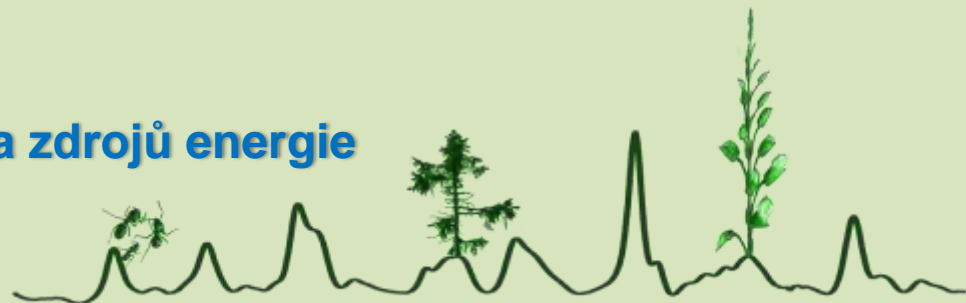


Novinky v infračervené spektroskopii (FT-IR) plynů

Karel Šec



**Perspektivy analýzy nových materiálů a zdrojů energie
Ostrava 2022**





Molekulová spektroskopie, nejčastější dělení

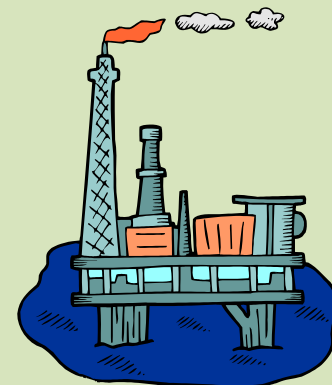
Technika	Měřená vlastnost	Typy aplikací
Ultrafialová – viditelná spektroskopie: tzv. UV-VIS	Elektronová molekulární absorpce	Kvantitativní analýza nenasycených anorganických látek a některých barevných anorganických látek
Fluorimetrie	Fotoluminiscence. Absorbovaná radiace emitovaná při vyšších (delších) vlnových délkách	Rutinní kvantitativní organická analýza, často citlivější než UV-VIS. Biochemie / bioimaging
Infračervená spektroskopie: IR, FT-IR	Vibračně-rotační molekulární spektroskopie	Identifikace, kvantifikace a studium organických a anorganických molekul
Ramanova spektroskopie	Vibračně-rotační molekulární spektroskopie	Identifikace, kvantifikace a studium organických a anorganických molekul
Nukleární magnetická resonance	Nukleární absorpce: změna stavu spinu atomových jader magnetickým polem	Identifikace a strukturní analýza převážně organických molekul
Hmotnostní spektroskopie	Ionizace a fragmentace molekul	Identifikace a strukturní analýza převážně organických molekul



Příklady použití FT-IR v analýze plynů

■ Průmyslové aplikace

- Čistota kyslíku pro piloty (stanovení nečistot v kyslíku)
- Čistota/složení komerčně dodávaných plynů (např. vodík)
- Pyrolýzní analýzy (kombinace FT-IR s TGA, toxicita látek atd.)
- At-line kontrola výrobního procesu v chemickém průmyslu
- Složení zemního plynu



■ Výzkumné aplikace

- Toxikologická měření (požární aplikace, kontrola pracovního prostředí)
- Výzkum kinetiky chemických reakcí v plynné fázi, membránové procesy
- Analýza výbušnin (produktů výbuchu), airbagy

■ Ochrana životního prostředí

- Emise automobilů (rozlišení N_2O , NO a NO_2 , metanol, formaldehyd atd.)
- On-line monitoring skládek (složení „skládkového“ plynu)
- Měření emisí / imisí (VOC, skleníkové plyny, izotopy – původ znečištění)
- Bioplyn (sulfan versus voda, sloučeniny síry, metan atd.)
- Koeficient toxicity – spalovací zkoušky



Vlastnosti plynů vs. FT-IR spektroskopie

Základní rozdíly: plyny versus kapaliny, pevné látky:

- Přítomnost nejenom vibračních, ale i silných **rotačních** přechodů v infračervených spektrech plynů
- Nízká hustota plynů (molekuly plynu se navzájem neovlivňují)
 - **spektra směsí jsou jednoduše součtem spekter složek**
 - **vlnočty spektrálních pásů (pozice) se vlivem okolí neposouvají**
- Dlouhá **optická dráha**: může být 1 cm až stovky metrů
- Možnost analýzy plynů v koncentracích od jednotek ppt, až po desítky procent
- Vzorkování: nutnost zachovat konstantní teplotu a tlak, popř. tyto veličiny během měření zaznamenávat pro automatický přepočít
- Plynové kvyety s tlakoměrem a regulací teploty (popř. i tlaku)
- Pro vícesložkové směsi lze s výhodou použít chemometrické metody (zejména využíváme metodu CLS: Classical least squares, tj. klasická metoda nejmenších čtverců - „K-matrix“)



