



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

Disertación

"CUANTIFICACIÓN DE ACRILONITRILO AMBIENTAL, COMO
CONTAMINANTE EN UNA PLANTA PRODUCTORA ABS Y SAN
POR MEDIO DE ESTUDIOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

RAQUEL CORREA GARCIA

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS GALVAN MADRID

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX. 1988

TESIS CON
FALSA I

26 06 89.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA F.E.S.-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Jaime de Anda Montañez
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S.-C

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Cuantificación de acrilonitrilo ambiental, como contaminante en una
planta productora ABS y SAN por medio de estudios de cromatografía
de gases".

que presenta la pasante: Raquel Correa García,
con número de cuenta: 7204671-7 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química.

Considerando que dicho tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E.
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, a 18 de Febrero de 1998

PRESIDENTE	Dr. José Luis Galván Madrid	
VOCAL	M. en C. Guadalupe Pérez Caballero	
SECRETARIO	I.Q. Ramón Morales Torres	
RIMER SUPLENTE	M. en C. Adolfo Obaya Valdivia	
SEGUNDO SUPLENTE	Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra	

A mis Padres.
Por su apoyo, orientación y
guía durante toda mi vida.

OBJETIVO

El propósito de este trabajo es conocer la concentración de Acrilonitrilo en aire ambiental de la planta productora de los copolímeros ABS (Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno) y SAN (Estireno - Acrilonitrilo), a partir de un estudio de cromatografía de gases desarrollado en la planta Lechería de Industrias Resistol.

En concentraciones elevadas el Acrilonitrilo resulta nocivo, produce lesiones en la piel de consecuencias graves.

Es entonces necesario cuantificar las concentraciones que existen y así determinar las zonas críticas de contaminación en la planta.

INTRODUCCION

Es de suma importancia para la industria en México, que se trabaje bajo las Normas de Seguridad e Higiene que deben regir en cada una de sus plantas, y para ello se realizó la presente Tesis.

En vista de que hasta la fecha de realización de este trabajo, Industrias Resistol en la planta Lechería no tenía métodos para cuantificar la contaminación de Acrilo-nitrilo Ambiental, se estudió la forma de cuantificar esta contaminación.

Dado que la cromatografía de gases nos da una determinación rápida, segura, económica y que además dentro de la planta existe este equipo, se hizo el método de análisis basado en dicha técnica.

Como la cromatografía de gases no es del conocimiento general, se presentan en este trabajo los principios teóricos y de operación del equipo empleado, así como también la secuencia seguida durante el desarrollo del mismo, en lo referente a la elección de columna, de estándar interno, de disolvente adecuado y condiciones de operación del aparato.

Los cromatogramas que aparecen en esta tesis, nos permiten evaluar y obtener las curvas de calibración, para finalmente llegar a la publicación del método de análisis que nos da a conocer la concentración del Acrilonitrilo en ciertas zonas dentro de la planta, que se pueden considerar críticas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES DE CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

Como un breve comentario a la Historia en la cromatografía de Gases y en donde hasta ahora ha llegado a ser una de las técnicas de análisis para los productos más importantes en el campo de la química actual. Para ello se mencionan los momentos más importantes de la historia de esta técnica de separación.

1850. F. F. RUNGE. Comprobó que los cationes inorgánicos se separan por migración diferencial cuando se deposita una solución que los contenga sobre un material poroso como papel.

1900. D. T. DAY. En el primer congreso del petróleo (París) comunicó haber observado que al pasar el petróleo, por un lecho de tierras absorbentes, el líquido resultante presenta distinta composición que la inicial.

1903. STWETT. Utilizó la cromatografía en columna separando los componentes de extractos coloreados vegetales, de lo cual derivó el término "cromatografía" para procesos de separación.

1931. KHUN y CEDERER. Separan catófilas y xantófilas en columnas cromatográficas a partir de extractos líquidos.

1941. MARTIN y SYNGE. Esbozan la idea de cromatografía de gases.

1951. MARTIN y JAMES. Vuelven a poner en juego la idea de cromatografía de gases, realizando, mediante esta técnica, la separación de algunos éteres grasos volátiles.

1951. W. H. RAY. Publicó una serie de cromatogramas que demuestran la posibilidad de extender el campo de la cromatografía de gases a la investigación de muchas especies orgánicas e inorgánicas.

1955. EVANS y TAYLOR. Realizan separaciones de componentes en 0.5 y 10 gramos, tamaños y números de picos comparados con los de orden de 10^{-6} y utilizados en las aplicaciones analíticas, ampliándose de este modo el campo de la cromatografía de gases preparativa.

1958. GALAY. Propone columnas capilares sin empaque comenzando su desarrollo.

Y a partir de 1955 se observa, en los campos científico y técnico, un avance vertiginoso de la cromatografía en fase vapor.

Empezaremos por definir la cromatografía como un método clásico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye un lecho estacionario de gran desarrollo superficial y la otra es un fluido que pasa a través ó a lo largo del lecho estacionario.

Además podemos decir que la fase móvil es un fluido, que generalmente, se usa como portador de la mezcla, y posteriormente a la separación puede o no realizar la misma función con los componentes separados.

La fase estacionaria puede ser un sólido, ó un líquido dispuesto sobre un sólido que actúe como soporte de gran desarrollo superficial.

CAPITULO II

BASES TEORICAS DE LA CROMATOGRAFÍA EN FASE VAPOR

En la cromatografía de gases la fase móvil está formada por la mezcla problema y por un gas no retenible ó inerte adicional, que sirve para llevar sí ó para empujar la mezcla y los componentes después de su separación, este gas inerte recibe el nombre de gas de arrastre.

La fase estacionaria puede ser un sólido, en cuyo caso la retención selectiva de los componentes de la mezcla a resolver se debe a fenómenos consecutivos de absorción y desabsorción, ó por un líquido depositado sobre un soporte sólido, en cuyo caso los fenómenos son de absorción y desabsorción. El soporte sólido suele ser un relleno de la columna ó bien la pared interior del tubo que la forma.

Mencionaremos ahora las partes importantes y determinantes de un cromatografo de gases, describiendo brevemente la función de cada uno de ellos y haciendo hincapié en lo referente a nuestro caso.

Los elementos esenciales de todo cromatografo de gases están representadas en la figura No. 1.

Se dispone de una fuente de gas portador, que puede ser un tanque de gas, un depósito ó un gasómetro a la salida de la fuente, deberá disponerse de un regulador de presión, a la salida del tanque (A), como también un sistema para la regulación y medida del flujo del mismo (V_f) e (IC_f) respectivamente.

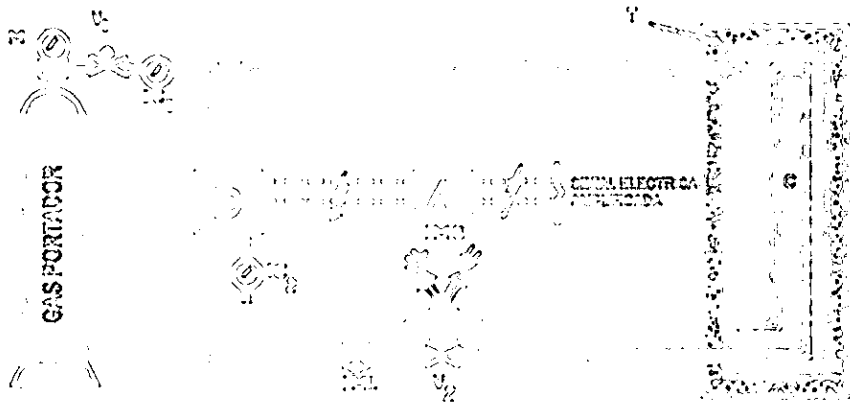


Figura 1. Elementos esenciales de un cromatógrafo de gases.

Un conducto llevará el gas portador hasta el detector (D) y después a los sistemas de inyección de muestra.

En general los sistemas de inyección de muestras dependen en su construcción del estado físico de los mismos. En el caso de que las muestras a inyectar sean gaseosas, el sistema (MG) suele ser una cámara que permite introducir una corriente del gas problema; cuando se considera que la cámara se encuentra llena del gas de la muestra se corta la corriente del mismo a través de la cámara, quedando ésta de momento aislada. En el momento en que se quiere introducir la muestra gaseosa en la columna se cerrará la llave de paso (V), poniendo la cámara en el circuito del gas portador, con lo que este arrastrará la muestra gaseosa hacia la columna.

