch ihr Vorteil der Toleranz gegenüber dem Ausfall eines Kanals zum Tragen.

Der Einsatz eines Choppers ermöglicht es, die Unabhängigkeit von Umgebungseinflüssen sicherzustellen, wenn er nur die Strahlung des Messobjekts, nicht aber die thermische Strahlung der Optik oder die eingespiegelte Umgebungsstrahlung moduliert. Dies lässt den Einsatz der empfindlicheren pyroelektrischen Detektoren zu. Empfänger dieses Typs werden bereits als 4-kanalige, allerdings sehr schmalbandige Multispektral-Detektoren im TO8-Gehäuse angeboten (Infratec/Dresden), bei denen eine Mikro-Pyramiden-Platte die gleichmäßige Ausleuchtung aller Detektorelemente gewährleistet. Gelingt es, ihre spektrale Empfindlichkeit an die Erfordernisse des hier beschriebenen Verfahrens anzupassen, kann mit der nun möglichen Linsenoptik ein für alle Kanäle identischer Messfleck realisiert werden.

Die Vorteile, die sich beim Übergang von der zweikanaligen Messung zur vierkanaligen in Bezug auf Universalität der Behälter und Messgenauigkeit [23, 26] ergeben, sprechen bei hohen Anforderungen für die wellenlängenaufgelöste Aufnahme des Überlagerungsspektrums mit einem IR-Spektrometer. Diese „Vielkanal“-Messung enthält dann alle Informationen über das Emissionsspektrum von Behälterwand und Inhalt. Sie kann mit chemometrischen Methoden [21, 48] ausgewertet werden und vereint die breite Palette möglicher Behälter des hier beschriebenen Prototyps mit der guten Entkopplung von Wand- und Flüssigkeitsstrahlung durch die genaue Abstimmung der Filter auf den Behälterwerkstoff.

## Anhang A: VERSUCHSAUFBAU

### A.1 Vergoldete Röhren als Lichtleiter

Als Lichtleiter dienen 100 mm lange Schott-Duranglasröhren mit 6 mm Innendurchmesser. Die Innenvergoldung erfolgte bei der Firma Harald Gleichmann, Christbaumschmuck, Rödental-Waldsachsen. Beim verwendeten Verfahren löst man metallisches Gold in Königswasser, dem man zur besseren Haftung Harz zusetzt. Die Lösung wird auf das Glas aufgetragen und getrocknet. Nach dem Brennen wäscht man die abgelagerten Harzdämpfe ab und poliert die entstandene Goldschicht [32].

Wird das Röhren als Lichtleiter eingesetzt, erfährt Strahlung, die unter dem Winkel  $\theta$  zur Achse des Röhrens verläuft,

$$N(\theta) = \text{int}\left(\frac{s \tan \theta}{D}\right) \quad (\text{A-1})$$

Reflexionen mit dem Reflexionsgrad  $\rho = 0,994$ . Dies führt zu einer Abschwächung der vom Gefäß emittierten Strahlstärke  $I_0(\theta)$  um den Faktor

$$q_0(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0(\theta)} \approx \rho^{\frac{s \tan \theta}{D}}. \quad (\text{A-2})$$

Bei der vorgegebenen Geometrie und  $\theta \leq \theta_{\text{Det}} = 40^\circ$  gilt  $q_0 \geq 0,92$ .

Entlang des Lichtleiters wird eine lineare Temperaturverteilung zwischen  $x = 0$  (am Detektor) und  $x = s$  (am Gefäß) vorausgesetzt. Die spezifische Ausstrahlung eines Flächenelements des Lichtleiters beträgt gemäß Gleichung (2-26)

$$\begin{aligned} R_{\text{Rohr}}(x) &= \sigma_B \cdot (1 - \rho) \cdot T(x)^4 \\ &\approx \sigma_B \cdot (1 - \rho) \cdot T(0)^4 \cdot \left(1 + 4 \left(\frac{T(s)}{T(0)} - 1\right) \cdot \frac{x}{s}\right). \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

Wie in Abbildung 3-19 dargestellt, sieht der Detektor unter dem Winkel  $\theta$  auf der Innenwand des Lichtleiters  $N(\theta)$  strahlende Flächenelemente im Abstand  $D/\tan \theta$ . Der Detektor empfängt pro Flächenelement  $dF$  bei Lambertscher Abstrahlungscharakteristik für  $N(\theta) \geq 1$  nach Beziehung (2-31) und (2-33) aus dem Raumwinkel  $d\Omega$  von der Wand des Lichtleiters den Strahlungsfluss

$$\frac{d^2 \Phi_{\text{Rohr}}(\theta)}{d\Omega dF} \approx \frac{\sigma_B}{\pi} (1 - \rho) T(0)^4 \sum_{i=1}^{N(\theta)} \left(1 + 4 \left(\frac{T(s)}{T(0)} - 1\right) \frac{iD}{s \tan \theta}\right) \rho^{i-1}. \quad (\text{A-4})$$

Für diese Abschätzung muss die Abschwächung durch die Reflexionen im Lichtleiter nicht berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi_{\text{Rohr}}(\theta)}{d\Omega dF} &\leq \frac{\sigma_B}{\pi} \cdot (1 - \rho) \cdot T(0)^4 \sum_{i=1}^{N(\theta)} \left(1 + 4 \cdot \left(\frac{T(s)}{T(0)} - 1\right) \cdot \frac{iD}{s \tan \theta}\right) \\ &= \frac{\sigma_B}{\pi} \cdot (1 - \rho) \cdot T(0)^4 \left[ N(\theta) + \frac{N(\theta)(N(\theta)+1)}{2} \cdot \frac{4D}{s \tan \theta} \cdot \left(\frac{T(s)}{T(0)} - 1\right) \right] \\ &\approx \frac{\sigma_B}{\pi} \cdot (1 - \rho) \cdot \frac{s \tan \theta}{D} \cdot T(0)^4 \left[ 1 + 2 \left(\frac{T(s)}{T(0)} - 1\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$



Mit der schon in Gleichung (A-3) verwendeten Näherung gilt

$$\frac{d^2 \Phi_{\text{Rohr}}(\theta)}{d\Omega dF} \leq \frac{\sigma_B}{\pi} \cdot (1 - \rho) \cdot \frac{s \tan \theta}{D} \cdot T(s/2)^4 \quad (\text{A-6})$$

Neben der Temperatur an der Rohrmitte bestimmt also auch die Rohrgeometrie mit  $s/D$  die Höhe der Störstrahlung.

## A.2 Optische Filter

Nach den Lichtleitern dienen Planglasscheiben mit 10 mm Durchmesser als optischer Kurzpassfilter. Wie die folgenden Abbildungen zeigen, bestimmt der spektrale Transmissionskoeffizient gemeinsam mit der gewählten Materialstärke die Grenzwellenlänge.

Zum Einsatz kommen Deckgläser der Paul Marienfeld GmbH & Co., Laboratory Glassware, mit einer Stärke von 0,2 mm aus Borosilicat-Glas, die einzeln und zur Realisierung einer schmäleren Durchlasskurve auch paarweise montiert sind (Abbildung A-1).

Eine optisch polierte Saphirscheibe mit 1 mm Materialstärke (Korth Kristalle GmbH) wirkt als Filter mit einer Grenzwellenlänge im mittleren Infraroten (Abbildung A-2).

Silikonfreie Wärmeleitpaste WLPF (fischer elektronik) stellt einen schnellen Temperatureausgleich zwischen den Filtern und der Kupferplatte als Träger sicher.

