

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DETERMINACION DE NITROGENO, DIOXIDO DE CARBONO, HIDROGENO
Y MATERIA ORGANICA TOTAL EN SULFURO DE HIDROGENO, POR
CROMATOGRAFIA GASEOSA

Augusto, Zonis y Osvaldo A. Lires

APLICACION:

A las muestras del área 1000 N° 13, 19, 37 y 47. A las del
área 2000 N° 105, 106, 111, 121, 122, 123 y 124

abril, 1983

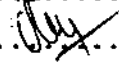
DETERMINACION DE NITROGENO, DIOXIDO DE CARBONO, HIDROGENO Y MATERIA ORGANICA TOTAL EN SULFURO DE HIDROGENO, POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

REVISION N°: 1

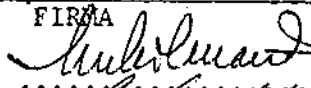
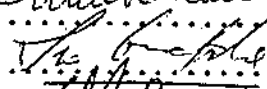
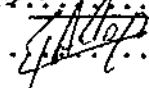
FECHA:

APLICACION: MUESTRAS 13, 19, 37 y 47 del área 1000 y 105, 106 116, 121, 122, 123 y 124.

CONDICIONES DE VALIDEZ: _____

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
AUTORES		D.A. Zonis	
		O.A. Lires	

SUPERVISOR:		O.A. Lires
-------------	---	------------

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
COMITE		M.A. Molinari	
DE		I. Matoska	
VERIFICACION		E.A. Rojo	

APROBACION: FIRMA	ACLARACION	FECHA

DETERMINACION DE NITROGENO, DIOXIDO DE CARBONO, HIDROGENO Y
MATERIA ORGANICA TOTAL EN SULFURO DE HIDROGENO, POR CROMATO-
GRAFIA GASEOSA

D.A. Zonis y O.A. Lires

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. INSTRUMENTAL Y EQUIPOS
 - 2.1. Equipo instalado
 - 2.2. Equipos y elementos necesarios
3. PREPARACION DEL EQUIPO
 - 3.1. Colocación de columnas
 - 3.1.1. TCD
 - 3.1.2. FID
 - 3.2. Conexión de gas portador
 - 3.2.1. Cambio de gas portador
 - 3.3. Ajuste y control de flujo
 - 3.3.1. TCD
 - 3.3.2. FID
 - 3.4. Encendido del cromatógrafo
 - 3.4.1. TCD
 - 3.4.2. FID
 - 3.5. Conexión del registrador
 - 3.5.1. Conexión para TCD
 - 3.5.2. Conexión para FID
 - 3.5.3. Encendido y ajuste de cero
 - 3.6. Suministro de hidrógeno y aire para el FID
 - 3.6.1. Generador de hidrógeno
 - 3.6.2. Suministro de aire
 - 3.7. Sistema de introducción de muestras
4. DETERMINACION DE NITROGENO, DIOXIDO DE CARBONO E HIDROGENO
 - 4.1. Determinación de hidrógeno
 - 4.1.1. Preparación del equipo
 - 4.1.2. Obtención de cromatogramas

- 4.2. Determinación de nitrógeno y dióxido de carbono
 - 4.2.1. Preparación del equipo
 - 4.2.2. Obtención de cromatogramas
 - 4.2.2.a. Determinación de CO_2 . Determinación de N_2 (H_2 menor de 0,1 %)
 - 4.2.2.b. Determinación de N_2 (H_2 mayor de 0,1 %)
- 4.3. Reacondicionamiento de las columnas
- 4.4. Apagado de equipos
- 5. DETERMINACION DE MATERIA ORGANICA
 - 5.1. Preparación del equipo
 - 5.2. Obtención de cromatogramas
 - 5.3. Apagado de equipos
- 6. CUANTIFICACION Y CALIBRACION
 - 6.1. Medición del área de picos
 - 6.2. Medición de áreas de picos no resueltos
 - 6.3. Uso de patrones gaseosos para calibración
 - 6.4. Cálculos
- 7. PREPARACION DE PATRONES GASEOSOS
 - 7.1. Ampollas de dilución
 - 7.2. Carga del diluyente
 - 7.3. Carga del patrón
 - 7.4. Concentración del patrón
 - 7.5. Patrón sin dilución
- 8. INDICACIONES COMPLEMENTARIAS
 - 8.1. Entrenamiento del operador
 - 8.2. Conectores tipo "Swagelok"
 - 8.3. Acondicionamiento de columnas
 - 8.4. Jeringas "Hamilton"
 - 8.5. Limpieza del sistema de entrada de muestras
- 9. ESTADO ACTUAL DEL METODO Y APLICACION EN LA PEAP
- 10. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUCCION

En este Manual se describen los equipos y las técnicas que se utilizan para la determinación de impurezas gaseosas en sulfuro de hidrógeno.

Los métodos de análisis cubren los requerimientos de la PEAP en cuanto a tipo de impurezas a determinarse y ámbito de concentraciones tanto en el área de generación como en la de proceso.

La técnica instrumental que se utiliza, cromatografía en fase gaseosa, provee un método rápido, preciso y relativamente simple para su realización (citadas bibliográficas 1, 2).

En la PEAP es de aplicación, en el área 1000, a las muestras identificadas con los números 13, 19, 37 y 43, para H_2 , N_2 y CO_2 .

En el área 2000 (Planta de generación de H_2S) se aplicará en las muestras identificadas con los números 105, 106, 116, 121, 122, 123 y 124. En algunos casos, debido a las condiciones de muestreo, será necesario comprimir la muestra; este procedimiento se indica en el ANEXO I.

En análisis de materia orgánica se realizará especialmente en la muestra 121.

2. INSTRUMENTAL Y EQUIPOS

En este capítulo se describe el equipo y los elementos usados, ya instalado o necesario, para realizar los análisis. La mención de marcas y modelos se hace solamente para completar la descripción del instrumento, pudiéndose usar en cualquier caso aparatos de especificaciones técnicas similares a los aquí mencionados.

2.1. Equipo instalado

- a) Cromatógrafo "Varian" 3700, de sistema dual de columnas, provisto de detector de termòconductividad (TCD) e ionización de llama (FID) y válvulas de muestreo para gases.
- b) Registrador gráfico "Varian" modelo 9176, de un sólo canal.
- c) Generador de hidrógeno "General Electric". modelo 15 EGH, para ser utilizado con FID.
- d) Cilindros para gas portador, con sus respectivos reguladores de presión, conteniendo helio y argón respectivamente, para ser utilizados según la técnica analítica a utilizar.
- e) Un sistema para la introducción de muestras y patrones gaseosos presurizados, contenidos en recipientes metálicos, por intermedio de las válvulas de muestreo.
- f) Un sistema de purgado y eliminación de H_2S , por barrido con gas portador y absorción, de la zona de introducción de muestras.
- g) Un cilindro con aire comprimido con su respectivo regulador de presión, filtro para impurezas, para ser utilizados con FID.

Para detalles de instalación, mantenimiento u operación que no figuren en este Manual deberán consultarse los Manuales específicos de cada equipo.

2.2. Equipos y elementos necesarios

a) Columnas cromatográficas

- Columna 1: Relleno "molecular sieve" 5A, malla 45/60, de 2 m de longitud, 1/8" de diámetro externo, de acero inoxidable.
- Columna 2: Relleno 30% sílica D.C. 200 en Chromosorb W-AW DMCS, malla 80/100, de 4 m de longitud, 1/8" de diámetro externo, de acero inoxidable.
- Columna 3: Relleno: "Porapak Q.S.", malla 50/80, de 3 m de longitud, 1/8" de diámetro externo, de acero inoxidable.

b) Patrones de calibración

Un cilindro conteniendo mezcla estándar de CO_2 al 1% y N_2 al 1% en helio, con su respectivo regulador de presión marca "Matheson". Tamaño recomendado, 3, calidad "Certified Standard".

Un cilindro conteniendo mezcla estándar de metano al 0,005 % (50 ppm v/v) en helio, con su respectivo regulador de presión marca "Matheson", tamaño recomendado 3, calidad "Certified Standard".

Un cilindro conteniendo mezcla estándar de hidrógeno al 0,1 % en argón, con su respectivo regulador de presión, marca "Matheson". Tamaño recomendado, 3, calidad "Certified Standard".

Los patrones y columnas cromatográficas hasta aquí descritos cubren las necesidades de los análisis especificados. Para cualquier variación en el ámbito de concentraciones y/o sustancias a determinar, debe preverse la adquisición o preparación, de nuevas mezclas estándar y de columnas cromatográficas.

c) Elementos varios

- Jeringas cromatográficas: Marca "Hamilton", del tipo "jeringas para gases" con capacidad de 500, 250 y 100 μl .
- Jeringas para líquidos: Marca "Hamilton", con adaptador tipo "Chaney", con capacidad de 1, 5 y 10 μl .

- Ampollas de vidrio con porta septum: de 1 litro de capacidad, para la preparación de mezclas gaseosas patrones (Ver fig. 1).
- Cilindros conteniendo gases puros: Se recomienda disponer de un stock de cilindros pequeños (tipo "Lecturer") de CO_2 , N_2 y CH_4 para la preparación de patrones con distintas concentraciones a las ya indicadas (2.2.b.).
- Medidor de flujo por burbujas, de 10 ml y de 50 ml de capacidad, con solución de detergente.
- Un reloj cronómetro.
- Juego de llaves fijas, adecuadas a las tuercas de las columnas, reguladores de cilindros, uniones de muestreadores, etc.
- Un calibre tipo "Mauser", una regla de graduación al 0,5 mm.
- Materiales de reposición: Aunque resulta difícil estimar la reposición de otros elementos debido a causas fortuitas (fallas de material, accidentes, etc.), se recomienda contar con un inventario de aquellos de mayor consumo:
- Gases portadores, de tipo y calidad de los ya instalados.
- Rollos de papel e inscriptores para el registrador gráfico.
- Septum para los inyectores.
- Bolsa de ionizadora y cartucho desecante para generador de hidrógeno.
- Material para absorción de H_2S en sistema de venteo de muestras.

Esta lista es sólo indicativa y el stock de cada ítem será determinado en base a necesidades reales.

3. PREPARACION DEL EQUIPO

En este capítulo se detallan las operaciones de puesta en marcha del equipo cromatográfico y la conexión de los muestreadores a aquel. No se describe aquí la instalación de los distintos componentes del sistema cromatográfico (cromatógrafo, registradores, gas portador, etc.) o su interconexión. Esta se encuentra detallada en las partes correspondientes de los respectivos Manuales, debiendo remitirse a ellos para operaciones tales como: cambio de papel registrador, carga de agua deionizada en el generador de hidrógeno, cambio de cilindro de gas portador, etc.

3.1. Instalación de columna cromatográfica

Las columnas cromatográficas pueden ser conectadas para su utilización con detectores de termconductividad (TCD) o de ionización de llama (FID). Dependerá de las sustancias a analizar el tipo de detector y columna a utilizar (Ver capítulo 4).

Las columnas deben conectarse sobre las roscas conectoras que se encuentran situadas en la parte superior (techo) del interior del horno de columnas. Allí se encuentran ubicadas los cuatro conectores de los inyectores (entrada de las columnas) y los cuatro conectores de los detectores (salida de las columnas) dos para FID y dos para TCD (Ver fig. 2). Los canales del cromatógrafo están identificados como A y B.

Las instrucciones que siguen se refieren a conexión de columnas con el equipo apagado (sin circulación de portador y detectores u hornos no encendidos) y con columnas ya preacondicionadas. Para cambio de columnas durante la operación del equipo, ver 4.

LAS TUERCAS QUE AJUSTAN LAS COLUMNAS SON DEL TIPO "SWAGELOCK". VER CAPITULO 8.2. PARA SU CORRECTA UTILIZACION .

3.1.1. Conexión con TCD

Las columnas deben conectarse entre las roscas A y A¹ y B y B¹, respectivamente.

