

# VYUŽITÍ FTIR SPEKTROMETRIE PRO ONLINE ANALÝZU PLYNNÝCH SMĚSÍ

MATOUŠEK D.<sup>1</sup>, NEUMAN J.<sup>1</sup>, PECHOUT M.<sup>2</sup>

1 OPTIK INSTRUMENTS s.r.o., david.matousek@brukeroptics.cz

2 Česká zemědělská univerzita, Technická fakulta, Katedra vozidel a pozemní dopravy, pechout@tf.czu.cz

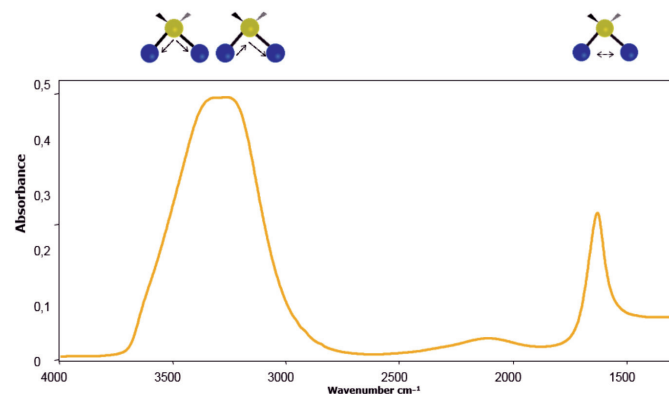
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je díky svým přednostem významnou a často používanou analytickou technikou v mnoha oblastech průmyslu, vývoje i výzkumu. Následující článek popisuje hardwarové i softwarové řešení inovativního FTIR spektrometru Matrix-MG (výrobce BRUKER) uzpůsobeného pro analýzu plynů, tedy především kvantifikaci jednotlivých složek v reálném čase s citlivostí až na jednotky ppb. Konkrétní využití přístroje je předvedeno na příkladu real-time analýzy výfukových plynů z motoru automobilu.

## Jak funguje FTIR spektroskopie?

FTIR spektrometrie patří mezi molekulární vibrační techniky. Interakcí spojitého infračerveného (IČ) záření se vzorkem dochází k pohlcení určité složky záření, což lze vysvětlit jako spotřebování energie na rozpořádání atomů v molekule. Princip je takový, že každý druh molekuly je tvořen jinak hmotnými atomy a rozdílně pevnými vazbami, a proto pro každou molekulu dochází ke spotřebování jiné složky spojitého IČ záření. Výstupem z měření je IČ spektrum, které zobrazuje závislost intenzity záření na energii/vlnočet/vlnové délce záření. IČ spektrum je tvořeno charakteristickými pásy pro dané molekuly s plochou odpovídající kvantitě molekul.

Z podrobnější teorie vychází, že FTIR technika je využitelná pro jakékoliv skupenství, nicméně IČ spektrum vykazují pouze molekuly obsahující nesymetrické vazby, tzn. jsou IČ inaktivní všechny homonukleární molekuly ( $O_2$ ,  $N_2$  aj.).

Obr. 1 – IČ spektrum vody a znázornění charakteristických vibrací pro molekulu vody



Hlavními přednostmi FTIR spektroskopie jsou:

- dlouhodobě zavedená technika s reprodukovatelnými výsledky,
- využitelná pro plyny, kapaliny i pevné látky,
- rychlá a nedestruktivní analýza.

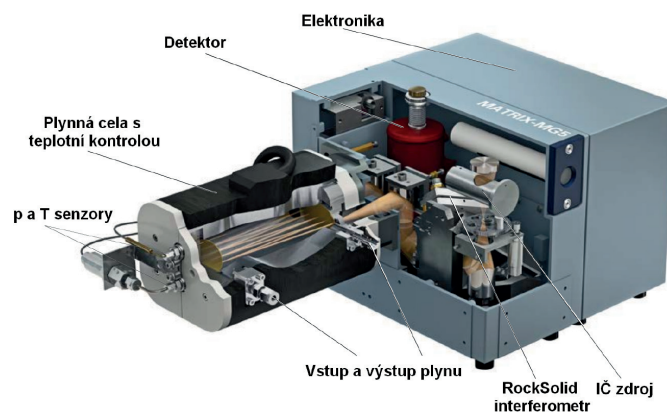
## Osvědčený hardware

Matrix-MG (obr. 2) je FTIR spektrometr uzpůsobený pro efektivní analýzu plynů. Tělo přístroje je tvořeno robustní ocelovou konstrukcí IRCube, používanou i pro procesní analyzátoři. Jádro přístroje tvoří patentovaný RockSolid interferometr s koutovými odražeči, který vyniká dlouhou životností (10 let záruky) a výbornou stabilitou vůči mechanickým a tepelným vlivům. Ostatními komponentami ve standardní konfiguraci jsou globarový IČ zdroj, HeNe laser a kapalným dusíkem chlazený MCT detektor. Díky uváděným komponentám je Matrix-MG schopen měřit v rozsahu  $4800\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  se spektrálním rozlišením lepším než  $0,5\text{ cm}^{-1}$  a s rychlostí skenování až 30 spekter/s (při rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

