STANOVENÍ ČISTOTY VODÍKOVÉHO PALIVA V LABORATOŘI

Zkušenosti se zaváděním analýz čistoty H_2 pro PEM palivové články



RNDr. Michal Neuschl

Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.

Líšeňská 33a, 636 00 Brno

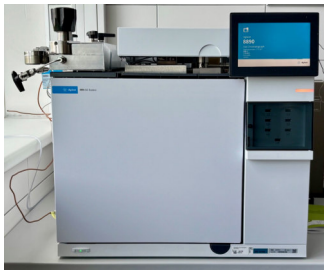
www.cdv.cz

Neexistuje jeden „univerzální analyzátor čistoty vodíku“

GC-TCD/FID

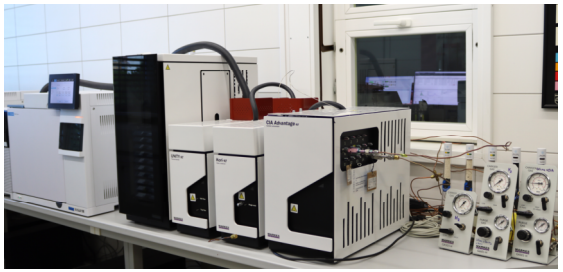


GC- PDHID

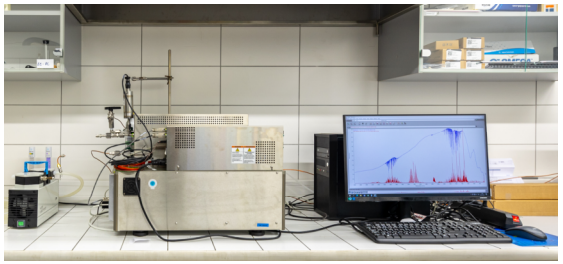


	CHROMATOGRAFIE				OPTIKA
	TCD	FID	PDHID	TD-MSD	FTIR
H_2O				✓	✓
CH_4	✓	✓	✓	✓	✓
O_2	✓		✓		
He	✓				
N_2	✓		✓		
Ar	✓		✓		
CO_2	✓	✓	✓	✓	✓
CO	✓	✓	✓	✓	✓
HCHO		✓		✓	✓
HCOOH		✓		✓	✓
NH_3			✓		✓
sirné				✓	✓
uhlovodíky		✓	✓	✓	✓
halogenové				✓	✓