P E L I G R O

USANDO TCD SIEMPRE DEBEN COLOCARSE DOS COLUMNAS, UNA EN CADA CANAL. SI UNO DE ELLOS NO ESTUVIERA CONECTADO, AL SER ENCENDIDO EL DETECTOR ESTE PODRIA QUEMARSE

3.1.2. Conexión con FID

En este caso se puede utilizar una sola columna. Debe ser conectada en posición A, A².

DESPUES DE LA INSTALACION DE LAS COLUMNAS, ES NECESARIO CONTROLAR QUE NO EXISTAN PERDIDAS DE GAS PORTADOR A LA ENTRADA O SALIDA DE ELLAS. SI ESTO OCURRIERA PODRIA PERDERSE PARTE DE LA MUESTRA, DANDO EL ANALISIS RESULTADOS ERRONEOS.

DETECCION DE PERDIDAS

HACER CIRCULAR EL GAS PORTADOR (VER 3.2.) Y ANTES DE CALENTAR EL HORNO, MOJAR LIGERAMENTE CADA CONECTOR DE LAS COLUMNAS CON SOLUCION DETECTORA. (SOLUCION DILUIDA DE DETERGENTE).

SI SE PRODUCEN BURBUJAS, AJUSTAR CUIDADOSAMENTE LA TUERCA.

SECAR LA SOLUCION SOBRANTE ANTES DE CONTINUAR CON LAS OPERACIONES.

3.2. Conexión de gas portador

Según el tipo de análisis a realizar (Ver capítulo 4) se utilizará argón o helio como gas portador.

Los cilindros conteniendo ambos gases se encuentran conectados al cromatógrafo, por la toma "CARRIER GAS" situada en la parte posterior.

Para el pasaje del gas portador por el cromatógrafo deben seguirse los siguientes pasos:

- a) Abrir totalmente la llave general del cilindro de gas portador seleccionado.
- b) Regular la presión de salida del gas en 50-60 psig. Esta se lee en el manómetro de baja del regulador de presión instalado en el cilindro.
- c) Abrir totalmente las válvulas "CARRIER GAS" "SHUT OFF VALVES" A y B.

Estas válvulas se encuentran situadas en el panel de control de gases, parte superior derecha del cromatógrafo, y se abren en el sentido de la flecha.

La presión generada por el pasaje de gas portador a través de las columnas se controla con los manómetros colocados en la parte frontal derecha del cromatógrafo. Están marcados A y B según la columna que controlan.

d) Ajustar al flujo requerido (Ver 3.3.).

3.2.1. Cambio de gas portador

Para cambiar el gas portador durante una secuencia de análisis, por ejemplo, pasar de helio a argón, proceder de la siguiente manera:

a) Cerrar totalmente la llave general del cilindro de helio.

b) Ejecutar pasos 3.2.a) a 3.2.d), con cilindro de argón.

P E L I G R O

EN NINGUN MOMENTO EL TCD DEBE QUEDAR ENCENDIDO SIN PASAJE DE GAS PORTADOR, PUES PUEDE QUEMARSE. DURANTE EL CAMBIO DE GAS PORTADOR DEBE PERMANECER APAGADO

3.3. Control y ajuste de flujo

Con el gas portador circulando se controla y ajusta, si es necesario, su flujo a los valores requeridos para el análisis.

El flujo se controla con el medidor de flujo por burbujas ("Soapbubble Flowmeter"), midiendo el tiempo en que una burbuja recorre un volumen determinado.

3.3.1. TCD

- a) Conectar el medidor de 10 ml como se indica en la fig. 3 en la salida del TCD, situado en la parte frontal superior del cromatógrafo. Esta operación se realiza en el canal cuyo caudal de gas se quiera determinar.
- b) Medir el tiempo de pasaje de una burbuja entre dos puntos del tubo graduado.
- c) Si el flujo no corresponde a los requerimientos del análisis, modificarlo utilizando las válvulas "FLOW CONTROLLER" A y B respectivamente. Estas válvulas están situadas en el panel de control de gases, parte superior derecha del cromatógrafo, y aumentan el flujo en el sentido de la flecha "INCRÉS".

ESTAS VALVULAS NO SON DE CIERRE. NO DEBEN
APRETARSE PARA INTERRUPTIR EL FLUJO, PUES
PUEDEN DANARSE

3.3.2. FID

- a) Conectar el medidor de 10 ml como se indica en la fig. 3. La salida del FID se encuentra al levantar la tapa color rojizo que se encuentra en la parte superior media del cromatógrafo.
- b) Continuar con operaciones 3.3.1.b) y 3.3.1.c).

DEBE EVITARSE QUE AL MEDIR EL FLUJO PENETRE
SOLUCIÓN JABONOSA EN LOS DETECTORES, PARA
EVITAR SU CONTAMINACIÓN

3.4. Encendido del cromatógrafo

Estando el cromatógrafo ya instalado, con sus columnas, gas portador circulando, alimentación eléctrica adecuada, conexión a tierra (ver Manual de instalación de "Varian" 3700), se procede a su encendido.

- a) Asegurar que no se hallen conectados ni el "DIFERENTIAL ELECTROMETER" ni el "THERMAL CONDUCTIVITY DETECTOR CONTROLLER". Ambos módulos se encuentran en la parte frontal izquierda inferior del cromatógrafo.

La tecla "OFF" debe estar accionada.

- b) Presionar la tecla "POWER": tecla luminosa de mayor tamaño ubicada en la parte frontal inferior del cromatógrafo.
- c) Abrir la puertita rebatible ubicada a la derecha de la tecla "POWER". Llevar la llave "COL OVEN" a posición "HTR&FAN".
- d) En el módulo "READOUT TEMP. CONTROLLER", parte izquierda superior del cromatógrafo, llevar las rueditas señaladas "INJ A" y "INJ B" a la posición 11.
- e) En el mismo módulo, llevar las rueditas señaladas "TC DECT" a la posición 13, y "ION DECT" a posición 21.

- f) En el módulo "AUTO LINEAL TEMPERATURE PROGRAMER" llevar la llave giratoria "COLUMN LIMIT" a la posición 230.
- g) En el mismo módulo, llevar las rueditas giratorias señaladas "INITIAL TEMP °C" a la posición 150.
- h) En el mismo módulo, llevar las rueditas giratorias señaladas "TIME MIN" y "PROGRAM RATE °C" a la posición 00 (cero cero).
- i) Luego de aproximadamente 30 minutos, las luces de color rojo "NOT READY" ubicadas en el módulo "READ OUT TEMPERATURE CONTROLLER" se apagarán y se encenderán las verdes "READY". En este momento el cromatógrafo está listo para operar en las condiciones que se han fijado.

EL INDICADOR DIGITAL UBICADO EN EL MODULO "READOUT TEMPERATURE CONTROLLER" INDICA LOS PARAMETROS QUE SE LE SOLICITAN APRETANDO LAS TECLAS CORRESPONDIENTES UBICADAS DEBAJO DE EL. POR EJEMPLO TEMPERATURA COLUMNA, INYECTOR, CORRIENTE DE FILAMENTO, ETC.

3.4.1. TCD

Para encender el TCD y su circuito proceder como sigue:

ASEGURARSE QUE ESTA CIRCULANDO GAS
PORTADOR POR EL DETECTOR

- a) En el módulo "TCD CONTROLLER" llevar las rueditas "FIL TEMP" a la posición 00 (cero cero)
- b) Presionar la tecla señalada "OUTPUT" "-".
- c) Presionar la tecla "POWER" "ON".

Para registrar la señal del TCD, ver sección 3.5.1.; .
3.5.3.

3.4.2. FID

Para encender el FID y su circuito proceder como sigue:

- a) En el módulo "DIFFERENTIAL ELECTROMETER" presionar la tecla "ION DET" "A".
- b) Presionar la tecla "OUTPUT" "+".
- c) Suministrar hidrógeno y aire al detector (Ver sección 3.6.) con sus flujos adecuados.
- d) En la puertita rebatible ubicada en la parte inferior al frente del cromatógrafo, llevar la llave "IGNITOR" a posición "A", manteniéndola accionada varios segundos hasta lograr que se encienda la llama del FID. Si la llama se enciende se notará en el registro gráfico una deflección del trazo de la pluma.

Para registrar señal del FID, ver sección 3.5.2.; 3.5.3.

3.5. Conexión del registrador

Estando el registrador gráfico ya instalado con su papel, pluma, alimentación eléctrica y conexión a tierra adecuados (ver Manual de instalación "RECORDER VARIAN 9176") se procede como sigue:

3.5.1. Conexión para TCD

- a) El registrador se conecta al cromatógrafo mediante el cable marcado (RCR). Se conecta primero a la parte posterior del registrador, en las terminales provistas para ese efecto, siguiendo el correspondiente código de colores.
- b) El extremo provisto de conector hembra se conecta en la terminal marcado "LOWER DET MOD" "RCDR 1 MV" situada en la parte trasera inferior derecha (vista posterior) del cromatógrafo.

3.5.2. Conexión para FID

La conexión al registrador no varía con respecto al punto 3.5.1, pero en este caso el conector hembra se conecta en la terminal marcada "UPPER DET MOD" "RCDR 1 MV".

3.5.3. Encendido y ajuste de cero

Las operaciones que se detallan a continuación se efectúan en el tablero que el registrador posee en su parte superior derecha.

- a) Llevar las llaves "CHART" y "PEN LIFT" a posición "OFF".
- b) Llave "CHART SPEED" a posición "CM/MIN".

- c) Ruedita "CHART SPEED" a posición 2.
- d) Llave "SPAN" a posición "X1".
- e) Ruedita "SPAN mV/FS" a posición 1.
- f) Potenciómetro "VAR ATTEN" a posición "CALIB".
- g) Llave "POWER" a posición "ON". Se encenderá la lamparita vecina.
- h) Llave "NORM" a posición "ZERO READ". Mantener en esta posición y girar el potenciómetro "ZERO POS" hasta que la pluma del registrador esté ubicada sobre la línea de cero del papel (margen derecho).

En estas condiciones el registrador se encuentra listo para funcionar.

3.6. Suministro de hidrógeno y aire para FID

El detector de ionización de llama necesita para su funcionamiento el suministro de hidrógeno y aire para mantener la llama destinada a ionizar los componentes a detectar en la muestra.

3.6.1. Generador de hidrógeno

Estando el generador de hidrógeno ya instalado con su carga de agua deionizada, cartucho desecador, conectado al cromatógrafo y alimentación eléctrica y conexión a tierra adecuadas (ver Manual "HYDROGEN GENERATOR" "General Electric"

15 EHC), se procede de la siguiente manera:

- a) Válvula giratoria "HYDROGEN OUTPUT" en posición cerrada.
- b) Llave "LINE" en "ON". Las lámparas "LINE" y "GENERATING" se encienden.
- c) Luego de aproximadamente 10 minutos, abrir válvula "HYDROGEN OUTPUT". El manómetro del frente del generador de hidrógeno indicará la presión de salida.

EN ESTE LAPSO ES CONVENIENTE REALIZAR LAS OPERACIONES PARA EL SUMINISTRO DE AIRE. SECCION 3.6.2.

- d) Regular con "HYDROGEN OUTPUT" dicha presión de salida a 40 psig.
- e) Abrir totalmente la válvula "HYDROGEN" "A" situada en el panel de control de gases, parte superior derecha del cromatógrafo. La perilla exterior abre o cierra el pasaje de hidrógeno.

En estas condiciones el hidrógeno está circulando por el detector. Antes de encender (sección 3.4.2.) conectar el suministro de aire (sección 3.6.2.).

EL FLUJO DE HIDROGENO ADECUADO PARA EL MEJOR FUNCIONAMIENTO DEL FID, EN LAS CONDICIONES DE TRABAJO CITADAS, YA SE ENCUENTRA REGULADO.
ES CONVENIENTE REALIZAR EVENTUALES CONTROLES DE EL Y LAS CORRECCIONES NECESARIAS. VER MANUAL VARIAN 3700, SECCION "DETECTORS"

A T E N C I O N

PARA EVITAR ACUMULACION DE HIDROGENO, CON SUS POSIBLES RIESGOS, EL GENERADOR DEBE SER APAGADO CUANDO NO SE USA EL FID O SE RETIRA LA COLUMNA

3.6.2. Suministro de aire

El aire para el FID proviene de un cilindro de aire comprimido, con su respectivo regulador de presión, conectado al cromatógrafo en forma adecuada.