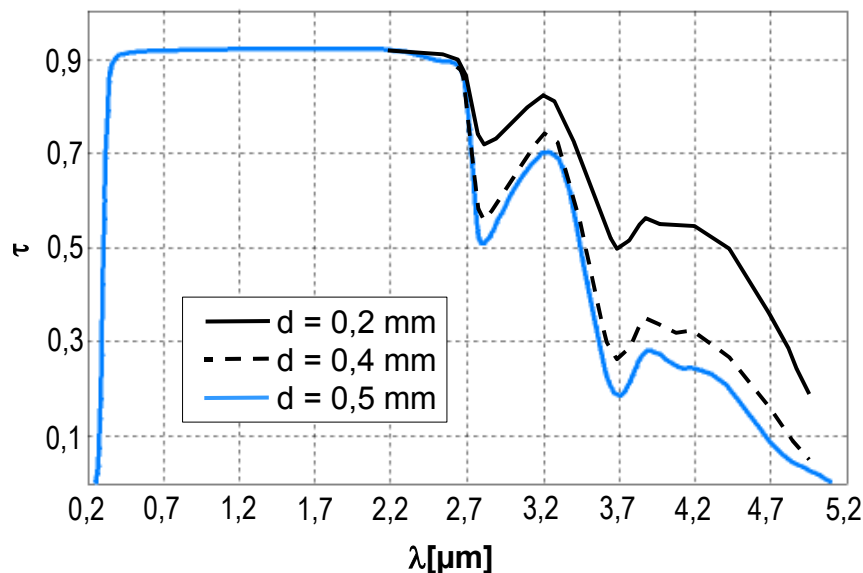


Abbildung A-1: Transmission der Borosilicat-Fenster [60]

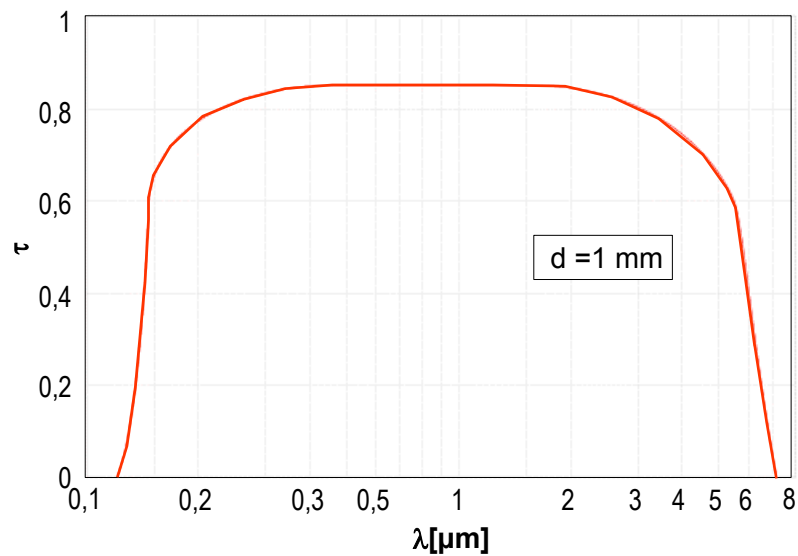


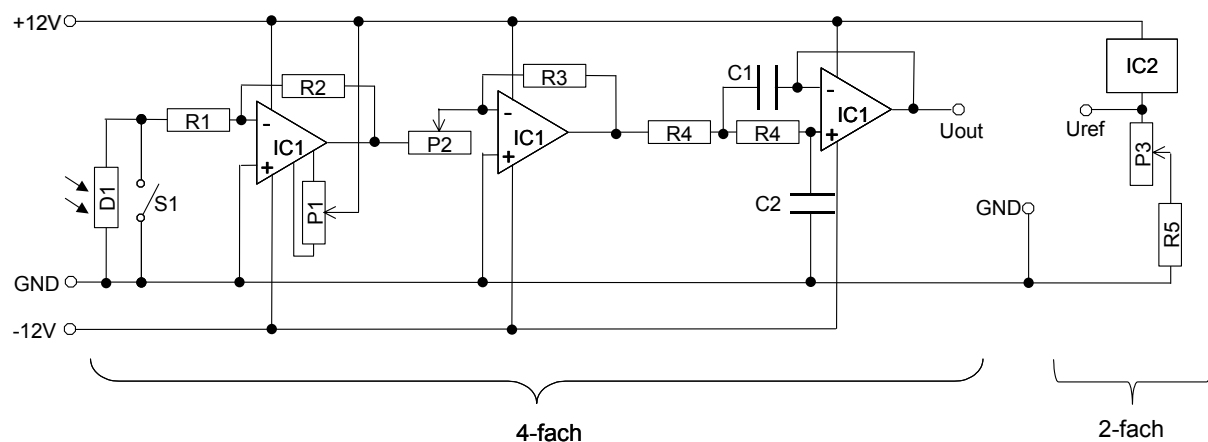
Abbildung A-2: Transmission von Saphir [54]

### A.3 Thermopiles

Hersteller:	Dexter Research Center, Inc. 7300 Huron River Drive Dexter, MI. 48130 U.S.A.
Typ:	Model 2M
Thermopaare:	Antimon-Wismut-Film
Anzahl der Thermopaare:	48
aktive Fläche:	4 mm <sup>2</sup>
Fenster:	KBr
spektrale Empfindlichkeit:	flach von UV bis fernes IR
Gehäuse:	TO-5
Blickfeld:	80°
Arbeitstemperatur:	-50 °C - 85 °C
Ausgangsspannung bei 330 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ :	typ. 250 $\mu\text{V}$
Empfindlichkeit:	typ. 19,2 V/W
Temperaturkoeffizient der Empfindlichkeit:	-0,004 /°C
Widerstand:	typ. 10 k $\Omega$
Rauschspannung bei 1 Hz Bandbreite:	typ. 12,8 nV
NEP bei 1 Hz Bandbreite:	typ. 0,7 nW
Detektivität bei 1 Hz Bandbreite:	typ. $2,9 \cdot 10^8$ cm/W
Zeitkonstante:	40 ms

Die Thermopiles werden mit silikonfreier Wärmeleitpaste WLPF (fischer elektronik) in die Kupferplatte montiert.

## A.4 Verstärkerelektronik



Stückliste:

R1	10 k $\Omega$	P1	20 k $\Omega$	C1	47 nF	IC1	OP07	D1	Thermopile 2M
R2	10 M $\Omega$	P2 (Kan. 1,2)	50 k $\Omega$	C2	27 nF	IC2	AD590	S1	Kodierschalter
R3	27 k $\Omega$	P2 (Kan. 3,4)	5 k $\Omega$						
R4	440 k $\Omega$	P3	100 $\Omega$						
R5	950 k $\Omega$								

Abbildung A-3: Verstärkerelektronik

## A.5 Verwendete Messgeräte

Für den in Abbildung A-2 dargestellten Kalibrier Aufbau wurden folgende Geräte eingesetzt:

Labornetzteil	NG 306	CH. BEHA GmbH
A/D-Wandler-Karte	PCI-9111 HR	ADLINK Technologie Inc.
Magnetrührer mit Heizung	MR 3003 C	HEIDOLPH Instruments GmbH&Co. KG
Schnittstellenadapter	GRS 3105	Greisinger electronic GmbH
Digitalthermometer	GMH 3230	Greisinger electronic GmbH
Ni-CrNi Thermoelemente	GTF 300	Greisinger electronic GmbH
teilweise montiert mit:		
silikonfreier Wärmeleitpaste	WLPF	fischer elektronik

## A.6 Zeitlicher Ablauf der Datenerfassung

Die Erfassung der Messdaten erfolgt nach dem in Abbildung A-4 dargestellten Flussdiagramm im Rahmen einer Windows-Applikation, die in Microsoft Visual C++ 6.0 erstellt wurde.