TD-GC-MSD



F T I R

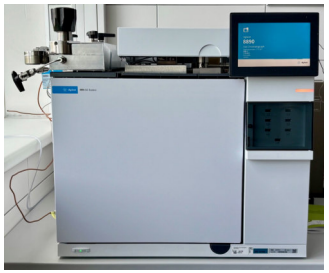


Neexistuje jeden „univerzální analyzátor čistoty vodíku“

GC-TCD/FID

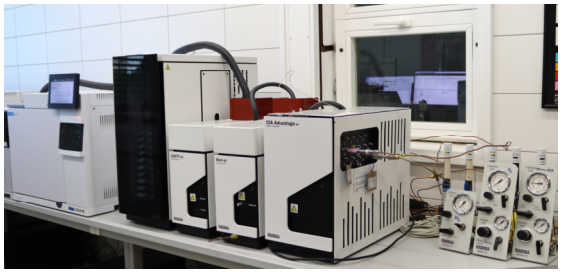


GC- PDHID

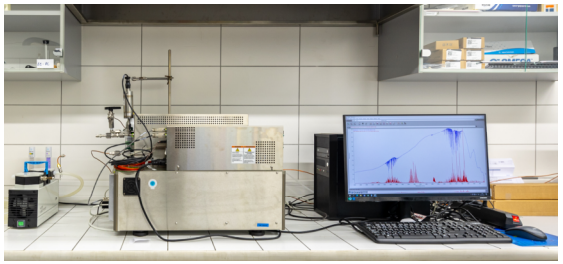


	CHROMATOGRAFIE				OPTIKA
	TCD	FID	PDHID	TD-MSD	FTIR
H_2O				✓	✓
CH_4	✓	✓	✓	✓	✓
O_2	✓		✓		
He	✓				
N_2	✓		✓		
Ar	✓		✓		
CO_2	✓	✓	✓	✓	✓
CO	✓	✓	✓	✓	✓
HCHO		✓		✓	✓
HCOOH		✓		✓	✓
NH_3			✓		✓
sirné				✓	✓
uhlovodíky		✓	✓	✓	✓
halogenové				✓	✓

TD-GC-MSD



F T I R

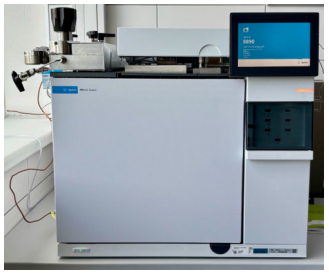


Neexistuje jeden „univerzální analyzátor čistoty vodíku“

GC-TCD/FID

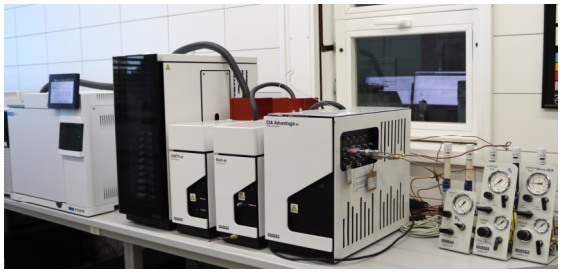


GC- PDHID

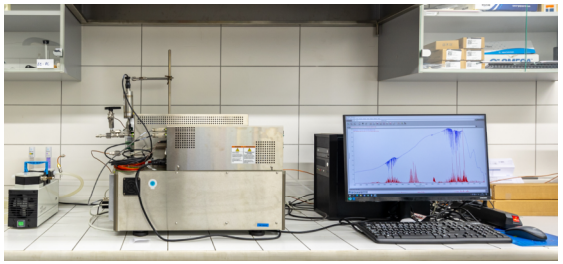


	CHROMATOGRAFIE				OPTIKA
	TCD	**FID**	**PDHID**	**TD-MSD**	**FTIR**
H_2O					✓
CH_4		✓			✓
O_2			✓		
He	✓				
N_2			✓		
Ar			✓		
CO_2		✓			✓
CO		✓			✓
HCHO				✓	✓
HCOOH					✓
NH_3					✓
sirné				✓	
uhlovodíky		✓			
halogenové				✓	

TD-GC-MSD



F T I R



Analytická platforma: pět technik, jeden cíl

Metody se doplňují podle chemických vlastností a požadované citlivosti.

GC-TCD	GC-FID + jetanizér	GC-PDHID	TD-GC-MS	FTIR
He (+ Ar, N_2)	**CO_2 • CO • CH_4 • NMHC**	**Ar • O_2 • N_2 (+ CO)**	**HCHO • S • halogeny**	**H_2O • NH_3 • CH_4 • CO • CO_2 HCHO • HCOOH**
robustní permanentní plyny	uhlíkaté složky	stopová úroveň permanentních plynů	prekoncentrace ppb	vícesložkové spektrum

Praktické řešení je modulární.

Proč je analýza čistoty vodíku obtížná?

