

03.78.21

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DESARROLLO DE METODOS PARA ESTUDIO DE IMPUREZAS DE SULFURO
DE HIDROGENO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA.

Por: Damian A. Zonis y Osvaldo A. Lires.

1978

DESARROLLO DE METODOS PARA ESTUDIO DE IMPUREZAS EN SULFURO DE
HIDROGENO POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Por: Damian A. Zonis y Osvaldo A. Lires

RESUMEN

Se describe un método desarrollado para el análisis rápido y sistemático de impurezas en sulfuro de hidrógeno por cromatografía gaseosa.

Se indican los equipos y técnicas utilizadas y se dan algunas recomendaciones a ser tenidas en cuenta para su aplicación en un laboratorio de control de calidad.

Se acompañan los cromatogramas y resultados cuali y cuantitativos del análisis de muestras de H_2S de diverso origen.

División Fisicoquímica

1978

INDICE

página

1.- INTRODUCCION	1
2.- EQUIPOS Y ELEMENTOS	3
2.1) Cromatógrafos.	3
2.2) Columnas.	3
2.2.1) Tamiz molecular. M.S. 5A. Columna I.	4
2.2.2) Porapak QS. Columna II.	5
2.2.3) Silicona DC-11. Columna III.	5
2.3) Detectores.	6
2.4) Patrones cromatográficos.	7
2.5) Introducción de muestras.	7
3.- TECNICA	8
4.- RECOMENDACIONES	9
4.1) Equipo cromatográfico.	10
4.1.1) Materiales de construcción.	10
4.1.2) Sistema de detección.	10
4.1.3) Sistema de columnas, inyectoros.	11
4.1.4) Sistema de termostatización.	11
4.1.5) Sistema de gas portador.	12
4.2) Patrones cromatográficos.	12
5.- CONCLUSIONES	13
6.- BIBLIOGRAFIA	14
FIGURAS 1 al 9.	15-23
TABLAS I a IV.	24-30

1.- INTRODUCCION.

Se describen aquí las experiencias realizadas en este laboratorio para la determinación de impurezas en sulfuro de hidrógeno y se dan algunas pautas, que de ellas derivan, para su aplicación al análisis del que se utilice en la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada.

Las especificaciones de calidad son⁽¹⁾: 99,6% mínimo de pureza con un 0,4% máximo de CO_2 u otros gases inertes, no estando claramente definida en lo que se refiere a vestigios de materia orgánica, aunque se indica que debe ser de la menor magnitud posible. El tipo y cantidad de impurezas presentes en una muestra dada de H_2S varían considerablemente según el origen y/o forma de obtención del mismo.

El sulfuro de hidrógeno puede ser producido utilizando materias primas de origen natural o sintéticas. Entre las de origen natural (procesos primarios) podemos citar sulfuros minerales (FeS , BaS , etc), azufre, gas natural "agrio", de los que se obtiene H_2S respectivamente, por reacción con un ácido, reacción catalítica con hidrocarburos o por lavado o fijación con un absorbente adecuado. El producto obtenido por estos métodos posee mayor cantidad y variedad de impurezas, por ejemplo: H_2 , CO , CO_2 , SCO , S_2C , SO_2 , hidrocarburos, mercaptanos, etc.

Los procesos secundarios, al partir de materias primas sintéticas de composición química controlada, generan H_2S de mayor pureza y menor variedad de contaminantes. Un ejemplo de estos procesos es la reacción de NaHS con H_2SO_4 siendo en este caso las impurezas principales presentes: H_2 , CO_2 y SO_2 .

La posible presencia en el H_2S a utilizar, de algunos o todas de las especies químicas citadas y en cantidades que pueden variar desde partes por millón a partes por ciento, hace necesario elegir un método analítico que tenga la suficiente rapidez, capacidad de detección y amplitud de rango para cubrir todas las variables posibles.

Por estas causas se ha elegido la técnica de cromatografía gaseosa, la cual permite, con una adecuada elección de equipos y parámetros experimentales, resolver los problemas planteados.

Como antecedente puede citarse un Informe preliminar sobre el tema⁽²⁾.

2.- EQUIPOS Y ELEMENTOS.

2.1) Cromatógrafos:

Se utilizaron dos cromatógrafos de gases, un VARIAN AEROGRAPH 90-P y un VARIAN AEROGRAPH 1520 B. El primero de ellos es un equipo de columna única, detector de conductividad y control isotérmico de temperatura. El segundo equipo está provisto de sistema dual de columnas, detectores de ionización y termoconductividad instalados, y programación lineal de temperatura. Ambos poseen válvula de introducción de muestras gaseosas (microválvula de muestreo Carle), además de los sistemas clásicos de inyección.

Ninguno de estos equipos permite el uso de sistemas de columnas múltiples en sus distintas variedades (paralelo, serie, "Black Flush", serie "By-pass", etc).

2.2) Columnas:

La variedad de impurezas (ver 1) hace imposible utilizar una única columna cromatográfica capaz de separarlos.

Para cada grupo de sustancias a determinar (gases permanentes, hidrocarburos, mercaptanos, compuestos inorgánicos de azufre, etc.) la bibliografía cita diversas columnas capaces de lograr una adecuada separación. En la Tabla III se da una lista de ellas y sus aplicaciones. .

Para seleccionar las columnas a utilizar se tuvo en cuenta lo siguiente:

- a) Limitar el número de columnas al mínimo. Utilizar aquellas que determinasen varios compuestos simultáneamente.
- b) Un tiempo de análisis razonablemente corto.
- c) Temperaturas de operación normales. Se descartó trabajar a temperatura subambiente por no poseerse termostatos criogénicos.
- d) Que fuesen resistentes al compuesto principal.

En base a estas consideraciones, a datos bibliográficos, a experiencia previa y a disponibilidad de material se decidió

utilizar tres columnas diferentes. Esta cantidad se considera como un mínimo indispensable, no dejándose de lado la posibilidad de que una muestra dada requiera la utilización de alguna otra columna, necesaria para la resolución de un problema específico.

2.2.1) Tamiz molecular, "Molecular sieve" 5.A, (M.S. 5A)
(Columna I). •

El tamiz molecular, zeolitas sintéticas desarrolladas por Union Carbide, pertenece al grupo de rellenos sólidos activos sin presencia de una fase líquida. Son especialmente aptas para el análisis de gases (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CH_4 , etc.), con temperatura de trabajo ambiente o ligeramente superior. Se eligió el M.S. 5A pues por sus poros de menor tamaño (5Å) posee un mayor tiempo de retención, lo que permite una buena resolución con columnas de menor longitud. Este material posee el inconveniente de retener en forma casi permanente compuestos más pesados, al trabajar en condiciones normales para la separación de H_2 , N_2 , O_2 . Esto trae como consecuencia que, si se utiliza la columna en forma continua (inyecciones sucesivas), al cabo de un cierto tiempo, se eluyen compuestos de inyecciones previas, en forma de irregularidades de la línea de base, que pueden perturbar un análisis en curso. Para dar un ejemplo, el CO_2 o el H_2S pueden tardar de 3 a 4 horas para eluir en esas condiciones.

Como asimismo el agua presente en las muestras, o en el gas portador, desactiva el tamiz molecular, haciendo perder resolución a la columna, es necesaria la "limpieza" o activación de la misma por calentamiento a 250-300°C durante varias horas con pasaje de gas portador.

Se preparó una columna de acero inoxidable de 1/8" x 3 metros con MS 5A malla 30/60. Los tapones de los extremos se hicieron de lana de vidrio. Se relleno y activo en la forma habitual.

2.2.2) Porapak QS (Columna II).

El Porapak QS, marca registrada de Water Associates Inc, pertenece a la familia de los rellenos que se conoce con el nombre genérico de polímeros porosos. Estos son copolímeros de baja polaridad de hidrocarburos aromáticos con tamaño de poro uniforme y presentados en forma de pequeñas esferas. En este caso particular es un copolímero cruzado (cross-linked) de etilvinil benceno/divinil benceno con tratamiento de silanización para disminuir efectos de "cola" en los picos.