Možnosti technik / instrumentace

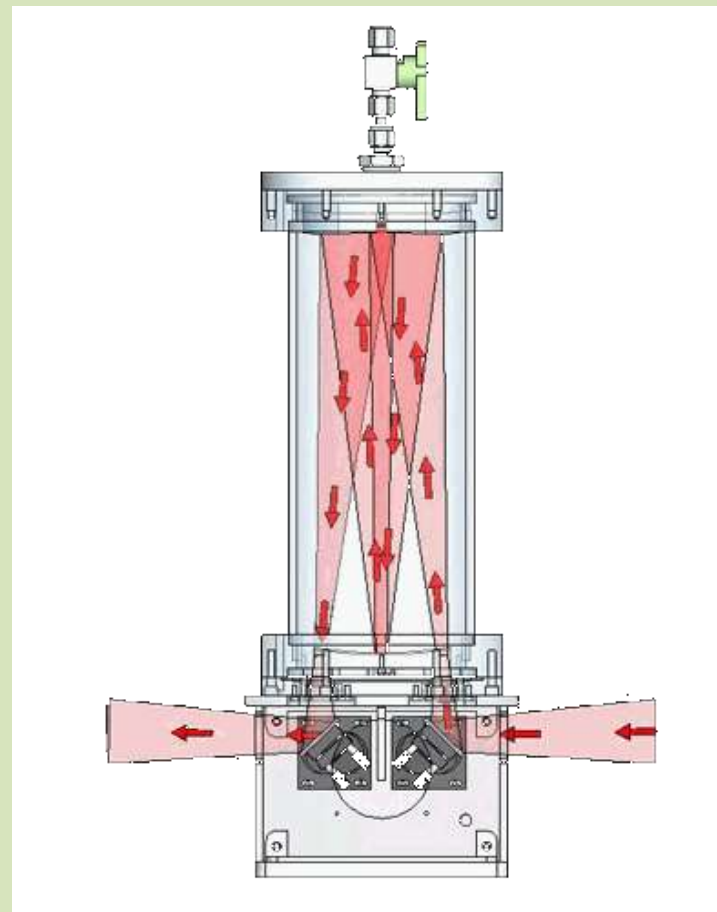
- Dedikovaný plynový FT-IR analyzátor Nicolet Antaris IGS
- Procesní FT-IR analyzátor Nicolet iG50
- **Aplikace plynových kyvet do jakéhokoliv z našich spektrometrů**
- Spojení infračervené spektroskopie s termogravimetrií (FT-IR TGA)
- Spojení infračervené spektroskopie s plynovou chromatografií (FT-IR GC)
- Remote sensing FTIR spektrometry (<http://www.dpinstruments.com>)
- **Novinka 2022: MAX ANALYTICAL**



Možnosti technik / instrumentace

Aplikace plynových kyvet do jakéhokoliv z našich spektrometrů
Univerzální vzorkový prostor: kapaliny, pevné látky a plyny

Např. Analýza paliv (maziv) - všechny směry (skupenství) výzkumu...



Výběr typu plynové kyvety závisí na předpokládaných koncentracích:

- řád procent: optická dráha 5 – 20 cm
- ppt až ppm: dlouho-cestné kyvety – stovky metrů optické dráhy...(mnohonásobný odraz paprsku uvnitř kyvety, pozlacená zrcadla)

Možnosti technik / instrumentace

Výběr plynové kyvety

- Materiál těla kyvety (sklo, kov), antikorozní úpravy
- Optická dráha kyvety (10 cm – stovky metrů)
- Měnitelná optická dráha kyvety
- Kontrola teploty a tlaku plynu v cele
- Objem kyvety (ml až desítky litrů!): roste s optickou drahou (200 m kyveta = 25 - 50 litrů objem!)