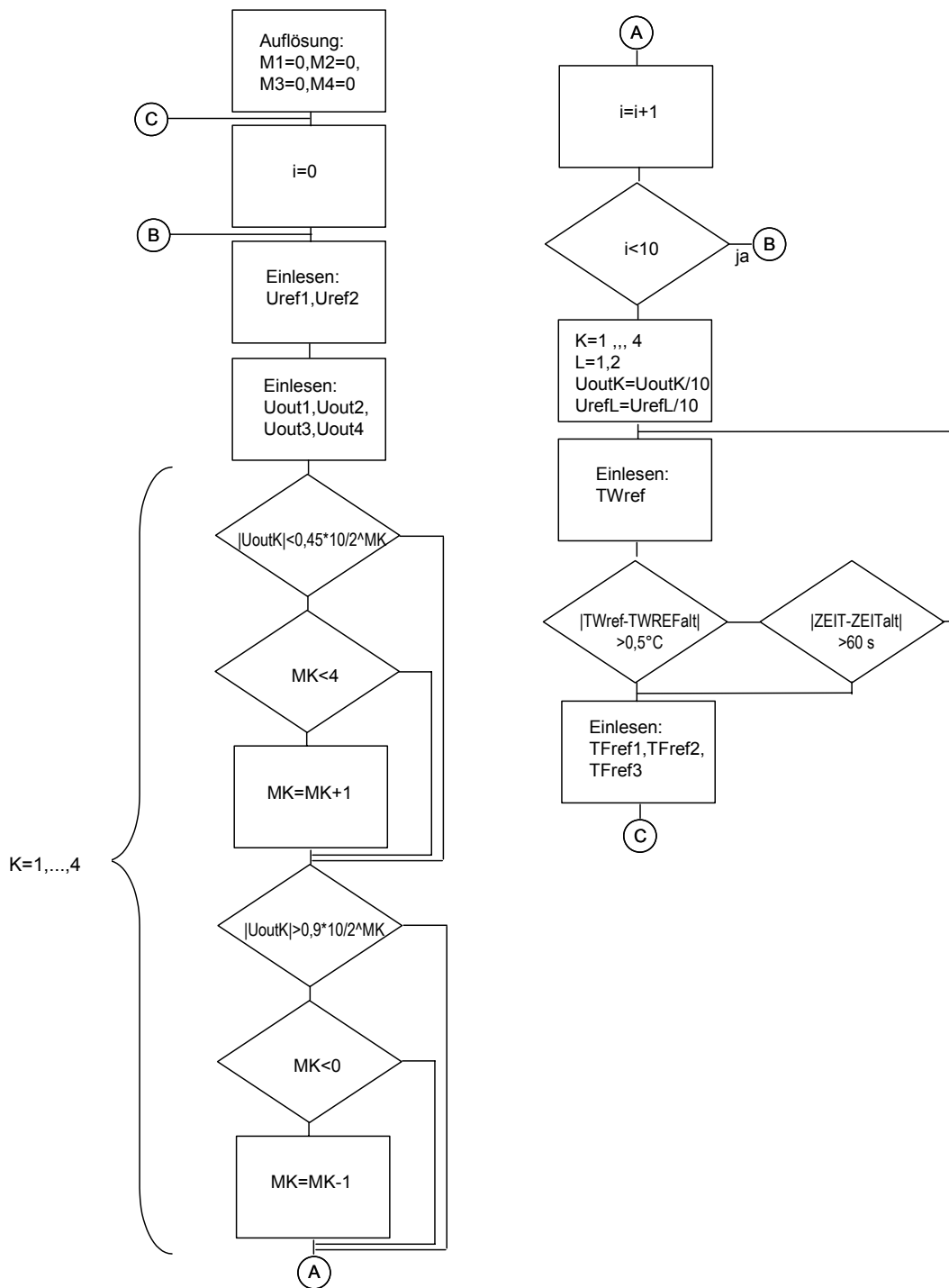


Abbildung A-4: Flussdiagramm der Datenerfassung

## Anhang B: DATEN DER VERSUCHSMEDIEN

### B.1 Behälter

Tabelle B-1: Daten der untersuchten Behälter bei 20 °C

Material	$\rho_D$ [gcm <sup>-3</sup> ]	$\lambda$ [Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$c_P$ [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Hersteller
Borofloat 33	2,23	1,2	980	Schott Glas Hattenbergstr. 10 55122 Mainz
IG2	4,41	0,24	330	Vitron Spezialwerkstoffe GmbH Otto-Schott-Str. 13 07745 Jena
Polyethylen (LD-HDE), natur	0,96	0,42	1900	W. Max Wirth, Kunststoffzeugnisse Helmstedter Str. 92 38126 Braunschweig
Polytetrafluor- ethylen (PTFE), weiß	2,16	0,24	960	W. Max Wirth, Kunststoffzeugnisse Helmstedter Str. 92 38126 Braunschweig

Die folgenden Abbildungen zeigen den spektralen Verlauf der Transmission und soweit verfügbar des Brechungsindex der verwendeten Behälterwerkstoffe. Sonst wurde in den Berechnungen der Brechungsindex  $n_d$  bei 587,6 nm verwendet. Dieser beträgt bei 20 °C für Polyethylen 1,51 und für PTFE 1,35.

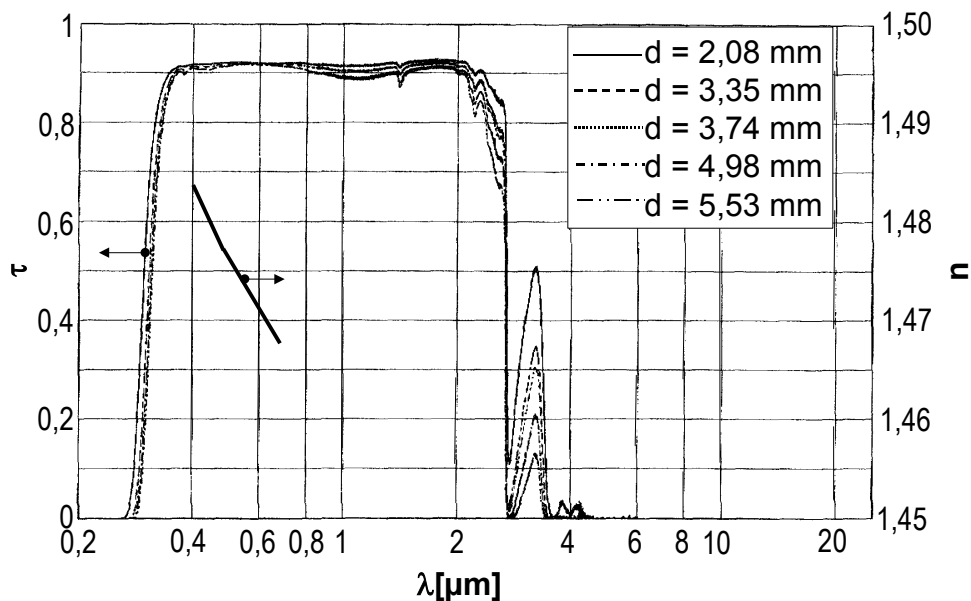


Abbildung B-1: Transmissionsspektrum und Brechungsindex von Borofloat 33 [29]

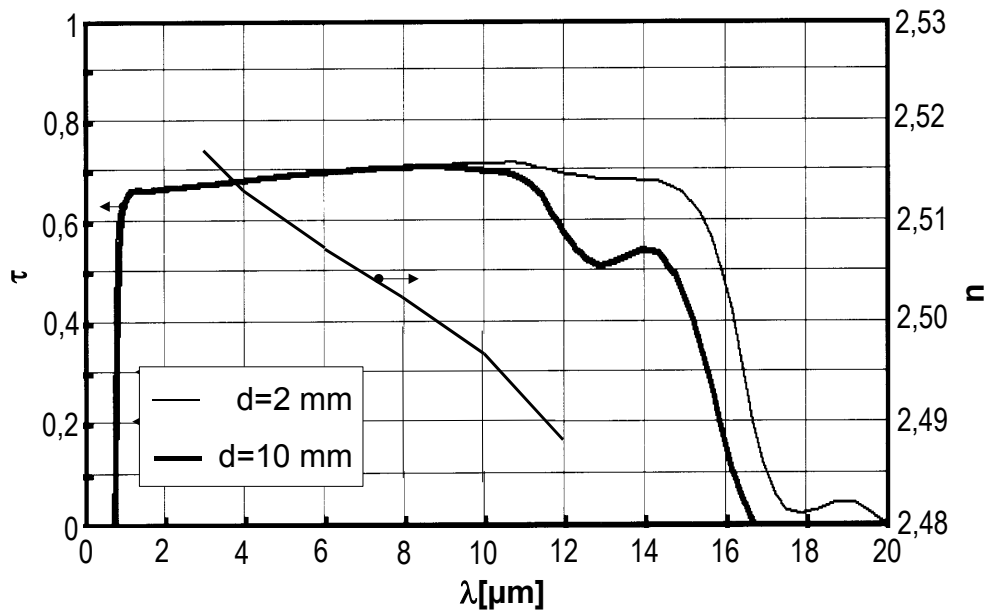


Abbildung B-2: Transmissionsspektrum und Brechungsindex von IG2 [75]

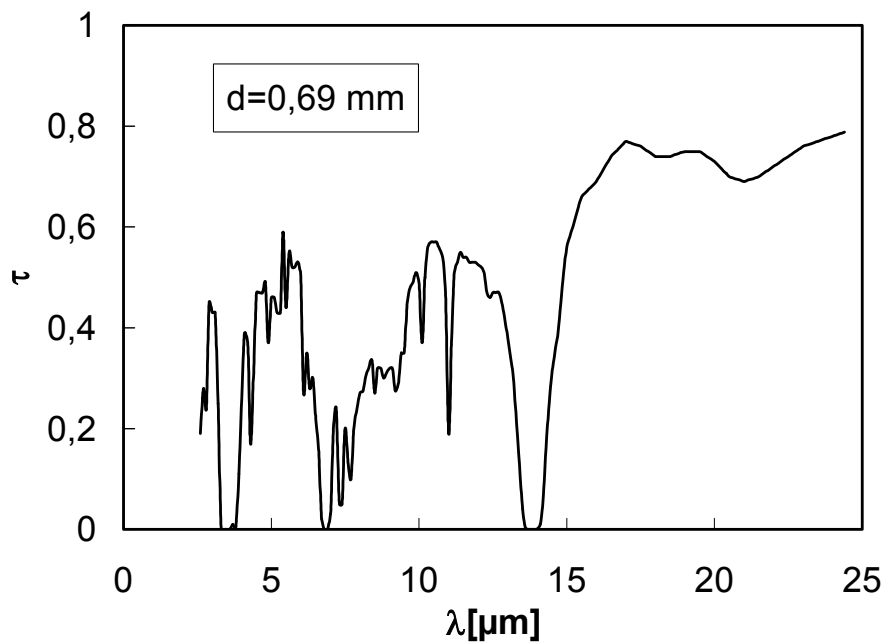


Abbildung B-3: Transmissionsspektrum von Polyethylen [76]