Los diversos tipos de Porapak (P, N, Q, R, S, T) varían en su composición por el agregado o no de monómeros polares. Esto produce variaciones en el orden de elución de compuestos polares, especialmente del agua.

En el caso del QS, el agua eluye luego del pico del H_2S no interfiriendo con este.

Se preparó una columna de acero inoxidable de 1/8" x 5 metros con relleno de malla 50/80, provisto por Water Associates. Los tapones de las puntas se hicieron de lana de vidrio y se rellenó y acondicionó en forma habitual.

2.2.3) Silicona DC-11. (Columna III).

Los compuestos de silicona usados como fase líquida en una columna cromatográfica de partición, por su carácter no polar, poseen la propiedad de separar los compuestos de un mismo grupo funcional (mercaptanos, hidrocarburos, etc.), en función de sus puntos de ebullición. Esta característica los hace especialmente aptos para una rápida identificación de los compuestos presentes.

Su baja tensión de vapor permite, asimismo, trabajar a temperaturas relativamente altas sin aumento apreciable de pérdida de fase líquida ("Bleeding"). Esta característica favorece la utilización de programación de temperatura, o el análisis isotérmico de sustancias de elevado punto de ebullición.

Se utilizó una columna provista por VARIAN AEROGRAPH de acero inoxidable de 1/8" por 3 metros, rellena con silicona DC-11.

al 30% en Chromosorb W AW-HMDS, malla 80-100.

2.3) Detectores.

Se ha utilizado dos tipos de detectores para realizar este trabajo: Detectores de termoconductividad y Detectores de ionización de llama.

Esta necesidad surge tanto de las características intrínsecas de cada uno de ellos, como de las cantidades presentes de impurezas a detectar.

Los detectores de termoconductividad son reconocidos como de uso universal, capaces de detectar cualquier tipo de sustancias.

Su desventaja radica en su no muy alta sensibilidad con respecto a instrumentos más modernos o sofisticados. En el caso mas favorable de operación (He como carrier, altas corrientes de celda, bloque de delda frío, etc.) su límite de detección sería del orden de las 20 ppm.

Por su parte, los detectores de ionización de llama poseen una mayor sensibilidad, que permite en condiciones óptimas llegar al nivel de ppb, con la gran desventaja en nuestro caso de ser insensibles a los gases permanentes y a los compuestos inorgánicos.

Los detectores de termoconductividad que se utilizaron tenían filamentos de Gow-Mac Inst. Co. del tipo WX de tungstenio, con celdas de bronce. El material de los filamentos no resulta óptimo por ser, según especificaciones del fabricante, superficialmente atacado por el H_2S .

Durante el desarrollo de este trabajo, en que se habrán efectuado del orden de 300 cromatogramas, se tuvo que reemplazar un par de filamentos por haberse cortado. No se puede determinar si fue a causa de ataque del H_2S o por motivos fortuitos.

En la sección 4.1.2) se hacen otras consideraciones sobre el tema.

2.4) Patrones cromatográficos:

Los compuestos correspondientes a cada pico fueron identificados de la manera habitual. Se obtuvo un cromatograma en iguales condiciones de trabajo de la sustancia pura y se comparó su tiempo de retención. En caso de duda se agregó la sustancia pura a la mezcla a analizar y se comprobó el aumento del pico correspondiente.

Los patrones cromatográficos utilizados fueron:

Metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, monóxido de carbono: Matheson Co., pureza 99%.

Etil mercaptan, butil mercaptan: Philips Petroleum Co.

Metil mercaptan: Union Carbide Corp.

Hidrocarburos $C_5 - C_{12}$: Polyscience Co. Qual. Kits., pureza 98%.

Hidrógeno: Generador electrolítico Helygen.

Nitrógeno, Oxígeno : La Oxígena S.A.

Anhidrido carbónico: Preparado por evaporación de nieve carbónica y desgasado en línea de vacío.

Sulfuro de carbonilo: Preparado y purificado según Brauer, G., Química Inorgánica Preparativa, pág. 401.

Anhidrido sulfuroso: Preparado por reacción de sulfuro de sodio con H_2SO_4 o de cilindro de pureza comercial.

2.5) Introducción de muestras:

Si las muestras a analizar o los patrones se hallaban en cilindros presurizados, se utilizó la válvula de muestreo de gases con circuito de muestra ("loops") de 500 μ l de capacidad.

Para las muestras gaseosas en ampollas no presurizadas, como en el caso de diluciones, compuestos preparados en el laboratorio etc, se utilizaron jeringas Hamilton, del tipo "Gas Tight", con émbolos de Teflon.

Estas ampollas para muestra no presurizadas se construyeron de vidrio, provistas de un inyector con septum de goma para la extracción y/o carga. (Ver Figura 1).

Las muestras líquidas se inyectaron en forma habitual.

3.- TECNICA.

Durante el desarrollo de este trabajo se han analizado muestras de sulfuro de hidrógeno de distinto origen: Airco Industrial Gases; Matheson Gas Products; Muestras de Planta de Duperial y Muestras generadas en nuestro laboratorio con diversos sulfuros o sulfhidratos comerciales o sintetizados.

Cuando se quiso detectar todos los posibles contaminantes se siguió la secuencia de análisis que figura en la Tabla I. Utilizando uno o varios de los pasos indicados es posible la determinación de un compuesto dado.

En la Tabla II se indica una forma de conectar las columnas en un aparato de doble canal, que minimiza la cantidad de cambios a efectuar. Los tiempos de análisis que se indican se refieren al necesario para la obtención de un solo cromatograma por etapa, y un período de calentamiento para limpieza de la columna antes de pasar a otra etapa de análisis posterior. No incluye el tiempo necesario para identificación de picos o análisis cuantitativo.

En las etapas 6 y 7 de la Tabla II figuran conectadas las columnas I (MS 5A) y II (Porapak QS) en canales A y B del cromatografo y detector de TC, aunque en los equipos de columna dual, se recomienda el uso de columnas iguales en ambos canales para evitar distintos "Bleeding" y facilitar el balance del detector. En las columnas que indicamos, al no tener fase líquida, este problema no aparece. Lo que si puede ocurrir es que posean diferentes grados de compactación y que el balance del detector se dificulte por desequilibrio de flujos.

Como ilustración de la aplicación de esta técnica se acompañan los cromatogramas correspondientes al análisis de dos muestras diferentes de sulfuro de hidrógeno. La muestra N° 1 corresponde a H_2S obtenido como subproducto en la Planta de Producción de Sulfuro de Carbono de Duperial, San Lorenzo, Pcia de

Santa Fé. Se eligió esta muestra como ejemplo debido a que el lavado que se efectúa en Planta con querosene para recuperación de CS_2 provoca una contaminación muy variada con hidrocarburos, compuestos de azufre, aire, etc.

La muestra N° 2 corresponde a H_2S generado en el laboratorio por acción del ácido sulfúrico sobre el sulfhidrato de sodio en solución. Se utilizó NaHS producido en la misma Planta de la Empresa Duperial a partir del H_2S de la muestra N° 1.

Esta muestra, de mayor pureza, fue elegida para comprobar, además, el grado de purificación que se logra en la obtención de H_2S para el método de sulfhidrato/ácido en condiciones similares a las de una Planta Industrial. Detalles sobre su obtención figuran en el Informe PQ-Q-FQ- 38.

En la Tabla IV se indican los resultados de estos análisis. Ambas muestras fueron analizadas en iguales condiciones de operación.

Es evidente que los parámetros experimentales que figuran en los cromatogramas tienen validez absoluta solamente en el caso de las columnas y equipos utilizados y muestras analizadas.

En la preparación de una columna cromatográfica es muy difícil lograr una reproducción exacta de su capacidad de resolución, debido a diferencias en la compactación del relleno, cantidad y calidad del mismo, etc. Esto hace que puedan existir diferencias entre la eficacia de dos columnas similares en dimensiones y relleno. Por lo tanto los parámetros experimentales, como ser temperatura de columna, flujo de gas portador, etc. deben ser ajustados para cada una en particular. La cantidad de muestra, atenuación y corriente de celda también pueden estar sujetos a variaciones, debiéndose en este caso a variaciones en la concentración de impurezas o a sensibilidad específica del detector que se utiliza.