Normativní limit je až poslední článek řetězce – problém často vzniká mnohem dříve.

ppm → ppb

Rozsah požadovaných koncentrací napříč analyty

Matrice H_2

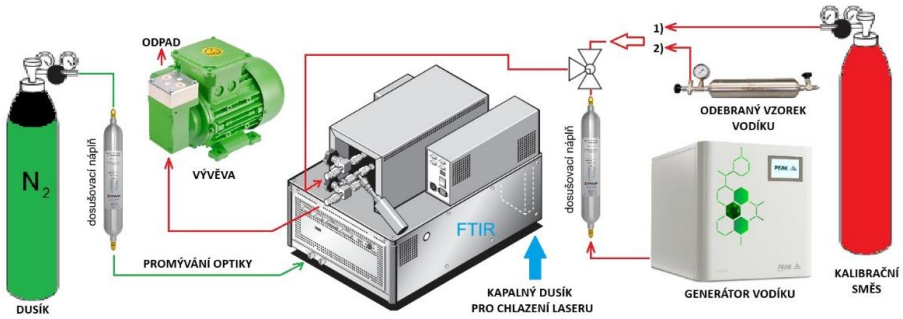
Dominantní složka může ovlivnit separaci, volbu nosného plynu i způsob odečtu pozadí.

Okolní atmosféra

O_2, N_2, H_2O a CO_2 se do výsledku dostanou i netěsností, difúzí nebo během nástřiku.

Dávkování

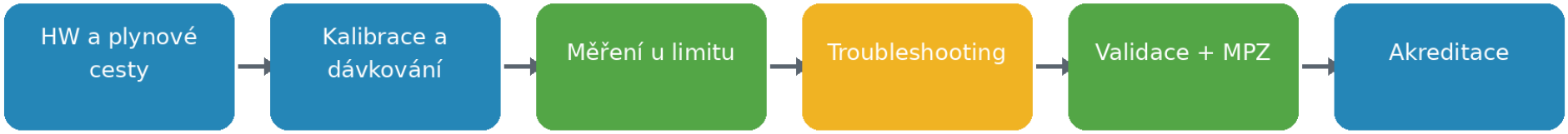
Při stopových koncentracích se nestabilita průtoku může stát větší chybou než detektor.



- Vzorek musí zůstat reprezentativní od odběru až po detekci.
- Kalibrace musí reprodukovat podmínky skutečného vzorku.
- Citlivost bez stabilního pozadí a opakovatelného nástřiku nestačí.

Jak jsme metody zaváděli

Iterativní proces: měření u normativního limitu vrací problém zpět k hardwaru nebo dávkování.



1 Nejprve stabilita

Blank, proplach, úniky, čistota nosného/ředicího plynu a materiál rozvodů.

2 Potom měření u limitu

Problémy se často projeví až po 10×–100× ředění základního CRM.

3 Až pak validace

LOD/LOQ, kalibrace, opakovatelnost, správnost, nejistota a mezilaboratorní porovnání.

GC-TCD: když nestačí ladit teplotní program

Případ He ukázal, že správná volba nosného plynu může vyřešit problém v principu.



PROBLÉM

Argon jako nosný plyn → neuspokojivá separace H_2 / He a dominantní signál matrice.

ŘEŠENÍ

Přepojení GC na vodík 7.0 z elektrolytického generátoru.