En el caso de que las muestras sean líquidas volátiles ó sólidos vaporizables, el sistema de inyección (IIL) es un pequeño recinto en serie con el circuito del gas portador, que se encuentra separado del exterior por un tapón plástico autosellante. La introducción de muestra líquida se realiza por inyección de la misma al recinto mediante una jeringa provista de una aguja hipodérmica. El recinto se mantiene a una temperatura elevada por lo que la muestra se vaporiza inmediatamente. Después de la inyección de la muestra, el gas portador la conduce hasta la columna (C).

La columna cromatográfica (C) es el elemento separador de un cromatógrafo, dentro de la misma se encuentra la fase estacionaria, que puede ser un relleno sólido, ó bien un relleno líquido, dispuesto sobre un relleno sólido ó sobre la pared interior del propio tubo. Generalmente se fabrican estas columnas de acero inoxidable, y en algunos casos en cobre. Las columnas metálicas presentan las ventajas de que se les puede dar una forma deseada una vez llenas de fase estacionaria, con lo cual pueden ser colocadas dentro de un espacio de dimensiones reducidas.

La columna se encuentra situada dentro de un recinto con temperatura controlada (T), ya que ésta influye de modo importante en la retención de las componentes por la columna, y por tanto, en la separación de las mismas; por ello interesa que la temperatura sea constante a lo largo de toda la columna, y en todo caso perfectamente controlable.

A la salida de la columna, la corriente gaseosa pasa al detector (D), que es el elemento sensor de la concentración de la muestra inyectada, se utiliza para realizar el análisis de las componentes ya separadas por la columna ó simplemente para indicar la salida de las mismas, si no se desea su análisis. El detector suele estar construido de forma que la medida comparativa de la propiedad de los gases en que se basa, se ponga de manifiesto en forma de una señal de tipo eléctrico que se transmite mediante un circuito adecuado a un colector y amplificador de la señal (A), finalmente la salida de la corriente gaseosa del detector es conveniente realizar la medida del flujo de la misma, por lo cual se dispone de un segundo indicador de flujo (IC). Esta medida aparte del interés que tiene como dato, es conveniente para detectar posibles fugas de gas en los

diversos elementos que integran el aparato, cuando se compara con la lectura de (IC). La figura No. 2 nos muestra un diagrama de bloques con los componentes esenciales del cromatografo. Para eleccion de la columna debe tenerse en cuenta lo siguiente:

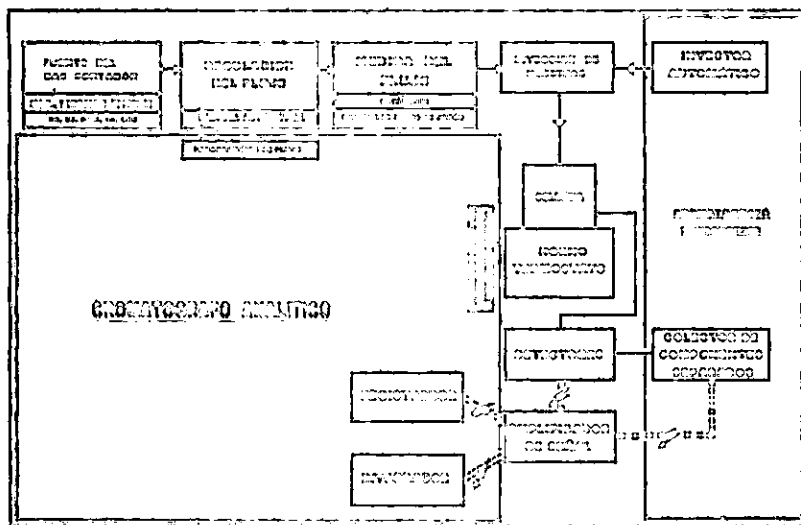
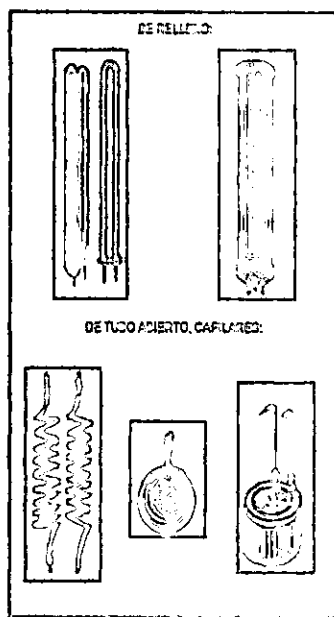


Figura 2. Principales elementos integrantes de los aparatos para la cromatografía de gases.

- ⊙ Elección del tipo de columna para una separación dada.
- ⊙ Proyecto de la columna (empaques, diámetro de partícula del mismo, diámetro interior del tubo, longitud, elección de fase estacionaria, etc.)
- ⊙ Estimación de las condiciones óptimas de funcionamiento de una columna.
- ⊙ Interpretación de los cromatogramas obtenidos.
- ⊙ Verificación del funcionamiento correcto de una columna y del cromatografo en general.

La figura No. 3 nos muestra algunas de las columnas más comunes y menos sofisticadas.

Los empaques sólidos que actúan como fase estacionaria, es necesario decir que este debe ser activo, y además tener una gran superficie de contacto, para favorecer la interacción gas - sólido. Los sólidos activos suelen tener entre 50 y 100 m²/g. de superficie específica. Como empaques activos se utilizan diversas sustancias, entre las que se encuentran el carbón activado, gel de sílice, alúmina activada, etc.



La actividad del soporte determina una irreversibilidad parcial en la absorción de las componentes, que manifiestan una cierta inercia a desabsorberse de la fase lo cual se traduce en una asimetría de picos en la lectura ó interpretación de los cromatogramas. Puede verse claro en la figura No. 4 en la cual tenemos un cromatograma con una mezcla activada y otro con una mezcla desactivada estacionaria,

Figura 3. Columnas cromatográficas

(Perkin-Elmer)

DETECTORES

La función de los detectores como ya se dijo, es la de comparar una propiedad física entre el gas portador puro y las mezclas que nos interesan. La visión cualitativa de una mezcla de componentes se debe primordialmente a la columna que realiza la separación de los mismos en diferentes tiempos de retención, quedándole al detector en este aspecto, la función de informar de los momentos en que emergen las componentes de la columna. La visión cuantitativa de las proporciones en que las componentes integran una muestra dada, se debe fundamentalmente al detector que mide la concentración de cada componente en el gas portador. Resumiendo lo anterior diremos que el papel del detector, es el de indicar los momentos de emersión, ó salida del detector de los componentes, y de proporcionar la indicación cuantitativa de los mismos. La acción del detector se traduce en una señal de tipo eléctrico, que posteriormente se amplificará, e interpretará mediante un registrador gráfico ó un integrador que pondrán de manifiesto los aspectos cualitativo y cuantitativo de dicha señal.

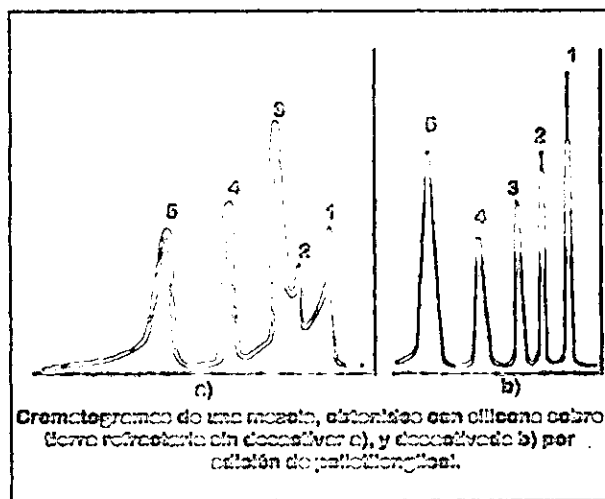


Figura 4 Cromatogramas típicos.

Generalmente la estabilidad de la señal indica la calidad de la misma. Se deben considerar dos clases de estabilidad, una a corto plazo, ó instantánea, y a la cual se le suele llamar señal de fondo (algunos autores lo llaman también ruido de fondo), que se debe a perturbaciones instantáneas de la señal por causas ajenas a la presencia del componente; otra estabilidad es la que se considera a más largo plazo, debido a variaciones paulatinas en las condiciones de operación y que determinan la diferencia de las características de la señal a lo largo del tiempo, e independiente de que se detecte ó no componente alguno. Las señales de fondo determinan como se verá, el límite inferior de detección de las componentes, ya que por debajo del mismo se pueden confundir las señales del componente y las del fondo. La diferencia de las características de la señal con el tiempo afecta a la reproducibilidad de las operaciones cromatográficas.