4.- RECOMENDACIONES.

Se considera necesario dar aquí algunas indicaciones

a seguir tanto para poder aplicar este método en forma rápida y eficaz en análisis de rutina de sulfuro de hidrógeno, como para la selección de los equipos y elementos a utilizar.

4.1) Equipo cromatográfico:

No obstante que la mayoría de los equipos comerciales son aptos para realizar los análisis previstos queremos destacar algunas características que es conveniente que posea el que se utilizará.

4.1.1) Materiales de construcción:

Es recomendable que el sistema inyector, columnas, celdas de detectores, etc., estén contruídos con materiales resistentes al H_2S , como ser, acero inoxidable. Este material es utilizado normalmente en la mayoría de los equipos, salvo en el caso de los bloques de celda de los detectores de termoconductividad, que se construyen normalmente en bronce. Sin embargo, pueden solicitarse como opcionales, bloques de celda de acero inoxidable.

4.1.2) Sistema de detección:

Como se ha visto en 2.3) se utilizan detectores de termoconductividad (TC) y de ionización de llama (FID).

Es conveniente que el equipo a utilizar posea ambos detectores instalados, y que la utilización de uno u otro solo requiera un cambio en la conexión de la columna, conmutación de una válvula o cualquier otro sistema rápido y simple.

El detector TC deberá contar con filamentos resistentes a la corrosión, siendo recomendados los "Gow-Mac AuW", de tungsteno recubierto de oro. Otros filamentos del tipo resistente a la corrosión, por ejemplo los de níquel, no se recomiendan para H_2S ⁽⁴⁾.

Se debe aclarar que existen otros detectores específicos para compuestos de S (fotométricos de llama, coulombimétricos, etc.), que están destinados a medir pequeñas contaminaciones en

otros gases (por ejemplo: aire) y por lo tanto no son útiles en nuestro caso.

4.1.3) Sistema de columnas, inyectores:

La utilización de por lo menos tres columnas cromatográficas (ver 2.2)) en operaciones sucesivas para una misma muestra, trae aparejado el cambio de las mismas durante una operación de análisis completa (Ver Tabla I).

Un equipo que posea un sistema de columna doble, en el cual cada una de ellas pueda operar independientemente, disminuye las operaciones de cambio necesarias y acorta el tiempo total de análisis evitando demoras debidas a tiempo de enfriamiento, estabilización de flujo, termostatización, etc..

Este sistema dual de columnas debe estar complementado con válvula de muestreo de gases (tipo microválvula, de alta precisión) en cada una de ellas, además del sistema inyector tradicional. Es conveniente que estas válvulas esten provistas de circuitos para muestra intercambiables y de diferente volumen, para poder variar la cantidad de muestra a analizar.

4.1.4) Sistema de termostatización:

En la técnica aquí descrita se han realizado solamente análisis a temperatura fija. No obstante sería ventajoso que el equipo a utilizar contara con un sistema de programación lineal de temperatura con buena reproducibilidad. Un análisis programado podría disminuir el número de cromatogramas que se realizan con una misma columna y a varias temperaturas.

De no tener buena reproducibilidad los efectos serían contraproducentes al dificultar la identificación de las sustancias presentes por la variación de los tiempos de retención.

Es conveniente que el equipo pueda calentarse y enfriarse rápidamente para poder acortar los tiempos de análisis (Ver Tabla II).

No se hace aquí ninguna recomendación específica sobre termostatos criogénicos pues no se posee experiencia sobre la

eficacia y rendimiento de los mismos, pero sería deseable estudiar su aplicación.

4.1.5) Sistema de gas portador:

Es conveniente utilizar Helio como gas portador con el fin de aumentar la sensibilidad y evitar la aparición de picos invertidos en el caso de utilización de detectores de TC.

Sin embargo, en el caso de determinaciones de hidrógeno, es conveniente la utilización de Nitrógeno o Argón para poder lograr una sensibilidad adecuada⁽³⁾. En ese caso, el cambio de gas portador debe poder realizarse en forma simple y rápida.

4.2) Patrones cromatográficos:

Es una necesidad fundamental el disponer de patrones o estandar para la identificación y análisis cuantitativos de las impurezas presentes.

Los compuestos gaseosos resulta conveniente adquirirlos en cilindros del tipo "Lecture bottle" de aproximadamente 0,7 litros de capacidad, los cuales resultan facilmente manejables y almacenables, y de capacidad adecuada para este uso. Se debe considerar la provisión de válvulas reductoras adecuadas para ellos.

Para las determinaciones cuantitativas habra que disponer de ampollas de dilución (Figura 1) de volumen conocido, en las que por medio de una jeringa, via inyector, se diluye el estandar en un medio adecuado, generalmente nitrógeno pureza cuatro bandas (99,99%) o el mismo gas portador que se esté utilizando.

Para estas diluciones es conveniente poseer jeringas para gases, del tipo "Gas Tight", de distintas capacidades (100, 250, 500, 1000 μ l) para minimizar errores en la preparación de estandar de distintos valores.

5.- CONCLUSIONES.

- a) Utilizando las columnas y condiciones de análisis indicadas, este método permite una rápida determinación de las impurezas más frecuentes en el sulfuro de hidrógeno.
- b) En el caso de una muestra desconocida es recomendable la aplicación de toda la secuencia de análisis, tal como figura en las Tablas I y II. Una vez determinadas las impurezas presentes puede seleccionarse para análisis rutinarios de control la más representativas de ellas y utilizar la etapa de análisis más adecuada. Por ejemplo, en el control de pureza del H_2S generado por diversos sulfhidratos y sulfuros, se utilizó la columna II, con TC a $60^{\circ}C$ para dosar el CO_2 presente (Ver PQ-Q-FQ- 38).
- c) El método aquí propuesto deberá ser ajustado en sus parámetros experimentales según el equipo que se utilice, no descartándose la posibilidad de que sea necesario utilizar alguna otra columna para un tipo de problema en particular.

BIBLIOGRAFIA

- 1) "Production of heavy water". Savannah River and Danna Plants. Technical Manual. DP-400, (1959).
- 2) S.E.L. Hild, A.J. Barieto Mascort. "Análisis de sulfuro de hidrógeno por cromatografía gaseosa". FQ-I- 18. CNEA, (1977).
- 3) Brian Thompson. " Fundamentals of gas analysis by gas chromatography. Varian Associates, (1977).
- 4) " Thermal conductivity detector elements". Bulletin SB-13, Gow-Mac Instrument Co.