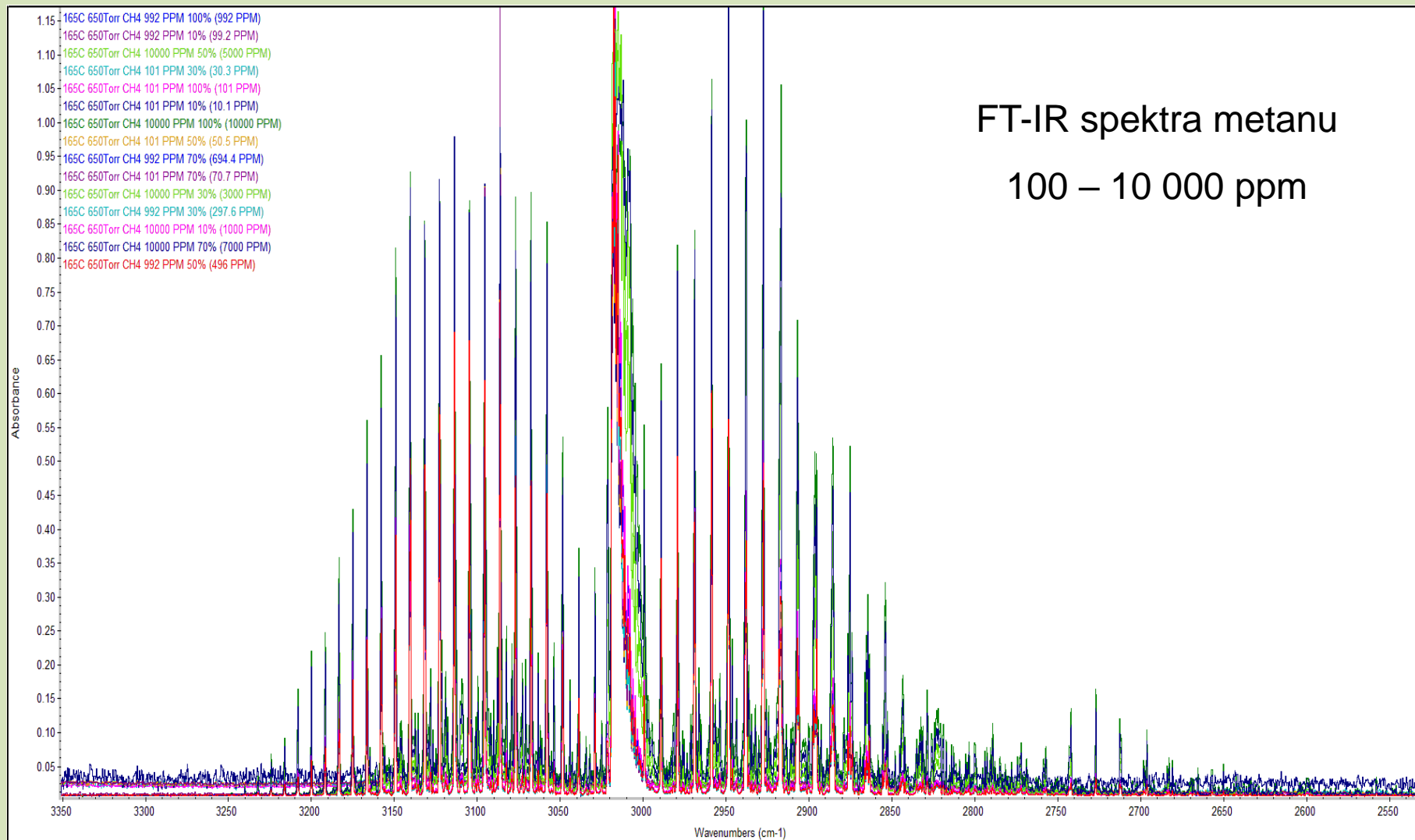
Možnosti technik / instrumentace

Výběr plynové kvvety: pár komerčních příkladů

Optická dráhy	Objem cely	Přibližná (!) mez detekce
10 centimetrů	100 ml	Procenta
2 metry	200 ml	ppm
3 metry	200 ml	ppm
4,8 metrů	500 ml	ppm
6,4 metrů	750 ml	ppm
1,6 – 8 metrů (variabilní cely)	750 ml	ppm
10 metrů	2 litry	ppb
12 – 48 metrů (variabilní cely)	8 litrů	ppb
20 – 200 metrů (variabilní cely)	50 litrů	ppb – ppt ☺



