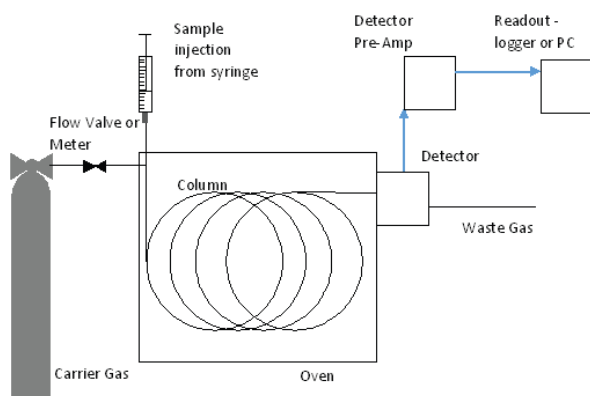


Porównanie technik pomiarowych

Chromatograf gazowy (GC) jest tradycyjnie wybieraną technologią do analizy laboratoryjnej próbek gazu. Chromatografy gazowe są używane od ponad 50 lat w kwalifikacji i kwantyfikacji skomplikowanych mieszanin gazowych. Znajomość techniki i metodologia wykonywania pomiarów, wymaganych do uruchomienia GC, są często warunkiem wstępnym zatrudnienia dla każdego pracownika laboratorium. Rozwój w ostatnim czasie analizy gazów za pomocą techniki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), umożliwił opcjonalne zastąpienie techniki chromatografii gazowej w laboratorium.

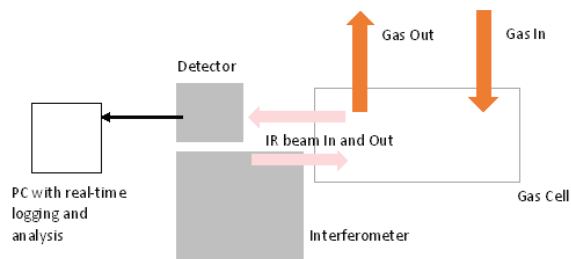
Obie technologie nadają się do identyfikacji i kwantyfikacji związków gazowych. W niniejszym dokumencie omówiono zalety i wady obu technik.

Chromatografia gazowa to metoda rozdzielania masowego. Gaz nośny jest stale przedmuchiwany przez kolumnę separacyjną, która często jest albo podgrzewana lub pracuje w zaprogramowanej temperaturze. Wylot z kolumny przechodzi przez detektor różnego typu. Pobrana próbka gazowa jest nastrzykiwana na czoło kolumny, gdzie jest rozdzielana na poszczególne związki, które jeden po drugim pojawiają się jako piki na wyjściu z detektora. Dla różnych związków gazowych lub granic wykrywalności, stosowane są różne detektory. Piki identyfikowane są poprzez czas retencji po iniekcji, biorąc pod uwagę warunki przepływu i temperaturę. W celu kalibracji, czyste próbki związków są nastrzykiwane w ten sam sposób, po czym zapisywane są dla nich czasy retencji. Stężenie obliczane jest na podstawie sygnału detektora poprzez porównanie wielkości piku z próbki z tym samym dla stężenia wzorca.



Ryc. 1. Schemat pomiarowy chromatografu gazowego.

Technologia spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni wykonuje pomiar absorpcji światła przechodzącego przez cząsteczkę gazu, w oparciu o drgania molekularne w obrębie obecnych cząsteczek gazu. Absorpcja IR jest funkcją dla typu drgań wewnątrz cząsteczki oraz temperatury, ciśnienia, stężenia i długość ścieżki pomiarowej (odległość, jaką światło podczerwone przebywa w zaabsorbowanej cząsteczce). Absorpcja odbywa się w zamkniętej komorze pomiarowej, w której światło podczerwone jest wielokrotnie odbijane, co daje określoną długość ścieżki. W przypadku selektywnych zastosowań gazowych, można zmierzyć pojedynczą częstotliwość absorpcji, uzyskując w ten sposób wynik pomiarowy dla jednego związku gazowego. Jednak w przypadku spektrometru FTIR, wykonywane jest pełne widmo IR, co umożliwia wykrycie pików absorpcji dla wszystkich związków gazowych obecnych w próbce. Korzystając z oprogramowania chemometrycznego oraz odpowiedniego zestawu kalibracyjnego widm dla związków w znanych stężeniach, pełne widmo można podzielić na odpowiedzi dla każdego związku gazowego w obrębie zainteresowania. Kwantyfikacji dokonuje się za pomocą algorytmu chemometrycznego, zestawiając liniową odpowiedź absorpcji dla modelowanej próbki, względem zestawu kalibracyjnego.