La sensibilidad del detector indica la intensidad de la respuesta del mismo ante un cambio de la propiedad física que mide, a su vez, este cambio de propiedad física se deberá a la presencia de una mayor ó menor cantidad de componente en el detector.

Por ello la sensibilidad del mismo se puede considerar también como la respuesta frente a la variación de la cantidad del componente.

La linealidad del detector considera que la respuesta ó señal, sea proporcional a la variación en la cantidad de componente que en un momento dado se encuentre en el detector. La linealidad del detector determina la utilización cómoda del mismo, al no ser necesario realizar una calibración previa, y suponer la no variación de la sensibilidad con la cantidad de componente.

Se denomina tiempo de respuesta del detector al que transcurre entre un cambio de cantidad de componente en el detector y la manifestación de tal cambio en el cromatograma ó registro del integrador. Definido de esta forma, el tiempo de respuesta del detector será la combinación de los tiempos de respuesta siguientes: intrínseco del detector, del circuito eléctrico de detección y la amplificación de la señal, y finalmente del que sea propio del registrador ó del integrador en cada caso.

Otra característica importante del detector es la amplitud de condiciones en que se puede utilizar, siendo de interés que esta sea grande. Paralela a la anterior es la amplitud de componentes a las que cabe aplicar el detector, y que, bajo el nombre de selectividad se define para nuestro caso.

El volumen efectivo del detector es el que se encuentra implicado en el fenómeno de la detección, comprendiendo el propio volumen del detector y además parte del gas a la llegada del mismo. La importancia de esta característica se basa, en que si tenemos un volumen grande efectivo en el detector este mostrará una inercia grande a los cambios de concentración y por lo tanto afectaría al tiempo de respuesta. Generalmente, la longitud del detector suele venir impuesta por necesidades de construcción, por lo que todos los intentos de reducir el volumen deben encaminarse en lo posible, a disminuir la sección perpendicular del detector, a la corriente gaseosa que lo atraviesa.

Es conveniente mencionar otras características del detector, como son; resistencia mecánica, resistencia química, seguridad en el caso de utilizar gases, portadores ó auxiliares, capaces de producir explosiones, sencillos de mantenimiento, bajo costo, etc.

Muchos son los factores que pueden afectar las diversas características del detector y de la señal, alterando la magnitud y calidad de la misma en sus tres etapas de generación, elaboración y manifestación. Algunos factores proceden de la muestra ó del gas portador, de los elementos del cromatograma y también de las condiciones de operación, como podría ser la magnitud del flujo del gas portador.

La columna puede influir sobre el detector en dos aspectos: Contaminación del gas portador por la fase estacionaria y fluctuaciones en el flujo de dicho gas debido al arrastre de la fase estacionaria por la fase móvil.

Las variaciones de temperatura que pueden darse en el aparato afectan de forma bastante importante la calidad de la señal de algunos detectores, principalmente los de conductividad térmica.

La influencia relativa de unos factores puede ser más importante que la de otros en la calidad de la señal obtenida y elaborada. Por ello se suele definir como factor limitante al de mayor influencia, que será el que más cuidadosamente se deberá medir y controlar. El factor limitante varía de unos detectores a otros, por lo que no se pueden hacer generalizaciones.

DETECTORES DE IONIZACION

Su fundamento general es la mayor ó menor ionización que, por diferentes métodos se realiza del componente y del gas portador ó auxiliar, que lo acompaña.

En todos los casos, la ionización se traduce en un flujo de electrones que, mediante dos electrodos dispuestos convenientemente y sometidos a una diferencia de potencial adecuada, dan lugar a una corriente eléctrica como señal de detección.

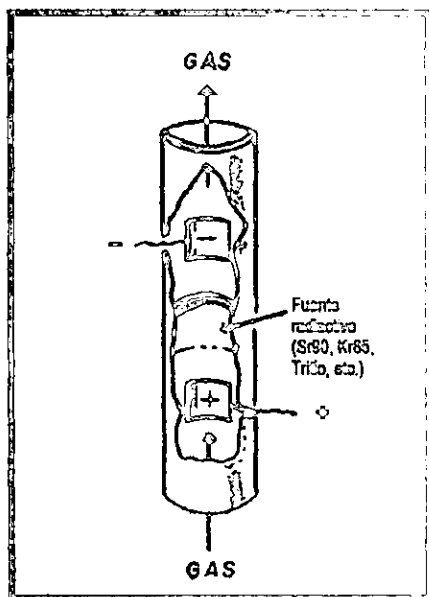


Figura 5. Esquema de un detector de ionización.

Si se dispone de un detector de ionización, tal como el representado esquemáticamente en la figura No. 5, formado por un tubo en el cual se encuentran una fuente de radiación y dos electrodos, aplicando entre los electrodos una diferencia de potencial, y entonces se obtendrá una corriente eléctrica a través del gas.

La corriente se debe a la formación de iones positivos y electrones

por la acción de la radiación, emitida por la fuente, sobre las moléculas del gas.

Si se aumenta la diferencia de potencial entre electrodos, la corriente variará tal como muestra la figura No. 6., que es la representación gráfica de la intensidad de corriente frente a la d.d.p. (diferencia de potencial), aplicado a los electrodos para un gas portador, helio en nuestro caso (línea completa), y para el mismo gas cuando lleva un componente (línea punteada). Los distintos tramos en las curvas se deben a distintos mecanismos por los que se trasmite la corriente a través del gas y dan lugar a distintos tipos de detectores de ionización. A continuación se pasa revista a dichas zonas de las curvas de ionización.

Zona oa. La fuente radioactiva ioniza el gas, en el cual se producirán iones positivos y electrones. Si se aumenta la d.d.p. entre electrodos, la intensidad crece debido a que el ánodo va capturando cada vez mayor número de electrones producidos en la ionización. En esta zona la presencia de un componente con tendencia a retener electrones en su estructura dificultará la captura de los mismos por el electrodo, por lo que la intensidad de corriente quedará disminuida por una misma d.d.p. En la medida de tal disminución de la intensidad se basan los detectores de captura electrónica.

Zona ab. Si se sigue aumentando la d.d.p. entre electrodos, llega un momento en que el ánodo captura todos los electrones originados en la ionización del gas, por lo cual la intensidad de corriente permanece constante ante aumentos de la d.d.p.

En esta zona la ionización controla el proceso, mientras que en la anterior controlaba la captura. La ionización global del gas depende de la sección transversal que las moléculas ofrecen a la radiación emitida por la fuente radioactiva. Una molécula de un componente orgánico ofrecerá siempre mayor sección transversal a la radiación que otra de gas portador, lo cual determina que aquella sea ionizada más probablemente que ésta.

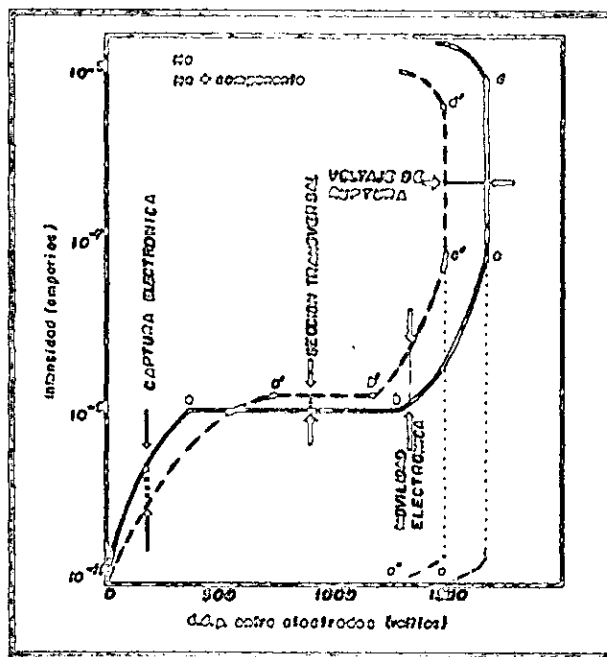


Figura 6. Curvas características de ionización.

Una ionización global del gas más intensa trae consigo la generación de un número mayor de electrones, y por tanto una mayor intensidad de la corriente de captura estable ó total, representada en la curva de ionización por el tramo horizontal de la misma. La medida de diferencia de tal intensidad de captura total es el fundamento de los detectores de sección transversal.