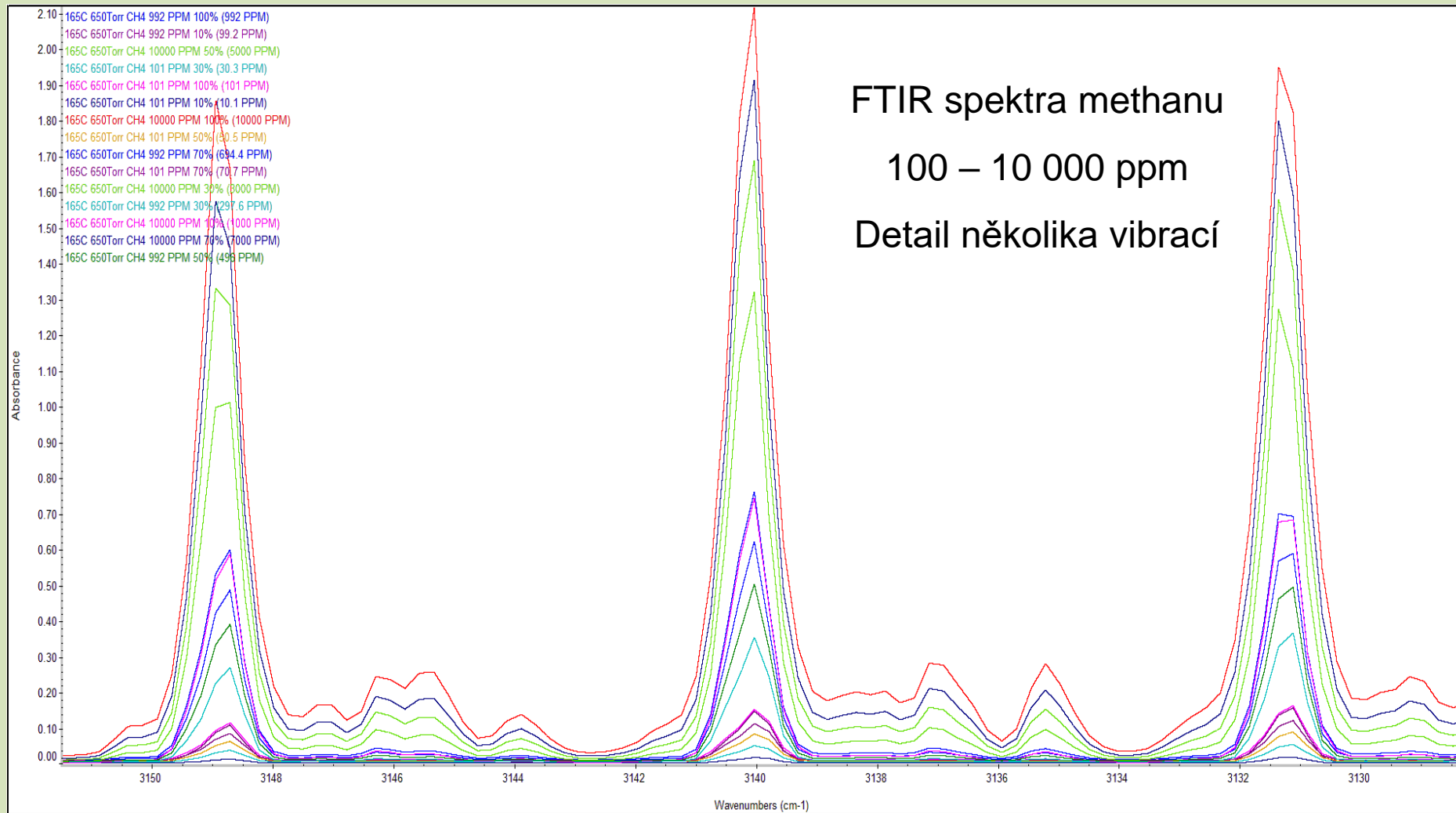
Kvantitativní analýza: příklad Methan



FT-IR spektra metanu

100 – 10 000 ppm

Kvantitativní analýza: příklad Methan

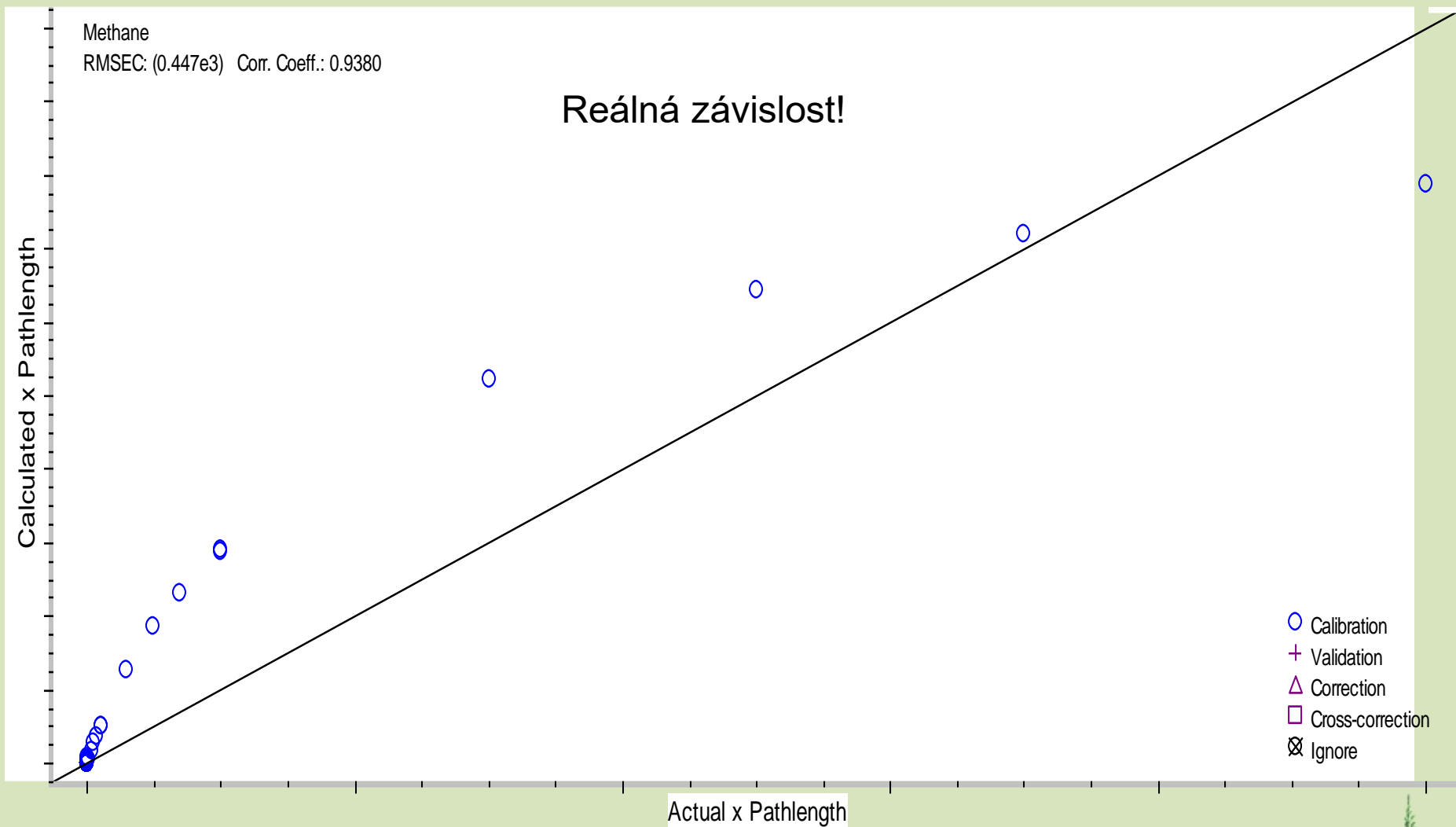


FTIR spektra methanu

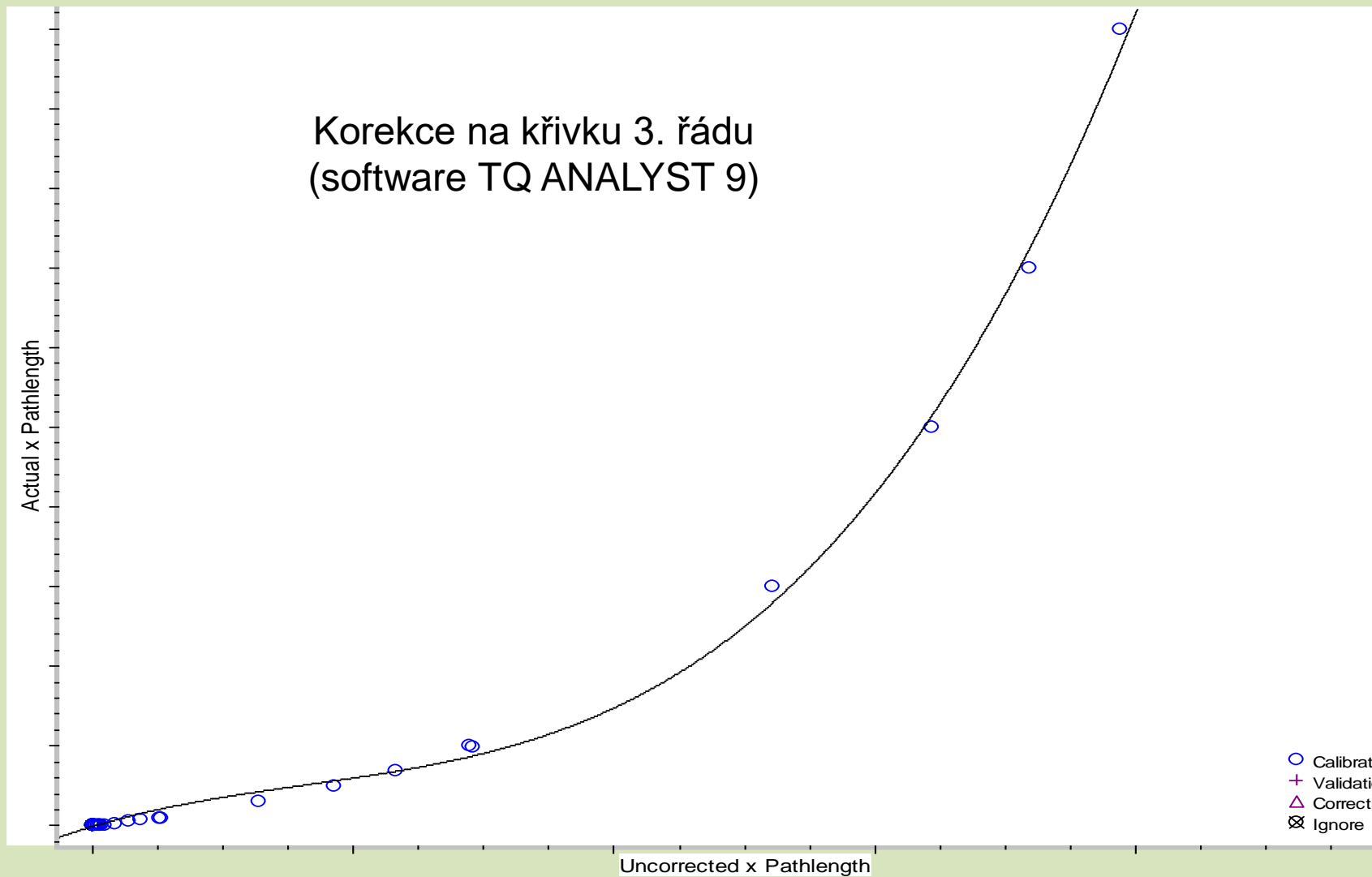
100 – 10 000 ppm

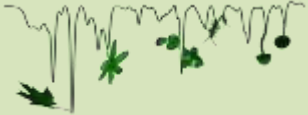