Para el suministro de aire al FID, proceder como sigue:

- a) Abrir la válvula principal del cilindro de aire comprimido.
- b) Regular la presión de salida del aire en 60 psig. Esta se lee en el manómetro de baja del regulador de presión del cilindro.
- c) Abrir totalmente la válvula "AIR" "A" situada en el panel de control de gases, parte superior derecha del cromatógrafo. La perilla exterior abre o cierra el pasaje de aire.

EL FLUJO DE AIRE ADECUADO PARA EL MEJOR FUNCIONAMIENTO DEL FID, EN LAS CONDICIONES DE TRABAJO CITADAS, YA SE ENCUENTRA REGULADO. ES CONVENIENTE REALIZAR EVENTUALES CONTROLES DE EL Y LAS CORRECCIONES NECESARIAS. VER MANUAL VARIAN 3700, SECCION "DETECTORS".

En estas condiciones ya están circulando el hidrógeno y el aire por el detector. Para encender el FID ver sección 3.4.2.

3.7. Sistema de introducción de muestras

ESTA SECCION SERÁ ESCRITA CUANDO ESTÉ CONSTRUIDO E INSTALADO EL SISTEMA
--

4. DETERMINACION DE NITROGENO, DIOXIDO DE CARBONO E HIDROGENO

Para la determinación de estas tres impurezas puede ser necesario realizar tres análisis cromatográficos, determinación de nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno respectivamente, variando algunos parámetros experimentales en cada caso.

En la sección " Preparación de equipo" (4.1.1. y 4.2.1.) se detallan las operaciones a realizar en cada caso, suponiendo que se realizan en forma independiente. Al efectuarse los análisis en forma consecutiva algunas de ellas podrían ser redundantes como por ejemplo enfriamiento y apertura del horno para cambio de columnas, mediciones de flujo o estabilización de detector.

Asimismo dependerá de la concentración de hidrógeno en la muestra la necesidad de realizar dos análisis independientes para nitrógeno y dióxido de carbono. La columna que se utiliza para separar éstos (columna N° 3), no separa hidrógeno de nitrógeno, apareciendo ambos picos sumados.

Pero dado que con el gas portador utilizado en ese caso(helio) la respuesta específica del hidrógeno es muy baja (señal producida, o pico, con respecto a la concentración), dentro de ciertos límites, este efecto podría despreciarse.

Tomando un ejemplo, en las condiciones de trabajo para la detección de nitrógeno y dióxido de carbono, una muestra conteniendo 0,1 % de H_2 y 1 % de N_2 , producirá un pico cromatográfico compuesto (H_2/N_2) cuya área será un 0,3 % mayor que la que se obtendría si fuese sólo N_2 . Al calcularse la concentración de N_2 en la muestra en base al área de pico, el dato a obtenerse será un 0,3 % en exceso.

Como no son de esperar concentraciones de H_2 tan altas, en la mayoría de los casos no será necesario realizar una determinación separada de N_2 y CO_2 .

En la secuencia de análisis se establece analizar primero el hidrógeno presente y con este dato decidir el análisis independiente de nitrógeno, utilizándose en este caso columna N° 1.

Concentraciones mayores al 0,1 % (1000 ppm) de hidrógeno en la muestra lo harían necesario, considerando que el nitrógeno se encuentre en la muestra en concentraciones entre 0,5 y 1 %.

La experiencia con muestras reales ayudará a fijar este punto.

Las columnas cromatográficas a utilizar figuran en el capítulo 2.2.a). Se posee un juego de cada una de ellas identificadas como 1, 1'; 2,2' y 3, 3' respectivamente. Se recomienda utilizar siempre una determinada, quedando como reserva la otra.

ES CONVENIENTE QUE LAS COLUMNAS CROMATOGRAFICAS QUE NO ESTEN EN USO TENGAN SUS EXTREMOS CUBIERTOS CON CAPUCHONES PARA EVITAR SU CONTAMINACION CON GASES O VAPORES AMBIENTALES. CUALQUIER COLUMNA QUE ESTE UN TIEMPO PROLONGADO SIN USARSE NECESITA SER ACONDICIONADA ANTES DE SU USO ANALITICO (VER 8.3.).

4.1. Determinación de hidrógeno

- Columnas a utilizar: N° 1 en canal A y N°3 en canal B.
- Gas portador: argón, $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Detector: TCD.
- Temperatura de columna : 100°C
- Temperatura de inyector : 110°C
- Temperatura de detector : 130°C
- Corriente de detector : 95 mA
- Velocidad de carta de registrador: $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$
- Volumen de inyección: 200 μl

4.1.1. Preparación del equipo

Con el cromatógrafo ya encendido según 3.4. y el registrador encendido y conectado según 3.5. y 3.5.1., proceder como sigue:

- (1) Si el TCD estuviese encendido apagar presionando tecla "POWER OFF".
- (2) Llevar llave "COL OVEN" a posición "FAN ONLY".

- (3) Abrir manualmente la puerta del horno de columnas y comprobar si las columnas 1 y 3 se hallan conectadas en A y B respectivamente. De no ser así, conectarlas según 3.1.1.
- (4) Conectar gas portador ARGON (ver 3.2.) a ambos canales y hacerlo circular.
- (5) Encender el TCD según 3.4.1. y llevar ruedita "FIL TEMP" a posición 09.
- (6) En el módulo "READOUT TEMPERATURE CONTROLLER" presionar tecla "TC-CUR-MA" y esperar que en indicador digital se estabilice la lectura 95 ± 1 (aproximadamente 30 minutos).
- (7) Medir el flujo en ambos canales según 3.3.1; ajustarlo si es necesario a 30 ml/min^{-1} .

CON EL MEDIDOR DE FLUJO POR BURBUJAS MAS PEQUE-
NO (10 ml) EL RECORRIDO DE LA BURBUJA PARA 10 ml
DEBE HACERSE EN 20 SEGUNDOS. MEDIR EL TIEMPO CON
UN CRONOMETRO

El cambio de flujo NO es instantáneo. Luego de accionar "FLOW CONTROLLER" dejar estabilizar antes de medir.

C U I D A D O
CON FILAMENTO DE TCD ENCENDIDO NO INTERRUMPIR
FLUJO DE GAS PORTADOR

- (8) Llevar ruedita "INITIAL TEMP °C" a posición 100.
- (9) Llave "COL OVEN" a posición "HTR & FAN".
- (10) Conectar el cilindro muestreador al sistema de entrada de muestras (ver 3.7.).
- (11) Conectar el cilindro conteniendo el patrón cromatográfico (hidrógeno al 0,1 % en argón) al sistema de entrada de muestras (ver 3.7.).
- (12) En el módulo de control TCD presionar la tecla (-), llevar la perilla "ATTENUATOR" a posición 1 y presionar la tecla "RANGE .05".
- (13) En el módulo "READOUT TEMPERATURE CONTROLLER", presionar la tecla "LWR" y girar, en el módulo control TCD, las perillas señaladas "ZERO" hasta que la lectura del indicador digital oscile entre 0 y 1.

HAY DOS PERILLAS "ZERO": "FINE" (AJUSTE FINO) Y "COARSE" (AJUSTE GRUESO). DEPENDE DE LAS CONDICIONES PARTICULARES DE CADA CASO LA UTILIZACION DE UNA O AMBAS

Al lograrse esta posición de balance de TCD, la pluma del registrador se ubicará en el cero de la carta ± 2 divisiones. Si esto no ocurriera, verificar posición de cero del registrador y ajustar si fuese necesario (ver 3.5.3.).

(14) En el registrador girar ruedita "CHART SPEED" a posición 5.

(15) Verificar si los inyectores, los hornos de columnas y el detector se encuentran a la temperatura necesaria. Esto está indicado por NO estar encendidas las luces rojas "NOT READY".

EN EL INDICADOR DIGITAL SE PUEDE LEER LA TEMPERATURA DE CADA UNA DE LAS PARTES. PARA ELLO SOLO ES NECESARIO APRETAR LA TECLA CORRESPONDIENTE. LO MISMO PARA LA CORRIENTE DE FILAMENTO (TC-CURR-MA)

(16) En el módulo de control TCD presionar la tecla "RANGE.5" y llevar la perilla "ATTENUATOR" a posición 2.

Equipo listo para efectuar el análisis.

4.1.2. Obtención de cromatogramas

- (1) En el registrador llevar la llave "CHART" a posición "ON". Comprobar que la carta se desliza libremente.
- (2) Verificar si la palanca que acciona la válvula muestreadora se halla en posición "CARGA" (horizontal).
- (3) Abrir el cilindro de gas patrón (ver 3.7.). Comprobar que circula por el sistema de introducción de muestras.
- (4) Cumplido el tiempo de barrido que estará indicado en 3.7., cerrar el cilindro del gas patrón y esperar 5 segundos.

- (5) Accionar simultáneamente la llave "PEN LIFT" a la posición "ON" (la pluma del registrador inicia su trazo sobre la carta) y la palanca de la válvula muestreadora de canal A a la posición "INYECCION" (vertical, girar en el sentido de las agujas del reloj).
- (6) Aproximadamente a los 45 segundos aparecerá un pico en el trazo de la carta, éste corresponde al pico de la mezcla patrón. Identificar este cromatograma como S_1 .
- (7) Llevar la palanca de la válvula muestreadora a posición "CARGA".
- (8) Luego de transcurrido aproximadamente un minuto de la aparición del pico en el registrador, llevar "PEN LIFT" a posición "OFF" (se suspende el trazado en la carta).
- (9) Efectuar duplicado de gas patrón. Repetir desde 4.1.2.(2) a 4.1.2.(8). Identificar este cromatograma como S_2 .
- (10) Abrir el cilindro muestreador (3.7.) y comprobar que circula gas por el sistema de introducción de muestra.
- (11) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar el muestreador y esperar 5 segundos.
- (12) Inyectar según 4.1.2.(5).
- (13) Aproximadamente a los 45 segundos comenzarán a aparecer picos en el trazo de la carta. Primer pico: H_2 , segundo pico: N_2 .

EN ESTA COLUMNA NO SE DEBE ESPERAR LAS APARICIONES DE LOS PICOS DE H_2S y CO_2 . EN LAS CONDICIONES DE TRABAJO ESTOS TARDAN EN APARECER APROXIMADAMENTE 3 HORAS. VER 4.3.

- (14) El cromatograma estará terminado después de aproximadamente 2 minutos, (línea base plana). En el registrador cerrar la llave "PEN LIFT" a posición "OFF".
- (15) Efectuar triplicado del cromatograma de la muestra. Repetir desde 4.1.2.(10) hasta 4.1.2.(14). Identificar el cromatograma como M_1 , M_2 y M_3 .
- (16) En el registrador, llave "CHART" a posición "OFF".
- (17) Barrer el sistema de introducción de muestras según 3.7. Retirar el muestreador.
- (18) Retirar del registrador la carta con los cromatogramas y proceder según capítulo 6 (Cuantificación y Calibración).

4.2. Determinación de Nitrógeno y Dióxido de carbono

- Columnas a utilizar: N° 1 en canal A y N° 3 en canal B.
- Gas portador: helio, 30 ml. min^{-1} .