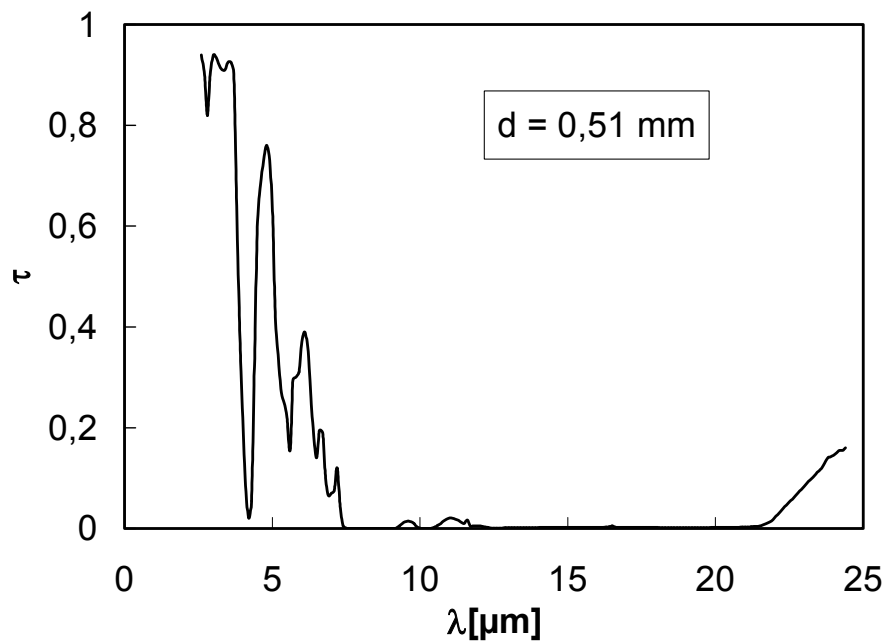


Abbildung B-4: Transmissionsspektrum von PTFE [76]

## B.2 Testflüssigkeiten

Tabelle B-2: Materialdaten der untersuchten Flüssigkeiten bei 25 °C bzw. 1013 mbar

Material	$\rho_D$ [gcm <sup>-3</sup> ]	$\lambda$ [Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$c_P$ [Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\vartheta_s$ [°C]	Hersteller
Wasser	0,998	0,60	4190	100,0	Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation
Isopropanol purum;>99,0 %	0,786	0,14	2550	82,4	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Kappelweg 1 91625 Schnelldorf
Isooktan purum;>99,0 %	0,702	0,13	2220	126	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Kappelweg 1 91625 Schnelldorf
Aceton purum;>99,0 %	0,791	0,16	2160	56,2	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Kappelweg 1 91625 Schnelldorf
Ethylacetat purum;>99,0 %	0,901	0,14	1930	77,1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Kappelweg 1 91625 Schnelldorf

Die folgenden Abbildungen illustrieren anhand der Absorptionsspektren der Gasphase, wie sehr sich das Transmissionsverhalten der verwendeten Substanzen unterscheidet. Die Lage der charakteristischen Absorptionslinien bleibt beim Übergang zur flüssigen Phase erhalten. Ihre Form ändert sich jedoch durch die Stoßverbreiterung [64].

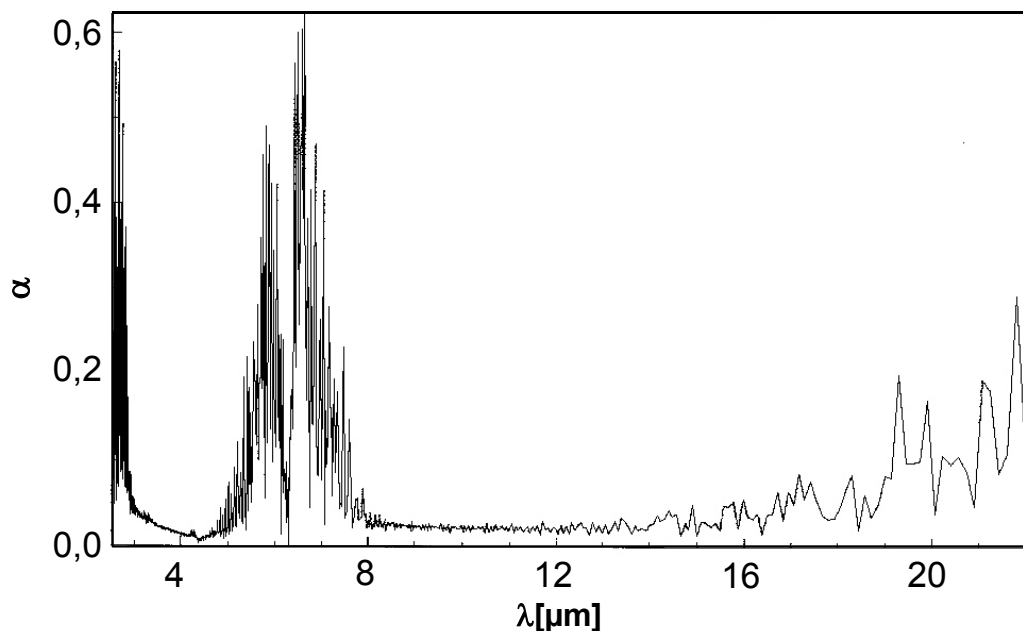


Abbildung B-5: Absorptionsspektrum von Wasser [57]

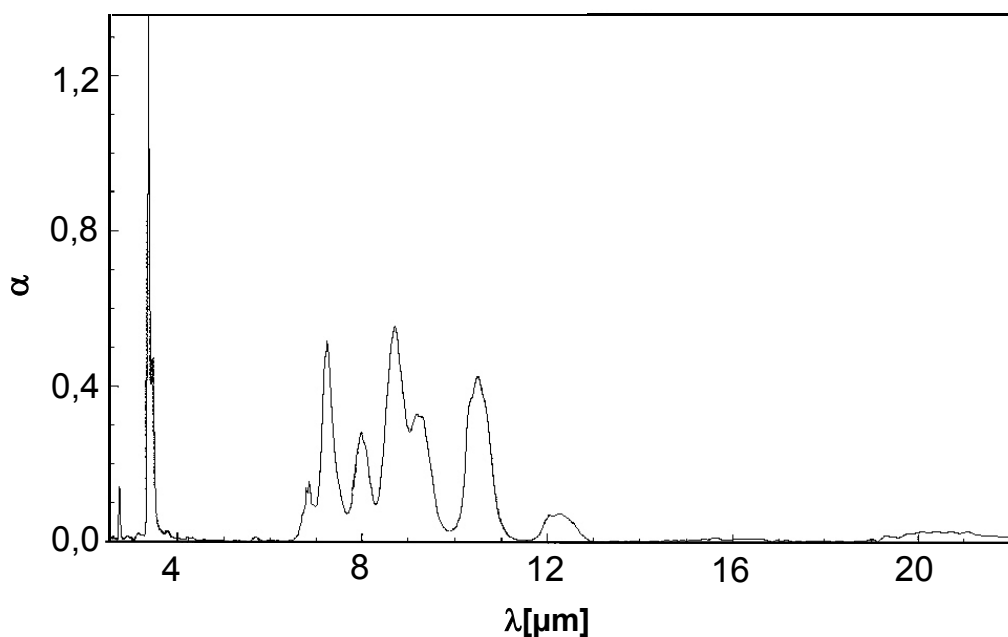


Abbildung B-6: Absorptionsspektrum von Isopropanol [57]