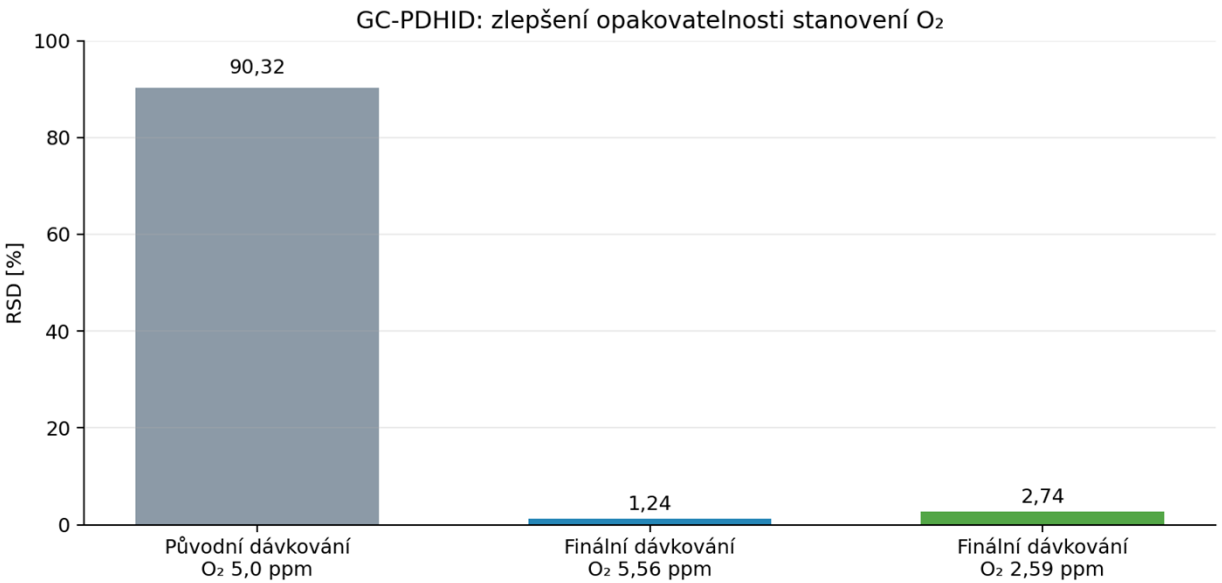
VÝSLEDEK

Izolovaný pík He, 7bodová kalibrace 15–1500 ppm mol; metoda akreditována v roce 2024.

Poučení: změna konfigurace > nekonečná optimalizace parametrů.

GC-PDHID: detektor odhalil i nedokonalosti sestavy

Kritický analyt O_2 kolem 5 ppm: citlivost byla dostatečná, opakovatelnost nikoli.



Původní stav

O_2 5,0 ppm → RSD 90,32 %

Finální dávkování

O_2 5,56 ppm → RSD 1,24 %
O_2 2,59 ppm → RSD 2,74 %

Rozhodující změna: vyřazení průtokového směšovače z dávkovacího řetězce.

GC-PDHID: co skutečně vyřešilo problém O_2

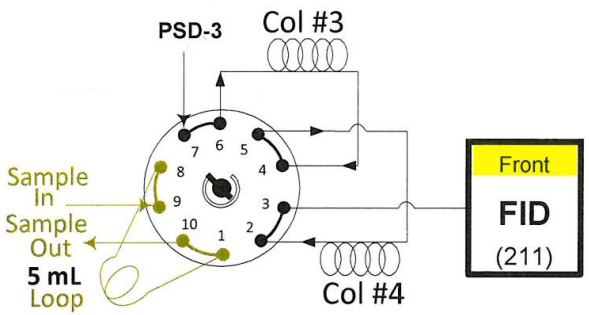
Několik logických hypotéz selhalo; finální řešení bylo jednodušší a robustnější.

1	**Ultračisté He**	Cu kapilára → nerez; 4 sorpční pasti + 2 gettery; 6h proplach.
2	**Atmosférická kontaminace**	Vnější oplach nástřikového ventilu heliem; rázový purge plynových cest.
3	**Ar/O_2 překryv**	Vlastní směs Ar:O_2 ≈ 1:1 nepřinesla dostatečné zlepšení opakovatelnosti.
4	**Dávkování CRM**	Přímé plnění smyčky z tlakových lahví přes společný redukční ventil → stabilní výsledek

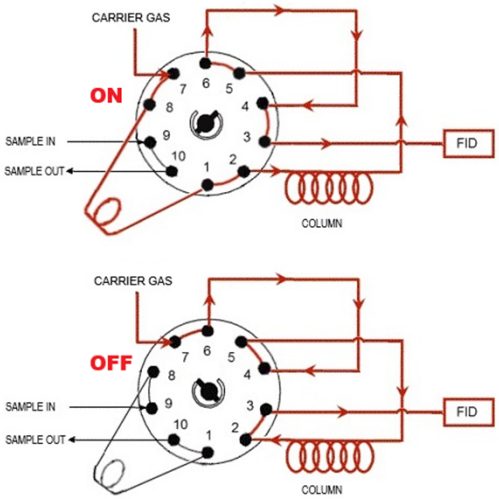
Finální systém záměrně omezil počet stupňů volnosti dávkování.