- Detector: TCD
- Temperatura de columnas: 100 °C
- Temperatura de inyector: 110 °C
- Temperatura de detector: 130 °C
- Corriente de detector: 198 mA
- Velocidad carta registradora: 5 cm.min⁻¹
- Volumen de inyección: 200 µl

4.2.1. Preparación del equipo

Con el cromatógrafo ya encendido según 3.4. y el registrador encendido y conectado según 3.5. y 3.5.1., proceder como sigue:

- (1) Llave "COL OVEN" a posición "FAN ONLY".
- (2) Abrir manualmente la puerta del horno de columnas.
- (3) Comprobar si las columnas 1 y 3 se hallan conectadas en canales A y B respectivamente. De no ser así, conectarlas (ver 3.1.1.) Si el TCD estuviese encendido, apagar presionando tecla "POWER OFF".
- (4) Conectar gas portador HELIO (ver 3.2.) a ambos canales y hacerlo circular.
- (5) Encender el TCD según 3.4.1. y llevar la ruédita a "FIL TEMP" a posición 06.
- (6) Medir el flujo en ambos canales según 3.3.1. Ajustarlo si es necesario a 30 ml.min⁻¹

CON EL MEDIDOR DE FLUJO POR BURBUJAS MAS PEQUEÑO
(10 ml) EL RECORRIDO DE LA BURBUJA PARA 10 ml
DEBE HACERSE EN 20 SEGUNDOS. MEDIR EL TIEMPO CON
CRONOMETRO

El cambio de flujo NO es instantáneo. Luego de accionar "FLOW
CONTROLLER", dejar estabilizar antes de medir.

C U I D A D O

FILAMENTOS DE TCD ENCENDIDO. NO INTERRUPIR
FLUJO DE GAS PORTADOR

(8) Llevar la ruedita "INITIAL TEMP °C" a la posición 100.

(9) Llave "COL OVEN" a posición "HTR & FAN".

(10) Cerrar manualmente la puerta del horno. Si el brazo de apertura automática no permite cerrarla, el horno posiblemente se halle a más de 100 °C. Al enfriarse, la puerta cerrará sola. Las luces rojas de "NOT READY-COLUMN" se apagarán y se prenderá la verde "READY".

(11) Conectar el cilindro muestreador al sistema de entrada de muestras (ver 3.7.).

(12) Conectar el cilindro conteniendo el patrón cromatográfico (N_2 , CO_2 , al 1 % en helio) al sistema de entrada de muestras (ver 3.7.).

- (13) En módulo de control TCD presionar tecla (-), llevar perilla "ATTENUATOR" a posición 1 y presionar tecla "RANGE 05".
- (14) En el módulo "REDOUT TEMPERATURE CONTROLLER", presionar tecla "LWR" y girar, en módulo control TCD, perillas señaladas "ZERO" hasta que la lectura del indicador digital oscile entre 0 y 1.

HAY DOS PERILLAS "ZERO" (AJUSTE FINO) Y "COARSE" (AJUSTE GRUESO). DEPENDE DE LAS CONDICIONES PARTICULARES DE CADA CASO LA UTILIZACION DE UNA, OTRA O AMBAS

Al lograrse esta posición de balance del TCD, la pluma del registrador se ubicará en el cero de la carta ± 2 divisiones. Si esto no ocurriere, verificar la posición de cero del registrador y ajustar, si fuese necesario. (Ver 3.5.3.).

- (15) En el registrador, llevar la ruedita "CHART SPEED" a posición 2.
- (16) Verificar si los inyectores, hornos de columnas y detector se encuentran a la temperatura necesaria.

Esto está indicado por NO estar encendidas las luces rojas de "NOT READY".

EN EL INDICADOR DIGITAL SE PUEDE LEER LA TEMPERATURA DE CADA UNA DE LAS PARTES. PARA ELLO SOLO ES NECESARIO APRETAR LA TECLA CORRESPONDIENTE. LO MISMO PARA LA CORRIENTE DE FILAMENTO (TC-CURR-MA).

- (17) En el módulo de control de TCD presionar tecla "RANGE.5" y llevar perilla "ATTENUATOR" a 8.

Equipo listo para efectuar el análisis

4.2.2. Obtención de cromatogramas

4.2.2. a) Determinación de CO_2 , determinación de N_2 (H_2 menor de 0,1 %)

- (1) En el registrador llave "CHART" a posición "ON". Comprobar que la carta se desliza libremente.
- (2) Verificar si la palanca que acciona la válvula muestreadora se halla en posición "CARGA" (horizontal).
- (3) Abrir cilindro de gas patrón (ver 3.7.). Comprobar que circula por el sistema de introducción de muestras.
- (4) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar cilindro de gas patrón y esperar 5 segundos.
- (5) Accionar simultáneamente llave "PEN LIFT" a posición "ON" (la pluma del registrador inicia su trazo sobre la carta) y la palanca de la válvula muestreadora de canal B a posición "INYECCION" (vertical, girar en sentido de las agujas del reloj).
- (6) Aproximadamente a los 45 segundos aparecerá un pico en el trazo de la carta, éste corresponde al pico de la mezcla patrón. Identificar este cromatograma como S_1 .

- (7) Llevar la palanca de válvula muestreadora a posición "CARGA".
- (8) Luego de transcurrido aproximadamente 5 minutos de la aparición del pico en el registrador, llevar "PEN LIFT" a la posición "OFF" (se suspende el trazo en la carta).
- (9) Efectuar duplicado de gas patrón. Repetir desde 4.2.2.a)(2) a 4.2.2.a)(8). Identificar este cromatograma como S_2 .
- (10) Abrir cilindro muestreador (3.7) y comprobar que circula por el sistema de introducción de muestra.
- (11) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar el muestreador y esperar 5 segundos.
- (12) Inyectar según 4.2.2.a)(5).
- (13) Aproximadamente a los 45 segundos, comenzarán a aparecer picos en el trazo de la carta. Primer pico: $H_2 + N_2$, segundo pico: CO_2 , tercer pico (fuera de escala): H_2S .
- (14) El cromatograma estará terminado después de aproximadamente 5 minutos (línea base plana). En el registrador llevar la llave "PEN LIFT" a posición "OFF".
- (15) Efectuar triplicado del cromatograma de la muestra. Repetir desde 4.2.2.a)(10) hasta 4.2.2.a)(14). Identificar los cromatogramas como M_1 , M_2 y M_3 .
- (16) En el registrador, llave "CHART" a posición "OFF".

- (17) Barrer sistema de introducción de muestras según 3.7. y retirar el muestreador.
- (18) Retirar del registrador la carta con los cromatogramas y proceder según capítulo 6 (Cuantificación y calibración).

4.2.2.b) Determinación de N_2 (H_2 mayor de 0,1 %)

- (1) En registrador llave "CHART" a posición "ON". Comprobar que la carta se desliza libremente.
- (2) Verificar si la palanca que acciona la válvula muestreadora se halla en posición "CARGA" (horizontal).
- (3) Abrir el cilindro de gas patrón (ver 3.7.) y comprobar que circula por el sistema de introducción de muestras.
- (4) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar el cilindro de gas patrón y esperar 5 segundos.
- (5) Accionar simultáneamente llave "PEN LIFT" a posición "ON" (la pluma del registrador inicia su trazo sobre la carta) y la palanca de la válvula muestreadora de canal A a posición "INYECCION" (vertical, girar en sentido de las agujas del reloj).
- (6) Aproximadamente en 1 minuto aparecerá en el trazo de la carta, éste corresponde al pico de la mezcla patrón. Identificar este cronograma como S_1 .
- (7) Llevar palanca de válvula muestreadora a posición "CARGA".

- (8) Luego de transcurrido aproximadamente 5 minutos de la aparición del pico en el registrador, llevar "PEN LIFT" a posición "OFF" (se suspende el trazo en la carta).
- (9) Efectuar duplicado de gas patrón. Repetir desde 4.2.2.b)(2) a 4.2.2.b)(8). Identificar este cromatograma como S_2 .
- (10) Abrir el cilindro muestreador (3.7) y comprobar que circula por el sistema de introducción de muestra.
- (11) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar el muestreador y esperar 5 segundos.
- (12) Inyectar según 4.2.2.b)(5).
- (13) Aproximadamente a 1 minuto comenzarán a aparecer picos en el trazo de la carta. Primer pico: N_2 (podría aparecer primero uno muy pequeño de H_2).

EN ESTA COLUMNA NO SE DEBEN ESPERAR LAS APARICIONES DE LOS PICOS DE H_2S y CO_2 . EN LAS CONDICIONES DE TRABAJO ESTOS PODRIAN TARDAR EN APARECER APROXIMADAMENTE 3 HORAS

- (14) El cromatograma estará terminado después de aproximadamente 2 minutos (línea base plana). En el registrador llevar llave "PEN LIFT" a posición "OFF".
- (15) Efectuar triplicado del cromatograma de la muestra. Repetir desde 4.2.2.b)(10) hasta 4.2.2.b)(14). Identificar cromatogramas como M_1 , M_2 y M_3 .

(16) En el registrador, llave "CHART" a posición "OFF".

(17) Barrer sistema de introducción de muestras según 3.7. y retirar muestreador.

(18) Retirar del registrador la carta con los cromatogramas y proceder según capítulo 6 (Cuantificación y calibración).

4.3. Reacondicionamiento de columnas

Teniendo en cuenta lo ya dicho en 4.1. y 4.2., es necesario "LIMPIAR" las columnas de las sustancias que puedan quedar retenidas (H_2O , CO_2 , H_2S , etc.).

Ello se logra calentándolas aproximadamente durante 2 horas, con pasaje de gas portador. Si esta operación no se realiza, podrían eluir picos "demorados" de una serie de análisis durante la realización de análisis posteriores. Con las técnicas descriptas es posible realizar una secuencia de análisis (H_2 , CO_2 y N_2) sin que los picos retenidos desde la primera inyección eluyan antes de finalizarla. Recordamos que el tiempo de retención para CO_2 y H_2S en las condiciones de trabajo (100 °C, columna N° 1) es de aproximadamente 3 horas.

Luego de una serie de análisis realizar lo siguiente :

- (1) En módulo TCD, presionar tecla "POWER" "OFF".
- (2) Fijar flujo de gas portador en aproximadamente 30 ml min^{-1} .
- (3) Llevar rueditas "INITIAL TEMP °C" a posición 200.
- (4) Luego de 2 horas las columnas se deben encontrar ya limpias y dispuestas para otra secuencia de análisis (ver 4.1. y/o 4.2.).

Se considera que una columna ya se encuentra limpia, cuando el trazo en el registrador muestra una línea base plana (sin pendiente o picos).

4.4. Apagado de equipos

Si no se van a realizar nuevos análisis en forma inmediata, es conveniente desconectar parcialmente el sistema cromatográfico:

- a) Filamentos: En el módulo "TCD CONTROLLER" llevar las rueditas "FIL TEMP" a la posición 00 (cero cero).
- b) Gas portador: Cerrar válvulas "SHUT OFF VALVES" de canales A y B. Cerrar llave general del cilindro de gas portador.
- c) Horno de columnas: Llave "COL OVEN" a posición "OFF".
- d) Inyectores, horno detector y registrador: No es necesario apagarlos.

Si el tiempo de detección del equipo fuese mayor de 24 horas, apagar completamente el sistema cromatográfico (teclas "POWER" en cromatógrafo y registrador).

5. DETERMINACION DE MATERIA ORGANICA

El detector de ionización de llama (FID) que se utiliza en esta técnica no detecta gases permanentes (H_2 , O_2 , N_2) ni gases o vapores inorgánicos (H_2S , H_2O , SO_2 , CO_2). Todos los picos cromatográficos que se registran se los considera materia orgánica (hidrocarburos, mercaptanos, alcoholes, etc.).

Al no conocerse el tipo y cantidad de impurezas orgánicas que puedan estar presentes, se han fijado parámetros experimentales (tipo de columna y temperatura, detector, flujo de gas portador, etc.), que no buscan la mejor separación de cada componente.

Sustancias que eluyen juntas en un cromatograma dan un pico único, cuya área indica la concentración sumada de ellas. Al obtener un cromatograma poco resuelto (menos picos) se facilita la determinación cuantitativa conjunta (ver 6.2.), pero éste no permite una determinación cualitativa de cada una de las impurezas presentes.

Se usa una sola sustancia como patrón cuantitativo (metano 0,005 % v/v, 50 ppm) expresándose el resultado como si toda la materia orgánica fuese metano.

