

# FTIR analýza plynných vzorků, vzorkovací schémata.

Dr. Ján Pásztor, Ing. Karel Šec Ph.D., Nicolet CZ s.r.o., Klapálkova 2242/9, 149 00 Praha 4  
Tel./fax 272760432,272768569,272773356-7, nicoletcz@nicoletcz.cz

*FTIR analýza plynů otevírá nové možnosti při získávání přesných a rychlých kvalitativních a kvantitativních informací. Nachází tak uplatnění při analýze stopových nečistot v čistých plynech a zároveň při analýzách koncentrovaných plynných směsí v průmyslu i životním prostředí.*

## 1. Spektrální vlastnosti plynů.

Plynné vzorky se významně liší od vzorků v kondenzované fázi. Hlavní odlišnost plyne z nízké hustoty plynů. Zatímco pro kondenzovanou fázi je nejčastější použití vzorků o tloušťce v desetinách milimetru až několika centimetrech, pro plynné vzorky je pro dosažení stejných absorbancí možná i optická dráha v desítkách metrů.

Pro plynné vzorky je typické, že ve spektrech jsou dobře pozorovatelné vedle vibračních i rotační přechody. Obrovskou výhodou plynných vzorků je, že jejich spektra jsou odolná vlivu matic, spektra plynných směsí jsou jednoduchým součtem jednotlivých složek. Vlnočty spektrálních pásů se vlivem okolí neposouvají. Obě tyto vlastnosti jsou důsledkem nízké hustoty plynů a z toho plynoucího neovlivňování molekuly plynu okolními molekulami.

Pro FTIR analýzu plynů je důležité zachovávat při vzorkování dobře definovanou teplotu i tlak ( obvykle konstantní ), protože obě tyto veličiny ovlivňují hustotu plynů a mají tak vliv na výslednou pozorovanou koncentraci.

Použitím vhodné optické dráhy lze pohodlně analyzovat plyny v koncentracích od 1 ppb do desítek procent.

Pro kvantitativní analýzu mnohosložkových směsí je vhodné použít chemometrických metod ( zejména CLS ), zejména u těch vzorků, u kterých dochází k vzájemnému překrytí spektrálních pásů.

## 2. FTIR plynové kyvety.

Pro koncentrace plynů v řádu procent je obvyklé použití kyvet s optickou dráhou 5 a 10 centimetrů. Občas je vhodné použít kyvety dlouhé 2 anebo 20 centimetrů. Tělo kyvety je obvykle skleněné, pro speciální aplikace kovové.

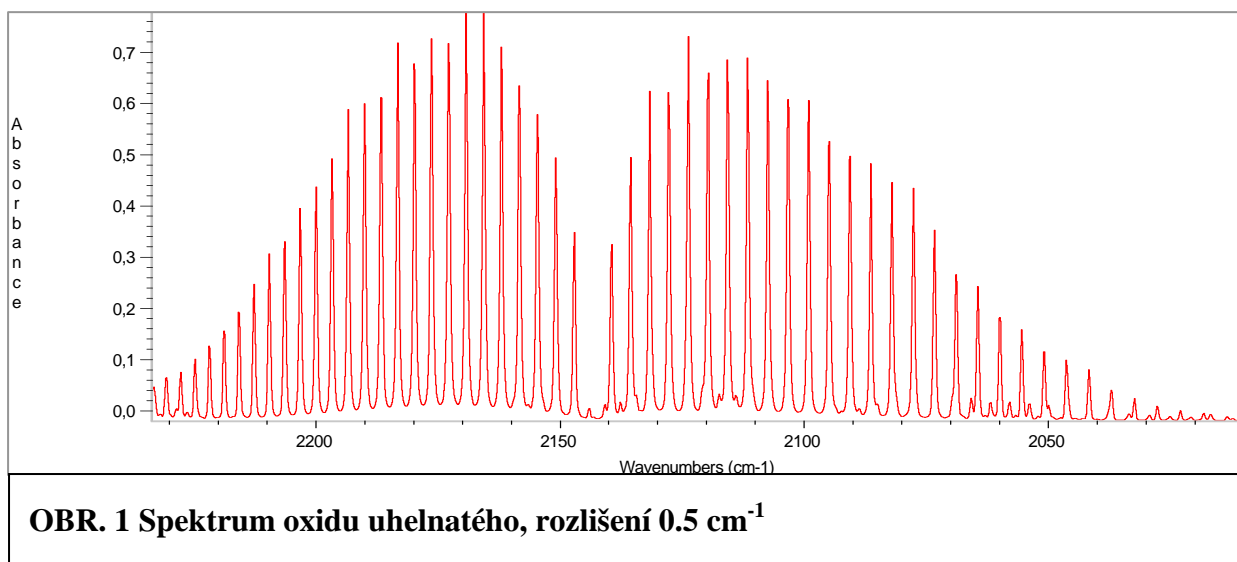
Obsahy plynů v rozsahu koncentrací ppb až ppm lze snadno stanovovat v dlouhocestných kyvetách s optickou dráhou několika metrů až desítek metrů.