Zona bc. Al aumentar la d.d.p. entre electrodos en la zona de captura total, llega un momento en que se produce una ionización secundaria en el gas. Esta ionización se debe a la colisión de iones positivos del gas portador, acelerados por la elevada diferencia de potencial, con moléculas sin carga liberándose más electrones, provenientes de ellos, que se sumarán a las de la ionización primaria a la hora de

favorecer el paso de corriente a través del gas. Esta zona se denomina "Multiplicación de electrones". En ella la ionización secundaria depende también del tamaño molecular medio del gas, por lo que la presencia de un componente capaz de sufrir aquella, determina una intensidad de corriente mayor para un valor igual de la d.d.p. La medida de tal diferencia de intensidades sirve como fundamento a los detectores de movilidad electrónica.

Zona cd . Cuando se aumenta la d.d.p. por la zona de multiplicación electrónica, llega un momento en que se produce el fenómeno de ruptura, aumentado la intensidad de la corriente en forma súbita sin un aumento apreciable de la d.d.p. Ello determina un tramo casi vertical en la curva de ionización. Esta zona de ruptura se caracteriza por que en ella la corriente pasa por descarga luminosa en el gas. Aquí se hace innecesaria la fuente radioactiva, ya que la descarga luminosa en el gas es autosostenida, y puede conseguirse sin pasar por los estados anteriores partiendo del punto e (líneas de punto y raya), las diferencias entre los potenciales de ruptura del gas portador puro y del mismo con componentes dan bases a los detectores de ruptura.

Para nuestro caso que es el de detector de ionización a la flama ó también denominado "Quimi-ionización" diremos que su fundamento es el mismo que el de sección transversal, de la cual se diferencia solamente en que el origen de la ionización, en vez de fuente radiactiva se usa una flama de hidrógeno, en presencia de aire u oxígeno. En esta flama se realiza la combustión de los componentes detectados, dando lugar estas a la formación de iones, electrones y radicales libres que modifican la conductividad eléctrica de la flama favoreciendo un paso mayor (aumento de intensidad de corriente), de electrones desde el cátodo hacia el ánodo colector.

En los detectores de ionización de flama la respuesta es proporcional a lo que se denomina factor carbono, que se define como:

$$F_c = \frac{\text{PESO MOLECULAR DEL COMPONENTE}}{\text{No. DE ATOMOS DE CARBONO DEL COMPONENTE} \cdot 12}$$

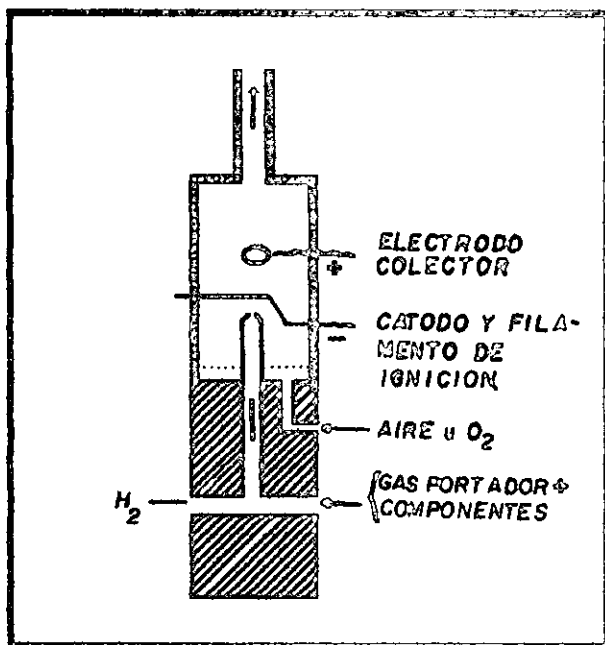


Figura 7. Sección esquemática de un detector de ionización por flama.

En la figura No. 7 se ha presentado el esquema de un detector de ionización por flama. Se hace entrar el gas portador, con componente ó sin el en un momento dado, junto con una corriente de hidrógeno.

La elevada sensibilidad que caracteriza a los detectores de ionización hace posible aplicarlos en los montajes con columnas Micro-Golay, de gran eficacia separadora, pero que requieren un tamaño muy pequeño de muestra.

Como mención a los otros tipos de detectores se presentan en la tabla No. 1 al final de esta Tesis, así como también las características de manejo de los mismos.

OTROS ELEMENTOS DEL CROMATOGRAFO.

En seguida se tratará de dar una idea del fundamento y funcionamiento de otros elementos que, aún siendo secundarios tienen gran importancia.

Fuentes de gas portador y de gases auxiliares, al tratar de los detectores se ha indicado que gases pueden utilizarse (Véase tabla No. 1 en el Capítulo de ANEXOS), como portadores para cada tipo de aquellos .

Los detectores de ionización requieren de uno ó más gases auxiliares para proveer al detector de una corriente de hidrógeno, como combustible generador de la llama y de otra corriente de aire u oxígeno como comburente.

Sistema de inyección.

Al estudiar el cromatografo ya se consideraron los sistemas de inyección de muestras, ampliando dicho punto podemos decir lo siguiente:

El sistema de introducción de la muestra en el circuito del gas portador consta, en principio de dos partes; un inyector de la muestra y un receptor de la misma.

Los sistemas de introducción se pueden clasificar en: de introducción directa y de introducción de derivación. Como ejemplo, de las primeras se puede poner el sistema, frecuentemente utilizado para la inyección de muestras líquidas, formadas por una cámara por la que se discierne continuamente la corriente del gas portador, y que se encuentra separada del exterior por un tapón de un material perforable, teflón por ejemplo. Esta pieza es conocida como septúm; la inyección de la muestra se hace mediante una jeringa graduada y provista de una aguja hipodérmica con la que se atraviesa el tapón (septúm), ver figura No. 8.

En sistemas de introducción de muestras de derivación son las más utilizadas en gases, aunque también son aplicables a líquidos. Existe una gran diversidad de montajes, cuyo fundamento general está en dejar que un espacio dado se llene del gas muestra circulando por el mismo durante un tiempo, para desplazar completamente el gas que lo ocupaba anteriormente. En el momento elegido para introducir la muestra en el circuito, se conecta el espacio antes mencionado en serie con la corriente del gas portador, que arrastra la muestra gaseosa hacia la columna. El esquema de uno de estos dispositivos

se encontrará en la figura No. 9. Algunos detectores necesitan la utilización de gases auxiliares, el de ionización a la flama por ejemplo, añadiendo a la corriente de gas portador. En algunos casos la adición de gases auxiliares se realiza en el mismo detector, pero en otros se efectuará previamente a la llegada del mismo realizando inserción de la corriente de gas auxiliar en la del gas portador. La figura No 10, muestra el esquema de uno de los sistemas utilizados para tal fin.

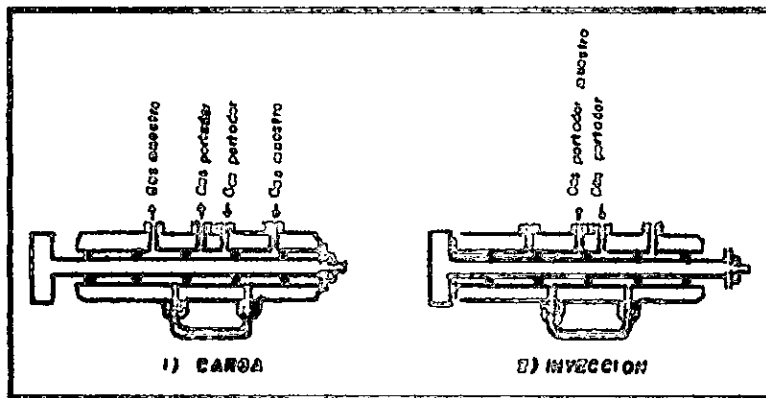


Figura 8. Esquema del funcionamiento de un sistema para la introducción de muestras gaseosas en derivación (Aerograph).

Medida y control de las condiciones operativas.

Se ha visto la necesidad que existe en la cromatografía de gases, de poder medir y controlar las condiciones operativas en bien del funcionamiento correcto de los diferentes elementos que integran el cromatografo de gases, así como de la reproducibilidad de los resultados que obtienen.