Ryc. 2. Schemat pomiarowy spektrometru FTIR.

	GC	FTIR
Zalety	<p>Dobry do analizy składu w pomiarach niewiadomych – poprzez przepuszczanie próbek przez kolumnę o różnej charakterystyce, możliwe jest uzyskanie różnych separacji.</p> <p>Separacja kolumnowa jest dobra do pomiaru mieszanin zawierających wiele związków, tego samego rodzaju – m.in. specjacja węglowodorów C6+.</p> <p>Poprzez wybór właściwego typu kolumny i detektora, mogą być wykonywane pomiary dla szerokiego spektrum związków.</p> <p>Uzyskanie granic wykrywalności na poziomie ppb, jest możliwe do uzyskania dzięki wyborze detektora o wysokiej czułości.</p> <p>Stara i ugruntowana technologia, umożliwiają zakup w niskiej cenie.</p>	<p>Widmo IR można szybko uzyskać w krótkim czasie, 5 – 10 s. Zazwyczaj najlepszą granicę wykrywalności daje próbkowanie trwające 1 minutę.</p> <p>Jednoczesna analiza wszystkich składników gazu, jest przeprowadzana w czasie rzeczywistym.</p> <p>Pomiar ciągły, idealny do analizy reakcji procesu.</p> <p>Widma IR mogą być wielokrotnie analizowane po zebraniu, pod kątem gazów zakłócających lub dla innych gazów nie zaprogramowanych w metodzie, podczas zbierania wyników pierwotnych.</p> <p>Próbka gazu nie ulega zniszczeniu – pomiar nie ma wpływu na próbkę i jej przejście przez komorę gazową. W razie potrzeby, próbka może zostać ponownie wykorzystana.</p> <p>Konserwacja, w razie potrzeby jej wykonania jest stosunkowo prosta – wymiana źródła i detektora podczerwieni po ponad 5 latach, czyszczenie komory gazowej po 2-3 latach.</p> <p>Niższe granice wykrywalności można osiągnąć, dobierając odpowiednią długość ścieżki pomiarowej w komorze lub wybierając detektor o niskim poziomie szumów.</p> <p>Wysokie i niskie zakresy pomiarowe można osiągnąć w jednym przyrządzie, bez konieczności zmian w sprzęcie, zarówno poprzez rozcieńczenie lub wybór różnych pików absorpcji w różnych zakresach stężeń.</p> <p>Nie jest wymagana ponowna kalibracja. Widmo FTIR jest powtarzalne.</p> <p>Nie są potrzebne żadne materiały eksploatacyjne, inne niż filtry do próbek (jeśli są wymagane) i gaz zerowy do codziennego tła.</p>
Wady	<p>Brak możliwości pomiaru ciągłego – pomiar „partiami”.</p> <p>W celu pomiaru reakcji procesu, należy wykonać wiele analiz chromatograficznych, zsekwencjonowanych razem.</p> <p>Długi czas pomiaru, który może trwać 10 - 15 minut lub dłużej, jeśli wymagane jest programowanie temperatury i faza chłodzenia.</p> <p>Wymagane są materiały eksploatacyjne – w zakresie gazu nośnego i paliwa H₂, niezbędnego dla detektora FID.</p> <p>Czas retencji zmienia się wraz z wiekiem i ewentualnie potrzebami wymiany elementów chromatograficznych.</p> <p>Wymagana jest regularna kalibracja, w celu określenia czasów retencji dla pików.</p> <p>Detektory FID mogą się blokować z powodu małych rozmiarów płomienia i strumienia. Mają one krótką żywotność i wymagają wymiany.</p> <p>Zawory wlotowe mogą być podatne na nieszczelności i wymagają regularnego serwisowania.</p> <p>Do wykonania analizy chromatograficznej, wymagany jest przeszkolony lub doświadczony użytkownik.</p> <p>Pomiar nieznanymi próbek zajmuje dużo czasu i wymaga doświadczenia.</p> <p>Konfiguracja GC-MS jest najlepsza do separacji pików, natomiast jest dużo wolniejsza a detektor MS znacząco droższy.</p>	<p>Brak reakcji w średniej podczerwieni na gazy takie jak O₂, H₂, N₂ lub gazy obojętne, więc FTIR nie może ich wykryć w pomiarze.</p> <p>Różne gazy dają różną intensywność absorpcji IR, więc niektóre gazy mają bardzo niską granicę wykrywalności, a niektóre bardzo wysoką.</p> <p>Standardowa granica wykrywalności dla przyrządów to 0,5 ppb. Wykrywanie poziomu ppb wymaga większych i kosztownych komponentów (komora pomiarowa i detektor).</p> <p>Oprogramowanie musi uwzględniać gazy zakłócające obecne w tle, takie jak H₂O i CO₂, ponieważ mogą one wpływać na analizę pików absorpcyjnych.</p> <p>Świetnie nadaje się do specjacji związków C1-C6, ale powyżej C6, zawartość całkowitego węgla (TC) jest identyfikowana jako alkany, z uwagi na nakładanie się pików w widmie IR. Podobnie jest dla innych klas węglowodorów, takich jak alkohole.</p>