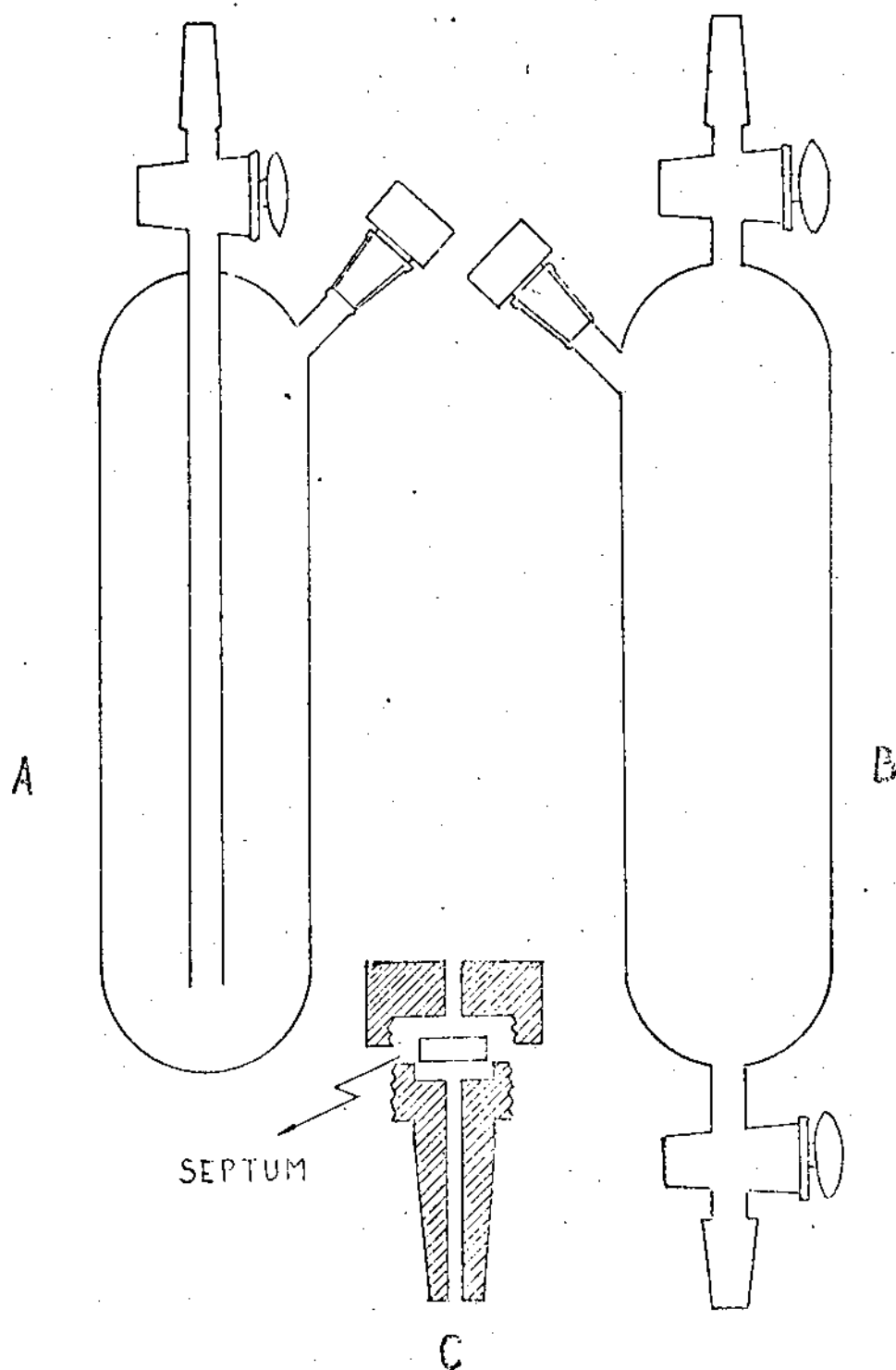


FIGURA 1

Ampolla de dilución

- A : Para carga de muestra en línea de vacío.
B : Para carga de muestra por barrido.
C : Detalle del inyector. Construido en bronce. El septum es de los de uso común en inyectores de cromatógrafos.