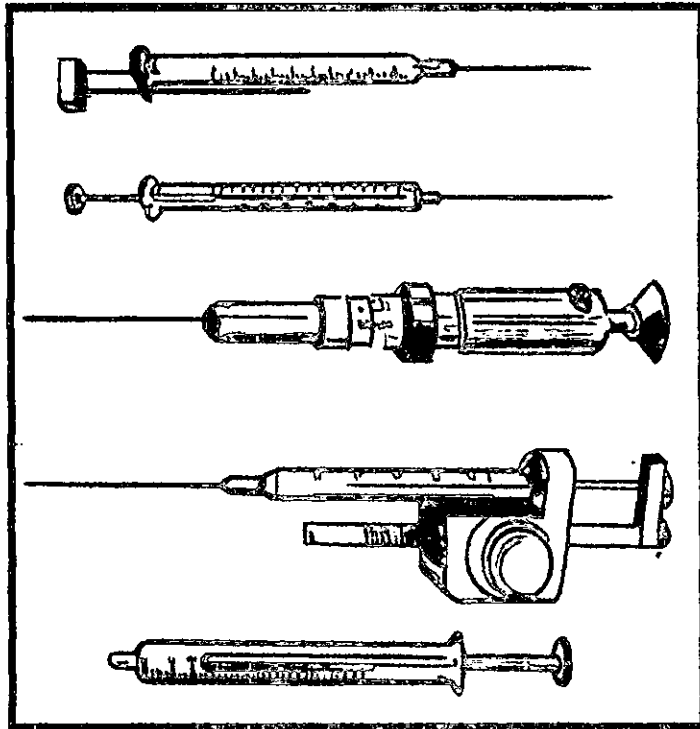


Figura 9. Distintos modelos de microjeringas para la introducción de muestras líquidas (Hamilton).

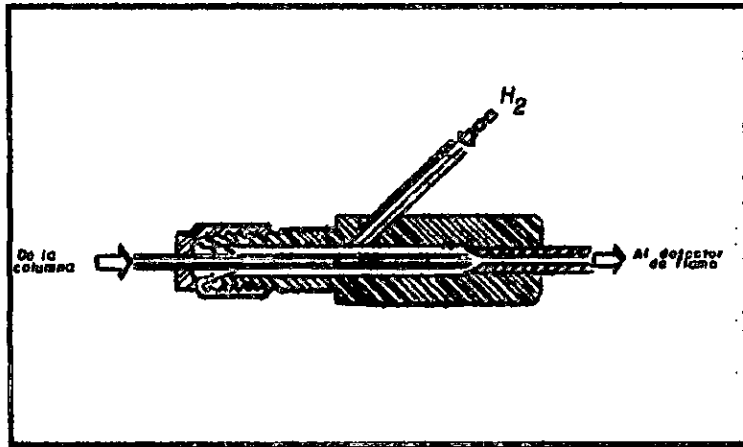


Figura 10. Sistema de inserción de corrientes para un detector de ionización por flama (Aerograph).

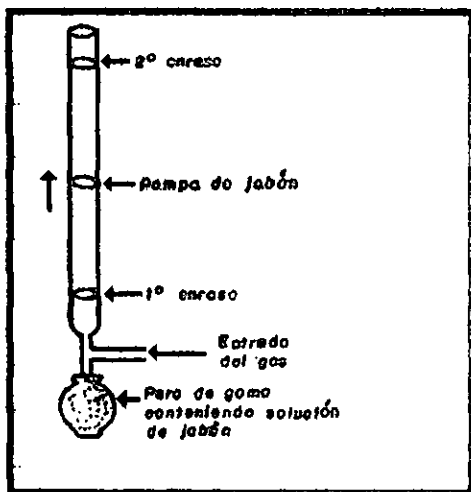


Figura 11. Medidor de flujo de pompa de jabón.

Dejando de lado las variables eléctricas de los elementos, consideraremos que las variables de medición y control fundamentales son flujos gaseosos y temperaturas en distintos lugares del cromatógrafo.

La medida de flujos se puede realizar de forma continua mediante aparatos que indican la diferencia de presiones entre puntos anterior y posterior a un orificio medidor. También se puede hacer uso de rotámetros, con el fin antes mencionado.

La medida discontinua del flujo de gas a su salida del cromatógrafo puede hacerse mediante medidores de flujo con burbuja de jabón. El fundamento de estas mediciones utilizadas muy frecuentemente, está en medir el tiempo en que una burbuja de jabón barre, en un tubo calibrando, un volumen dado. En la figura No. 11 se muestra el esquema de uno de tales medidores.

El control del flujo del gas se realiza en general, mediante válvulas de aguja de paso fino. Previamente se ha de regular la presión del gas portador, lo cual suele ser mediante reguladores de presión, y dejando a la válvula de aguja la realización del ajuste fino.

La medida de las temperaturas se realiza con termopares, que dan lugar a una d.d.p. variable con la temperatura y medible con un potenciómetro; ó con una cabeza termosensible de resistencia variable con la temperatura y que se puede medir en un puente de Wheatstone.

La regulación y control de las temperaturas se realiza con termostatos que pueden ser de distintos tipos. Para el recinto en el que se pone la columna se utiliza generalmente un termostato de aire, formado por una resistencia eléctrica conectada en serie con un relevador térmico ó con un interruptor termostático de mercurio que interrumpe el paso de la corriente cuando la temperatura pasa de un valor y lo restablece en cuanto baja de otro, ambas predeterminadas. La homogeneidad de la temperatura en el recinto así como la rapidez de la respuesta del interruptor automático a los cambios de temperatura, se aseguran forzando la convección de aire en el recinto mediante un ventilador adecuado, los termostatos del detector y de otros elementos, como son el sistema de inyección, bifurcaciones, etc., se realiza mediante termostatos de líquido, de serpentín, etc.

El control termostático de la columna puede estar conectado a un programador de temperatura, que es un dispositivo destinado a hacer variar la temperatura con el tiempo, de acuerdo con un programa preestablecido.

Con mucha frecuencia, un dato importante es el flujo de gas medido en las condiciones de temperatura y presión que reúnan a la salida de la columna. Tal medida debe ser de la máxima precisión y es difícil de hacer en dicho punto. Para resolver el problema que tal medida plantea, ésta se lleva a cabo a la salida del detector. El flujo así medido se deberá corregir hasta las condiciones antes aludidas, teniendo en cuenta las diferencias en la presión y la temperatura, para corregir los flujos hasta la temperatura de la columna y la presión a la salida del detector, ésta última prácticamente igual a la de la salida final, se puede utilizar la ecuación siguiente:

$$q_{corr} = q_m \frac{T_{col}}{T_m}$$

Ecuación 1

Siendo las magnitudes de subíndice 'm' las de lugar de medida, y 'col' la temperatura de la columna. En el caso de utilizar un medidor de burbuja jabonosa es más apropiada la ecuación:

$$q_{corr} = q_m \frac{T_{col} P_m - P_s}{T_m P_m}$$

Ecuación 2

Siendo P_s la presión de saturación con vapor de agua a la temperatura T_m . Esta nueva corrección se debe al hecho de que en tales mediciones el gas se carga de vapor de agua, en todos los casos las temperaturas son absolutas ($^{\circ}K$).

Sistema para afinar y corregir la señal del detector.

La atenuación de la señal se puede realizar a la salida del detector, después de su amplificación ó en ambos lugares. El atenuador suele ser una resistencia variable de posiciones conmutables dispuesta entre los polos de la señal, como se muestra en la figura No. 12 de forma que la señal (d.d.p.) quede disminuida con las resistencias a los lados del control conmutable.

El interés de atenuar la señal es grande cuando se trata de analizar muestras cuyas componentes se encuentran en proporciones muy diferentes unas de otras. Esto significa que si recibiéramos todos los picos a la misma sensibilidad, algunos se saldrían del cromatograma, por lo que es conveniente esperar y recibir los picos con la atenuación conveniente y posteriormente multiplicar la altura ó área del pico por el factor de atenuación. Hay que destacar que la atenuación, en un momento dado, es la misma para la señal de fondo que para la señal de análisis, por lo que la atenuación no realiza ninguna mejora en la calidad de la señal, solo facilita un registro correcto de la misma.

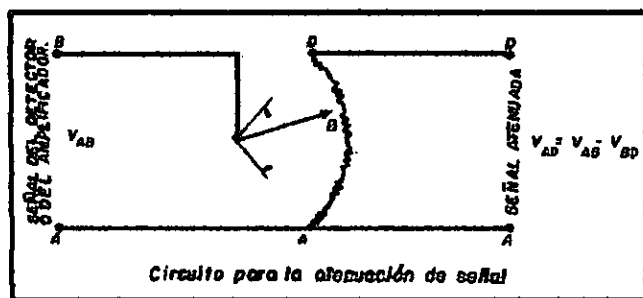


Figura 12. Circuito eléctrico para la atenuación de señal.

Registradores de la señal.

Está muy extendido el uso de los registradores gráficos en los aparatos de cromatografía de gases. En esencia un registrador de la señal es un aparato de medida eléctrica que transforma la señal en el desplazamiento de una plumilla que graba sobre una banda de papel. Tal desplazamiento es transversal es decir, perpendicular a la dirección de avance de la banda de papel, y su magnitud depende de la intensidad de la señal que lo origina.