Detail několika vibrací

Kvantitativní analýza: příklad Methan

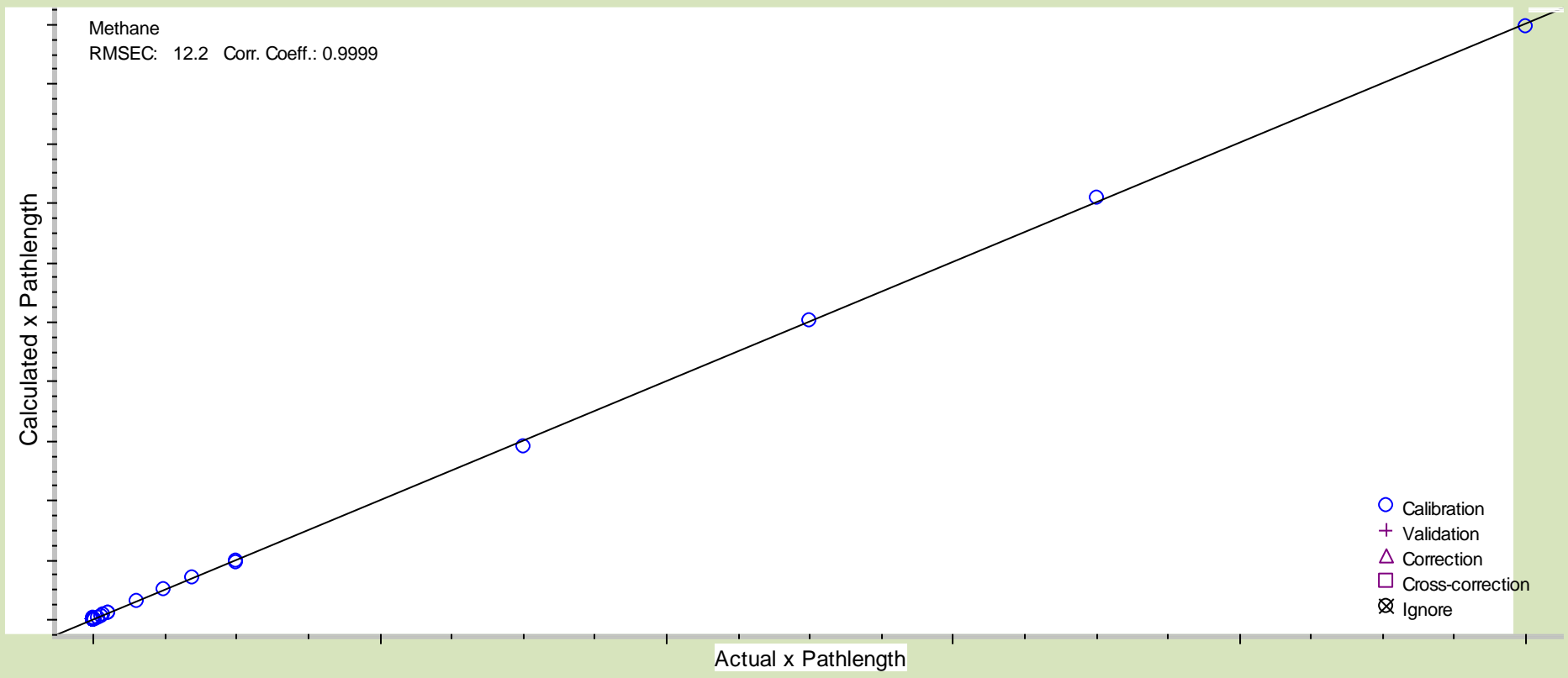


Kvantitativní analýza: příklad Methan



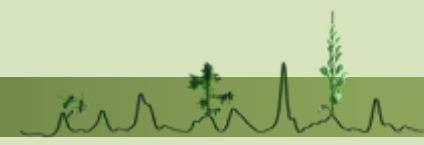


Kvantitativní analýza: příklad Methan



Po implementaci korekce 3. řádu

Chyba kalibrace (rozsah 0 – 10 000 ppm) je cca 12 ppm!