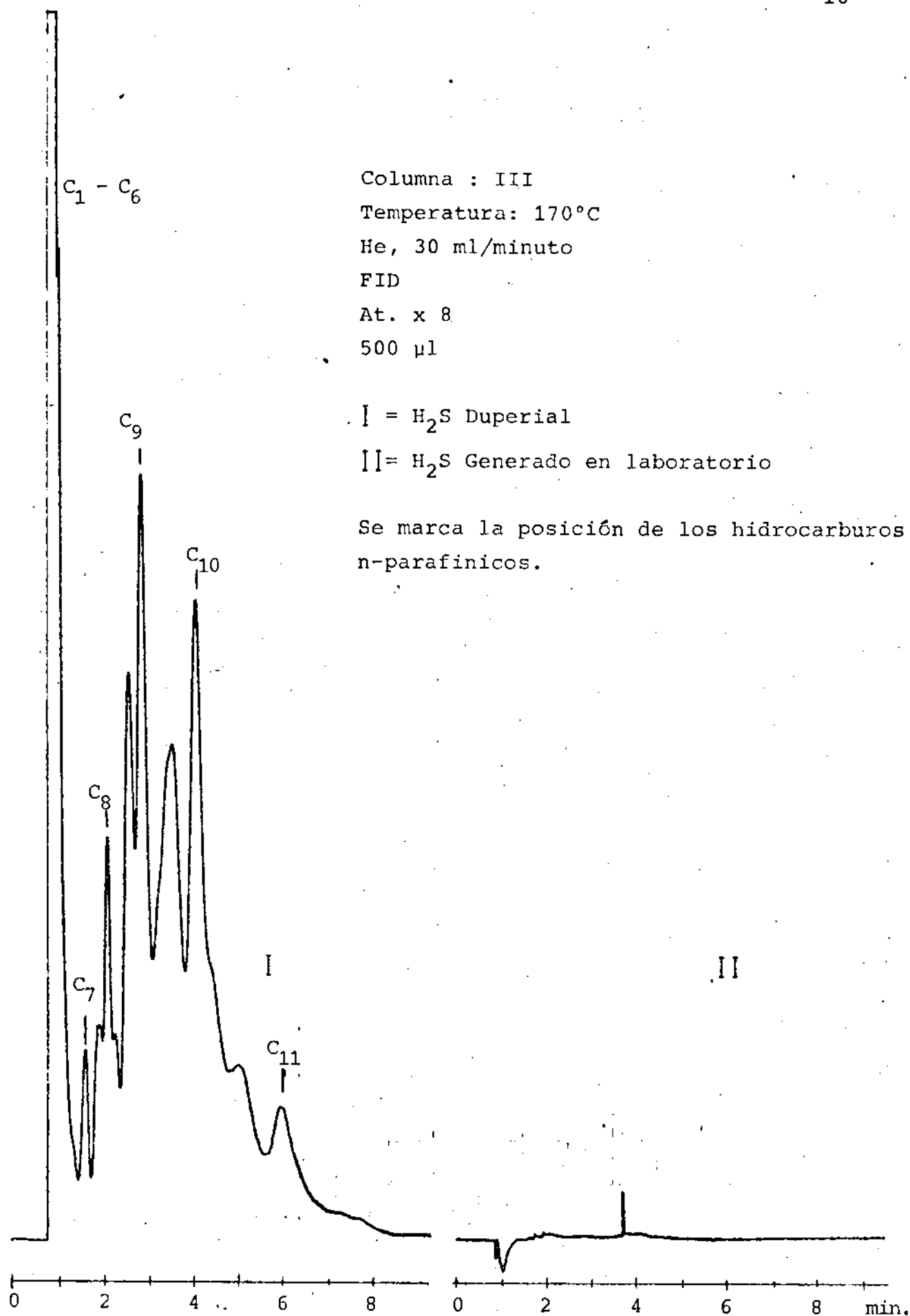


FIGURA 2

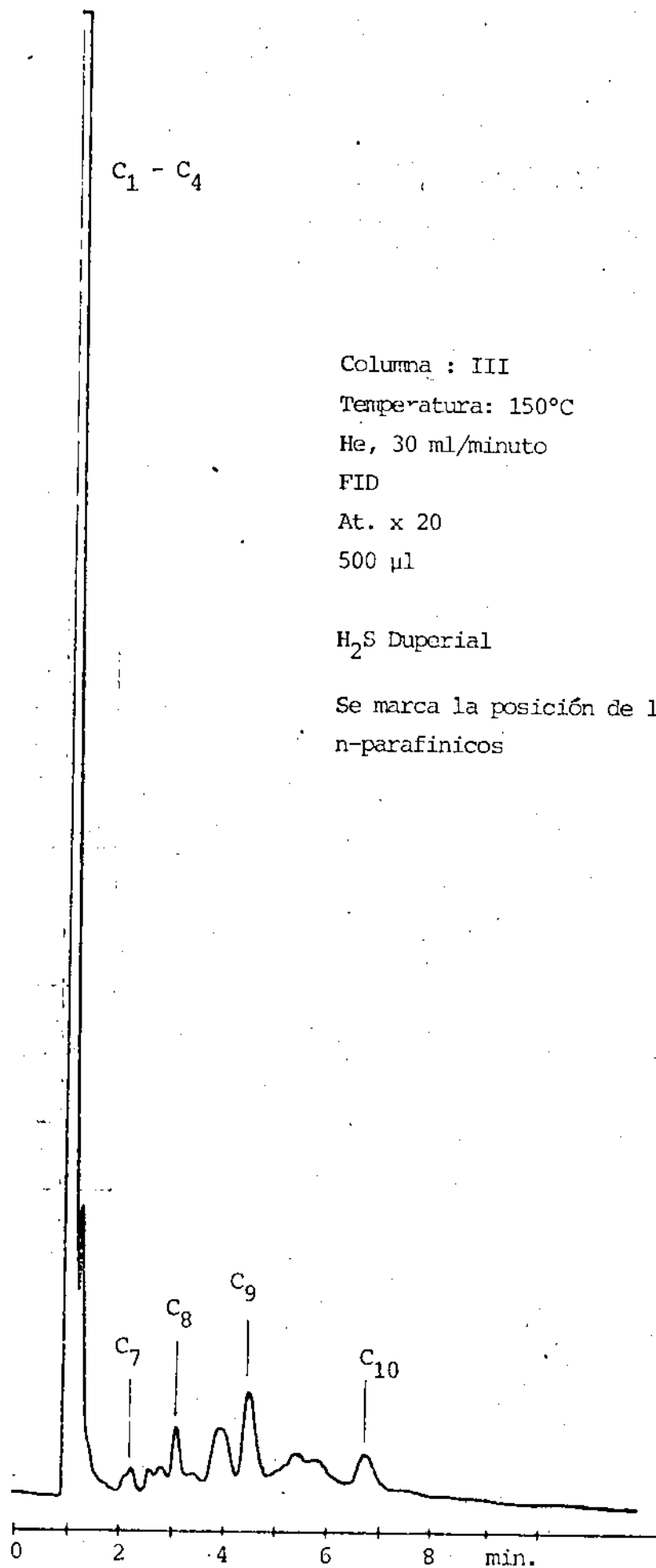


FIGURA 3