La respuesta del FID es proporcional al número de carbonos que posea la molécula detectada, teniendo por consiguiente el dato a obtener sólo un valor de comparación con otras muestras.

Si fuese necesaria la determinación cualitativa y/o cuantitativa de alguna sustancia en particular, se deberá desarrollar una técnica apropiada para ello.

5.1. Preparación del equipo

- Columna a utilizar: N°2 en canal A
- Gas portador: helio, 30 ml min^{-1}
- Detector: FID
- Temperatura de columna: 190°C
- Temperatura de inyector: 110°C
- Temperatura de detector: 210°C
- Velocidad de carta del registrador: 2 cm min^{-1}
- Volumen de inyección : $200 \mu\text{l}$

Con el cromatógrafo ya encendido según 3.4. y 3.4.2, y el registrador encendido y conectado según 3.5. y 3.5.2., proceder como sigue:

- (1) Llevar llave "COL OVEN" a posición "FAN ONLY".
- (2) Abrir manualmente la puerta del horno de columnas y conectar si es necesario columna N° 2 en canal A. (ver 3.1.2.).

SOLO ES NECESARIO CONECTAR UNA COLUMNA EN EL CANAL A. EL CANAL B PUEDE QUEDAR VACIO O CON LA COLUMNA QUE ESTE CONECTADA

- (3) Conectar gas portador HELIO (ver 3.2.) a canal A y hacerlo circular.
- (4) Medir flujo en canal A según 3.3.2. y ajustarlo si es necesario a 30 ml min^{-1} .

El cambio de flujo no es instantáneo, luego de accionar "FLOW CONTROLLER" dejar estabilizar antes de medir.

CON EL MEDIDOR DE FLUJO POR BURBUJAS MAS PEQUEÑO (10 mL) EL RECORRIDO DE LA BURBUJA PARA 10 mL DEBE HACERSE EN 20 SEGUNDOS. MEDIR EL TIEMPO CON UN CRONOMETRO

- (5) Encender generador de hidrógeno y conectar, suministrar aire a FID según 3.6.1. y 3.6.2.
- (6) Encender FID según 3.4.2.
- (7) Llevar ruedita "INITIAL TEMP °C" a posición 190.

- (8) Llave "COL OVEN" a posición "HTR & FAN".
- (9) Conectar el cilindro muestreador al sistema de entrada de muestras (ver.3.7).
- (10) Conectar el cilindro conteniendo el patrón cromatográfico (metano 0,005 % en helio) al sistema de entrada de muestras (ver 3.7.).
- (11) En el módulo de control FID llevar perilla "ATTENUATOR" a posición 1 y presionar tecla "RANGE 10^{-12} ".
- (12) En módulo "READOUT TEMPERATURE CONTROLLER" presionar tecla "UPR", y girar en módulo control FID la perilla "ZERO" hasta que la lectura del indicador digital oscile entre 0 y 1.

Al lograrse esta posición de balance del FID, la pluma del registrador se ubicará en el cero de la carta ± 2 divisiones. Si esto no ocurriere, verificar posición de cero del registrador y ajustarlo si fuese necesario (ver 3.5.3.).
- (13) En el registrador girar ruedita "CHART SPEED" a posición 2.
- (14) Verificar si inyector, hornos de columna y detector se encuentran a la temperatura necesaria. Esto está indicado por NO estar encendidas las luces "NOT READY".

EN EL INDICADOR DIGITAL SE PUEDE LEER LA TEMPERATURA DE CADA UNA DE LAS PARTES. PARA ELLO SOLO ES NECESARIO APRETAR LA TECLA CORRESPONDIENTE

- (15) En módulo de control FID llevar perilla de "ATTENUATOR" a posición 8 y presionar tecla "RANGE 10^{-11} ".

Equipo listo para efectuar el análisis.

5.2. Obtención de cromatogramas

- (1) En registrador llave "CHART" a posición "ON". Comprobar que la carta se deslice libremente.
- (2) Verificar si la palanca que acciona la válvula muestreadora se halla en posición "CARGA" (horizontal).
- (3) Abrir cilindro de gas patrón (ver 3.7.), comprobar que circula por el sistema de inyección de muestra.
- (4) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar el cilindro de gas portador y esperar 5 segundos.
- (5) Accionar simultáneamente llave "PEN LIFT" a posición "ON" (la pluma del registrador inicia su trazo sobre la carta) y la palanca de la válvula muestreadora del canal A a posición "INYECCION" (vertical, girar en sentido de las agujas del reloj).
- (6) Aproximadamente al minuto aparecerá un pico en el trazo de la carta. Este corresponde al pico de la mezcla patrón. Identificar este cromatograma como S_1 .
- (7) Llevar palanca de válvula muestreadora a posición "CARGA".
- (8) Luego de transcurrido aproximadamente un minuto de la aparición del pico en el registrador, llevar "PEN LIFT" a la posición "OFF" (se suspende el trazo en la carta).

- (9) Efectuar duplicado de gas patrón. Repetir desde 5.2.2. a 5.2.8. Identificar este cromatograma como S_2 .
- (10) Abrir cilindro muestreador (ver 3.7.). Comprobar que circula por el sistema de introducción de muestra.
- (11) Cumplido el tiempo de barrido indicado, cerrar muestreador y esperar 5 segundos.
- (12) Inyectar según 5.2.5.
- (13) Aproximadamente al minuto, comenzarán a aparecer picos en el trazo de la carta. No se puede prever actualmente la duración del cromatograma. Hasta que se acumule experiencia con muestras reales, considerarlo finalizado cuando la línea de base vuelva a ser plana durante 5 minutos. Llevar el registrador "PEN LIFT" a posición "OFF".
- (14) Si el o los picos resultan demasiado grandes para entrar en escala (picos con el vértice fuera de la carta) atenuar convenientemente (recordar que cada posición mayor de "ATTENUATOR" disminuye los picos a la mitad, y cada tecla de "RANGE" a la décima parte) y repetir el cromatograma desde 5.2.10 hasta 5.2.13.
- (15) Si los picos son muy pequeños (pico mayor, menor de 5 divisiones de la carta) o no se detectan llevar perilla "ATTENUATOR" a 4 y presionar tecla "RANGE 10^{-12} " y repetir el cromatograma desde 5.2.10 hasta 5.2.13.
- (16) Si se obtuvo el cromatograma efectuar triplicado del análisis de la muestra. Repetir desde 5.2.10 en las condiciones adecuadas de atenuación. Identificar los cromatogramas como M_1 , M_2 y M_3 .

- (17) En el registrador llave "CHART" a posición "OFF".
- (18) Barrer sistema de introducción de muestras según 3.7. Retirar muestreador.
- (19) Retirar del registrador la carta con los cromatogramas y proceder según capítulo 6 (Cuantificación y calibración).

5.3. Apagado de equipos

Si no fuese necesario realizar una nueva determinación de materia orgánica, proceder como sigue:

- a) Gas portador: Cerrar válvula "SHUT OFF VALVES" de canal A y cerrar llave general del cilindro de gas portador.
- b) Aire: Cerrar llave general del cilindro de aire comprimido. Dejar bajar la presión de salida a cero (ver 3.6.2.) y cerrar válvula "AIR" "A".
- c) Hidrógeno: Simultáneamente apagar generador de hidrógeno. Llave "POWER" a posición "OFF" (ver 3.6.1.) y dejar bajar la presión en el generador. Cerrar válvula "HYDROGEN" "A".
- d) FID: En módulo de control, presionar tecla "OFF".
- e) Horno de columnas: Llave "COL OVEN" a posición "OFF".
- f) Inyectores, horno de detector y registrador: No es necesario apagarlos.

Si el tiempo de detención del equipo fuese mayor de 24 horas, apagar completamente el sistema cromatográfico (teclas "POWER" en cromatógrafo y registrador).

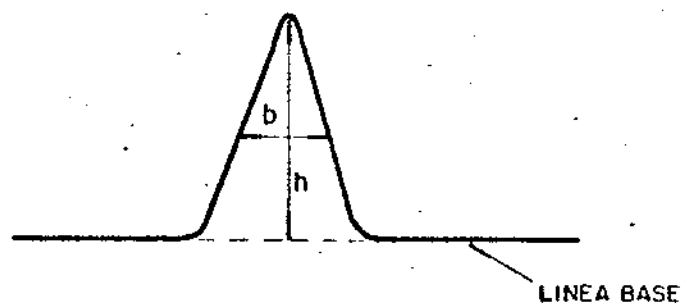
6. CUANTIFICACION Y CALIBRACION

En cromatografía gaseosa los datos cuantitativos se obtienen de la respuesta del detector a los compuestos analizados. Esta respuesta se encuentra representada en forma de pico en el registrador, y se puede cuantificar midiendo su área.

La comparación del área de un pico de muestra con el área de un pico de estándar (concentración conocida) da la concentración de la muestra.

6.1. Medición del área de picos

El área de un pico se determina manualmente de la siguiente manera:



$$A = b \times h$$

donde:

h = altura del pico

b = ancho del pico a la mitad de la altura (base media).

Para determinar la altura, prolongar la línea base del cromatograma dentro del pico, (en la fig., línea cortada), y medir desde allí al vértice del pico. Medir b a la mitad de esta altura.

La altura se puede medir con una regla con precisión de $\pm 0,5$ mm. La dimensión b , que es mucho menor, debe medirse con un calibre tipo "Mauser", al 0,1 de mm.

Se recomienda efectuar las mediciones, sobre todo de b , siempre del mismo lado del trazo de tinta (exterior o interior). El espesor de este trazo puede ser significativo en la dimensión a determinar.

6.2. Medición del área de picos no resueltos totalmente

En las determinaciones de H_2 , N_2 y CO_2 , la medición del área de los picos correspondientes no ofrece dificultad, pues los componentes se hallan perfectamente separados y con picos simétricos (ver Ejemplo 1).

En la determinación de materia orgánica, la técnica que se utiliza (ver 5.) no permite obtener picos resueltos de todos los componentes posibles. Como no se intenta determinar concentración de cada compuesto sino materia orgánica total esto no influye en el dato a obtener.

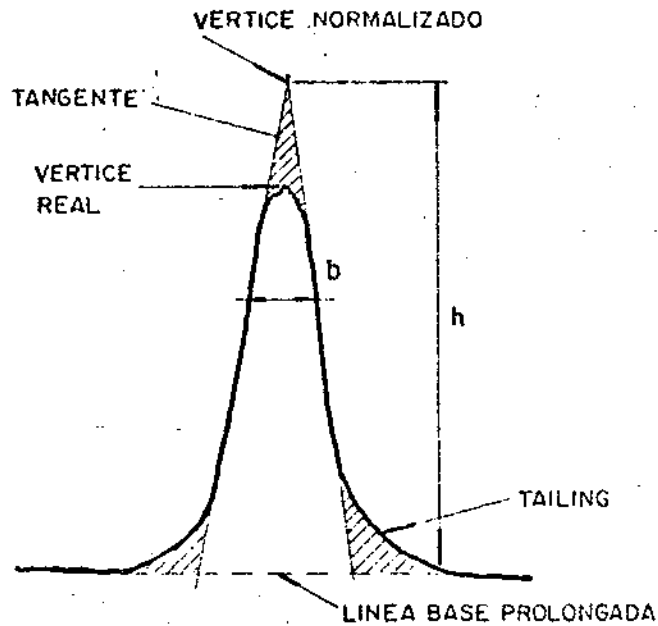
La medición del área de picos no resueltos totalmente resulta más trabajosa, y al no conocerse cuál va a ser la configuración real

del cromatograma a obtener no se pueden indicar aún más que recomendaciones generales.

- Los picos se miden por triangulación en la forma indicada en 6.1.

- Los datos de b y h se determinan para cada pico individual. (Ver Ejemplos 1, 2 y 3).