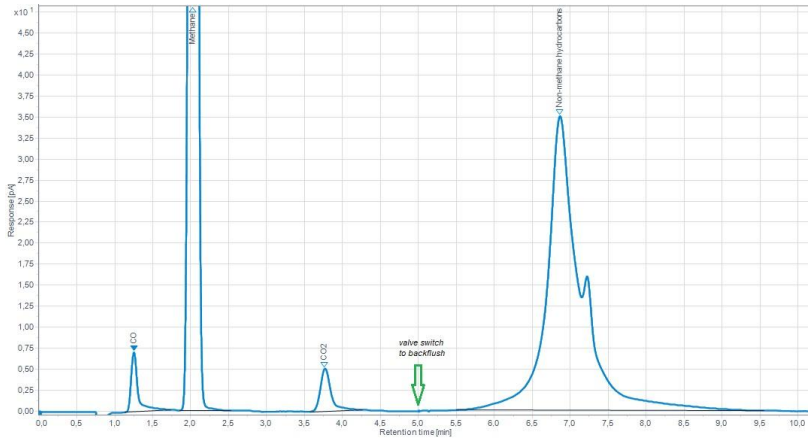
GC-FID: méně kolon, lepší separace

Backflush NMHC vyžadoval přesné časování – druhá kolona proces spíše komplikovala.



Výchozí dvoukolonové zapojení





Finální zapojení se zpětným výplachem

Výchozí návrh

Sériově náplňová + kapilární kolona; obtížné určení okamžiku reverzního toku.

Finální konfigurace

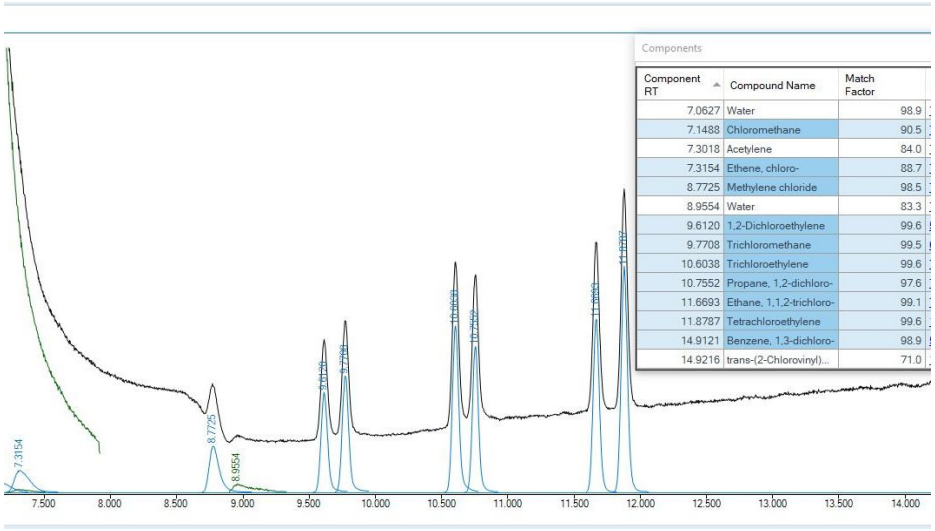
Delší HayeSep Q (3,05 m), druhá kolona vyřazena; jasné okno pro backflush.

Doplnění metody

Gradient průtoku kompenzuje tlakový ráz; teplotní skok iniciuje eluci NMHC.

TD-GC-MS: prekoncentrace je nutnost, ale není univerzální

Stejná přístrojová sestava – tři rozdílné podmetody podle chování analytů.



HCHO

Odběrové vaky → špatná opakovatelnost / ztráty.