Novinka 2022: MAX ANALYTICAL



MAX-iR™

- 1 - 32 cm^{-1} rozlišení
- ZnSe Beamsplitter – Single crystal
- Rozsah: 500 – 5 000 cm^{-1}
- 9.86 m Gas Cell – 500 mL objem
- Diode laser – VCSEL Diode
- Detektory: DTGS, MCT, InAs
- Zdroj IR – SiC
- Žádný alignment, žádná justáž
- Tlakoměr
- 2x teploměr v cele (stabilita)
- Kontrola teploty do 191 °C

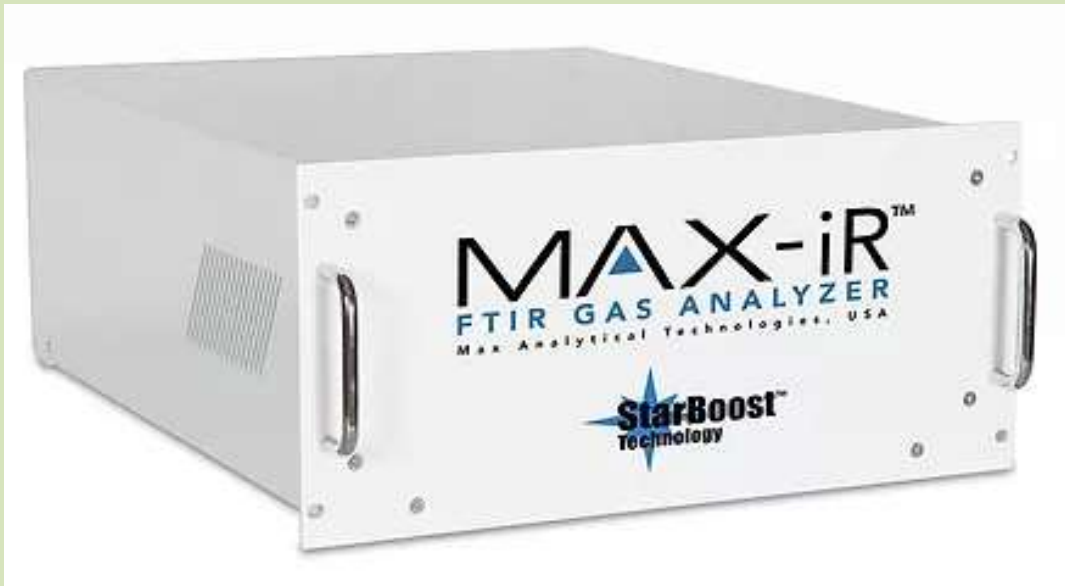


Tři hlavní inovace:

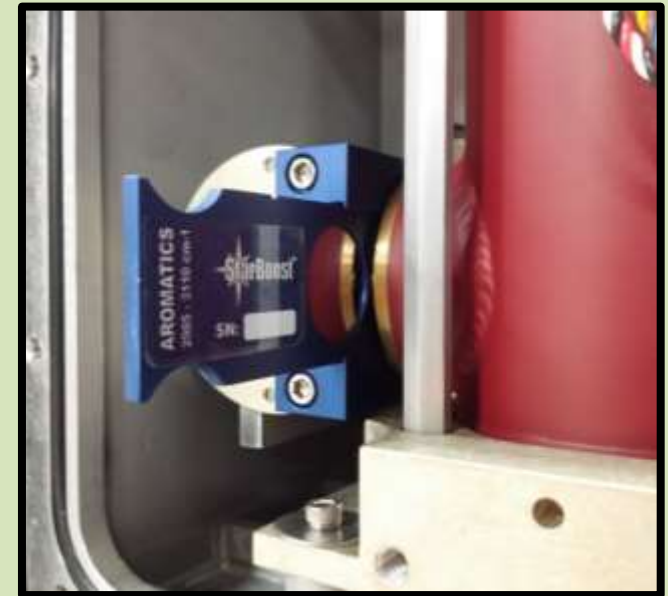
- STAR BOOST technology: vložení speciálního „Long Pass filtru“ do dráhy IR záření
- AutoRef mód
- Katalytické odstranění org. látek (MAX-OXT)

Novinka 2022: MAX ANALYTICAL

MAX-iR: STAR BOOST technologie



Ultra Sensitive FTIR Technology



- Pouze s MCT a InAs detektorem
- Vložení speciálního „Long Pass filtru“ do IR dráhy, (patentováno)
- Filtr se vkládá mezi interferometr a plynovou celu
- 10 – 50x lepší Signal-to-Noise (SNR)
- Optický filtr odstraňuje tzv. dvojitou modulaci
- Zlepšuje linearitu detektorů a dynamický rozsah



Novinka 2022: MAX ANALYTICAL

MAX-iR: STAR BOOST technologie

Analyt	Klasická konfigurace, mez detekce (ppb)	S využitím Starboost (ppb)
Carbon Dioxide	9	1
Carbon Monoxide	60	2
Methane	68	2
Formaldehyde	23	3
HCl	15	3

- Zatím k dispozici dva filtry, **Vždy s MCT detektorem**
1800 – 3300 cm⁻¹
2400 – 3300 cm⁻¹

Pokud je filtr umístěn v přístroji, tak omezuje rozsah osy X

- Starboost filtr bude motorizovaný + rotátor filtrů**
- Možnost pro filtry v oblasti finger printu existuje**



Novinka 2022: MAX ANALYTICAL

MAX-iR: Katalytické odstranění org. látek



MAX-OXT

Generate “Interference Spectra” from sample gas by selectively removing selected hydrocarbons

Does not destroy H_2O , CO_2 and CH_4 (primary atmospheric interferences)

“Interference Spectra” added to analysis algorithm

V podstatě je tam umístěn Pt katalyzátor a my můžeme automatizovat SW aby jednou za hodinu na chvíli (např. na 3 minuty) poslal vzorek přes katalyzátor. Ten zničí některé organiky (dle nastavení teploty) a vznikne tak spektrum „pozadí“ – H_2O , CO_2 atd., to se odečte od dalších spekter v řadě....