Szczególne zalety analizatorów Protea atmosFIR

Szerokie spektrum analizatorów atmosFIR firmy Protea to dedykowane analizatory gazów. W przeciwieństwie do standardowych spektrometrów laboratoryjnych, wyposażonych w komory pomiarowe służące do rozdzielania próbki gazowej, atmosFIR został zaprojektowany jako optymalne narzędzie do wielozwiązkowej analizy gazów. Oprogramowanie i sprzęt są połączone w taki sposób, żeby zapewnić kontrolę i analizę gazu w czasie rzeczywistym.

Czynnik	Cechy analizatora Protea atmosFIR	Korzyści
Spektrometr	Wysoka rozdzielczość – standardowo 1 cm ⁻¹ , opcjonalnie 0,5 cm ⁻¹	Wysoka rozdzielczość jest wymagana do specjacji gazów w mieszaninach gazowych.
	Wbudowana automatyczna korekcja częstotliwości.	Bardzo wysoka powtarzalność akwizycji widma. Nie ma potrzeby dostosowywania kalibracji, tj. brak dryftu. Kalibracje można przenosić z jednego przyrządu do drugiego.
	24-bitowy przetwornik ADC z czujnikiem DTGS.	Czujnik temperatury pokojowej. Niski poziom hałasu przy 24-bitowym próbkowaniu.
Komora pomiarowa	Bardzo niski stosunek objętości do długości ścieżki pomiarowej.	Osiągane są krótsze czasy odpowiedzi.
	Optyka komory pomiarowej jest dopasowana do systemu pełnego widma IR.	Wysoka przepustowość zapewnia niższą granicę wykrywalności, w przeciwieństwie do standardowych laboratoryjnych spektrometrów FTIR z wyposażeniem w postaci komory pomiarowej. Brak konieczności regulacji przez użytkownika.
	Materiały do wykonania komory pomiarowej zoptymalizowane pod kątem gazów reaktywnych i korozyjnych.	Komorę pomiarową można w razie potrzeby podgrzewać. Brak strat z powodu absorpcji. Długa żywotność.
	Wbudowany filtr (opcja)	W przypadku próbek z potencjalną zawartością pyłu, analizator może być dostarczony z wbudowanym filtrem w komorze wstępnej.
System próbkowania	Wbudowany zawór przedmuchu.	Automatyczne zerowanie. Mniej wysiłku operatora potrzebnego do podłączenia/odłączenia linii gazowych.
	Sygnał kontrolny próbki.	Wbudowane sygnały otwarcia/zamknięcia próbki podczas automatycznego próbkowania. Mniej wysiłku operatora potrzebnego do podłączenia/odłączenia linii gazowych.
	Sygnaly cyfrowe i analogowe.	Wyjście alarmowe dla wysokich/niskich odczytów. Wyjście alarmowe dla statusu analizatora. Sygnaly 4-20mA dla wyjścia danych.
	Czujniki ciśnienia i temperatury komory.	Korekta odczytów do warunków raportowania (STP) w czasie rzeczywistym, z wbudowanym czujnikiem ciśnienia. Widma FTIR są korygowane w odniesieniu do ciśnienia, ponieważ absorpcja widmowa zmienia się wraz z nim.
Oprogramowanie	Dane są zbierane w formacie Projekt i Partia.	Zapewnia to łatwość zapisywania danych dla testowych próbek laboratoryjnych. Dane można przeglądać i przeliczać dowolną liczbę razy.
	Funkcja notatek.	Dane mogą być oznaczone zdarzeniami i notatkami, w celu ułatwienia późniejszej analizy i przeglądu wyników.
	Oprogramowanie obsługuje spektrometr FTIR, a także system pobierania próbek.	Równoległa kontrola poboru próbki gazu i pomiaru, zapewnia pełny system pomiarowy w jednym przyrządzie.
	Współpraca z PLC z niestandardowym zewnętrznym systemem pobierania próbek	Firma Protea może dostarczyć na zamówienie do szczególnych aplikacji, moduł systemu pobierania próbek z separacją i odpowiednimi pompami, zaworami, regulatorami temperatury. Moduł jest kontrolowany przez FTIR, co pozwala na sekwencyjne pomiary automatyczne.
	Wyjście danych.	Wyniki mogą być przekazywane w czasie rzeczywistym, za pomocą standardowych protokołów, takich jak OPC i Modbus.