La banda de papel avanza longitudinalmente por la acción de un mecánico de relojería, pudiéndose variar la velocidad del avance.

De acuerdo con lo anterior, la dirección longitudinal del registro es un eje de tiempos; la dirección transversal, un eje de intensidad de la señal, y el conjunto de ambas, el cromatograma, una representación gráfica de intensidad de la señal frente al tiempo. Se incluye el esquema de un registrador básico, representado en la figura No. 13., donde V_D es el voltaje que se aplica al amplificador A, junto con un voltaje V_A donde el amplificador defase 180° a V_A generando a V'_A que es alterna y de igual magnitud que V_A y con esta d.d.p. se acciona el motor M el cual hace trabajar la plumilla.

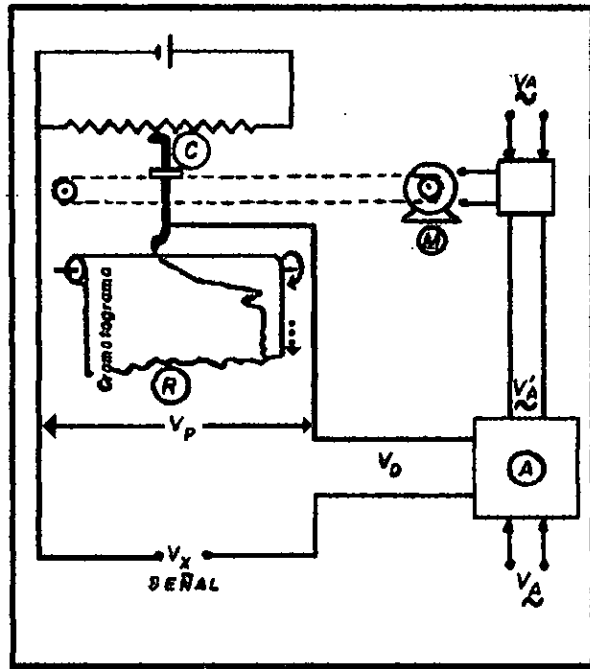


Figura 13. Esquema de un registrador.

Integradores.

Como se verá después, cuando hablemos del estudio del cromatograma, en muchas ocasiones es necesario conocer el valor de la integral.

$$S_i = \int E dt$$

Ecuación 3

Considerada como área de pico S_i , del componente i , siendo E la magnitud de la señal registrada en cada momento, y t el tiempo, tal integración se puede realizar de varias formas diferentes, que a continuación se van a esbozar.

Entre las formas más rudimentarias de realizar la integración están el recuento de las divisiones superficiales comprendidas por el pico, y también pesar el pico recortado, en una balanza de precisión.

Otra forma de realizar la integración es mediante el uso de planímetros ó integradores mecánicos sobre el cromatograma, un registro ya obtenido. En algunos diseños el planímetro está incorporado al registrador, realizando la integración simultáneamente al registro, y proporcionando en la misma banda del cromatograma, un registro gráfico del valor de la integral.

Transferencia de Masa en Cromatografía de Gases.

Si se considera la columna cromatográfica desde el punto de vista de la transferencia de materia que se realiza entre la fase móvil y la fase estacionaria en los procesos sucesivos y paulatinos de absorción y desabsorción que tiene un gas en la columna. En las columnas de platos se define el plato teórico como el ideal que realiza una interacción entre fases, de forma que estas al abandonar dicho plato hayan alcanzado el equilibrio de reparto.

En las columnas de relleno se define la altura equivalente a un plato teórico (AEPT), como la altura de relleno que realice la misma función que un plato teórico.

Este parámetro se define para comparar columnas de relleno con columnas de platos:

$$AEPT = \frac{L}{NPT}$$

Ecuación 4

El número de platos teóricos (NPT), de una columna es el que tendría una columna de platos que trabajase en las condiciones antes designadas al plato teórico para realizar la misma transferencia de materia que la columna real de que se trate; muchas veces se da como dato de una columna cromatografica el NPT a que equivale, y otras se indica esto en NPT por unidad de longitud de la columna.

El número de platos reales (NPR), de la columna es el que necesitará una columna de platos para realizar la misma transferencia de materia que la de relleno considerada.

El NPT y NPR en columnas de platos están relacionadas por lo que se denomina eficiencia de plato.

La altura de un plato real en una columna de relleno es la razón entre la longitud total de la columna de relleno y el número de platos reales a que equivale:

$$H = \frac{L}{NPR}$$

Ecuación 5

Esta altura se considera algunas veces reducida respecto del tamaño particular del relleno, definiéndose:

$$h = \frac{H}{dP}$$

Ecuación 6

Siendo d_p el diámetro medio de las partículas de relleno de la columna.

A continuación se consideran las magnitudes que, aunque se refieren a transferencia de masa, son específicas de la cromatografía.

Tiempo de retención de un componente: es el tiempo que transcurre entre la introducción de la mezcla y la detección de la señal propia del componente en su intensidad máxima.

Si introducimos en una columna de Cromatografía gas - líquido una mezcla de los componentes $0,1,2,\dots,i$, cuyos coeficientes de reparto (equilibrio del componente entre las fases líquida y gaseosa), son $K_0, K_1, K_2, \dots, K_i$, en cualquier sección de la columna habrá $K_0, K_1, K_2, \dots, K_i$ moléculas de las componentes respectivas en la fase estacionaria por cada molécula de los mismos que se encuentran en la fase gaseosa.

Si el componente 0 , tiene un coeficiente de equilibrio nulo ($K_0 = 0$), se dice que es inerte respecto de la fase estacionaria. Esto es lo que normalmente ocurre con el gas portador y con cierta cantidad de aire que puede entrar al introducir la muestra en el cromatografo. A pesar de la no interacción de un componente inerte con la fase estacionaria, éste tardará un cierto tiempo en emerger de la columna donde se encuentra frenado en su avance por la presencia del lecho de relleno. Es lógico pensar, además, que el componente inerte debe recorrer un espacio a una velocidad que será igual a la del gas portador, en la cual consumirá un cierto tiempo: este lapso recibe el nombre de tiempo de retención del componente inerte (t_0).

Los demás componentes de la mezcla introducida, $1,2,\dots,i$, encontrarán mayor dificultad que el inerte al atravesar la columna, ya que a la resistencia que opone el lecho a su avance se suma el efecto de absorción - desabsorción, por parte de la fase estacionaria, a lo largo de todo el trayecto. Por término medio, las moléculas de las

componentes no inertes tendrán unos tiempos de retención:

$$t_1 = t_0(1 + K_1)$$

$$t_2 = t_0(1 + K_2)$$

.. .. .

$$t_i = t_0(1 + K_i)$$

Ecuación 7

Para una columna dada, los tiempos de retención son característicos de cada componente, pero es imposible construir otra columna que sea idéntica a la primera en todas sus características por lo cual los datos de tiempo de retención no son exactamente reproducibles. Lo que si es reproducible en columnas semejantes, aunque no sean idénticas, es la razón de los tiempos de retención de distintos componentes, por lo cual se utiliza el concepto de "Retención Relativa".

Tiempo de retención corregido de un componente dado es el que transcurre entre la aparición de la señal que comprende a un componente inerte y del componente considerado:

$$t_i' = t_i - t_0$$

Ecuación 8

Retención relativa es la razón entre los tiempos de retención corregidos del componente considerado, i, y de otro p, que se tiene como patrón de referencia:

$$r_{ip} = \frac{t_i'}{t_p}$$

Ecuación 9

Que combinada con las ecuaciones (7) y (8), se transforma en:

$$r_{ip} = \frac{K_i}{K_p}$$

Ecuación 10

y, aplicada a los componentes inertes, proporciona un valor nulo a la retención relativa de los mismos.

La retención relativa se define en realidad para dos componentes cualesquiera sin que necesariamente una de ellas sea patrón. No obstante, la referencia a un patrón es lo más frecuente por las ventajas que se derivan de tener todas las componentes relacionadas con un patrón ya elegido. Generalmente, se toman como patrones de referencia, para establecer retenciones relativas, compuestos corrientes y fáciles de tener en un estado de pureza tal que cuando se añadan a una muestra problema no la impurifiquen. Como o ejemplos cabe citar pentano, hexano, heptano, benceno, etc.

Volumen de retención de la componente es el producto de su tiempo de retención por el flujo de gas total tomando en las condiciones de presión y temperatura reinantes a la salida de la columna. El volumen de retención tiene un significado parecido al del tiempo de retención a ser, como se ha dicho:

$$V_i = t_i q$$

Ecuación 11

En la mayor parte de los casos se puede considerar que el flujo del gas total es igual al del gas portador (despreciando las variaciones que puedan introducir los componentes), y constante. Entonces el flujo, adopta el carácter de proporcionalidad en la ecuación (11), siendo indistinto el uso del volumen ó del tiempo de retención.