Konstrukce kyvet využívá mnohonásobného odrazu infračerveného paprsku uvnitř kyvety. Např. pro dosažení optické dráhy 10 metrů se záření odráží celkem 40-krát v kyvetě dlouhé 50 centimetrů. Optimální odraz záření zabezpečují pozlacená zrcadla. Pro průtokovou analýzu je vhodná minimalizace objemů kyvet. 10-ti metrová kyveta má objem 2 litry, 2-metrová kyveta má objem pouze 200 ml. Tělo dlouhocestné kyvety je obvykle kovové, občas skleněné. Kovové kyvety umožňují použití vysokých tlaků i vakua.

Vstupní a výstupní kyvetová okénka obou typů kyvet jsou volena podle chemické reaktivity sledovaných plynů. Časté použití má KBr, pro vlhké či reaktivní plyny BaF<sub>2</sub>, ZnSe a Si.

### 3. Spektrální rozlišení.

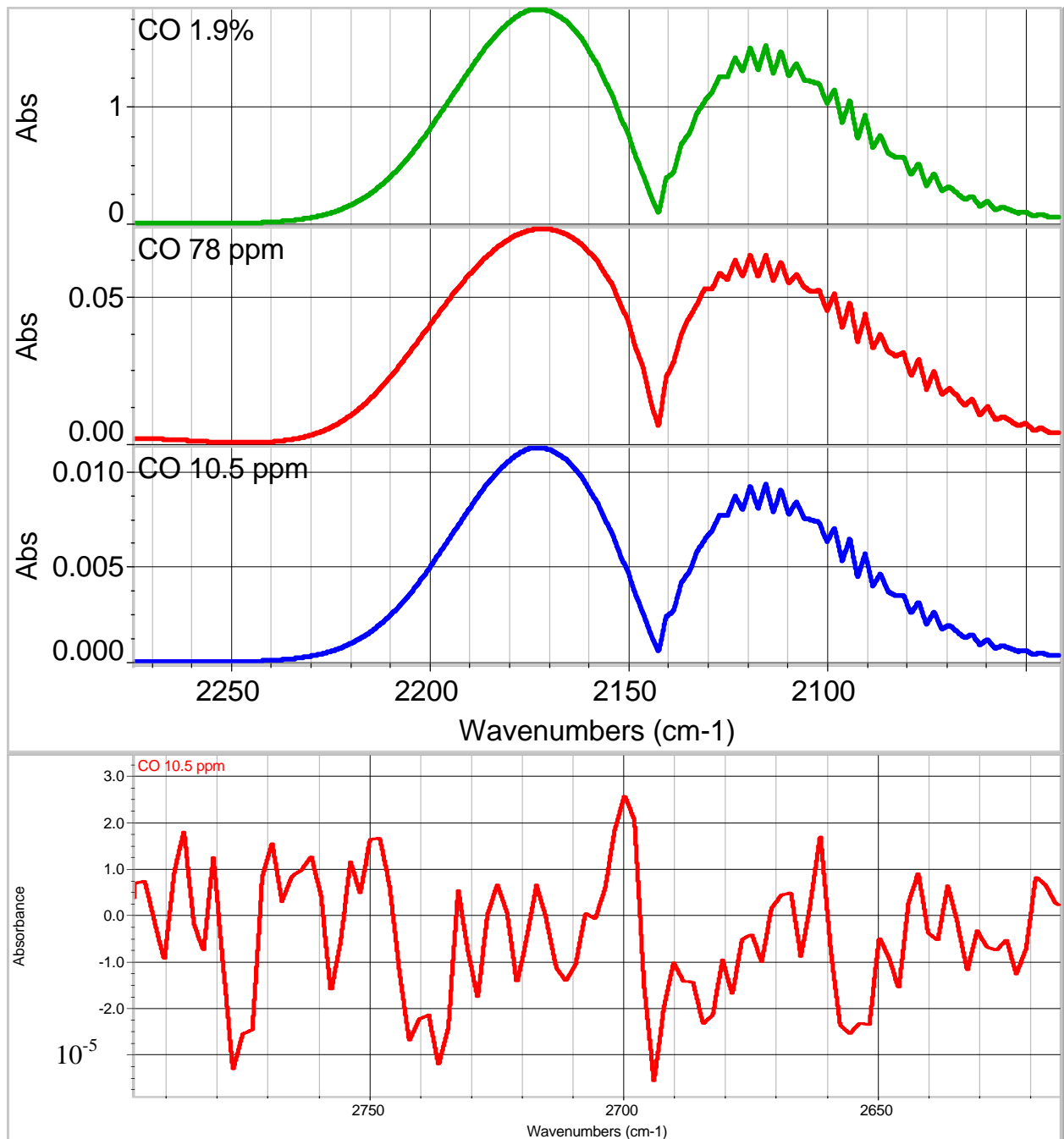
Široké spektrální pásy kondenzovaných vzorků ústí obvykle v použití hůře rozlišených spekter, která postačují k rychlé analýze. Plynné vzorky je možné detailně studovat při lepším rozlišení, pro celou řadu aplikací je dokonce vysoké rozlišení nezbytné. U jednoduchých molekul je možné jednoduše studovat jemnou rotační strukturu vibračních pásů. Praktické využití má vysoké rozlišení tam, kde je nutné matematické odečtení nežádoucích složek (vlhkost, oxid uhličitý atd.). Na obr. 1 je uvedeno spektrum oxidu uhelnatého, naměřené při rozlišení 0.5 cm<sup>-1</sup>.