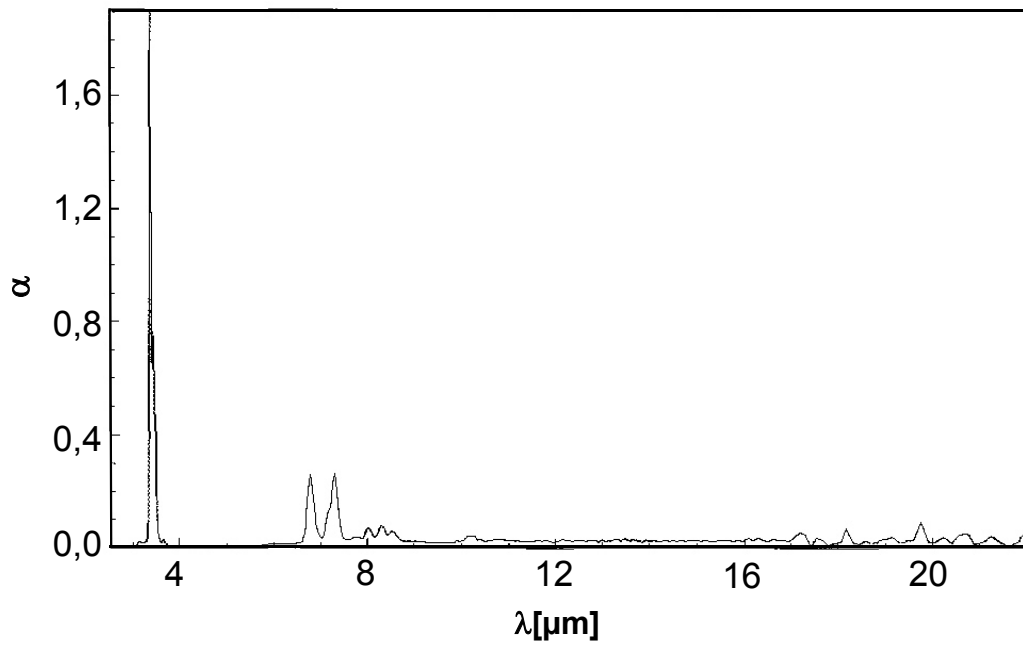


Abbildung B-7: Absorptionsspektrum von Isooktan [57]

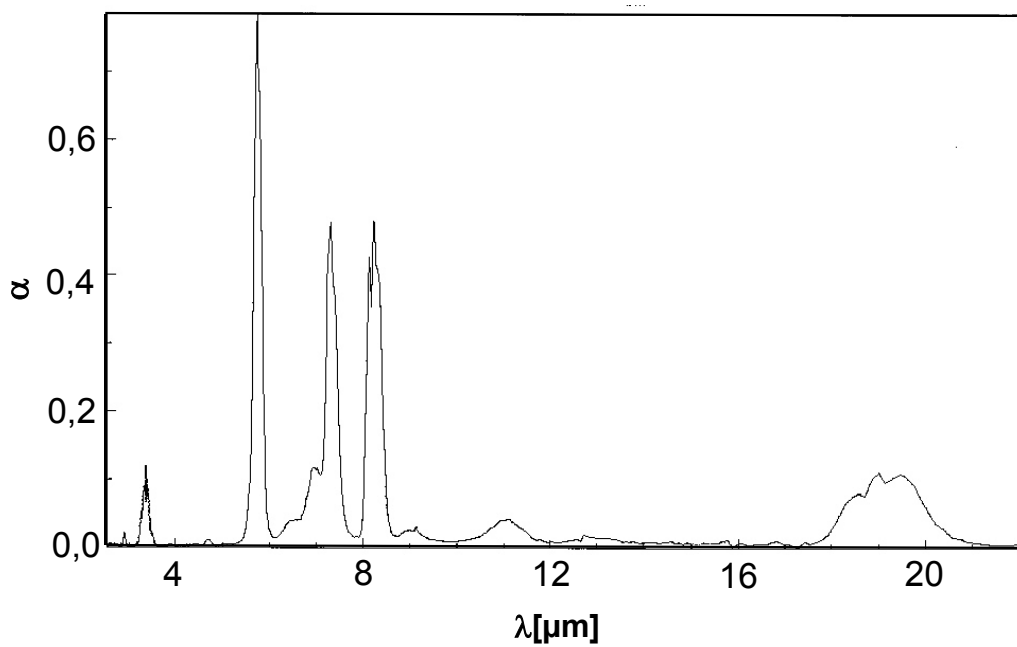


Abbildung B-8: Absorptionsspektrum von Aceton [57]

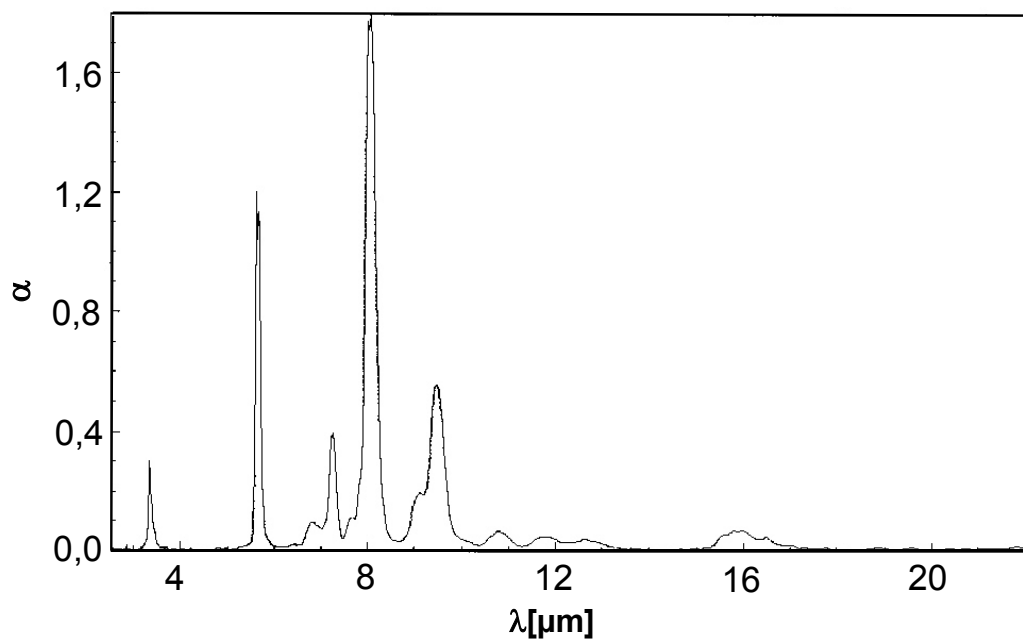


Abbildung B-9: Absorptionsspektrum von Ethylacetat [57]

Eine Abschätzung der effektiven Eindringtiefe erfolgte durch die Messung der Abschwächung von mit 10 Hz modulierter Strahlung eines schwarzen Strahlers (80 °C) beim Durchgang durch eine 2,5 mm-Polyethylen-Küvette mit dem Prototypen des vierkanaligen Strahlungsthermometers. Abbildung B-10 fasst die Ergebnisse zusammen, wobei die Werte für Wasser, Isopropanol und Ethylacetat als obere Grenzen zu betrachten sind.

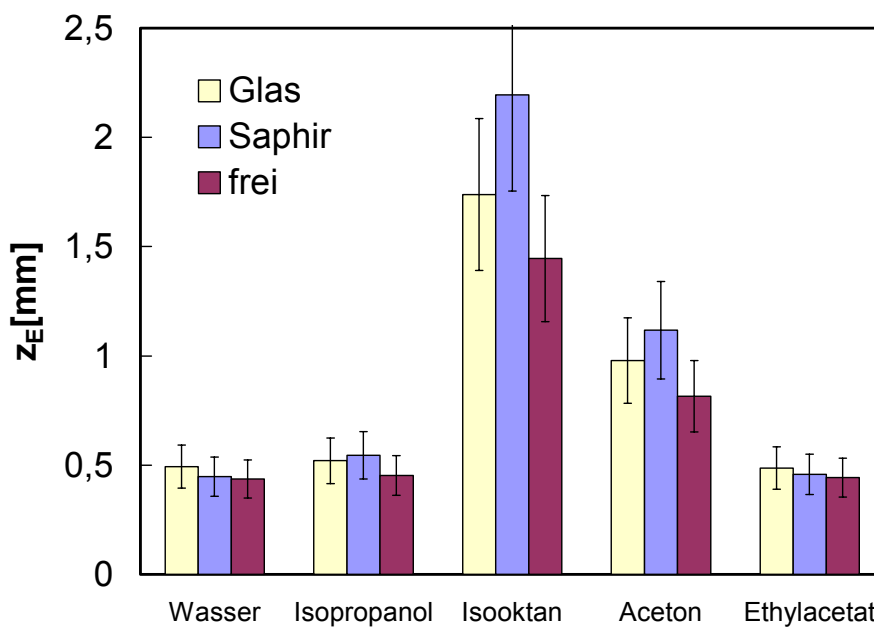


Abbildung B-10: Messung der Eindringtiefe

## Anhang C: NUMERISCHE SIMULATION DER TEMPERATURVERTEILUNG

### C.1 Prinzip

Die Wärmeleitungsgleichung [31]

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{c_P \rho_D} \Delta T + \frac{1}{c_P \rho_D} \eta \quad (\text{C-1})$$

mit den entsprechenden Werten für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die spezifische Wärmekapazität  $c_P$ , die Dichte  $\rho_D$  und die Wärmequellendichte  $\eta$  beschreibt das System Behälterwand - Flüssigkeit.