Ejemplo 1



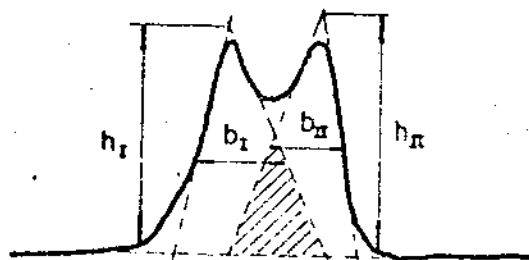
En algunos casos, los picos cromatográficos pueden no ser suficientemente agudos para poder determinar su vértice con precisión (por incluir por ejemplo dos picos no resueltos), o por poseer cola ("TAILING"). En estos casos es necesario normalizarlos. Se trazan tangentes a sus lados y se prolonga la línea de base, en este triángulo se determinan h y b .

Nótese que la zona que se agrega al vértice queda aproximadamente compensada por las zonas que no se incluyen en la unión de los lados con la base.

Se recomienda el uso de lápiz de punta afilada para efectuar todas estas normalizaciones y el cuidado en el trazado de tangentes y prolongación de líneas de base.

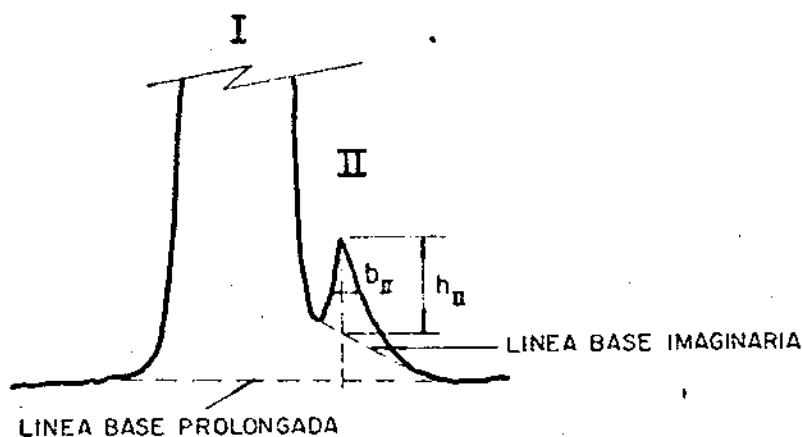
Ejemplo 2

I II



En este caso los picos I y II no se hallan totalmente resueltos. Se triangula cada uno de ellos, como en el caso anterior, se determina el área individual y se suman ambas. Nótese que la zona en que ambos triángulos se superponen (rayada) queda compensada aproximadamente por la zona triangular (unida por el vértice) que no se determina.

Ejemplo 3



En este caso el pico I (no dibujado completamente) se mide en forma habitual. Al pico II se le traza una línea de base imaginaria siguiendo la pendiente de la cola de I. La lectura h se mide del vértice del pico (real o normalizado) hasta su línea de base imaginaria y en forma perpendicular a la línea de base prolongada del cromatograma.

La utilización de estas técnicas permite determinar el área de cromatogramas poco resueltos, pero evidentemente la precisión del dato obtenido es menor.

6.3. Uso de patrones gaseosos para calibración

El método a emplear se denomina calibración directa. Se utiliza una dilución (en cantidad conocida) de la sustancia que se quiere determinar en un diluyente adecuado (generalmente similar al gas portador) y se compara el área del pico cromatográfico de este estándar con el área del pico cromatográfico de la muestra incógnita.

En estas condiciones no es conveniente que exista una diferencia de concentración entre muestra y estándar mayor de 1 a 20 y debe correrse un cromatograma de estándar por cada muestra incógnita.

Los patrones usados en las técnicas respectivas permiten, en las condiciones indicadas (ver 4 y 5), determinar concentraciones aproximadas de N_2 y CO_2 entre 0,1 y 2 % y de H_2 entre 0,01 y 0,2 %. Con respecto a materia orgánica, el límite preciso de aplicación del estándar indicado estará condicionado por el número de impurezas y su concentración relativa en las muestras reales. Estos límites de aplicación se refieren a concentraciones de impurezas de la muestra incógnita tales que sus picos cromatográficos no sean demasiado pequeños para poder ser medidos correctamente, o demasiado grandes para que escapen de la escala del registrador. En estas condiciones el pico del estándar tiene una altura aproximada a la mitad de la carta del registrador.

Para ampliar el intervalo de aplicación de los estándares ver 7.1. a 7.5.

6.4. Cálculos

Una vez corridos los cromatogramas de muestra incógnita (por triplicado) y mezcla patrón o estándar (por duplicado), se miden las áreas de los picos correspondientes (ver 6.1. y 6.2.).

VERIFICAR QUE EN LA MUESTRA INCOGNITA EL PICO QUE SE DETERMINA SEA EL DEL COMPUESTO DESEADO. COMPARAR SU TIEMPO DE RETENCIÓN CON EL DEL ESTANDAR. EN FORMA PRACTICA, LA DISTANCIA MEDIDA DESDE EL COMIENZO DEL TRAZO DE LA LINEA BASE AL VERTICE DEL PICO DEBEN SER LAS MISMAS

La concentración en volumen por ciento de volumen total de un compuesto dado por:

$$C_M \% = \frac{C_S \times A_M}{A_S}$$

donde:

C_S = concentración de estándar en % v/v

A_M = área promedio de los picos de muestra M_1 , M_2 y M_3

A_S = área promedio de los picos estándar S_1 y S_2

También puede expresarse como:

$$C_M \% = \frac{C_S \times h_M \times b_M}{h \times b}$$

donde:

h_M = altura promedio de los picos de la muestra M_1 , M_2 y M_3

b_M = semibase promedio de los picos de la muestra M_1 , M_2 y M_3

h_S = altura promedio de los picos de los estándares S_1 y S_2

b_S = semibase promedio de los picos de los estándares S_1 y S_2

Para el caso particular de materia orgánica con picos de muestra incógnita no resueltos, ya se indicó en 6.2. cómo determinar su área.

En esta caso deberán sumarse las áreas de todos los picos de la muestra incógnita.

El cálculo se realiza en la forma ya indicada y el resultado se expresa en volumen por ciento de volumen total (% v/v) o partes por millon (ppm = μ l por litro).

Al utilizarse un estándar de metano, se debe aclarar "materia orgánica total , expresada como metano = xx %".

7. PREPARACION DE PATRONES GASEOSOS

En la sección 2.2.b) se indican algunos patrones gaseosos cuantitativos, ya preparados en cilindros presurizados, los cuales resulta conveniente disponer. Se ha seleccionado una concentración de impurezas y tipo de diluyente que cumplan, dentro de las especificaciones de pureza del H_2S de planta, con los requerimientos de un patrón cromatográfico de calibración. Cuando no se puede disponer de cilindros de patrones o el ámbito de análisis a cubrir exceda su capacidad (ver 6.3.) éstos deben ser preparados en el laboratorio.

No pudiendo preverse qué patrón deberá prepararse, no se dará aquí un método específico sino indicaciones generales.

7.1. Ampollas de dilución

- Las mezclas se preparan en las ampollas provistas de porta septum, que se muestran en la fig. 1.
- Se calibra su volumen en la forma habitual (peso del agua que ocupa todo el volumen comprendido entre las llaves cerradas, y con porta septum colocado).
- Siendo su volumen de aproximadamente un litro, calibrar al 0,5 ml.
- Identificar cada ampolla con su volumen correspondiente.
- Las llaves, conviene que sean "para vacío" de buena calidad, evitando su lubricación excesiva. El porta septum al ser de Teflon no necesita lubricante.
- Las ampollas deben ser limpiadas en forma similar a cualquier material analítico de vidrio.
- La rosca de ajuste del septum debe ser apretada lo justo para evitar pérdidas. Una presión excesiva hace perder elasticidad al septum y acorta su vida útil. (Esto también es válido para los inyector del cromatógrafo).
- Los septum son la única parte "gastable" de estas ampollas. Por ser membranas elásticas, los pinchazos de las agujas se auto obturan hasta que la repetición de éstos en un mismo sector produce un agujero que anula este efecto. (Ver 9.4.).

- No puede indicarse con seguridad la vida útil de un septum. Depende de varios factores, entre ellos, tipo y estado de la punta de las agujas, distribución de los pinchazos, etc. No obstante, se puede considerar alrededor de 30 pinchazos a realizar antes que se arruinen.

Cuando se vaya a preparar un patrón, sacar el septum y controlar visualmente su estado. De ser necesario, cambiarlo. Una idea de su estado lo da también la "facilidad" con que penetra la aguja.

7.2. Carga del diluyente

- De ser posible se utiliza como diluyente el mismo gas que se va a usar como portador en el análisis a realizar.
- De usar otro tipo de gas, éste no debe interferir con la sustancia a determinar en las condiciones cromatográficas a utilizar. Por ejemplo con la columna N° 3 PORAPAK Q.S., no se puede preparar un patrón de hidrógeno en nitrógeno pues esta columna no los separa. Se puede en cambio usar este patrón en columna N° 1, MOLECULAR SIEVE 5A.
- Si no se usa gas portador como diluyente, deberá también tenerse en cuenta la pureza del gas que se utiliza. Muchos cilindros comerciales de gases pueden poseer impurezas en mayor concentración que la del patrón a preparar. Una vez llena la ampolla con diluyente, se deberá hacer un cromatograma, blanco de aquel, para comprobar su pureza. Esto también sirve como control de que la ampolla ha sido correctamente "limpiada" de su contenido gaseoso anterior.
- Las ampollas se cargan con diluyente, por "barrido" con éste, del aire o muestra anterior que contenga.

- El "barrido" se hace con ambas llaves abiertas, conectando una de las entradas con una goma limpia al cilindro de diluyente y haciendo circular a éste. No debe utilizarse un caudal demasiado alto, pues podría expulsar los vástagos de las válvulas
- El tiempo correcto de "barrido", para asegurar todo el desplazamiento del contenido anterior, dependerá del caudal gaseoso que se utilice.

La realización de los blancos ayuda a fijar con más precisión este parámetro.

- Durante el "barrido" se debe purgar la rama lateral que contiene el porta septum. Para ello, aflojar la rosca de ajuste y el septum y cerrar la llave de salida de la ampolla.

ABRIR LA LLAVE DE SALIDA ANTES DE REAJUSTAR LA ROSCA
--

- Se puede considerar, en la mayoría de los casos, que pasar 3 veces su volumen de gas por una ampolla produce un correcto barrido. (Lo mismo en el caso de la rama lateral).
- Al finalizar el llenado, mientras pasa el gas, desconectar la goma de entrada y cerrar rápidamente las llaves de entrada y salida. Cerrar el cilindro de gas diluyente.
- Con la ampolla de diluyente llena y a presión atmosférica se carga la sustancia patrón.

7.3. Carga del patrón

- Es necesario contar con gases de pureza conocida, lo más alta posible, para preparar estas mezclas..
- Los cilindros con patrones gaseosos pueden ser utilizados, cuidando de usar el mismo diluyente.
- Tener en cuenta este factor de corrección para el correcto "título" de la mezcla. Por ejemplo: si se cargan 100 μ l de un gas de pureza 95 %, considerar una carga de 95 μ l.
- Los gases patrón se cargan en las ampollas, ya llenas con diluyente, por medio de jeringas para gases a través del septum.
- Para un mejor uso de las jeringas se recomienda ver 8.4.
- La jeringa se carga con gas patrón, extrayendo éste con la aguja como se ve en la fig. 4.
- El tubo de goma látex debe ser purgado de aire, antes de extraer la muestra, teniendo en cuenta las recomendaciones hechas para purga de ampollas.
- Teniendo el extremo abierto de la goma un cierre hidráulico no es necesario mantener, luego de purgada, el flujo de gas.
- Repurgar si se quiere obtener una nueva muestra.
- La cantidad de gas patrón a diluir en la ampolla dependerá de la concentración deseada.