V praxi se i u plynů používá horší rozlišení, zejména tam, kde je nutno měřit co nejrychleji. Jemná struktura spektrálních pásů je pak nahrazena "obálkou", která zároveň usnadňuje kvantitativní analýzu. Na obr. 2 je několik spekter oxidu uhelnatého měřeného v různých koncentracích v 10 m plynové kyvetě.

Obrázek 2 zároveň ukazuje možnost měřit spektra plynů v rozsahu několika koncentračních řádů od jednotek ppm k procentům. Spodní spektrum ukazuje šum za daných podmínek měření, který je v řádu 10<sup>-5</sup> jednotek absorbance.

Z porovnání se spektrem CO o koncentraci 10.5 ppm s absorpční pásem  $10^{-2}$  jednotek absorbance plyne možnost měřit za daných podmínek až do koncentrace 10 ppb. Zvýšení detekčního limitu je možné použitím vyššího tlaku plynu v kvetě, snížení šumu je možné zvýšením počtu kumulovaných spekter při jednom měření. V závislosti na schopnosti plynů pohlcovat infračervené záření se detekční limity pro 10 m celu a normální tlak pohybují rozmezí 10 až 500 ppb. Při mnohosložkových směsích jsou detekční limity obvykle vyšší.

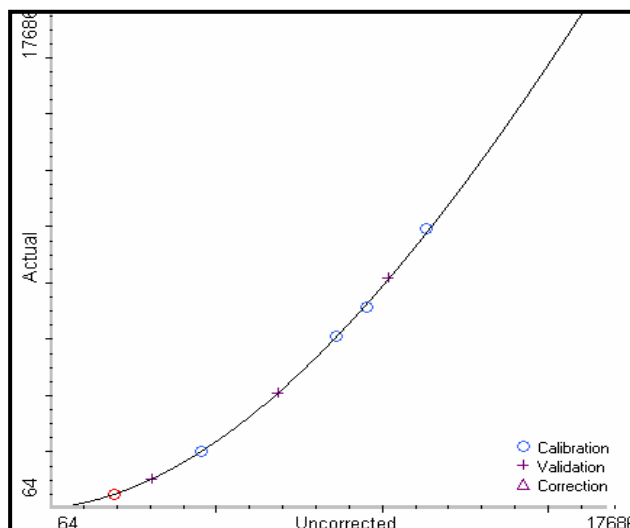


**OBR. 2** Spektrum oxidu uhelnatého, rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Na spektrech CO je při tomto rozlišení pozorovatelná pouze obálka. Dolní spektrum ukazuje šum v sousední spektrální oblasti.

#### 4. Kvantitativní analýza.

Široký dynamický rozsah prováděných analýz (koncentrace v rozmezí 5 – 6 řádů mají za následek nelineární chování kalibrační křivky. Platnost Lambertova – Beerova zákona v lineárním tvaru je omezena na úzká koncentrační rozmezí.

V širokém koncentračním rozmezí popisují kalibrační závislosti křivky druhého a třetího řádu. Na obr. 3 je kalibrační křivka třetího řádu pro oxid uhelnatý v rozsahu koncentrací 1 – 1400 ppm.