Samotné měření je realizováno v plyné kvyetě s optickou dráhou až 5 m pro vysokou citlivost při kvantifikaci analyzovaných plynů

(viz tab. 1). Plyná kvyeta je vybavena tlakovými čidly a je teplotně kontrolována s horní teplotní hranicí  $191\text{ °C}$ .

Obr. 2 – Matrix-MG s 5 m kvyetou



Tab. 1 – Detekční limity Matrix-MG s 5m celou a MCT detektorem

Plyn	Limit detekce [ppm] 1 sken – 0,2 s měření 25 °C, 1 bar	Limit detekce [ppm] 60 s měření 25 °C, 1 bar
CO <sub>2</sub>	0,04	0,002
CO	0,3	0,016
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,6	0,033
CH <sub>4</sub>	0,3	0,015
CH <sub>3</sub> OH	0,2	0,01
NO	0,8	0,041

## Jedinečný software OPUS-GA

Unikátní řešení v oblasti vyhodnocování spekter plyných směsí přináší Bruker prostřednictvím svého softwaru OPUS-GA. Jedná se o specializovaný software pro automatickou identifikaci a bezkalibrační kvantifikaci plynů v reálném čase.

Vyhodnocovací algoritmus je založen na nelineárním fitování a probíhá tak, že software do naměřeného spektra plyné směsi dosazuje referenční spektra čistých plynů, a v případě, že zaznamená přítomnost daného plynu, začne automaticky vypočítávat jeho množství. Mimo to software automaticky vyhledává i interferující plyny, které mají pásy v podobných polohách jako referenční plyn a mohly by výsledky zneprávesnit, a pokusí se je identifikovat a kvantifikovat také.

Vzhledem k tomu, že referenční spektra plynů mají známou koncentraci, software dokáže na základě dosazování jednoho referenčního spektra do spektra měřeného plynu velmi přesně dopočítat reálnou koncentraci daného plynu. Na kvantifikaci plynu proto stačí jediné IČ spektrum (a součástí softwarové výbavy je hned 400 spekter nejběžnějších plynů). Toto je velmi pokročilé softwarové řešení, které eliminuje potřebu tvorby kalibračních metod a žádný jiný software takto snadné řešení nenabízí.

## Aplikace infračervené spektroskopie na analýzu výfukových plynů

V současné době narůstá, mimo jiné díky rostoucí intenzitě automobilové dopravy, poptávka po analýze přítomnosti nejrůznějších plynných znečišťujících látek ve výfukových plynech spalovacích motorů. Kromě tvorby produktů dokonalého spalování uhlovodíkových paliv ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), dochází i k produkci produktů nedokonalého spalování (zejména CO, nejrůznější nespálené uhlovodíky). Kromě tohoto za vysokých teplot a tlaků v průběhu spalování dochází k reakci vzájemně běžně nereagujících atmosférických plynů  $\text{O}_2$  a  $\text{N}_2$  za vzniků oxidů dusíku ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Za účelem odstranění takovýchto nežádoucích produktů jsou spalovací motory vybaveny různými druhy zařízení pro úpravu výfukových plynů. V některých případech však může docházet v těchto zařízeních, kromě eliminace některých vstupujících sloučenin, k formování dalších často nežádoucích látek (např.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Při spalování různých paliv i k tvorbě specifických uhlovodíků (např.

