

Análisis de Pureza de Hidrógeno

El hidrógeno se utiliza en muchos procesos químicos industriales. Por ejemplo, en la industria de semiconductores, el hidrógeno se utiliza como gas transportador para deposición de película delgada y para proteger de daños a dispositivos semiconductores, mediante neutralización residual del oxígeno. Estos procesos de semiconductores requieren muy alta pureza de hidrógeno, certificado hasta >99,999%

El hidrógeno ha cobrado impulso recientemente como fuente de combustible para vehículos eléctricos (FCEV), que reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación atmosférica y la dependencia de los combustibles fósiles, en comparación con los motores de combustión estándar. Incluso, a niveles bajos de partes por billón (ppb), impurezas como amoníaco, fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, ácido fórmico y formaldehído reducen el rendimiento de la pila de combustible. Esta aplicación requiere hidrógeno con una pureza del 99,97% o superior.

Desafío de Pureza

Para cumplir los exigentes requisitos de pureza de las aplicaciones de hidrógeno como las de semiconductores y automoción descritas anteriormente, la instrumentación debe tener límites de detección en el rango bajo de ppb. También debe ser capaz de medir simultáneamente muchos gases para proporcionar una solución rápida y rentable.

Tradicionalmente, el análisis de las numerosas impurezas señaladas por la International Standard for Organization, en ISO 14687 para el hidrógeno de pilas de combustible, requiere múltiples analizadores, que suelen utilizar una combinación de técnicas espectroscópicas y de cromatografía de gases (GC). Las técnicas GC pueden cumplir los requisitos de sensibilidad, pero los costes de

mantenimiento son elevados y los tiempos de análisis son a menudo largos, debido a la separación requerida de la muestra. La espectroscopia FTIR proporciona análisis precisos en tiempo real con un menor coste de propiedad; sin embargo, la mayoría de los instrumentos FTIR del mercado requieren un detector refrigerado con nitrógeno líquido y no pueden alcanzar los límites de detección necesarios para estas aplicaciones tan exigentes.

Solución

El analizador de gases Thermo Scientific™ MAX-iR™ FTIR con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS), puede monitorizar todo el rango espectral IR (500-5000 cm^{-1}) sin necesidad de nitrógeno líquido. El analizador MAX-iR permite una cuantificación rápida y precisa de la mayoría de las impurezas necesarias, con límites de detección iguales o mejores que los engorrosos detectores de mercurio-cadmio-teluro (MCT) refrigerados por nitrógeno líquido.

Esto hace que el analizador MAX-iR sea ideal para su uso en el campo en estaciones de repostaje.



Una mejora opcional de la sensibilidad de la Tecnología de Thermo Scientific™ · llamada StarBoost™ · permite al analizador MAX-iR detectar impurezas a niveles nunca antes alcanzados con el análisis compacto de gases FTIR, hasta 1 ppb o menos.

Experimental

Para evaluar los límites de detección del MAX-iR FTIR Gas Analizador, se analizó una serie de 12 muestras consecutivas en blanco. La muestra en blanco utilizada era hidrógeno o nitrógeno de grado de investigación (99,9999%) sin impurezas detectables. El límite de detección (LD) del instrumento se definió como tres veces la desviación estándar de las 12 réplicas. La configuración del analizador MAX-iR utilizada en la evaluación tenía un detector DTGS que podía funcionar 24 horas al día, 7 días a la semana, ya que no requiere mantenimiento ni nitrógeno líquido.

| Compuestos | Límite máximo permitido en ISO 14687 (ppm) | MAX-iR DTGS DL (ppm) |
|---------------------------------|--|----------------------|
| Ammonia | 0.1 | 0.020 |
| Carbon dioxide | 2 | 0.010 |
| Carbon monoxide | 0.2 | 0.020 |
| Formaldehyde | 0.2 | 0.030 |
| Formic acid | 0.2 | 0.010 |
| Hydrogen chloride | 0.05* | 0.020 |
| Hydrogen fluoride | 0.05* | 0.010 |
| Water | 5 | 0.100 |
| | | |
| Total hydrocarbon (C1-C5) | 2 | 0.200 |
| Non-methane hydrocarbon (C2-C5) | 2 | 0.200 |
| Methane | 100 | 0.010 |
| Ethane | -- | 0.020 |
| Ethylene | -- | 0.050 |
| Propane | -- | 0.040 |
| Butane | -- | 0.080 |
| Pentane | -- | 0.050 |

Límite para el total de compuestos es 0,05ppm.

Tabla 1. Detección Límite evaluación.