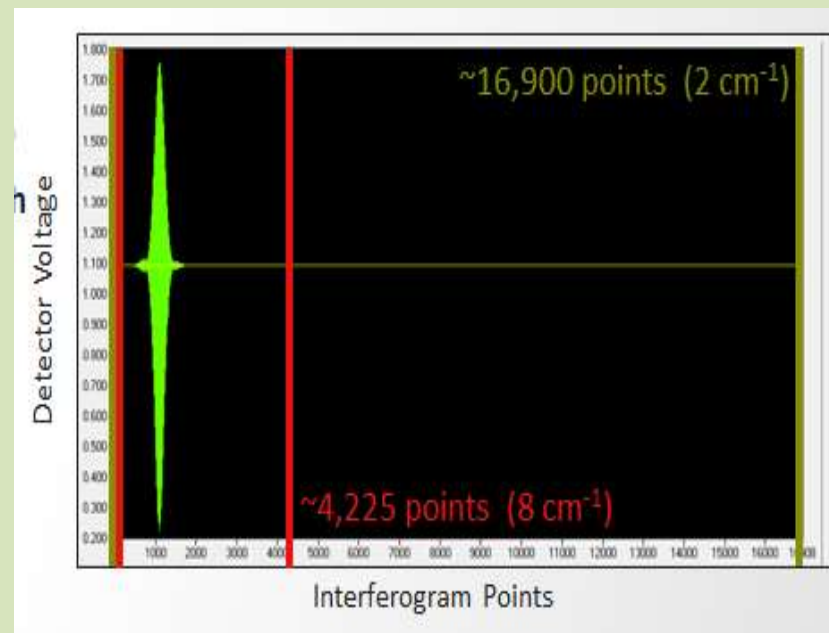
Novinka 2022: MAX ANALYTICAL

MAX-iR: Autoref funkce

<https://patents.justia.com/patent/20200292447>

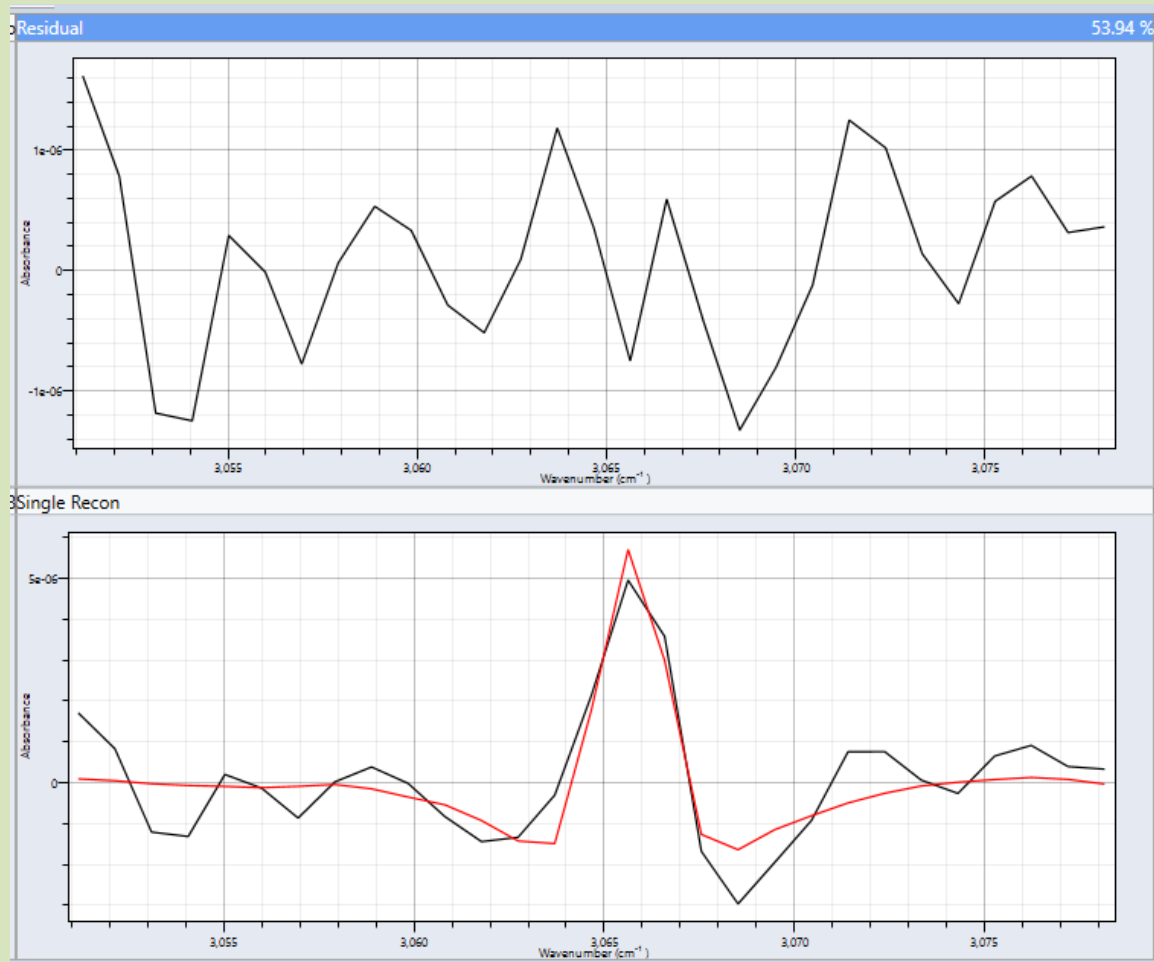
Background & sample spectrum calculated from same Interferogram