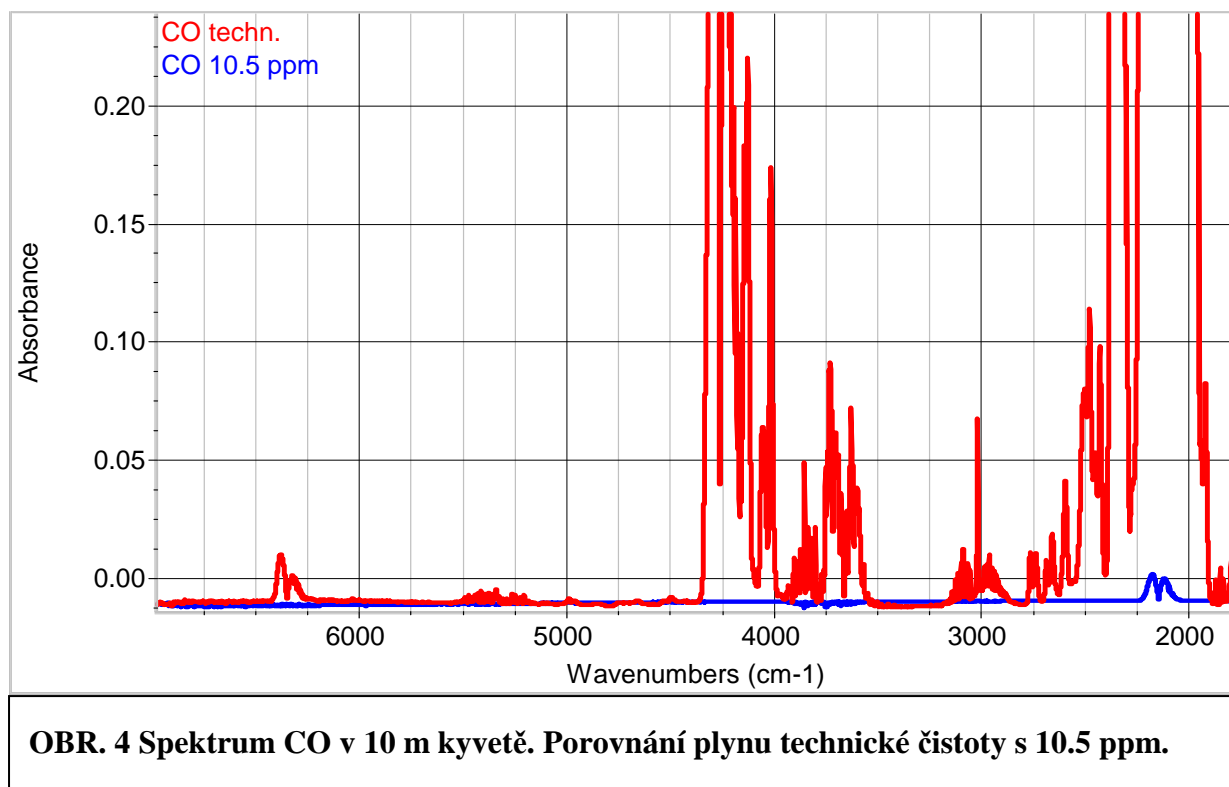
**OBR. 3 Kalibrační křivka pro CO v 10 m kyvetě v rozsahu koncentrací 1 –1400 ppm.**

#### 5. Univerzálnost dlouhocestných kyvet.

Pro vysoké koncentrace plynů se pochopitelně používají krátkocestné kyvety. Hojnější rozšíření dlouhocestných kyvet brání především jejich vyšší cena.

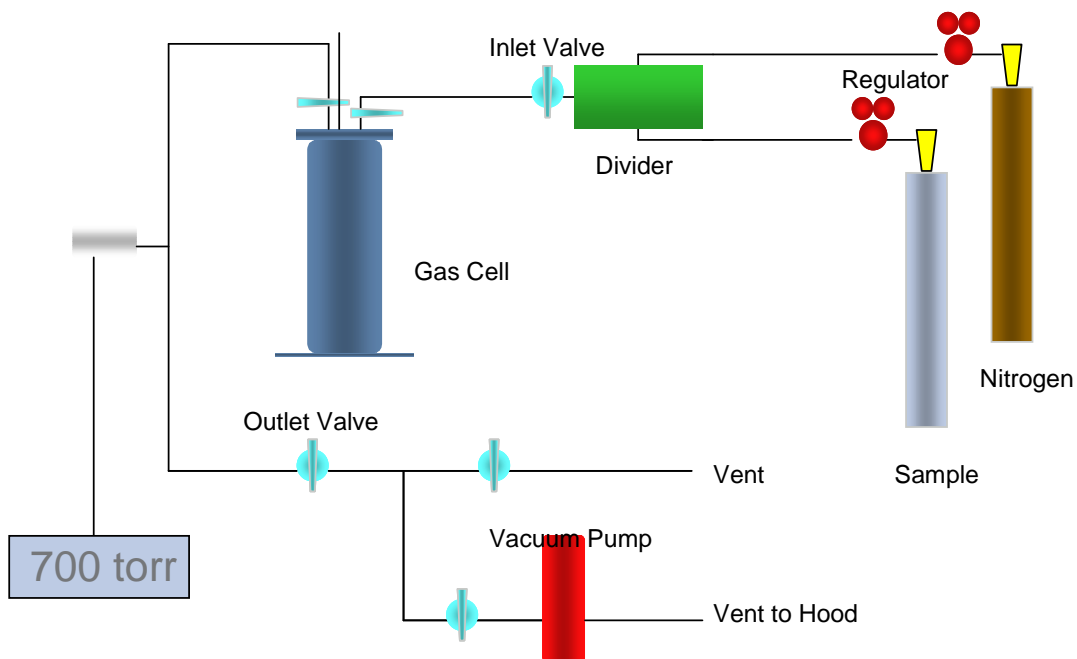
Časté jsou však případy analýz, při kterých je nutné stanovit vedle sebe plynné složky a páry ve stopových množstvích a složky o vysokých koncentracích.. Pro tento úkol jsou vhodné dlouhocestné kyvety umístěné do FTIR spektrometrů, jejichž spektrální rozsah zasahuje do blízké infračervené oblasti (zejména v oblasti  $7.000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). V této oblasti se totiž nacházejí spektrální pásy odpovídající excitaci molekul o více než jednu vibrační hladinu. Pokud je ve střední infračervené oblasti nacházejí totálně absorbující spektrální pásy majoritních složek směsí, lze v blízké infračervené oblasti využít pásů s intenzitou přibližně o 3 a více řádů méně intenzivní.