Además de los gases enumerados en la Tabla 1, la configuración DTGS podría utilizarse para analizar otras especies halogenadas, incluidos, entre otros, el diclorodifluorometano, el clorometano, el cloruro de vinilo y el diclorometano.

La configuración de la tecnología StarBoost para el analizador MAX-iR tiene un rango espectral más estrecho que el DTGS, pero proporciona una sensibilidad mejorada para impurezas como CO, y CH₄. Para validar el desempeño de la configuración StarBoost para el análisis de trazas impurezas en hidrógeno, se obtuvieron patrones de calibración trazables al NIST con 5 ppm de CO, CO₂, y CH₄ en un balance de hidrógeno. Este estándar se diluyó a concentraciones tan bajas como 10 ppb utilizando un sistema de mezcla de gases. Se utilizó hidrógeno de grado de investigación tanto para las muestras en blanco como para la dilución de la mezcla de calibración de 5 ppm. Se analizaron cuatro niveles de concentración (10 ppb a 5 ppm), cada uno con al menos 4 réplicas, en orden aleatorio mediante el analizador MAX-iR con configuración StarBoost cada día durante 3 días para determinar la linealidad, precisión, y límite de detección del método (MDL). También se realizó un estudio de repetibilidad para evaluar la precisión, en que a concentración de 10x el límite de detección se analizó 30 veces (mostrado en la Figura 1).

Learn more at thermofisher.com/max-ir

WARNING: Products are classified as General Purpose and to operate in non-explosive and non-toxic environments. It is the responsibility of the user / operator / integrator to perform risk assessments of the site location, installation and operation of the instrumentation. **Failure to follow appropriate safety procedures or inappropriate use of the equipment can lead to equipment damage or injury to personnel.** Any person working with or on the equipment is required to evaluate all functions and operations for potential safety hazards before commencing work. Appropriate precautions must be taken as necessary to prevent potential damage to equipment or injury to personnel. Only qualified technical personnel should access the equipment enclosure.

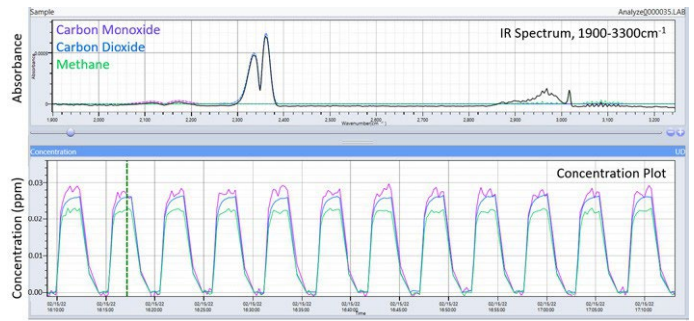


Figura 1. Diagrama de concentración para el estudio de repetibilidad de 25 ppb en el instrumento MAX-iR configurado con StarBoost .

| | Exactitud | Linealidad | Precisión | EPA 821-R-16-006 |
|----------------|---------------|----------------|-----------|------------------------|
| | % of Expected | R ² | RSD | MDL _s (ppb) |
| Carbon dioxide | 1.25% | 0.9999 | 0.70% | 0.7 |
| Carbon | 2.91% | 0.9999 | 2.43% | 0.6 |
| Methane | 2.15% | 0.9998 | 0.88% | 1.1 |

Tabla 2. Resumen de los resultados del estudio de validación del sistema StarBoost configurado MAX-iR.

Conclusión

El analizador MAX-iR es una herramienta analítica flexible y sensible para la medición simultánea de muchas impurezas de nivel de trazas en el hidrógeno a granel. Para la supervisión de la calidad del hidrógeno apto para pilas de combustible (99,97% de pureza), el detector DTGS del analizador ofrece la solución más eficaz para un análisis rápido y preciso de las numerosas impurezas descritas en la norma ISO 14687.

Para la monitorización de hidrógeno de pureza ultra alta para industrias con requisitos estrictos como la de semiconductores, la configuración StarBoost proporciona una sensibilidad drásticamente mejorada para un subconjunto más reducido de impurezas. El estudio de validación demuestra que el analizador MAX-iR configurado StarBoost es un instrumento muy preciso, exacto, y fiable que alcanza límites de detección de hasta 1 ppb. Tanto el sistema MAX-iR solo, como el MAX-iR con la configuración StarBoost son adecuados para su uso en terreno y pueden funcionar 24 horas al día, 7 días a la semana, ya que no necesitan mantenimiento ni nitrógeno líquido.