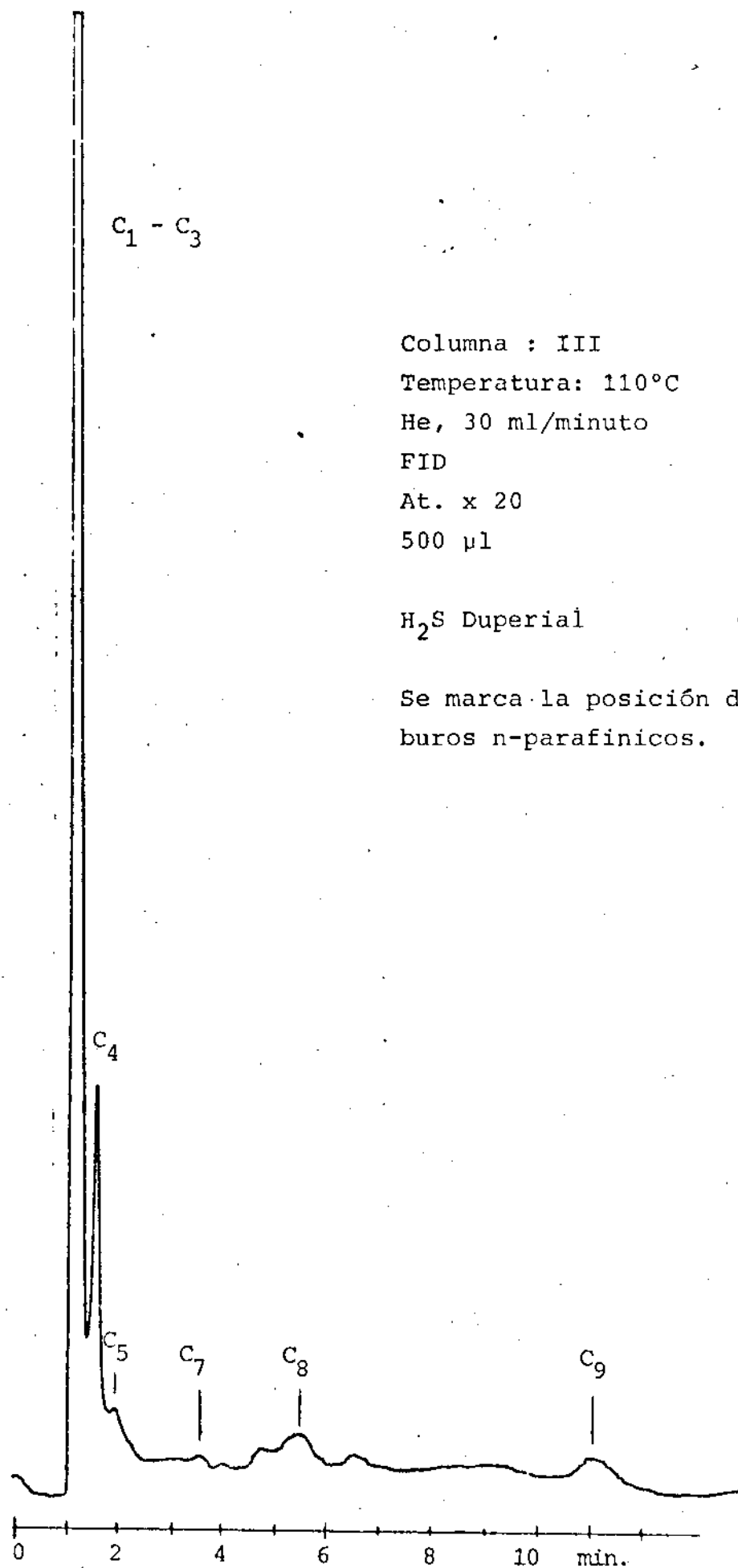


FIGURA 4

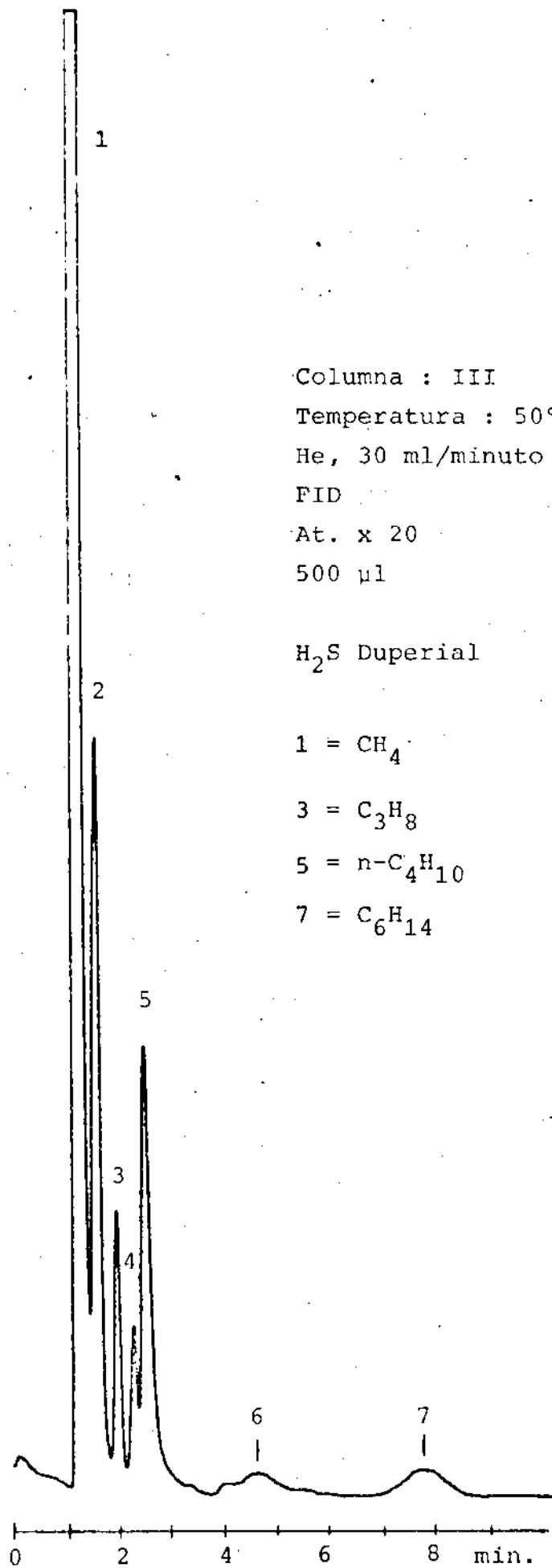
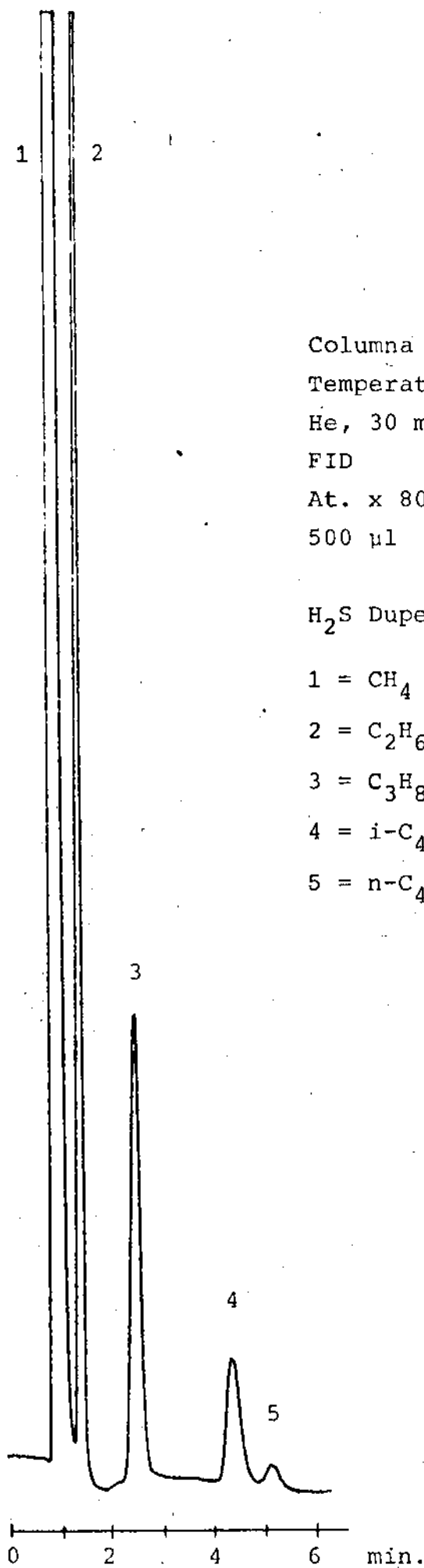