Na obr. 4 je spektrum technického oxidu uhelnatého v porovnání s 10.5 ppm CO ve směsi s čistým dusíkem ( dolní spektrum ). Plyn technické čistoty obsahuje celou řadu nečistot v nízkých koncentracích (ppm) : vodní páru, oxid uhličitý, oxidy síry a dusíku, metan a další uhlovodíky. Zatímco ve střední infračervené oblasti má CO zcela absorbující pás při vlnočtu 2200 – 2100  $\text{cm}^{-1}$  , nachází se třetí harmonická vibrace v oblasti nad 6000  $\text{cm}^{-1}$  a má intenzitu vhodnou pro kvantitativní stanovení.

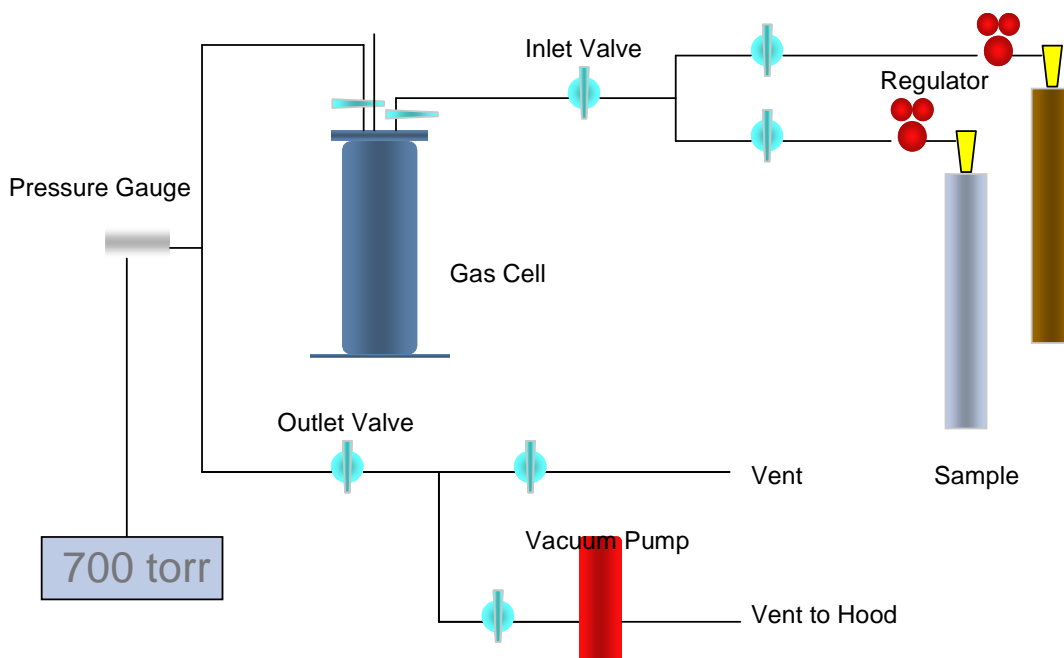


## 6. Odběr vzorku – schémata odběru.

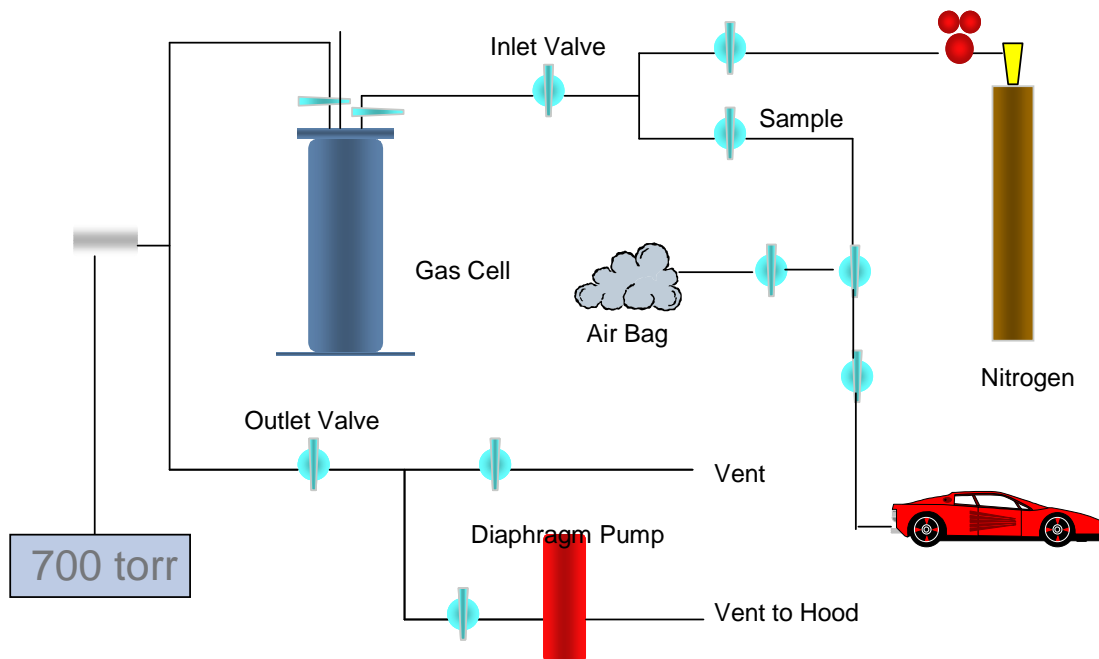
Na následujících obrázcích 5, 6 a 7 jsou příklady schémat odběru vzorku plynu pro analýzu jejich infračervených spekter. I v infračervené spektroskopii je správná technika odběr vzorku jedním z nejdůležitějších kroků samotné analýzy. Výběr techniky vzorkování je samozřejmě závislý na daném typu analýzy. Obrázky 5, 6 a 7 popisují tři nejčastější příklady.