Der Übergang von kartesischen zu Zylinderkoordinaten führt zur Differenzialgleichung

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{c_P \rho_D} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] T + \frac{1}{c_P \rho_D} \eta, \quad (\text{C-2})$$

die sich unter der Annahme von Rotations- und Translationssymmetrie in z-Richtung für den quellenfreien Fall zu

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{c_P \rho_D} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) T \quad (\text{C-3})$$

vereinfacht.

Ersetzt man die Ableitungen durch Differenzenquotienten, also durch die finiten Differenzen

$$\begin{aligned} \Delta r &= r_{i+1} - r_i, \\ \Delta t &= t_{j+1} - t_j, \\ \Delta T_{i,j+1} &= T_{i,j} - T_{i,j} \end{aligned} \quad (\text{C-4})$$

ergibt sich nach dem Crank-Nicolson-Verfahren [70]:

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \Delta t \cdot \frac{\lambda_i}{c_{P,i} \rho_{D,i}} \cdot \left[ \frac{1}{r_i} \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta r} + \frac{T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j}}{\Delta r^2} \right]. \quad (\text{C-5})$$

### C.2 Simulationsergebnisse

Zuerst soll betrachtet werden, wie schnell sich in der Wand eines Behälters mit dem Innendurchmesser  $2r_0$  und der Stärke  $d$  für  $r_0 \leq r \leq r_0 + d$  der stationäre Zustand

$$T(r) = T_F + (T_W - T_F) \frac{\ln \frac{r}{r_0}}{\ln \frac{r_0 + d}{r_0}} \quad (\text{C-6})$$

als Lösung von Gleichung (C-3) für  $\dot{T} = 0$  einstellt, wenn die Temperatur der Grenzfläche zur Flüssigkeit konstant bei  $T(r_0) = T_F$  und die Temperatur der Wandaußenfläche bei  $T(r_0 + d) = T_W$  gehalten werden.

Bei der aktuellen Geometrie mit  $r_0 = 30$  mm und  $d = 2$  mm gilt in guter Näherung

$$T(r) = T_F + (T_W - T_F) \frac{r - r_0}{d}. \quad (\text{C-7})$$

Die Temperatur in der Wand verläuft somit annähernd linear.

Zur numerischen Berechnung des Temperaturverlaufs während der Startphase unterteilt man die Wand in  $N$  gleiche Intervalle. Für die zeitliche Änderung der Temperatur im Intervall  $i$  gilt dann

$$\begin{aligned} T_{i,j+1} &= T_{i,j} + \Delta t \cdot N^2 \cdot \frac{\lambda_W}{d^2 \cdot c_{P,W} \cdot \rho_{D,W}} \cdot \left[ \frac{d}{r_i} \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{N} + T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j} \right] \\ &\approx T_{i,j} + N^2 \cdot \frac{\Delta t}{\tau_{rel,W}} \cdot [T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j}] \end{aligned} \quad (\text{C-8})$$

oder normiert auf die Differenz der Anfangstemperaturen

$$\frac{T_{i,j+1} - T_W}{T_F - T_W} \approx \frac{T_{i,j} - T_W}{T_F - T_W} + N^2 \cdot \frac{\Delta t}{\tau_{rel,W}} \cdot \frac{T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j}}{T_F - T_W}. \quad (\text{C-9})$$

Wie Abbildung C-1 zeigt, unterscheidet sich der Temperaturverlauf in der Wand bereits nach 30 % der thermischen Relaxationszeit

$$\tau_{rel,W} = \frac{d^2 \cdot c_{P,W} \cdot \rho_{D,W}}{\lambda_W} = \frac{d^2}{\alpha_w} \quad (\text{C-10})$$

kaum vom stationären Zustand, der sich nach  $t = \tau_{rel,W}$  ausbildet. Dabei steht  $\alpha_w$  für den Temperaturleitwert der Wand.

Die thermischen Relaxationszeiten der verwendeten Behälterwerkstoffe bei 2 mm Wandstärke sind in Tabelle C-1 aufgeführt.

*Tabelle C-1: Thermische Relaxationszeiten der untersuchten Behälter*

Behälter	$\tau_{rel,W}$ [s]
Borofloat 33	7,3
IG2	24,3
HD-PE	17,4
PTFE	34,6

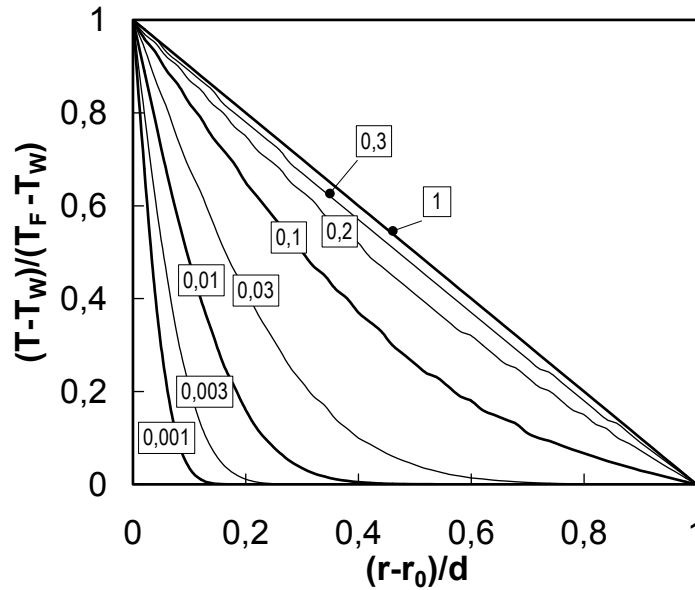


Abbildung C-1: Temperaturverteilung in der Behälterwand für verschiedene Zeiten  $t/\tau_{rel,W}$

Es folgt die Betrachtung eines Systems aus Behälter und Flüssigkeit, das mit seiner Umgebung keine Energie austauscht, und in dem der Energietransport nur über Wärmeleitung stattfinden kann. Unterteilt man  $r_0 + d$  in Intervalle der Länge  $r_0/N$ , ergibt sich

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \Delta t \cdot N^2 \cdot \frac{\lambda_i}{r_0^2 \cdot c_{p,i} \cdot \rho_{D,i}} \cdot \left[ \frac{r_0}{r_i} \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{N} + T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j} \right] \quad (C-11)$$

für  $0 \leq r \leq r_0 + d$ . Auch hier erhält man eine charakteristische Zeit, die thermische Relaxationszeit der Flüssigkeit

$$\tau_{rel,F} = \frac{r_0^2 \cdot c_{p,F} \cdot \rho_{D,F}}{\lambda_F}, \quad (C-12)$$

die Tabelle C-2 für die untersuchten Flüssigkeiten und  $r_0 = 30$  mm zusammenstellt. Die Normierung von Gleichung (C-11) auf die Differenz der Anfangstemperaturen führt zur dimensionslosen Form

$$\frac{T_{i,j+1} - T_W}{T_F - T_W} = \frac{T_{i,j} - T_W}{T_F - T_W} + N^2 \cdot \frac{\Delta t}{\tau_{rel}} \cdot \left[ \frac{r_0}{r_i} \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{N} + T_{i+1,j} + T_{i-1,j} - 2T_{i,j} \right] \quad (C-13)$$

Tabelle C-2: Thermische Relaxationszeit der untersuchten Flüssigkeiten

Behälter	$\tau_{rel,F}$ [s]
Wasser	6272
Isopropanol	12885
Isooktan	10790
Aceton	9610
Ethylacetat	11180