La razón de fases de una columna es el cociente entre los volúmenes de fase gaseosa y de fase líquida que hay en esa columna:

$$w = \frac{V_g}{V_l} \quad \text{Ecuación 12}$$

La razón de fases es un parámetro de la columna que influye sobre su efectividad a través de la razón de capacidad .

Razón de capacidad de una columna dada respecto de una componente es el cociente de la constante de reparto del componente entre las fases y la razón fases:

$$K_i' = \frac{K_i}{w} \quad \text{Ecuación 13}$$

La anchura del pico, en la línea base del cromatograma refleja la diversibilidad del equilibrio entre fases y en cierta medida la calidad de la separación cromatográfica, ya que, una anchura grande de pico se traduce en que los picos se traslapen, llegando incluso algunos pequeños a ser englobados por otros grandes.

Platos teóricos de una columna de cromatografía.

La influencia que la velocidad de circulación de la fase móvil ejerce sobre el poder separador de la columna y sobre su número de platos hace que sea interesante fijar el flujo de dicha fase en un valor correcto. En la figura No. 14, se puede apreciar la influencia citada, indicándose cual es la zona de trabajo óptima que será la que da una AEPT mínima, que según la ecuación (4), corresponderá a un NPT máximo, que es lo conveniente. El incremento de la AEPT se manifiesta en el cromatograma en forma de

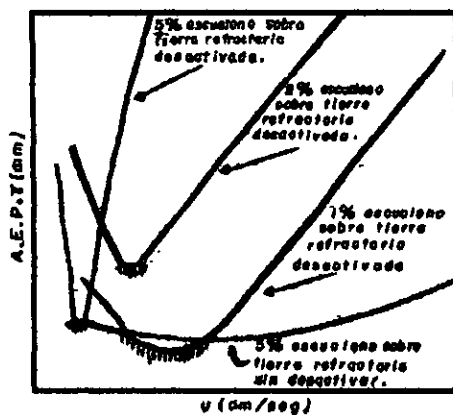


Figura 14. Influencia del flujo de la fase móvil sobre la separación en una columna cromatografica referida a Heptano.

de manera directa, y otras, finalmente dependen de manera inversa. El predominio de una u otras al incrementar la velocidad determina la forma de las curvas presentadas en la figura No. 14. Dicha figura procede de la experimentación con columnas de relleno clásicas. Para estas columnas se dispone de la ecuación de Van Deemter, cuya fórmula general es :

$$AEPT = A + \frac{B}{v} + Cw \quad \text{Ecuación 14}$$

Representando: A, la dispersión originada en la zona de avance de las moléculas de un componente a lo largo de la columna, B, la difusión axial de las moléculas de un componente en el seno del gas portador; C, la resistencia a la transferencia de materia que opone la fase estacionaria.

ensanchamiento de los picos. La peor separación que con ello se evidencia, supone que cada componente no avanza, a lo largo del tramo final de la columna, en forma de una especie de "embolo" compacto y claramente diferenciado. Varias son las causas que se oponen a la compacidad de la zona de avance, incrementando la AEPT. Unas son independientes de la velocidad de la fase móvil, otras dependen

Se ha considerado la relación existente entre la velocidad \bar{v} y la diferencia de presiones entre los extremos de la columna Δp , por lo cual la elección de una velocidad se traduce en la elección de una diferencia de presiones. Para esto se define la diferencia de presiones necesaria según:

$$\Delta P_{nec} = \frac{NPR_{nec}}{NPR} \Delta P \quad \text{Ecuación 15}$$

De forma semejante, se establece que la longitud necesaria de la columna para que se diferencien suficientemente dos componentes es:

$$L_{nec} = \frac{NPR_{nec}}{NPR} L \quad \text{Ecuación 16}$$

Igualmente se define el tiempo de análisis, que es requerido para la separación correcta de un componente dado, i , y cuya expresión es:

$$t_{nec} = \frac{NPR_{nec}}{NPR} t_i \quad \text{Ecuación 17}$$

Los valores de los parámetros que se requieren para obtener una separación adecuada, a la vez que un funcionamiento correcto de los demás elementos del cromatografo, se pueden estimar de acuerdo con las directrices indicadas en el presente trabajo. No obstante, y en cada caso concreto es conveniente la realización de unos experimentos previos de tanteo destinados a la optimización de las condiciones.

Tipos de Columnas en cromatografías de Gases.

Hay una gran variedad de columnas cromatograficas, debido a la multitud de posibilidades existentes en los que se refieren a la elección de las dimensiones de tubo, fases estacionarias, disposición de las mismas, etc., y también debido a la pluralidad de problemas a resolver.

Lo más conveniente para realizar una clasificación sistemática, es agrupar las columnas en tipos definidos según la disposición de la fase estacionaria y las propiedades del sólido que actúa como fase estacionaria en la cromatografía gas - sólido, ó como soporte de dicha fase en cromatografía gas - líquido.

Columnas empacadas.- Las columnas empacadas se diferencian por su menor permeabilidad, que es función del tamaño de relleno principalmente y por que la razón de fase w , definida en la ecuación (12), es también menor que en las columnas de tubo abierto.

Las columnas empacadas normales, se dividen por el hecho de que el empaque sea poroso ó impenetrable (no poroso). El relleno de tipo poroso tiene una superficie especifica mucho mayor, lo cual es muy interesante cuando actúa como fase estacionaria en la cromatografía gas - sólido, en la cromatografía gas - líquido tal ventaja se ve anulada por el hecho de que los poros del soporte dificultan la transferencia de materia entre la fase estacionaria líquida y la fase móvil.

El Cromatograma y su Interpretación.

En las figuras Nos. 15, 16, y 17 pueden verse diferentes formas de cromatogramas que resultan de las técnicas cromatograficas por desplazamiento; frontal

y por elusión. Dado que ésta última técnica es con mucho la más utilizada, en adelante se van a considerar los cromatogramas obtenidos por la misma.

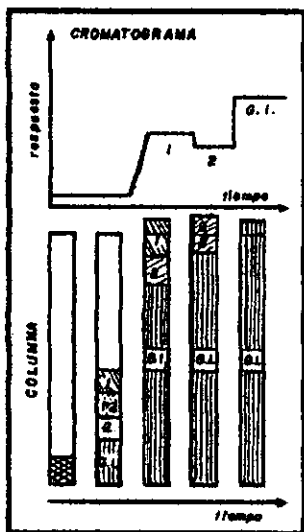


Figura 16. Separación por desplazamiento.

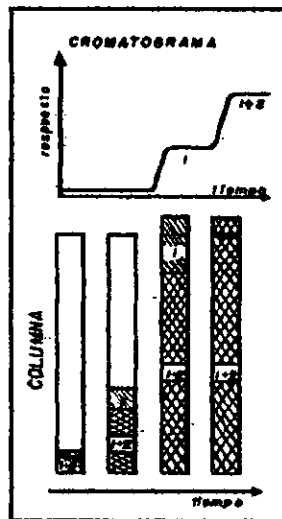


Figura 15. Separación Frontal.

Dentro de los cromatogramas obtenidos por elusión, cabe distinguir dos tipos, que dependen de la naturaleza del detector; cromatogramas de escalones cuando el detector es del tipo acumulativo, y cromatogramas de picos cuando el detector es instantáneo. Como ya hemos dicho, en nuestro caso utilizamos los detectores de tipo instantáneo, por su mayor sensibilidad y por proporcionar cromatogramas de interpretación más sencilla.

Ello explica además que en la mayoría de los casos, los cromatogramas a interpretar sean los de picos.

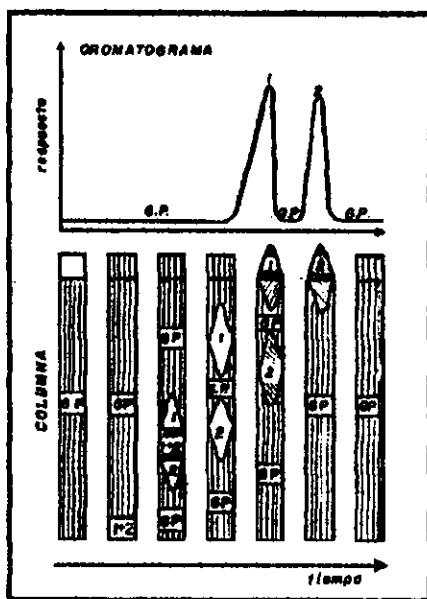


Figura 17. Separación por elusión.