**OBR. 5: Vzorkovací systém pro standartní plyny (sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow).**



**OBR. 6: Vzorkovací systém (sestava s přerušování toku plynu – Stop flow).**



**OBR. 7** Vzorkovací systém (bez přerušování toku plynu – Flow through) pro měření emisí automobilů.

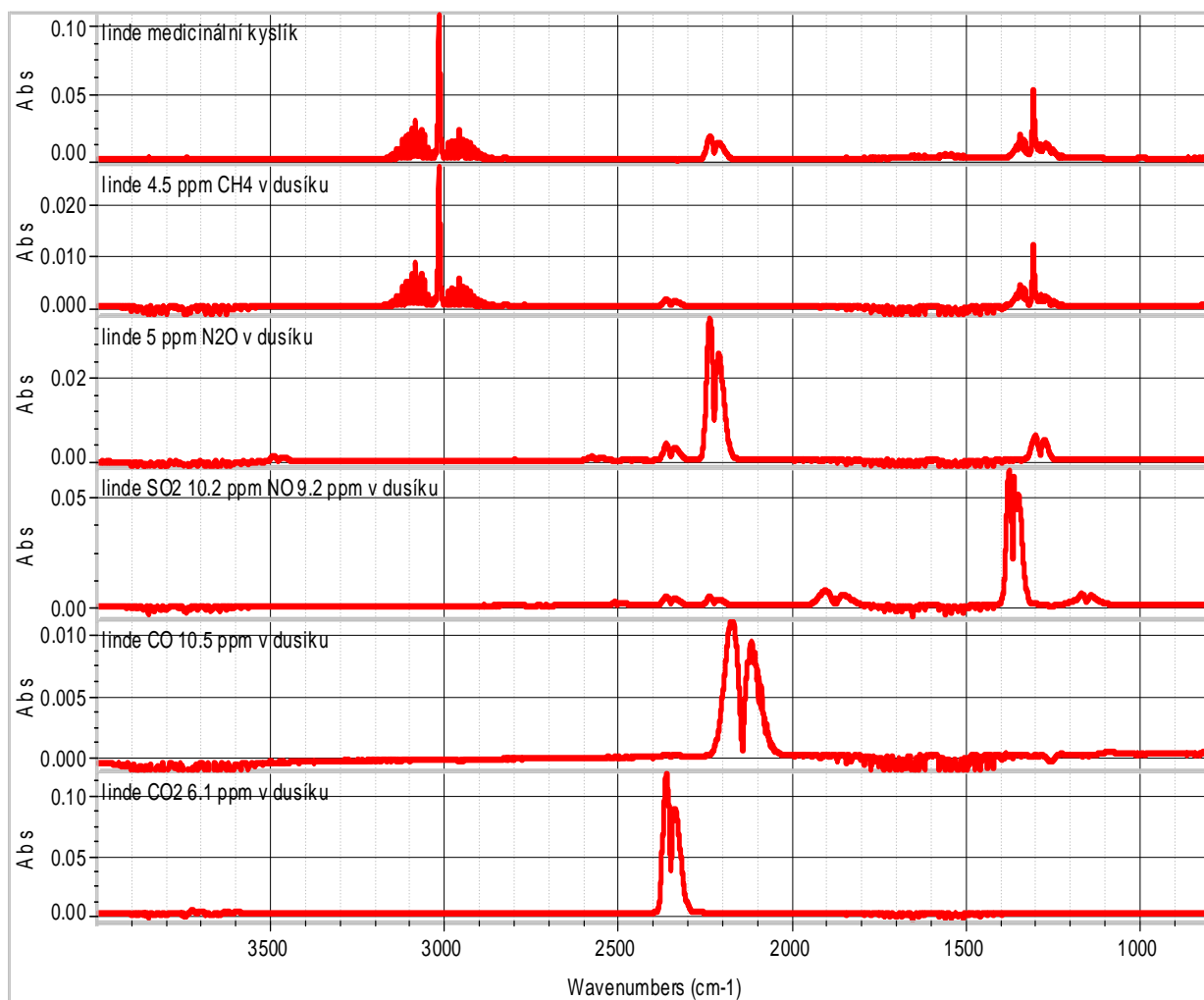
## **7. Identifikace plynů a nulový vliv matrice.**