CRM v tlakové lahvi; optimalizace TD; sledování polymerizace

S-látky

Nejnižší limit: 4 ppb mol.

Nízká odezva → cca 1L vzorku na fokusovací past.

Halogeny

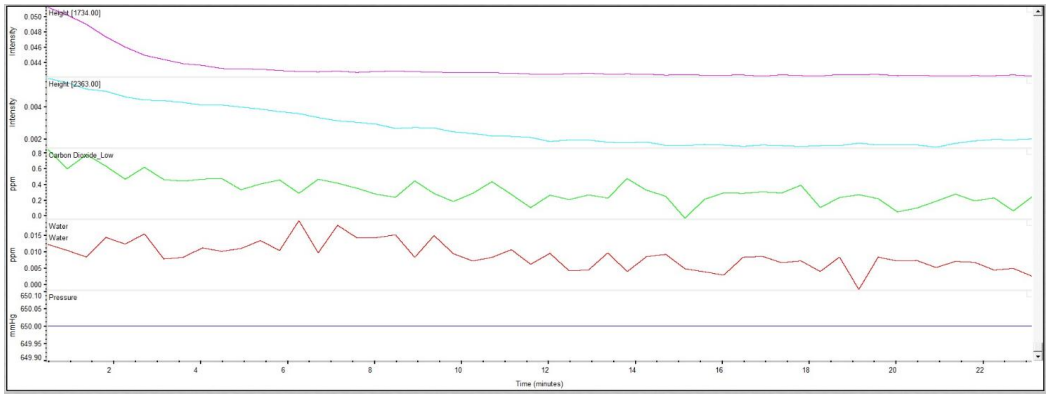
Silná odezva MS.

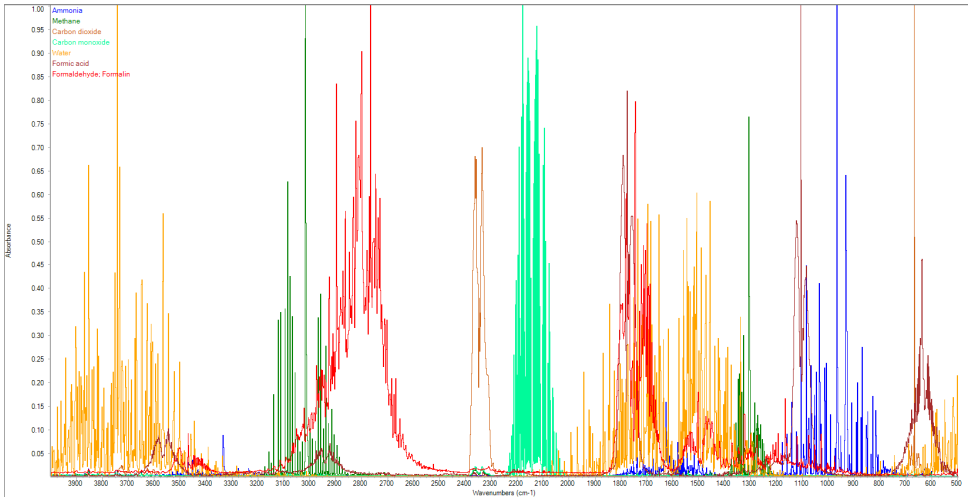
Menší dávka vzorku; Vlastní TD/GC program, aby nedošlo k zahlcení a překryvu

Jednotná metoda se ukázala jako horší kompromis než tři specifické postupy.

FTIR: H_2 je „neviditelný“, vzduch nikoli

Hlavní limit nebyla citlivost spektrometru, ale stabilita optické cesty a spektrální překryvy.





$H_2O + CO_2$ z atmosféry

Kontaminují pozadí; H_2O navíc překrývá HCHO/HCOOH.