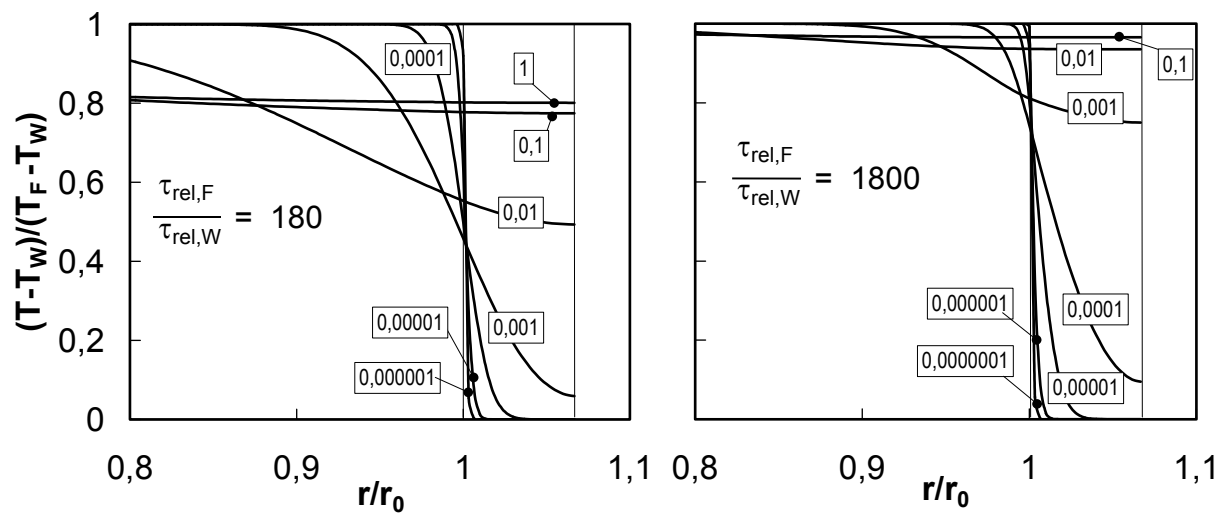


Abbildung C-2: Temperaturverteilung für verschiedene Zeiten  $t/\tau_{rel,F}$  und die Grenzwerte von  $\tau_{rel,F}/\tau_{rel,W}$  ohne Konvektion

Erfolgt dagegen in jedem Zeitintervall  $\Delta t$  die völlige Durchmischung des Inhalts, was numerisch durch Bildung des nach Flächenelementen gewichteten Mittelwerts der Temperatur im Gefäßinneren nach jeder Iteration realisierbar ist, stellt sich das Gleichgewicht nach spätestens  $18 \cdot \tau_{rel,W}$  ein, also in etwa 10 % der Zeit, die es ohne jede Konvektion erfordert (Abbildung C-3). Die Temperatur in der Wand verläuft dabei in beiden Fällen ab  $0,18 \cdot \tau_{rel,W}$  annähernd linear, was sich gut mit den in Abbildung C-1 dargestellten Ergebnissen deckt.

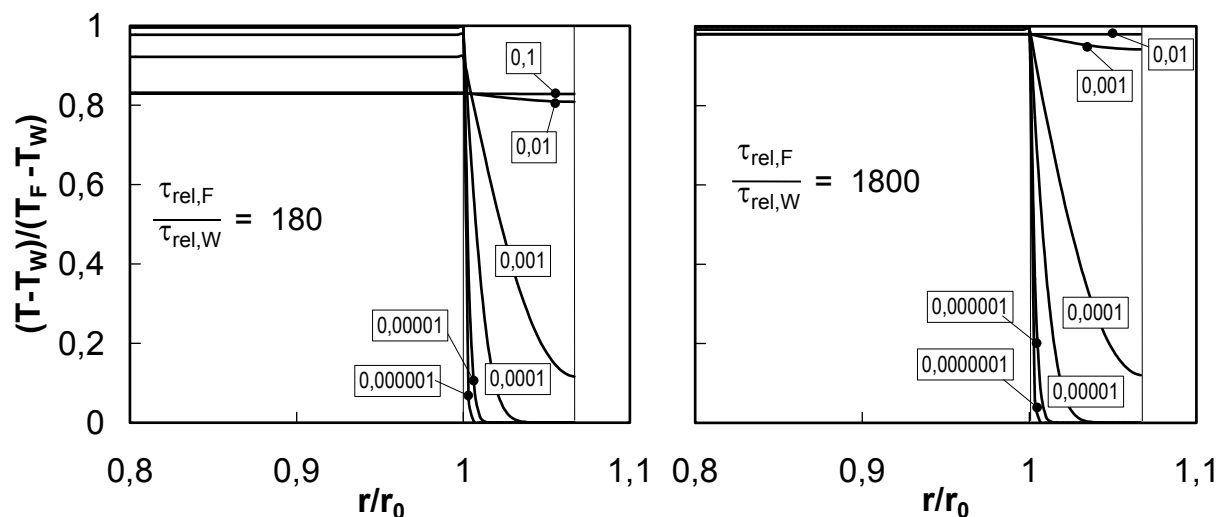


Abbildung C-3: Temperaturverteilung für verschiedene Zeiten  $t/\tau_{rel,F}$  und die Grenzwerte von  $\tau_{rel,F}/\tau_{rel,W}$  bei sofortiger Durchmischung

## LITERATUR

- [1] Aleksic, J.; Zielke, P.; Szymczyk, J; Delgado, A.: Diagnose des Geschwindigkeits- und Temperaturfeldes in einer Czocharski Simulation. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 8. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2000), 37.1-37.6
- [2] Anderson, J.G.; Dykema, J.A.; Goody, R.M.; Hu, H.; Kirk-Davidoff D.B.: Absolute, spectrally-resolved, thermal radiance: A benchmark for climate monitoring from space. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer (in press)
- [3] Ansart, F.; Ganda, H.; Saporte, R.; Traverse, J.P.: Study of the oxidation of aluminium nitride coatings at high temperature. Thin Solid Films 260 (1995) 38-46
- [4] Avelidis, N.P.; Moropoulou, A.; Theoulakis, P.: Detection of water deposits and movement in porous materials by infrared imaging. Infrared Physics & Technology 44 (2003) 183-190
- [5] DIN 5031 (Teil 1), Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik. Beuth Verlag GmbH, Berlin (1982)
- [6] Bake, F.; Lehmann, B.: Experimente zur Anwendung laserinduzierter Brechungsindexgitter (TGS) für Temperaturmessungen in Verbrennungsströmungen. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 11. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2003), 4.1-4.8
- [7] Barrat, S.; Pigeat, P.; Dieguez, I.; Bauer-Grosse, E.; Weber, B.: Observation of spectral and normal emissivity as a method of surface control during the growth of diamond films deposited by a microwave plasma-assisted CVD technique. Thin Solid Films 263 (1995) 127-133
- [8] Becker, T.; Mitzscherling, M.; Delgado, A.: Ultrasonic Velocity – A Noninvasive Method for the Determination of Density during Beer Fermentation. Eng. Life Sci. 1 (2001) 2, 61-67
- [9] Behrend, A.: Fernmessung atmosphärischer Temperaturprofile in Wolken mit Rotations-Raman-Lidar. Dissertation, Universität Hamburg (2000)
- [10] Bendada, A.; Cole, K.; Lamontagne, M.; Simard, Y.: Infrared radiometry using a dielectric-silver-coated hollow glass waveguide for polymer processing. Infrared Physics & Technology (in press)
- [11] Bergmann, L.; Schäfer, C.: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III Optik. Berlin, New York: Walter de Gruyter (1993)
- [12] Betrand, Ph.; Smurov, I.; Grevey, D.: Application of near infrared pyrometry for continuous Nd:YAG laser welding of stainless steel. Applied Surface Science 168 (2000) 182-185
- [13] Blanke, W. (Herausgeber): Thermophysikalische Stoffgrößen. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer (1989)
- [14] Born, M.: Optik, Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie. Berlin: Springer (1985)
- [15] Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.; Musiol, G.; Mühlig, H.: Taschenbuch der Mathematik. Thun, Frankfurt am Main: Harri Deutsch (1993)
- [16] Brooke, T.Y.; Weaver, H.A.; Chin, G.; Bockelée-Morvan, D.; Kim, S.J.; Xu L.-H.: Spectroscopy of Comet Hale-Bopp in the Infrared. Icarus (in press)
- [17] Chandrasekhar, S.: Liquid Crystals. Cambridge University Press (1977)
- [18] Clark, S.; Dunn, G.; Moore, T.; Jayson, M.; King, T.A.; Herrick, A.L.: Comparison of thermography and Laser Doppler imaging in the assessment of Raynaud's phenomenon. Microvascular Research 66 (2003) 73-76
- [19] Cuccurullo, G.; Berardi, P.G.; Carfagna, R.; Pierro, V.: IR temperature measurements in microwave heating. Infrared Physics & Technology 43 (2002) 145-150
- [20] Daily, J.W.: Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. Prog. Energy Combust. Sci. 23 (1997) 133-199
- [21] Delgado, A.; Nirschl, H.; Becker, T.: First use of cognitive algorithms in investigations under compensated gravity. Microgravity Sci. Technol. IX/3 (1996), 185-192
- [22] Downing, H.D.; Williams D.: Optical Constants of Water in the Infrared. JGR, Vol. 80, No. 2, 1656-1661 (1995)