Jak již bylo řečeno v úvodu, spektra plynů jsou plně aditivní. Nedochozí k posunu poloh pásů. Tato vlastnost má veliký význam při identifikaci složek a samozřejmě při stanovení obsahu jednotlivých komponent.

Vliv majoritních komponent se může ovšem projevit ve spektru jako velmi široký pás, který „překryje“ pásy komponent s nižší koncentrací. V praxi to znamená volbu vhodné optické dráhy.

Pro identifikaci plynů byly vytvořeny komerční databáze, obsahují několik desítek tisíc spekter plynů a par. Pro běžné použití je vhodné vytvořit si databáze vlastní, zejména pokud je okruh sledovaných složek úzký a známý.

Na obr. 8 je spektrum medicínálního kyslíku (Linde Technoplyn a.s.) v porovnání s potencionálními stopovými nečistotami. Identifikace stopových nečistot obsažených ve vzorku je jednoduchá. Vzorek obsahuje na první pohled patrný methan a oxid dusný. Další nečistoty lze objevit při detailnějším studiu spektra.



**OBR. 8** Identifikace nečistot v medicínálním kyslíku.

Z pohledu minimálního vlivu jsou pro spektrální studium matrice tvořené čistými plyny, které nemají v infračervené oblasti odezvu. Sem patří např. biatomické molekuly nejjednodušších plynů (kyslík, dusík, chlor ...) a vzácné plyny (neon, argon, krypton ...).

Podstatně složitější je vliv matrice při analýze pracovního a životního prostředí anebo při analýze produktů spalování uhlí či ropných paliv. Nicméně i ve složitých maticích poskytuje FTIR spektrometrie cenné informace, zejména pokud se vzorek před vstupem do měřicí kvyety upraví kondenzací, zředěním či sorpcí.