- La capacidad de la jeringa a utilizar deberá ser elegida con el criterio que se utiliza para toda medición volumétrica.
- Una vez inyectado el patrón en la ampolla cargada con diluyente, se debe esperar por lo menos 30 minutos para lograr que la mezcla gaseosa se homogenice por difusión del patrón que puede quedar en el brazo lateral y evitar que al extraerse una muestra como estándar esta no corresponda al "título" de la mezcla.

7.4. Concentración del patrón

Las concentraciones del patrón en el diluyente se expresan volumen en volumen (v/v, volumen de patrón por volumen de mezcla).

Siendo la ampolla de un litro de capacidad (10^6 μ l), el agregado de 100 μ l (concentración 100 ppm v/v, ó 0,01 % v/v) daría un error de 0,01 % si no se toma en cuenta.

Para las técnicas cromatográficas este error es despreciable pudiendo desecharse la corrección por el volumen agregado.

En el caso de diluciones más concentradas (por ej. cercanas al 1 % ó 10.000 ppm) esta corrección debe hacerse.

Aunque el volumen de la ampolla es muy grande (10^6 μ l) con respecto a lo que se extrae cada vez que se usa el estándar (normalmente 200-250 μ l por inyección), diez extracciones, por ejemplo disminuirían la presión interior en $\sim 0,3\%$. En este caso, al retirar la jeringa del septum, ésta se encontraría a menor presión que la atmosférica, difundiendo aire en su interior y variando el "título" de la mezcla estándar. Por consiguiente no es conveniente repetidos usos de una misma carga de ampolla.

7.5. Patrones sin dilución

En el caso de concentraciones altas (por ejemplo cercanas al 10 % v/v o mayores), pueden inyectarse directamente gases patrones sin diluir. Considerando que de la muestra incógnita se han inyectado 200-250 μ l, una inyección de 25 μ l de sustancia patrón puede hacerse perfectamente utilizando jeringas para gases de 100 μ l de capacidad. Se deberán seguir las recomendaciones de la sección 7.3. Un adecuado uso de los sistemas de atenuación del cromatógrafo, permite también ampliar el ámbito de uso de los patrones ya sean puros o diluidos.

Cada uno de los dos detectores (TCD y FID) poseen atenuadores (teclas o perillas "RANGE" y "ATTENUATOR") que disminuyen o aumentan la señal en forma lineal.

Las perillas de "ATTENUATOR" por un factor dos, y las teclas "RANGE" por un factor diez.

Así, por ejemplo, el área o altura de un pico cromatográfico en el registrador aumentará al doble si se pasa de atenuación 2 a 1; 64 a 32, etc., y diez veces si se pasa de intervalo 5 a .5; .5 a .05, etc.

Si la cantidad de patrones a inyectar fuera del orden de unos pocos microlitros, al ser las jeringas para gases de capacidad relativamente grande (desde 100 microlitros o más), ésto no podría hacerse con precisión. En este caso es conveniente utilizar los atenuadores. Otro caso equivalente a modo de ejemplo sería el siguiente: en una muestra incógnita una sustancia a determinar se encuentra en una concentración aproximada de 0,01 % y se dispone un patrón de 1 %.

El patrón y la muestra se encuentran en cilindros, y se inyectan con válvula de muestreo no pudiéndose en este caso variar la cantidad de "inyección".

La atenuación elegida para obtener el cromatograma de la muestra haría que el pico de estándar salga de escala no pudiéndose así medirlo (relación de áreas 1:100) o en el caso inverso, que el pico de muestra sea muy pequeño o indetectable.

Lo que corresponde es pasar la muestra con la atenuación correcta para ella y atenuar cuando se pasa el estándar (en este caso por un factor 100). Se considera entonces que el área del pico de estándar corresponde a una concentración del 0,01 %.

8. INDICACIONES COMPLEMENTARIAS

Se detallan aquí algunas indicaciones, que si bien no pertenecen a la técnica analítica en sí, pueden ayudar a una mejor aplicación de ella.

8.1. Entrenamiento del operador

Resulta conveniente que el personal que aplique esta técnica tenga conocimiento de los fundamentos teóricos y prácticos de la cromatografía gaseosa y se familiarice con los equipos a utilizar. Si bien se han fijado los parámetros experimentales (flujo, temperatura, atenuación, etc.) y las condiciones de los equipos para lograrlos (posición de llave, lectura de diales, etc.), debe adquirirse cierta destreza manual y un somero conocimiento de las causas y efectos que producen. Por consiguiente se recomienda un entrenamien-

to teórico práctico corto (dos o tres semanas) del futuro operador.

8.2. Conectores tipo "Swagelok"

Tanto las columnas como otros componentes del sistema neumático del equipo cromatográfico se conectan utilizando uniones tipo "Swagelok".

Estas consisten (ver fig. 5) en unas virolas ("ferrules") que colocadas anularmente en la cañería a conectar, se ajustan con una tuerca ("nut") en la superficie interior cónica del conector correspondiente.

Para un cierre eficaz y evitar dañar las virolas y/o roscas de las tuercas, se recomienda:

- a) Verificar las coincidencias de medidas de caño y conectores.
- b) La superficie de las virolas debe estar libre de partículas que puedan dañarlas.
- c) Alinear lo mejor posible el caño y el conector a unir. No atraer uno a otro con el ajuste de la tuerca.
- d) No sobreapretar la tuerca. Ajustar la tuerca con la mano y luego 1/4 de vuelta con una llave fija adecuada. Si existe una pérdida puede efectuarse un ajuste razonable.

8.3. Acondicionamiento de columnas

Toda columna cromatográfica nueva necesita un tratamiento de acondicionamiento previo a su uso analítico.

Este tratamiento elimina restos de solventes utilizados en su preparación, humedad, etc.; en el mismo caso se encuentran columnas no nuevas, pero inactivas por largo tiempo.

Para acondicionar una columna, conectarla en la forma habitual al inyector, NO conectando la salida al detector.

Con flujo de gas portador de $10-15 \text{ ml min}^{-1}$, calentarla durante aproximadamente 10 horas a una temperatura 25°C menor que la temperatura máxima de operación en cada caso.

Para las columnas que se indican en este manual (ver 2.2.9.) dichas temperaturas máximas son:

- Columna 1, Molecular Sieve 5A = 250°C
- Columna 2, Silicona D.C. 200 30 % = 200°C
- Columna 3, Porapak Q.S. = 250°C

8.4. Jeringas tipo "Hamilton"

En las técnicas descritas en este Manual, no se utilizan mayormente jeringas para inyección de muestras. No obstante se deben tener en cuenta algunas recomendaciones.

- En las jeringas para líquidos los émbolos, aún de las de igual capacidad NO son intercambiables.
- Para inyectar gases deben usarse jeringas para gases. Las de líquidos no hacen buen cierre con el émbolo y la muestra puede retroceder y escaparse.

- El sistema neumático del cromatógrafo trabaja con una ligera sobrepresión (ver manómetros, lado derecho). Al inyectar vía inyector tener cuidado que el émbolo no sea expulsado por ésta.
- Hay que enjuagar varias veces una jeringa con la muestra. Las jeringas tienen un "volumen muerto" relativamente grande (Por ejemplo la aguja de una jeringa de gases de 250 µl puede tener un volumen de 13 µl).
- Al inyectar gases con una jeringa y aguja, tener en cuenta la difusión de la muestra o de la atmósfera. Debe minimizarse el lapso entre "llenado" de jeringa e inyección. Se puede solucionar pinchando la aguja en un tapón de goma blanda inmediatamente de cargarla y hasta el momento de la inyección.
- Las agujas de jeringas para gases tienen punta recta, no biselada, y pueden actuar como "sacabocados" en los septums, taponándose. Al inyectar (o cargar una muestra), ésta puede escaparse por la parte trasera (o penetrar aire atmosférico) dando el análisis un resultado erróneo.
- Se nota el taponamiento citado por no correr libremente el émbolo. Destapar bombeando repetidas veces.

9.5. Limpieza del sistema de entrada de muestras

Puede ocurrir que el sistema de entrada de muestra, incluyendo las válvulas muestreadoras ("SAMPLING VALVES"), se obstruya. Aunque se supone que los gases que circulan por él no poseen partículas en suspensión, el H_2S puede dar lugar a deposiciones de azufre que obstruyan, sobre todo, los "LOOPS" de las válvulas. Es-

te riesgo puede minimizarse purgando el sistema en la forma recomendada en los capítulos correspondientes a su uso, y no dejándolo cargado con H_2S en forma innecesaria.

Si pese a los cuidados se produjese un taponamiento, éste se notará, al circular muestra o estándar por el sistema, por menor burbujeo en el absorbedor.

Para limpiar llaves muestreadoras y la tubería que conecta los cilindros a ella, proceder como sigue:

- Desconectar los cilindros muestreadores y patrones de las tuberías de entrada.
- Desconectar la tubería a las entradas de las válvulas.
- Desconectar las salidas de las válvulas de el sistema de absorción.
- Con una jeringa, u otro medio adecuado, hacer circular sulfuro de carbono por la tubería de entrada, el interior de la llave y la tubería de salida del absorbedor.

P E L I G R O

EL SULFURO DE CARBONO ES UN LIQUIDO ALTAMENTE
INFLAMABLE Y VOLATIL

- Una vez destapados, secar cada componente pasando por corriente de aire o nitrógeno por su interior.
- Volver a armar el sistema, controlando que no haya pérdidas.

9. ESTADO ACTUAL DEL METODO Y APLICACION EN LA P.E.A.P.

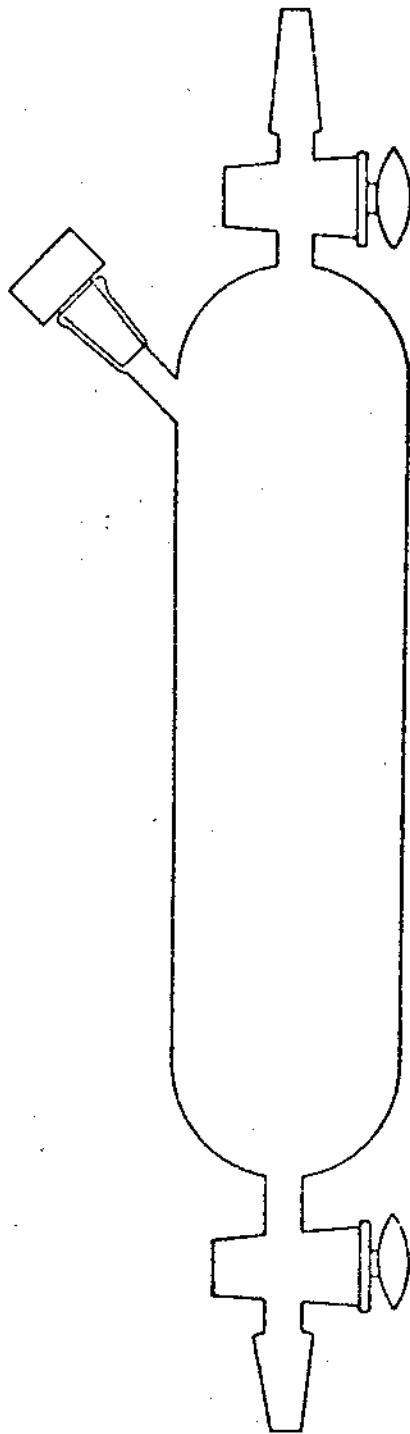
Con las técnicas y equipos hasta aquí descriptos se han analizado muestras artificiales (impurezas agregadas), sulfuro de hidrógeno generado en el laboratorio por el método del sulfhidrato de sodio/ácido, y sulfuro de hidrógeno comercial, marcas "Matheson" y "Airco".