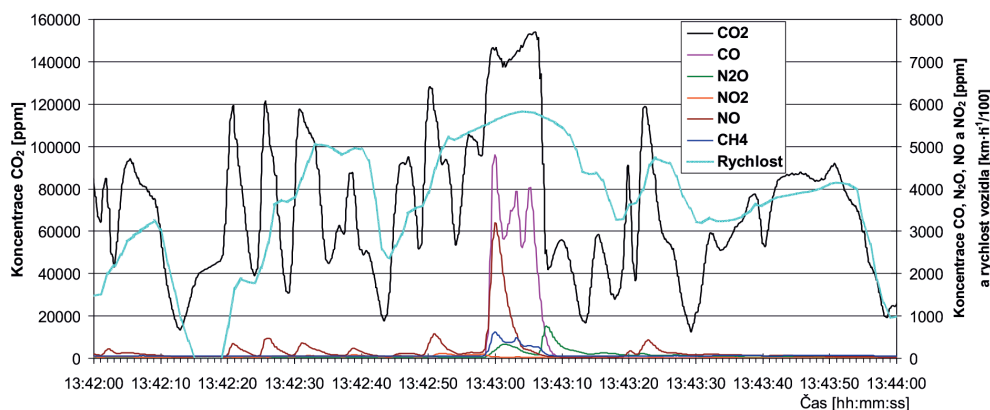
aldehydů), které se nemusí dařit z výfukových plynů plně odstranit zařízenými k tomu určenými.

Z výše uvedeného vyplývá klíčová výhoda FTIR spektrometru, jakožto analyzátoru schopného identifikovat a kvantifikovat větší množství látek najednou oproti tradičnímu přístupu, kdy je pro kvantifikaci každé složky použit jiný princip (NDIR pro CO,  $\text{CO}_2$ , CLA pro  $\text{NO}_x$ ). Díky kompaktním rozměrům, nízké hmotnosti a odolnosti proti vibracím je přímo předurčen k vyšetřování produkce plynných znečišťujících látek pohybujícího se vozidla za reálného provozu (RDE – Real driving emissions).

Oproti většině analytických aplikací infračervené spektroskopie vykazuje analýza výfukových plynů jistá specifika. Jak bylo uvedeno výše, výfukové plyny obsahují velké koncentrace vody a  $\text{CO}_2$  v závislosti na druhu motoru, jeho provozním režimu a vlastnostech paliva, přičemž koncentrace  $\text{CO}_2$  a vody mohou dosahovat i 15 % dle objemu. Tradiční způsoby úpravy výfukových plynů, spočívající v ochlazení výfukových plynů na teplotu blízkou nule, zkvalitnění a odloučení vody, nelze využít, protože by došlo i ke kondenzaci dalších složek, či jejich rozpuštění ve vodě, a tím i ke znehodnocení vzorku. Druhou možností, využívanou v infračervené spektroskopii, je ohřev na průměrnou teplotu, kdy nedochází ke kondenzaci, a tím i zanášení optických ploch v kyvetě, ale zároveň nedochází k tepelnému rozkladu sledovaných složek.

Z ilustračního obrázku 3 je jasné patrné, že značná část spektra je nepoužitelná v důsledku značné

Obr. 3 – ukázka typického spektra obsahujícího velké množství  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$  s vyznačenými oblastmi absorpce ostatních obvykle sledovaných složek



## SPEKTROMETRY A MIKROSKOPY

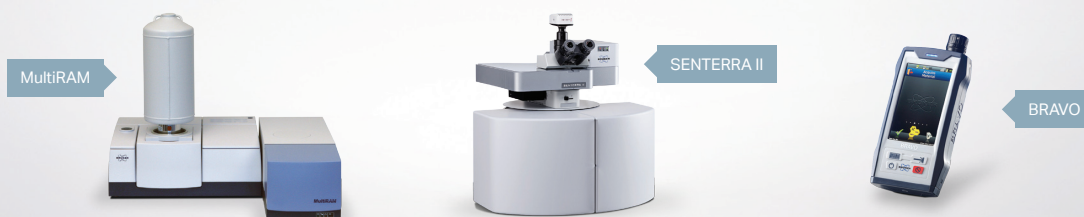
DLOUHÁ ŽIVOTNOST | VÝKONNOST | ŠIROKÁ NABÍDKA PŘÍSLUŠENSTVÍ | JEDNODUCHÁ OBSLUHA



FT-IR spektrometry a mikroskopy pro nejrůznější aplikace od R&D až po rutinní práci



Kompletní sortiment Ramanových přístrojů od handheldu až po pokročilý R&D mikroskop