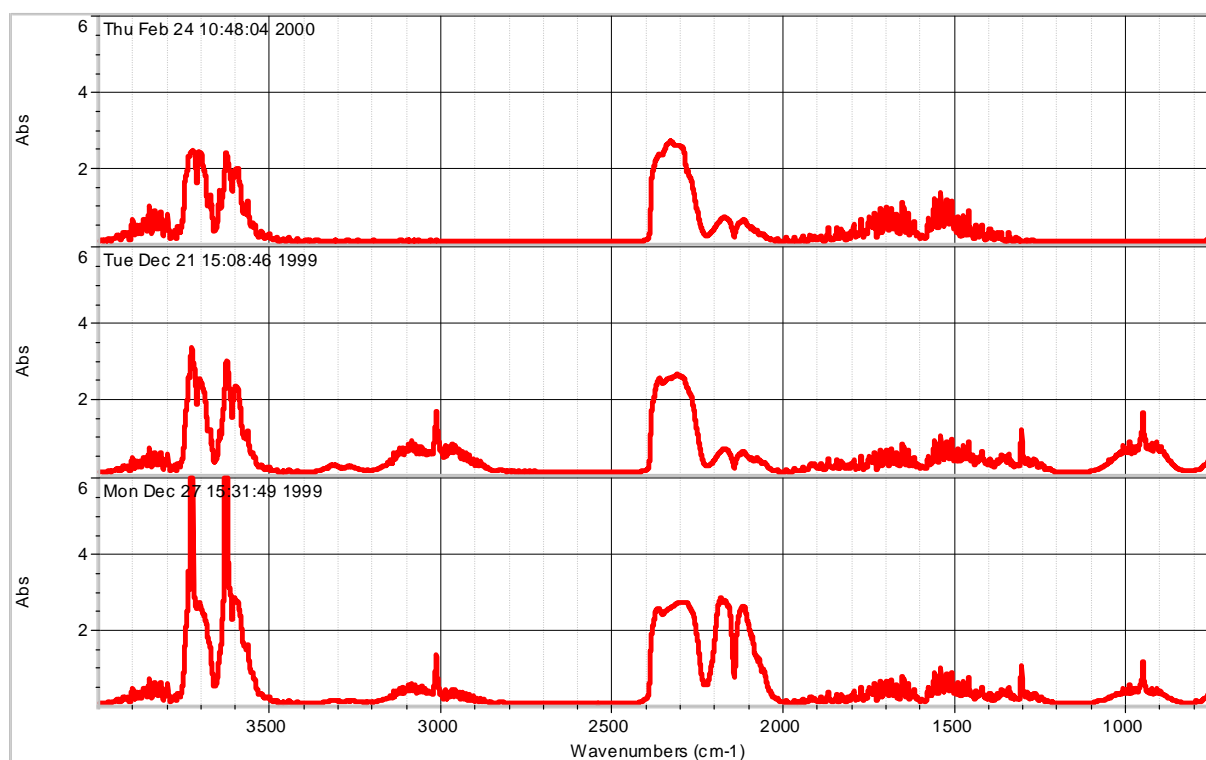


## 8. Analýza produktů hoření.

Spalování uhlí za různých podmínek přístupu kyslíku vede k plynným produktům, které obsahují odlišné koncentrace vody, oxidů uhlíku, síry a dusíku, ale také metan, acetylen a jiné uhlovodíky.

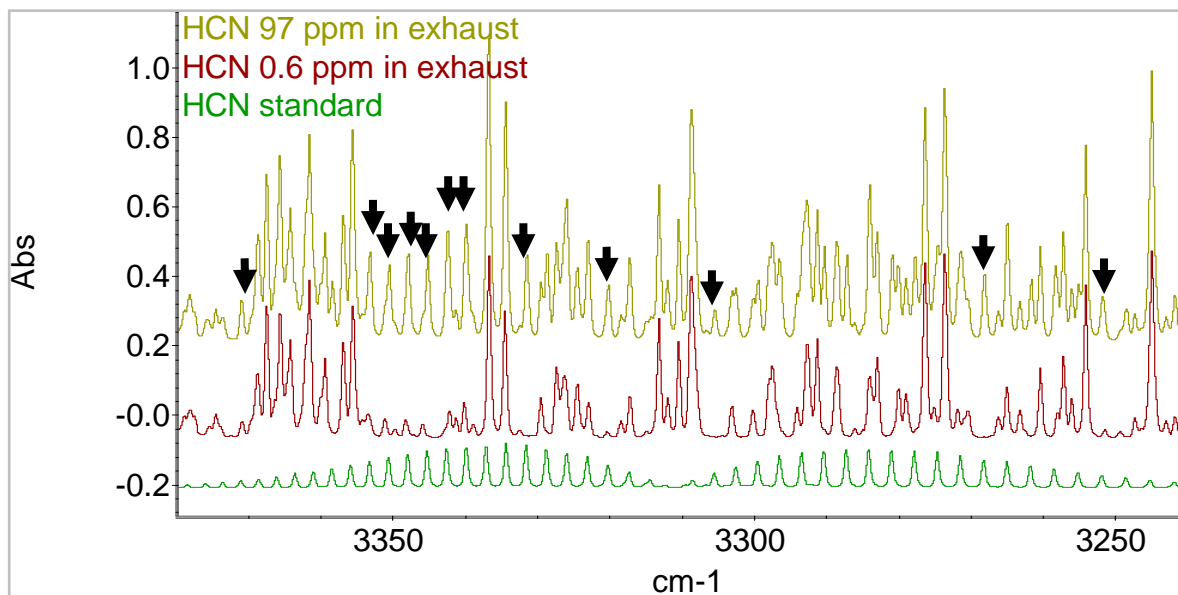
Na obr. 9 jsou zobrazena spektra spalín získaná ( shora dolů ):

1. nadstechiometrické množství kyslíku poskytuje především oxid uhličitý a vodu, malé množství oxidu uhelnatého a některé uhlovodíky v koncentracích ppm,
2. přístup kyslíku v koncentraci mírně pod vypočteným stechiometrickým množstvím obsahuje značné množství methanu, ethylenu a acetylenu, které lze využít na další spalování, majoritními složkami jsou oxid uhličitý a voda
3. výrazně podstechiometrické množství přiváděného kyslíku vede k nárůstu obsahu oxidu uhelnatého ve spalínách.



**OBR. 9 Spalování uhlí s rozdílným přístupem kyslíku.**

Na obr. 10 je příklad spalování paliva v osobním automobilu. Spektrum výfukového plynu je srovnáváno se spektry čistých složek. Obrázek ukazuje práci při rozlišení  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Hlavní složkou v této spektrální oblasti je kyanovodík, ve spektru je dobře pozorovatelná voda a rovněž oxid uhličitý. Šipkami jsou označeny pásy HCN, které nejsou ovlivněny maticí a lze je snadno použít pro kvantitativní stanovení.



**OBR. 10 HCN (shora dolů): spektrum automobilového výfukového plynu bez použití katalyzátoru, spektrum s použitím katalyzátoru, spektrum standardu HCN.**

Detailnější analýza výfukových plynů patří mezi ty běžné typy analýz, které probíhají snadněji bez příspěvku matic. Původní vymrazování je nyní postupně nahrazováno sorpcí na selektivních površích, které odstraňují vodu, ale jinak neovlivňují další složky. Pro kalibraci se využívají obvykle čisté složky, protože díky aditivnosti spekter není nutné používat směsné standardy.