Czynnik	Cechy analizatora Protea atmosFIR	Korzyści
Chemometria	Zaprojektowany do analizy gazów – wyniki podawane w ppb, ppm, % obj., mgm ⁻³	Proste raportowanie odczytów gazu, bez konieczności przeliczania jednostek lub odczyty w dowolnych jednostkach.
	Zaawansowane algorytmy chemometryczne.	Oprogramowanie może wykrywać i rozróżniać poszczególne związki nawet w złożonych, nakładających się mieszaninach gazowych.
	Obsługa wielu algorytmów – analiza pików, CLS, PLS-1, PLS-2 cechy algorytmu.	Analizator może być używany zarówno przez przeszkolonych użytkowników, jak i przez nowicjuszy w analizie FTIR.
	Specyficzna analiza komponentów.	Analiza chemometryczna może być wykonywana dla każdego gazu w mieszaninie, nie stosuje się natomiast pojedynczego modelu analizy dla całej mieszaniny. Brak ograniczeń co do liczby jednocześnie analizowanych związków. Indywidualne metody dla każdej mieszaniny gazowej, umożliwiają uzyskanie doskonałej analizy dla każdego składnika gazu.
	Przechowywanie i przenoszenie plików metody kalibracji.	Metoda jest zapisana w pliku kalibracyjnym, który można łatwo zapisać, wczytać i wysłać e-mailem. Ponowne obliczenie wyników i wykonanie korekty metody jest nieskomplikowane. Plik kalibracyjny można udostępnić firmie Protea, w celu ułatwienia uzyskania wsparcia. Nie ma potrzeby przysyłania lub udostępniania wielu widm.
Koszty	Dioda laserowa VCSEL do konfiguracji interferometru.	Długa żywotność >10 lat, w porównaniu do konwencjonalnych laserów HeNe. Dioda mniejsza niż lasery HeNe, mniejszy pobór mocy, nie ma potrzeby stosowania oddzielnego zasilacza.
	Komora pomiarowa o małej objętości (<300 ml).	Mniej potrzebnej próbki gazu, jeśli generowanie próbki jest kosztowne. Mniej potrzebnego gazu N ₂ .
	Jeden dostawca kompletnego analizatora gazów.	Brak osobnego dostawcy spektrometru, komory pomiarowej, detektora, jak w przypadku analizatorów FTIR w laboratorium.
	Bardzo konkurencyjna cena.	Całkowity koszt posiadania analizatora przez cały okres eksploatacji, jest porównywalny z historycznie tańszymi chromatografami gazowymi.
	Wsparcie wewnętrzne i szkolenia.	Wsparcie ze strony specjalistów z wieloletnim doświadczeniem w analizie gazowej.

Dzięki dedykowanym analizatorom gazowym opartym na technologii FTIR, takim jak atmosFIR firmy Protea, szybkie, powtarzalne i ekonomiczne pomiary można teraz wykonać przy użyciu spektroskopii w podczerwieni.



MLU

dostarcza i serwisuje
kompletne systemy
monitoringu
zanieczyszczeń do
powietrza
oraz aparaturę procesową

MLU Polska:
ul. Połomińska 16
40-585 Katowice
Polska

<https://www.mlu.pl>

biuro@mlu.pl

tel.+48 32 25 19 354



**Porównanie
technik GC vs
FTIR w analizie
gazów**



**Technika pomiarowa MLU:
Kompletne systemy oraz przyrządy do pomiarów w emisji i imisji
zanieczyszczeń do powietrza. Przenośne przyrządy pomiarowe (GC, PID,
FTIR, NDIR), poborniki pyłu. Serwis i kalibracja przyrządów pomiarowych.**