FIGURA 5



Columna : II

Temperatura : 160°C

He, 30 ml/minuto

FID

At. x 80

500 μ l

H₂S Duperial

1 = CH₄

2 = C₂H₆

3 = C₃H₈

4 = i-C₄H₁₀

5 = n-C₄H₁₀

FIGURA 6

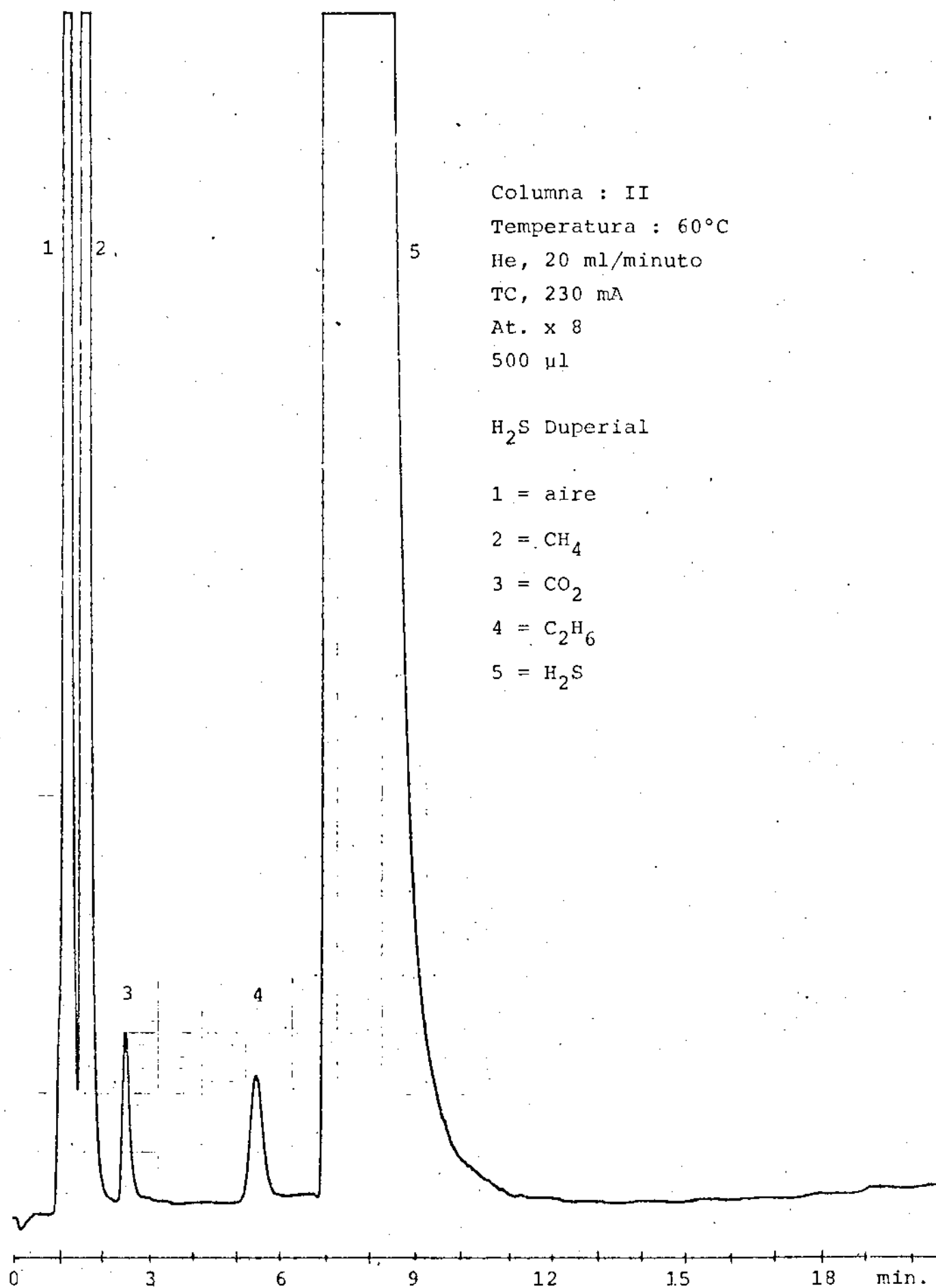


FIGURA 7

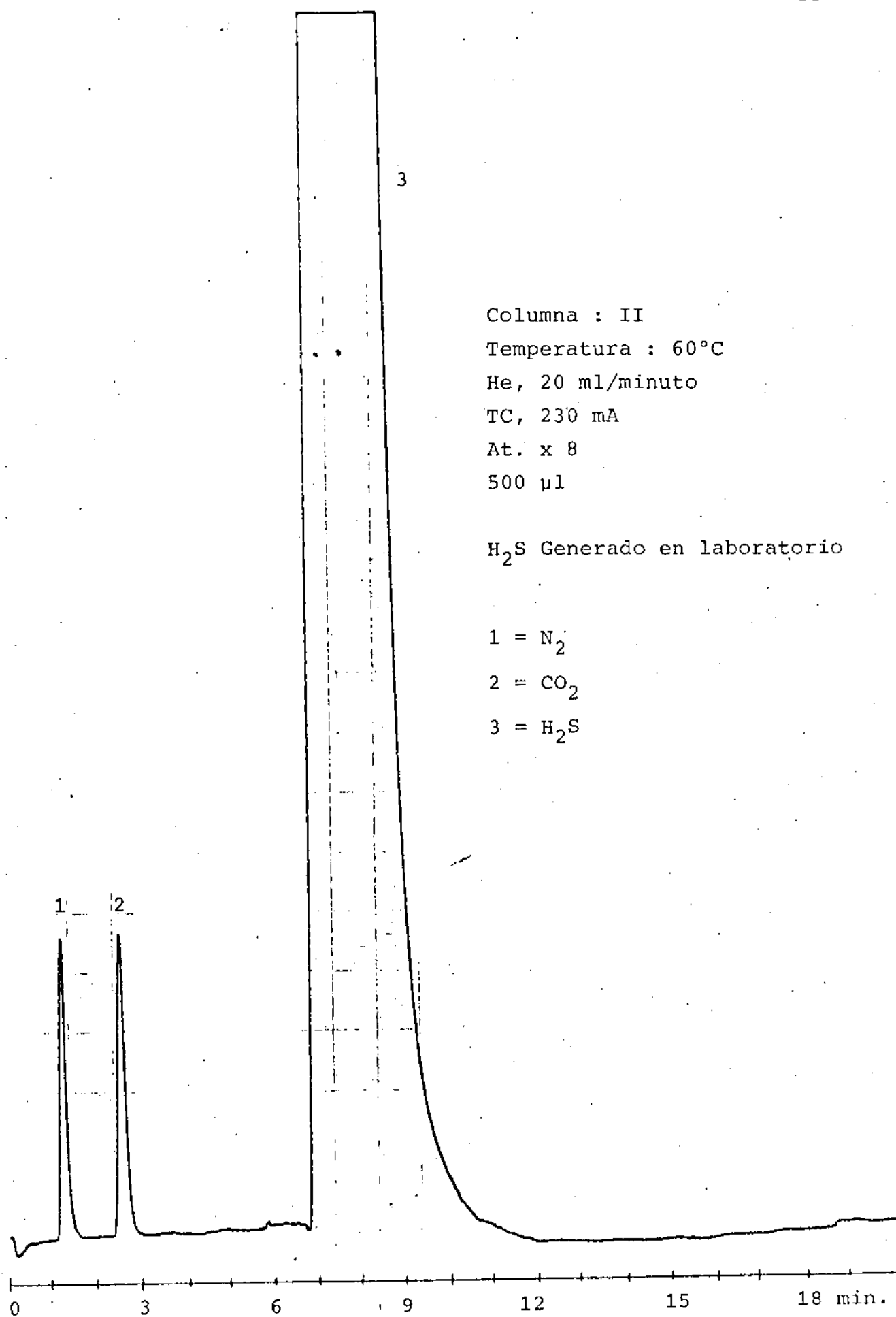
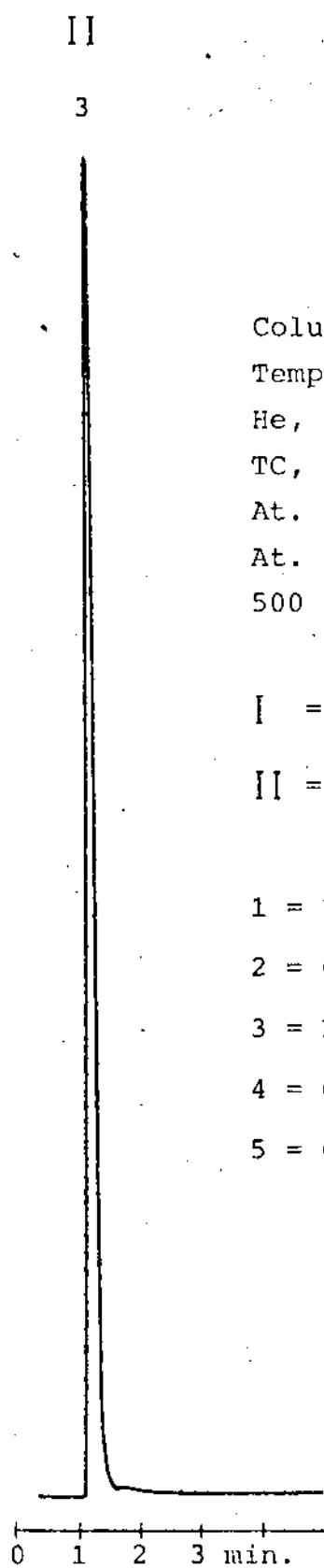
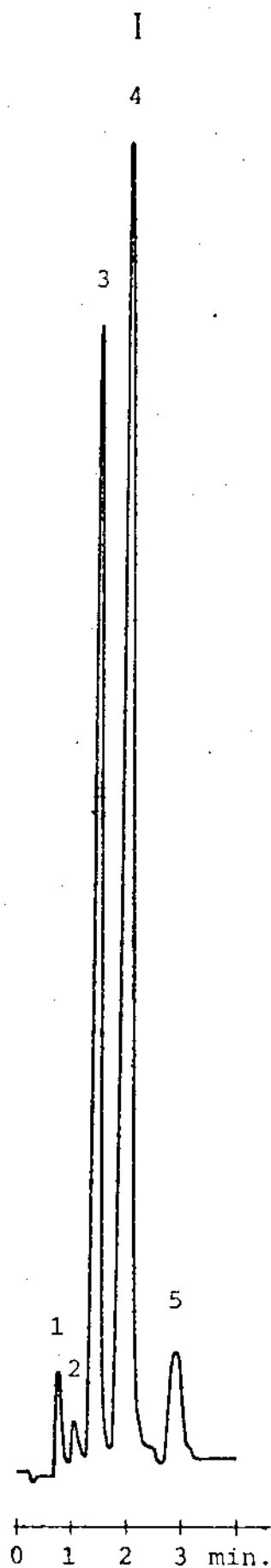


FIGURA 8



Columna : I

Temperatura : 110°C

He, 20 ml/minuto

TC, 210 mA

At. x 8 (I)

At. x 4 (II)