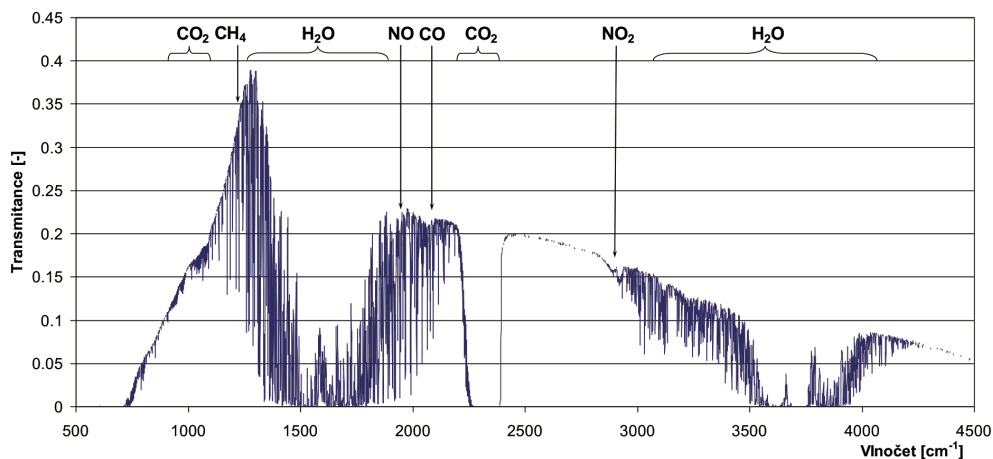
www.brukeroptics.cz

absorpce dvou složek dokonalého spalování:  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$ . Oblasti vhodné pro detekci a kvantifikaci jsou pak značně zúžené, přičemž v některých případech neexistuje oblast, kde nedochází k interferenci mezi ostatními sledovanými látkami a  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{H}_2\text{O}$ . V této aplikaci je obvykle prováděné ochlazení vzorku za účelem odloučení převážné většiny vody nežádoucí, protože může docházet ke kondenzaci některých složek (např. nespálených uhlovodíků) a rozpouštění plynů ve zkapalněné vodě. Proto je tedy nutné použít vhodnou metodu identifikace a kvantifikace jednotlivých složek. Je zřejmé, že jednoduché metody, jako výška či šířka absorpčního pásu, nejsou v této situaci vyhovující, protože v některých případech nelze nalézt neovlivněný pás a jeho okolí pro určení základní linie.

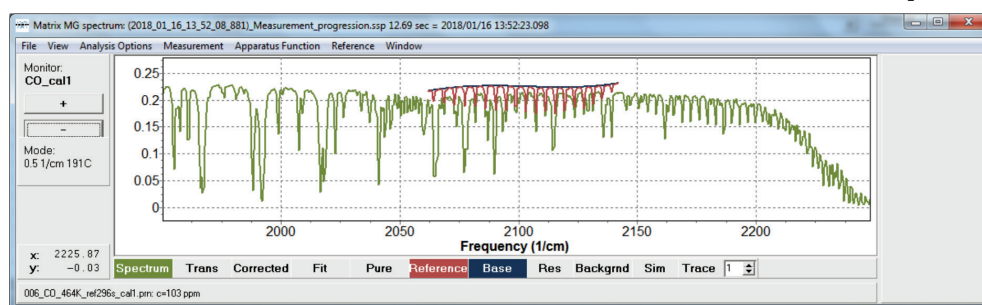
V takovém případě je nutné použít odlišný přístup, který je použit i v softwaru Opus GA. Tento se snaží v uživateli vybraném úseku nalézt kombinaci hledaného a ostatních interferujících složek tak, aby výsledná část spektra co nejlépe odpovídala spektru naměřenému. Výsledky tohoto procesu, někdy nazývaného fitování, je možné v průběhu vyhodnocování zobrazit včetně použité základní linie, a získat tak maximální přehled o průběhu vyhodnocovacího procesu.

Provoz spalovacích motorů v běžném provozu se obvykle vyznačuje značnou nestálostí provozních režimů, z tohoto důvodu je výhodná velká vzorkovací frekvence a malý objem kvety. Výsledkem je krátká doba odezvy, což je výhodné jak pro vědecký rozbor probíhajících procesů, tak pro přesnost stanovených průtoků vlivem přesnější časové synchronizace mezi naměřeným průtokem plynů

**Obr. 4 – Ukázka vypočteného příspěvku oxidu uhelnatého (červeně) k naměřenému spektru (zeleně) se zobrazením použité základní linie (černě)**



**Obr. 5 – Příklad časového průběhu rychlosti vozidla a koncentrací vybraných složek v průběhu jízdní zkoušky pro soudobý vznětový motor, ze kterého je patrná dynamika koncentrací při akceleracích a regenerace zásobníkového katalyzátoru (LNT) provázeného zvýšenou koncentrací  $\text{CO}$  a  $\text{N}_2\text{O}$**



a korespondujícími koncentracemi.

## Shrnutí

Na příkladu spektrometru MATRIX-MG (Bruker), softwaru OPUS a aplikaci týkající se analýzy výfukových plynů spalovacích motorů bylo uvedeno využití FTIR spektrometrie pro analýzu plynů a plynných směsí. FTIR spektrometrie představuje moderní a inovativní způsob analýzy.