Stabilizace

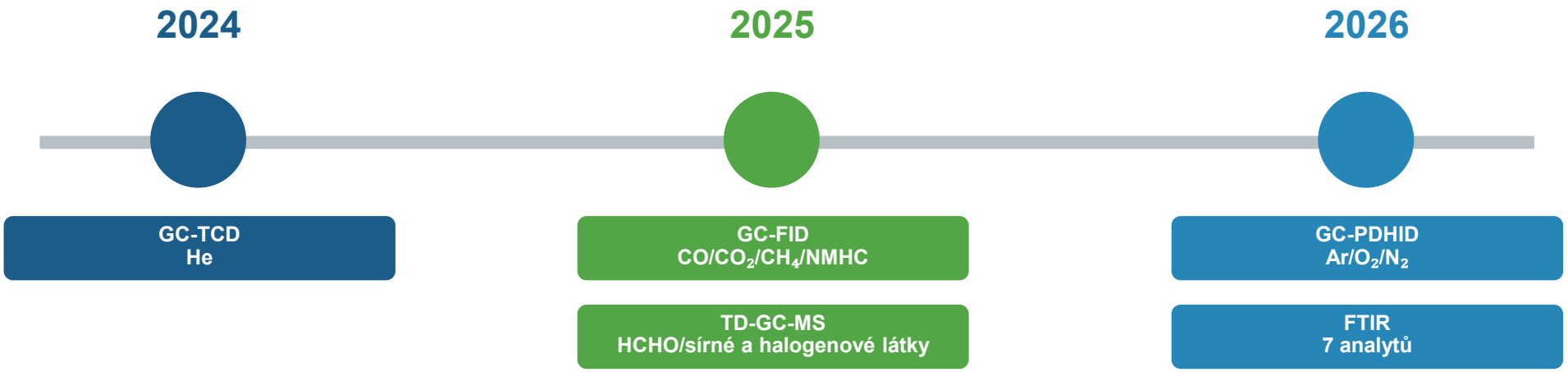
N_2 6.0 purge + sorpční dočištění; kalibrace až po cca 3–4 h.

Selektivita

Volba specifických absorpčních oblastí a sloučení do společné 7analytové metody.

Validace a akreditace: z experimentu do rutinní služby

Akreditace byly rozloženy v čase podle skutečné připravenosti jednotlivých metod.



- Validační studie: LOD/LOQ, kalibrace, opakovatelnost, správnost, nejistota.
- Mezilaboratorní porovnání s Výzkumným energetickým centrem VŠB-TUO.
- Praktická ukázka (witness audit) a dokumentovaný SOP/metodika.

Co se opakovalo napříč metodami

Čtyři typy problémů byly důležitější než konkrétní značka detektoru.

1 ČISTOTA CESTY

Netěsnosti, difúze, materiál kapilár, čistota nosného a promývacího plynu.

Blank není formalita – je diagnostika celé soustavy.

2 DÁVKOVÁNÍ

Nestabilní MFC během kalibrace, sorpce na povrchu, promývací protokoly, tlaková reprodukovatelnost

Čím méně stupňů volnosti, tím lépe.

3 SELEKTIVITA

Chromatografické překryvy, časování ventilů, spektrální interference.

Zjednodušení separace často zlepší robustnost.

4 ČAS

6 h purge PDHID,
3–4 h stabilizace FTIR,
ustálení po servisním zásahu.

Čas na ustálení je parametr metody.

Hlavní sdělení

Zkušenost z projektů CL01000029 a CL01000071

„Při stopové analýze vodíku není metodou pouze detektor.“

1

Citlivost musí být doplněna kontrolou kontaminace a stabilním pozadím.

2

Robustní dávkování a kalibrace jsou u ppm/ppb měření stejně důležité jako separace.

3

Validace a akreditace dávají technickému řešení podobu rutinně použitelné služby.

Děkuji Vám za pozornost

Michal Neuschl

Centrum dopravního výzkumu, v. v. i.

Líšeňská 33a, 636 00 Brno

Tel.:+420 541 641 375

www.cdv.cz