500 μ l

I = H₂S Duperial

II = H₂S Generado en laboratorio

1 = H₂

2 = O₂

3 = N₂

4 = CH₄

5 = CO

FIGURA 9

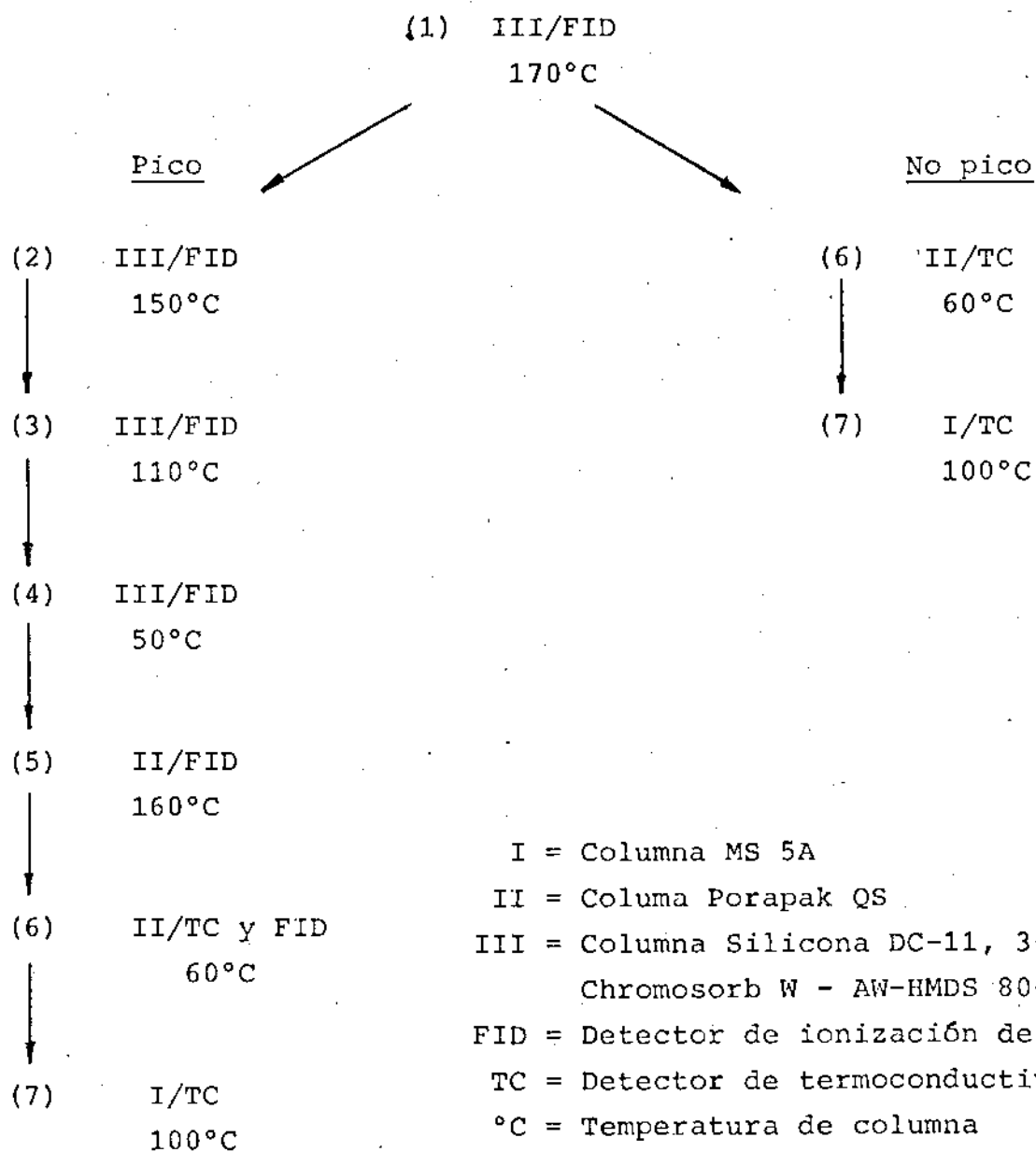
TABLA ISecuencia de análisis

TABLA I (continuación)

- (1) En estas condiciones no se detectan compuestos inorgánicos.
Compuestos con menos de 90°C de p.e. eluyen en un pico único.
Se resuelven picos de hasta 225°C de p.e.
Continuar con (2). Si no hay picos continuar con (6).
Ver cromatograma de Figura 2.
- (2) En estas condiciones no se detectan compuestos inorgánicos.
Compuestos con menos de 70°C de p.e. eluyen en un pico único.
Se resuelven picos de hasta 180°C de p.e.
Ver cromatograma de Figura 3.
- (3) En estas condiciones no se detectan compuestos inorgánicos.
Compuestos con menos de 60°C de p.e. eluyen en un pico único.
Se resuelven picos de hasta 160°C.
Ver cromatograma de Figura 4.
- (4) En estas condiciones no se detectan compuestos inorgánicos.
Buena resolución para compuestos entre 0°C y 70°C de p.e.
Ver cromatograma de Figura 5.
- (5) En estas condiciones no se detectan compuestos inorgánicos.
Buena resolución para compuestos de hasta 0°C de p.e.
Ver cromatograma de Figura 6.
- (6) TC. En estas condiciones pueden determinarse: aire, CH₄, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂S, SCO, H₂O, SO₂, C₃H₆ y C₃H₈.
- (6) FID. No se detectan compuestos inorgánicos.
Ver cromatograma de Figura 7 y 8.
- (7) En estas condiciones se puede determinar: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.
Ver cromatograma de Figura 9.

TABLA IITIEMPO DE ANALISIS Y DIAGRAMA DE OPERACIONES PARA DOBLE CANAL

Tiempo mínimo para realizar la secuencia de análisis.

Operación		Tiempo (minutos)
Estabilización de equipo		60
Etapa	1	10
Etapa	2	10
Etapa	3	10
Etapa	4	10
Etapa	5	5
Etapa	6	20
Etapa	7	5
Calentamiento entre etapas(*)		75
Cambio de columna y detector		60

Tiempo Total 4 horas 30 minutos.

(*) Calentamiento a 200°C durante 5 minutos y posterior enfriamiento a la temperatura de trabajo.

Es conveniente luego de una secuencia de análisis, dejar las columnas I y II conectadas y calentarlas por varias horas a 200°C para su limpieza (Ver 2.2.1).

TABLA II (continuación)

DIAGRAMA DE OPERACIONES PARA DOBLE CANAL

Columnas					
Canal A	Canal B	Inyección	Temp. °C	Detector	Etapas
	II	III	170	FID	1
I	II	III	150	FID	2
III	II	III	110	FID	3
III	II	III	50	FID	4
	II	II	160	FID	5
I	II	II	60	TC	6
I	II	I	100	TC	7

TABLA III

COLUMNAS ALTERNATIVAS

Relleño	Longitud	Gases permanentes		Temperatura °C	Separación
Chromosorb 102	1/8" x 5m			40	H ₂ - N ₂ /O ₂ - metano - CO ₂
	1/8" x 5m			-78	H ₂ - N ₂ - O ₂
Chromosorb 104	2 mm x 2m			-80 a 180	N ₂ - O ₂ - CO ₂ - metano - etano - etileno - C ₃ - C ₄ - C ₅
Carbosieve	1/8" x 2,5m			35 a 175	H ₂ - O ₂ - N ₂ - CO - metano - agua CO ₂
Silica gel	1/8" x 3m			40 a 150	H ₂ - N ₂ /O ₂ - CO - metano - etano - CO ₂ - propano
Compuestos de azufre					
Deactigel	1/4" x 0,6m			120	CO ₂ - COS - H ₂ S - CS ₂ - SO ₂
Cromosil 330	1/8" x 2m			40	COS - H ₂ S - metil SH - CS ₂ - etil SH - SO ₂ - propil SH
Carbopack B /1,5% XE60/ 1% H ₃ PO ₄	1/8" x 2m			50	H ₂ S - COS - SO ₂ - CS ₂ - metil SH - etil SH - (CH ₄) ₂ S

TABLA III (continuación)

Compuestos de azufre

Relleno	Longitud	Temperatura °C	Separación
Chromosorb 107	1/8" x 2m	80	CO ₂ - H ₂ S - COS - propano - SO ₂ - H ₂ O
Hidrocarburos			
Porapak N	1/8" x 2m	90	C ₁ a C ₄ (parafinas y olefinas)
Alúmina F-1	1/8" x 1,5m	90	C ₁ a C ₄ (parafinas y olefinas)
Durapak n-octano/ Porasilc	1/8" x 2m	25	C ₁ a C ₅ (parafinas y olefinas)
Carbopak C/0,19% ácido Picrico	1/8" x 2m	50	no saturados de C ₄

Columnas con relleno no volar (por ejemplo: siliconas, squalane, etc) son particularmente aptas para la separación de hidrocarburos.

Estos datos han sido tomados de catálogos comerciales y bibliografía general.

TABLA IV

ANALISIS DE MUESTRAS TIPO

I) H₂S Duperial

II) H₂S Generado

Compuesto	% v/v	Compuesto	% v/v
O ₂	0,02	N ₂	1
N ₂	0,2	CO ₂	0,3
CO	0,4	C ₁ H _x - C ₁₁ H _x	< 0,0001
CO ₂	0,2		
CH ₄	3.9		
C ₂ H ₆	0,02		
C ₃ H ₈	0,06		
C ₅ H _x total	0,01		
C ₆ H _x total	0,01		
C ₇ H _x total	0,003		
C ₈ H _x total	0,007		
C ₉ H _x total	0,03		
C ₁₀ H _x total	0,06		
C ₁₁ H _x total	0,01		
SCO	contiene		
S ₂ C	contiene		
H ₂ O	contiene		
H ₂	contiene		

Se usó el método de calibración directa.
 Para hidrocarburos se utilizó CH₄ como estandar, corrigiéndose las variaciones de respuesta por distinta masa (detector FID) con la fórmula:

$$\frac{(\% \text{ v/v})_A \cdot \text{Area}_B}{\text{Area}_A} \cdot \frac{\text{PM}_A}{\text{PM}_B} = \% \text{ v/v}_B$$

A = Estandar
 B = Muestra
 PM = Peso molecular