- [23] Eder, C.; Becker, T.; Delgado, A.: Nicht-invasive Temperaturmessung an Lösungsmitteln in geschlossenen Gefäßen. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 10. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2002), 54.1-54.7
- [24] Eder, C.; Delgado, A.: Interferometrische Dichtemessung an flüssigen Lebensmitteln unter Hochdruck., Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 10. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2002), 56.1-56.6
- [25] Eder, C.; Delgado, A.; Golbach, M.; Eggers, R.: Interferometrische in-situ Densitometrie fluider hochkomprimierter Lebensmittel. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 11. Fachtagung, Braunschweig: PTB (Eigenverlag) (2003), 28.1-28.6
- [26] Eder, C.; Schmidt, R.; Becker, T.; Delgado, A.: Berührungslose Temperaturmessung an Lösungsmitteln. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, 9. Fachtagung, Aachen: Shaker Verlag (2001), 45.1-45.8
- [27] Feynman, R.: Vorlesungen über Physik-The Feynman lectures on physics, Band II. München, Wien: Oldenbourg (1974)
- [28] Frost & Sullivan: European Temperature Sensors and Instruments Markets, Report 3813-32 (2000)
- [29] Gabelmann, T., Schott Glas Mainz: persönliche Mitteilung (2000)
- [30] Gayo, E.; de Frutos J.: Interference filters as an enhancement tool for infrared Thermography in humidity studies of building elements. Infrared Physics & Technology 38 (1997) 251-258
- [31] Gerthsen, Ch.; Vogel, H.: Physik. Berlin u.a.: Springer (1993)
- [32] Gleichmann, H; Harald Gleichmann Christbaumschmuck, Rödental-Waldsachsen: persönliche Mitteilung (2003)
- [33] Glückert, U.: Erfassung und Messung von Wärmestrahlung. München: Franzis (1992)
- [34] Greenwood, M.S.; Skorpik, J.R.; Bamberger, J.A.; Harris, R.V.: On-line ultrasonic density sensor for process control of liquids and slurries. Ultrasonics 37 (1999), 159-171
- [35] Hämmerlin; G.; Hoffmann K.-H.: Numerische Mathematik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1992)
- [36] Haußecker, H.: Messung und Simulation von kleinskaligen Austauschvorgängen an der Ozeanoberfläche mittels Thermographie. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1996)
- [37] Hecht, E.: Optik. München, Wien: Oldenbourg Verlag (2001)
- [38] Hellwege, K.-H.: Einführung in die Physik der Molekeln. Berlin u.a.: Springer (1990)
- [39] Herzberg, G.: Molecular spectra and molecular structure – Infrared and raman spectra of polyatomic molecules. Princeton: Van Nostrand (1967)
- [40] Herzberg, G.: Molecular spectra and molecular structure – Spectra of diatomic molecules. Princeton: Van Nostrand (1967)
- [41] Hupprich, T.: Raman-spektroskopische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2001)
- [42] Hussong, J.: H<sub>2</sub> Q-Zweig CARS-Thermometrie bei hohem Druck – Untersuchungen zum Einfluss der Linienbreiten auf die Genauigkeit. Dissertation, Universität Stuttgart (2002)
- [43] Inagaki, T.; Ishii, T.: On the proposal of quantitative temperature measurement by using three-color technique combined with several infrared sensors having different detection wavelength bands. Infrared Physics & Technology 41 (2000), 325-337
- [44] Kilimann, K.V.; Hartmann, C.; Delgado, A; Vogel, R.F.; Gänzle, M.G.: A Fuzzi Logic based model for the multi-stage high pressure inactivation of *Lactococcus lactis* ssp. *Cremoris* MG 1363. International Journal of Food Microbiology, in press
- [45] Kittel, C.: Einführung in die Festkörperphysik. München, Wien: R. Oldenbourg (1980)
- [46] Krämer, R.: Temperaturkontrolle bei Mikrowellenaufschlüssen. LaborPraxis 7 (1999), 68-70



- [47] Krämer, R.: Vorrichtung zur In-Situ Temperaturmessung einer Probe im Druckbehälter. Patentschrift DE 44 12 887 C2 (1998)
- [48] Kurz, T.; Fellner, M.; Becker, T.; Delgado, A.: Observation and control of beer fermentation using cognitive methods. *Journal of the Institute of Brewing* 107 (2001), 241-252
- [49] Leshock, C.E.; Kim, J.-N.; Sin, Y.C.: Plasma enhanced machining of Inconel 718: modeling of the workpiece temperature with plasma heating and experimental results. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 41 (2001) 877-897
- [50] Leyser, H.: Zeitaufgelöste Kalorimetrie zur Untersuchung struktureller und reaktiver Dynamik bei Proteinen. Dissertation, Technische Universität München (1999)
- [51] Mageean, M.P.; Kristott, J.U.; Jones, S.A.: Physical Properties of Sugars and their Solutions. Scientific & technical surveys, The British food manufacturing industries research association, Nr. 172 (1991)
- [52] Mayer-Kuckuk, T.: Atomphysik. Stuttgart, Teubner (1985)
- [53] Meeten, G.H.; North, A.N.: Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle. *Meas. Sci. Technol.* 6 (1995) 214-221
- [54] Melles Griot, The Practical Application of Light, Melles Griot (1999)
- [55] Nassar, R.; Bernath, P.: Hot methane spectra for astrophysical applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 82 (2003) 279-292
- [56] Naumann, H.; Schröder, G.: Bauelemente der Optik: Taschenbuch der technischen Optik. München, Wien: Hanser (1987)
- [57] NIST Standard Reference Database. <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Nr. 69 (2003)
- [58] Pehl, P.; Werner, F.; Delgado, A.: First visualisation of temperature fields in liquids at high pressure using thermochromic liquid crystals. *Experiments in Fluids* 29 (2000) 302-304
- [59] Pehl, P.; Werner, F.; Delgado, A.: Experimental Investigation on Thermofluidynamical Processes in Pressurized Substances. *Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, R. Hayashi (editor) (2002) 429-435
- [60] PGO-Produktinformationen 08/2003, Präzisionsglas Optik GmbH (2003)
- [61] Pieper, K.-W.; Sauter, M.: Direct temperature measurement of integrated microelectronic devices by thermally induced leakage currents. *Microelectronics Reliability* 41 (2001) 133-136
- [62] Pohle, R.: In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberflächen mit infrarotspektroskopischen Methoden. Dissertation, Technische Universität München (2000)
- [63] Püttmer, A.; Lucklum, R.; Henning, B.; Hauptmann, P.: Improved ultrasonic density sensor with reduced diffraction influence. *Sensors and Actuators A67* (1998) 8-12
- [64] Ramsay, D.A.: Intensities and Shapes of Infrared Absorption Bands of Substances in the Liquid Phase. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 72-80
- [65] RCA: Electro-Optics Handbook. Harrison: Commercial Engineering (1974)
- [66] Reiher, M., Berghof Laborprodukte GmbH: persönliche Mitteilung (1999)
- [67] Schmidt, R.: Nicht-invasive Temperaturmessung innerhalb geschlossener Behältnisse. Diplomarbeit, Technische Universität München (2001)
- [68] Sonnenschein, H.; Germanus, J.; Harting, P.: Untersuchungen zum Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung auf überkritische Extraktionsprozesse. *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002) 270-274
- [69] Stampanoni-Panariello, A.; Hemmerling, B.; Hubschmid, W.: Temperature measurements in gases using laser-induced electrostrictive gratings. *Appl. Phys. B* 67 (1998) 125-130
- [70] Strang, G., Fix, G. J.: An analysis of the finite element method. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall (1973)
- [71] Strohmman, G.: atp-Marktanalyse – Temperaturmesstechnik (Teil 1). *atp - Automatisierungstechnische Praxis* 38/7 (1996) 12-35

- [72] Strohrmann, G.: atp-Marktanalyse – Temperaturmesstechnik (Teil 3). atp - Automatisierungstechnische Praxis 38/9 (1996) 57-72
- [73] Taraschewski, M.: Infrarot-spektrometrische Untersuchung von binären Wasser / Kohlendioxid-Nanopartikeln mit einer Multireflexions-Kühlzelle. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2001)
- [74] Tietze, U; Schenk, C.: Halbleiter-Schaltungstechnik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1980)
- [75] Vitron Spezialwerkstoffe GmbH: Produktinformation Infrarotdurchlässige Chalkogenidgläser. Jena (1995)
- [76] Zavala, E., Fresnel Technologies, Inc.: persönliche Mitteilung (2002)
- [77] Zimmermann, H.-J.: Fuzzy Technologien. Düsseldorf: VDI-Verlag (1993)