- High resolution sample (2 cm^{-1})
- Low resolution background (8 cm^{-1})
- No independent background or high purity zero gas is required
- Eliminates baseline drift and bias drift in low level measurements



Novinka 2022: MAX ANALYTICAL

Kombinace: MCT + Starboost + Autoref

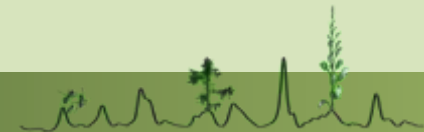


Ethylene Oxid - EtO

**± 1µabs
Residual**

**~170 ppt EtO
or ~600 pg**

**H₂O Intf.
~12,000x**



Analýza čistoty vodíku

- H₂ as target fuel for renewable/green energy applications
 - Advantages over batteries for many applications
 - Industrial/power plant energy supply via pipeline (CNG + H₂)
 - Fuel cell power for semi trucks, buses, cars, (train/marine/air?)
 - Refillable chemical batteries
- Currently most hydrogen generated from petrochemical reactions – steam reforming
 - “Blue” hydrogen uses carbon capture from petrochemical production
 - Goal – use solar/wind energy to split H₂O as “green H₂”
- Europe has goal to be carbon free by 2050
 - Banning diesel/gasoline vehicles in cities by 2030?
 - Significant financial commitments –
 - EU 3.8B Euro investment annually
 - Source, European commission communication
 - Note: picture Toyota Mirai 2



Analýza čistoty vodíku

According to 78 % of automotive executives polled, Fuel Cell Electric Vehicles (FCEV)s are “the real breakthrough for e-mobility” and could represent 32 % of fuel demand by 2050. **Current barriers to mass implementation of hydrogen in transport arise from European Directive 2014/94/EU and International organisation of legal metrology (OIML) recommendations that must be met by all European hydrogen refuelling stations (HRS).**

Hydrogen

>> Hydrogen purity measurements according to ISO 14687-2 and risk assessment for fuel cells

>> Analytical methods for performing hydrogen purity testing to enable the full implementation of the revised ISO 14687-2 standard

>> Development and validation of traceable methods for mass measurements of hydrogen absorbed in metal hydrides

End May 2019

HYDRAITE

Activities & Achievements

Establishing 3 EU laboratories for Hydrogen quality analysis

- ✓ Capable ISO 14687
- ✓ Gas sampling
- ✓ Comparability

End Dec 2020

METROLOGY for HYDROGEN VEHICLES 2

- Flow metering: accurate metering of dispensed hydrogen through calibration with secondary standards
- Hydrogen fuel quality control: provide reference materials for laboratories to be compliant with ISO 14687 and ISO 21087
- Provide scientific input to standardisation of sampling of hydrogen from HRS
- Validation of online sensors for fuel quality control at HRS
- Harmonized methodology for evaluation of impact of impurities on FC stacks


2020 - 2023



Analýza čistoty vodíku

- ISO/FDIS 14687 – Kvalita vodíkového paliva
- Mnoho přístrojových technik pro splnění, FTIR pouze jedna z nich

	mez detekce PPM		
Analyt	SAE 2719 / ASTM D7653		Thermo Scientific calibration Antaris IGS, Nicolet iS50
Voda	5		ano
THC	2		Výpočet
CO ₂	2		ano
CO	0.2		ano
Formaldehyd	0.01 / 0.2		ano
Kyselina mravenčí	0.2		ano
Amoniak	0.1		ano
Methan	0.1		ano
Etan	0.1		ano
Etylen	0.1		ano
propan	0.01		ano



MAX ANALYTICAL - Analýza čistoty vodíku

- ISO/FDIS 14687 – Kvalita vodíkového paliva

MAX-IR Starboost enhancement of detection limits
No need of liquid nitrogen or purge



Performance Specification	Procedure / Reference Document	CO2	CO	CH4	THC (C1)
Instrument Detection Limit (IDL)	3 σ for n=9 analyses of blank sample	0.2ppb	1.7ppb	0.7ppb	6.3ppb
Method Detection Limit (MDL _s)	EPA 821-R-16-006	0.7ppb	0.6ppb	1.1ppb	7.6ppb
Accuracy (Average % of Expected)	4 replicates at 8 levels (0-5ppm), randomized order	1.25%	2.91%	2.15%	4.34%
Linearity (R ²)	4 replicates at 8 levels (0-5ppm), randomized order	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998
Precision (RSD)	30 replicates at 5-10 x MDL	0.70%	2.43%	0.88%	4.67%

MAX ANALYTICAL - Analýza čistoty vodíku

- ISO/FDIS 14687 – Kvalita vodíkového paliva

MAX-IR Starboost enhancement of detection limits



- Rok 2023: Inkorporace analyzátorů N2 a O2 do sestavy + analyzátor celkové síry
- Support Class 1 Division 2 / ATEX safety environmental regulations

Nástrahy: kvalita vzorkování, objem vzorku, bezpečnost práce



Děkuji za pozornost!

sec@nicoletcz.cz



“Každých 60 kilometrů nabíječka pro elektromobil, každých 100 kilometrů čerpací stanice na vodík. Přesně tak si poslanci Evropského parlamentu představují situaci do roku 2026 na evropských silnicích”