10. BIBLIOGRAFIA

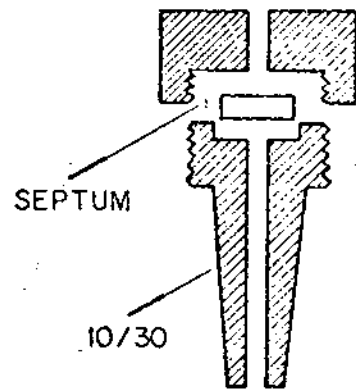
- 1) Fundamentals of gas analysis by gas chromatography. Brian Thompson. Varian Associates (1971).
- 2) Desarrollo de métodos para el estudio de impurezas en sulfuro de hidrógeno por C.G. D.A. Zonis y O.A.Lires , PQ/Q/FQ-37.
- 3) Manual Strip Chart Recorder. Model 9176, Varian.
- 4) Manual Hydrogen Generator. Operation and Maintenance Instruction General Electric, 1979.
- 5) Manual Gas Chromatograph Series 3700. Varian.

Figura N° 1

Ampolla para dilución de gases



A



B

B: Detalle del inyector
material = Teflon

A: Ampolla para carga de gases por barrido. Material vidrio Pyrex

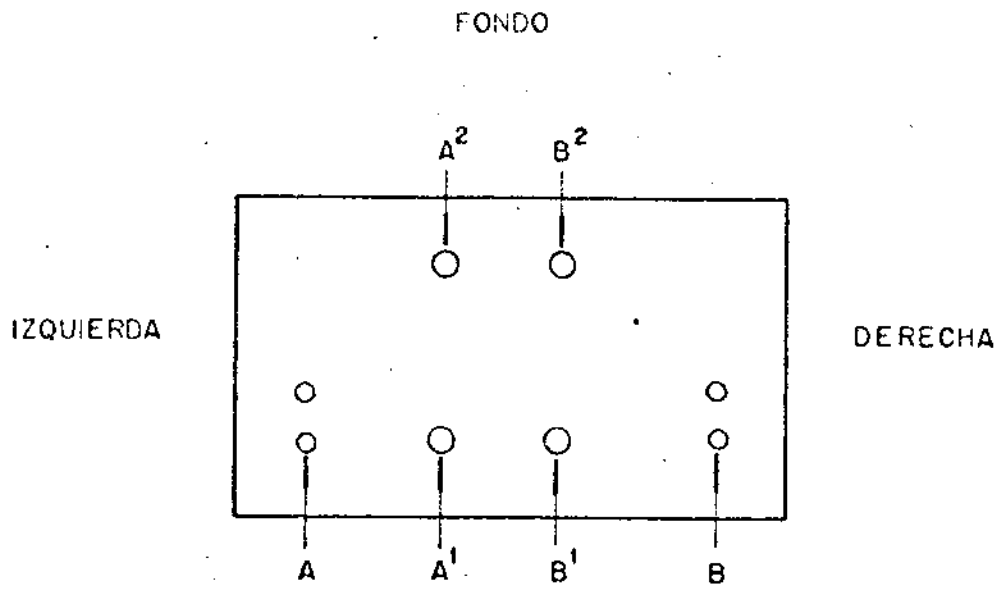


Figura N° 2

Conexión de columnas

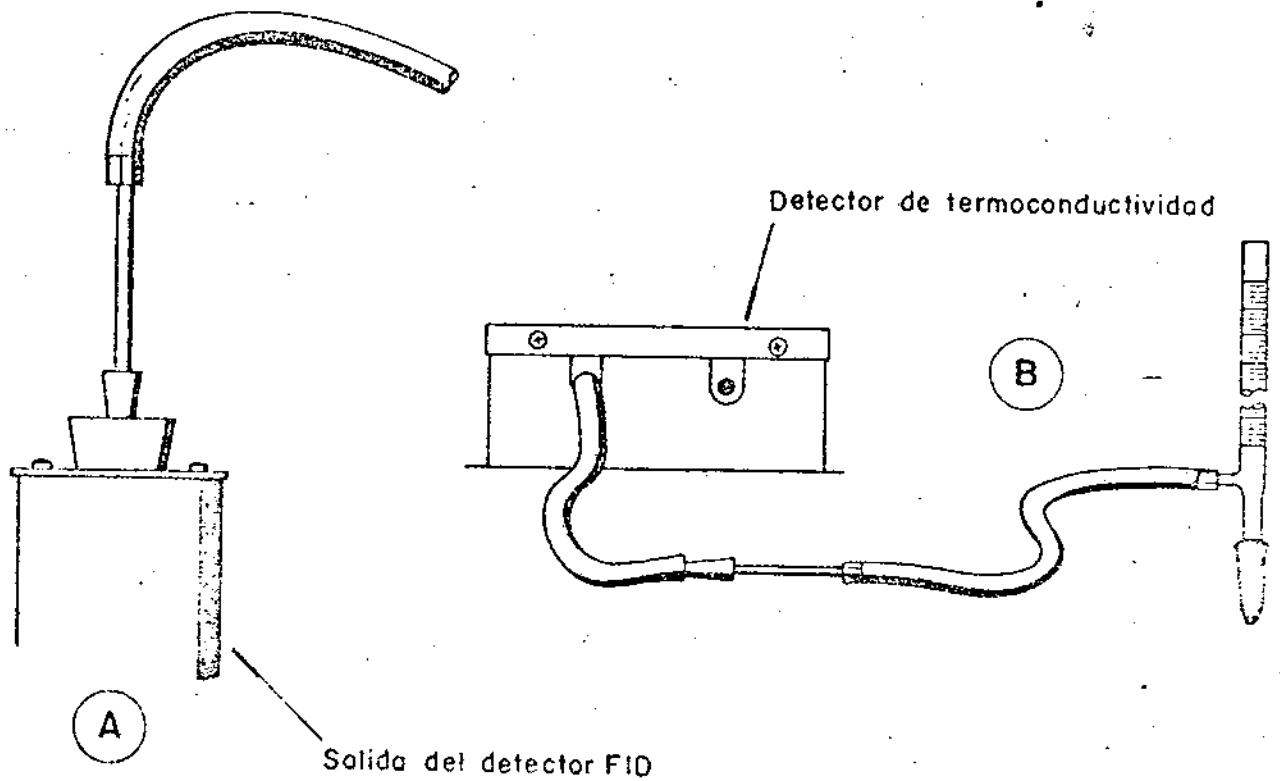


Figura N° 3

Conexión de medidor de flujo

A: conexión para FID

B conexión para TCD

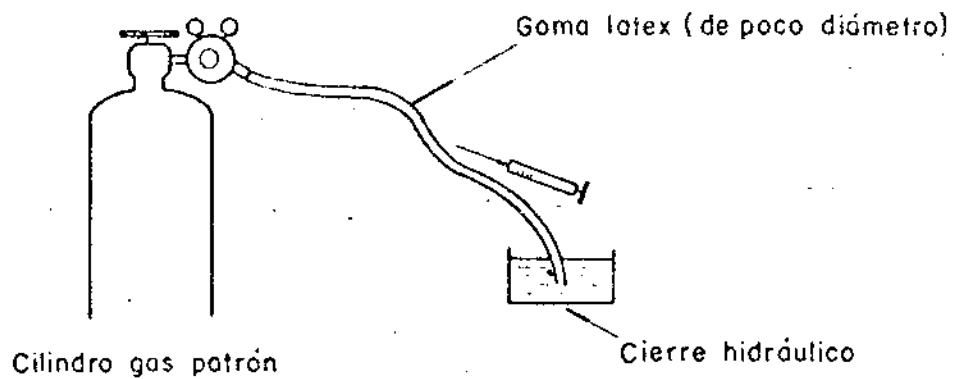
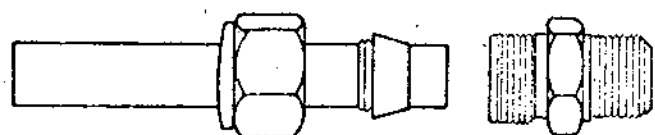
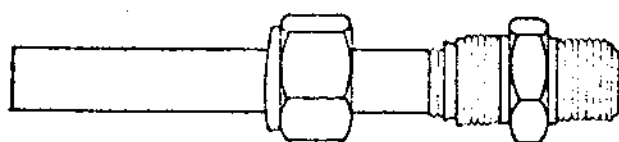


Figura N° 4

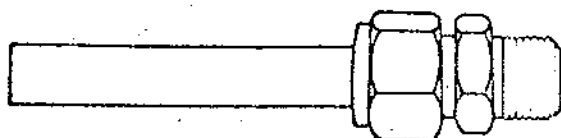
Llenado de jeringas con gas patrón



Swagelok, presentado



Tubo ya introducido en el conector



Nuez ya ajustada

Figura N° 5

Unión tipo Swagelok

ANEXO I

Aplicación a muestras del área 2000

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS
 - 2.1. Equipo necesario
 - 2.1. Operación
3. PRESENTACION DE RESULTADOS

1. INTRODUCCION

Las muestras identificadas con los números 105, 106, 116, 121, 122, 123 y 124, provenientes del área 2000 pueden ser analizadas con las técnicas ya descriptas en este manual.

En este ANEXO se indicará el tratamiento previo al análisis, al que deben ser sometidas las muestras 105, 106 y 121. Por las condiciones de presión y temperaturas de los puntos de toma en planta, los muestreadores que las contienen pueden encontrarse, en el laboratorio, a presión menor que la atmosférica.

El trasvase a recipientes metálicos de menor volumen, al aumentar la presión de la muestra, permitirá la utilización del sistema de válvulas de inyección del cromatógrafo.

2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

2.1. Equipo necesario

Se debe contar con una línea de vacío construída con tuberías y válvulas de acero inoxidable 316 L, similar a la que se indica en la figura 1. Las conecciones de los muestreadores M_1 y M_2 a la línea principal deben ser adaptables a las que éstos posean. Al no conocerse las características de éstos, no se pueden indicar detalles de construcción ni dimensiones. Como norma general usar caño de 12 mm de diámetro interno y el menor volumen muerto posible.

Los muestreadores M_1 y M_2 son de 150 ml de capacidad y contienen una misma muestra.

El muestreador presurizado (M_p) y su válvula (D), también están contruídos en acero inoxidable 316 L. El volumen de M_p es aproximadamente de 65 ml con dimensiones internas de 15 mm de diámetro por 95 mm de largo. Se conecta a la línea con conecciones similares a las de M_1 y M_2 .

2.2. Operación

TODAS LAS VALVULAS PERMANECERAN CERRADAS HASTA QUE SE INDIQUE LO CONTRARIO

2.2.1. Se conectan muestreadores M_1 , M_2 y M_p a la línea de vacío metálica.

2.2.2. Con el sistema de vacío funcionando se abren completamente las válvulas A y D. Comprobar que no existan pérdidas en las uniones de los muestreadores.

En caso de que existan proceder con los ajustes o reparaciones necesarios.

2.2.3. Una vez evacuada la línea metálica cerrar la válvula A.

2.2.4. Colocar un termo con nitrógeno líquido en M_p , de manera tal que el fondo de éste quede sumergido aproximadamente 2 cm.

2.2.5. Abrir completamente las válvulas B de M_1 y C de M_2 . La muestra contenida en éstos comienza a condensarse en M_p .

2.2.6. Luego de 5 minutos elevar el nivel del nitrógeno líquido de manera que cubra otros dos o tres centímetros más del fondo de M_p .

2.2.7. Luego de 5 minutos las muestras deben haber destilado totalmente a M_p . Cerrar válvulas B, C y D. Retirar termo con nitrógeno líquido. Desconectar muestreadores.

El muestreador M_p , cuando llegue a temperatura ambiente, se encuentra en condiciones de ser conectado al sistema de entrada de muestras del cromatógrafo y proceder al análisis. La presión de M_p , a temperatura ambiente, será del orden de 5 Atm.

3. PRESENTACION DE RESULTADOS

En el capítulo 6 de este Manual (Cuantificación y calibración) se indica que los resultados se expresan en % v/v.

En el caso de las muestras del área 2000 esto sigue siendo válido para la determinación de materia orgánica, pero el dióxido de carbono presente debe ser informado % en peso.

Los valores obtenidos en la forma habitual (% v/v), se equivalen a % p/p con la siguiente relación:

$$\% \text{ p/p} = \% \text{ v/v} \times 1,27$$

FIGURA N° 1

Línea de vacío para el presurizado de muestras