Cromatogramas de picos; Parámetros.

Los detectores instantáneos ponen de manifiesto en el cromatograma el paso de un componente en un registro con forma de pico. Como se ha dicho repetidamente, este tipo de registro es el más frecuente.

La figura No. 18, muestra un cromatograma de picos, con los parámetros característicos. A continuación se pasa revista a tales parámetros.

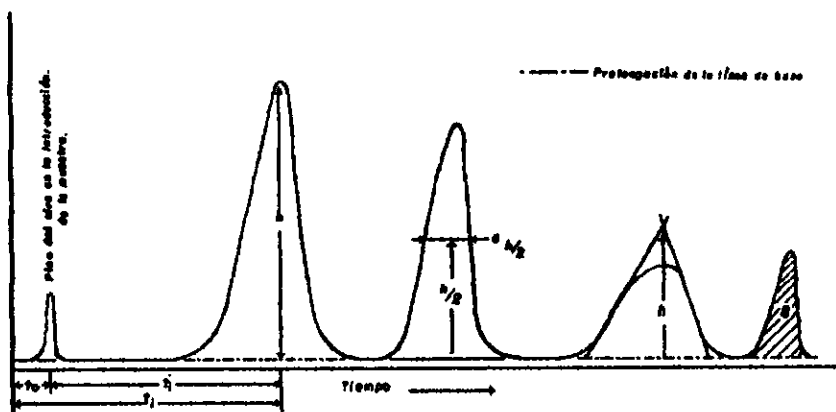


Figura 18. Cromatograma de picos con indicación de los parámetros característicos.

El pico del aire es el que corresponde a la detección de una cantidad muy pequeña de aire que entra a la columna cuando se introduce la muestra en el cromatografo. En muchas ocasiones se toma como origen de tiempos de retención corregidos, tal como se los definió en la ecuación No. 8.

La línea de base en la parte del registro que corresponde a gas portador puro, o sea la señal de base definida con anterioridad.

Altura de pico (h), es la distancia entre la cima del pico y la prolongación de la línea de base. En el caso de que el pico sea de vértice redondeado, se trazan rectas tangentes a los puntos de inflexión de las laderas, el punto de corte de las dos líneas determina la altura del pico, tal como y se muestra en la figura No. 18

Anchura del pico (a), es la longitud del tramo de la prolongación de la línea base comprendida entre las interacciones con la misma de las laderas del pico, en su caso, de las líneas tangentes antes mencionadas.

Anchura del pico en la semialtura ($ah/2$), es la distancia paralela de la línea de base, entre los dos laterales del pico tomada a la mitad de la altura total del pico.

Area del pico (S), es la comprendida entre el pico y la prolongación de la línea de base. Precisamente a obtener el valor de este parámetro, en los picos del cromatograma, se dedican los dispositivos integradores. Estos picos pueden compararse con las curvas ó campanas de comportamiento de los gases.

Determinación de área de pico.

Como vimos antes en la parte de integradores, donde se han considerado métodos y dispositivos destinados a la medida del área de pico, ó sea, a obtener sobre el cromatograma el valor de la integral:

$$S_i = \int E dt \quad (3)$$

donde S es el área de pico, E el parámetro eléctrico registrado, en general d.d.p., y t el tiempo, dejando de lado los dispositivos mencionados, que proporcionan directamente el valor de la integral, vamos a considerar a continuación algunos métodos sencillos para determinar el área de los picos.

Si el papel utilizado para realizar el registro es homogéneo puede realizarse la determinación del área pesando el pico, cuidadosamente recortado, en una balanza de precisión.

Entre los métodos geométricos, el más sencillo y de menor exactitud, considera el pico como un triángulo de área

$$Si = \frac{ah}{2}$$

Ecuación 18

siendo (a) la anchura del pico considerada sobre la prolongación de la línea de base y (h) la altura del pico.

En la base del pico es donde más pronunciadas suelen ser las distorsiones que hacen inexacto el considerarlo como un triángulo. Por ello es mucho más aproximado obtener el área de acuerdo con la ecuación

$$Si = h \cdot \frac{ah_{1/2}}{2}$$

Ecuación 19

Es interesante considerar el caso de que dos compuestos no se encuentran bien resueltos en el cromatograma, como muestra la figura No. 19. Se considera que esto ocurre cuando el valle intermedio no llega a la línea de base.

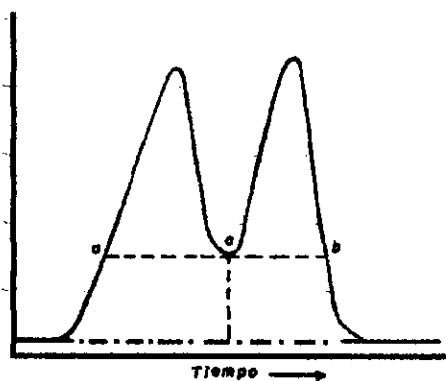


Figura 19. Cromatograma con picos mal resueltos.

Para resolver tales casos se actúa de la forma siguiente: bájese una línea recta vertical desde el valle hasta la línea de base; se traza una paralela a la línea de base tangente al valle. Se determina el área de cada pico considerado como línea de base la última trazada, se debe hallar el área de las dos zonas que quedan bajo la

línea \overline{abc} . Se considerará como área de cada pico la suma de las dos superficies comprendidas bajo el mismo como se ve fácilmente, este procedimiento supone "repartir" la interferencia entre los dos compuestos por partes iguales.

Interpretación cualitativa del cromatograma.

Como se han considerado anteriormente, la visión cualitativa de una muestra que proporciona el cromatografo, se debe principalmente a la acción separadora de la columna, haciendo el detector de informador. La columna separa los componentes de la muestra que emergen a distintos tiempos de retención ó volúmenes de retención, que se manifiestan en el eje de abscisas.

Calibración.

Como se verá después, para poder interpretar correctamente en forma cuantitativa los cromatogramas analíticos es necesario obtener correcciones a las alturas y áreas de pico, de forma que los de todos los componentes de una mezcla sean cuantitativamente comparables.

Los experimentos y operaciones posteriores de cálculo destinados a establecer las relaciones existentes ó áreas de pico y composiciones reciben conjuntamente el nombre de calibración del cromatografo.

La calibración se traducirá en una relación entre el parámetro de pico que se elija y la composición de la muestra ó, suponiendo una relación teórica entre ambos, en unos coeficientes empíricos de corrección. En el primer caso, si la relación es gráfica, se tiene una curva de calibrado, en el segundo se obtienen unos factores de calibrado.

El método de calibrado absoluto es el más sencillo, pero menos exacto y más delicado en su relación y utilización posterior. Se lleva a cabo introduciendo en el cromatografo, mezclas de calibrado, en porciones conocidas de los compuestos que contiene el problema que posteriormente se vaya a analizar.

Los componentes se reconocen cualitativamente por sus tiempos de retención y se anotan las alturas de pico a que da lugar distintas proporciones de las mismas.

Obteniendo los datos, se realizan las curvas de calibración representando alturas de pico frente a concentraciones porcentuales en moles, peso ó volumen.

Se sugiere efectuar más de un calibrado de las muestras, cuando contienen varios componentes a diferentes porcentajes conocidos. Por ejemplo para tres componentes es conveniente llegar a una representación como la figura No.20.

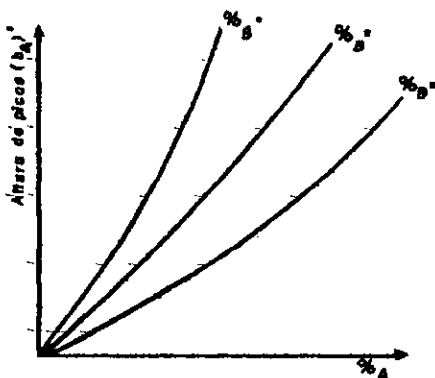


Figura 20. Calibrado de una mezcla de tres componentes mayoritarios.

Las condiciones que han de cumplir los ensayos de calibrado, para que puedan utilizarse con éxito en la interpretación posterior de los cromatogramas analíticos que se obtengan son:

- Igual volumen de muestra en el calibrado y en los ensayos analíticos.
- Comprobación frecuente de la calibración (suele hacerse una vez por semana).
- Las mezclas de calibrado deben contener todas las componentes que cabe esperar en las mezclas problema, generalmente basta con que se encuentren los mayoritarios.
- Tanto en los ensayos de calibrado como en los analíticos se deberán controlar con el mayor cuidado de igualdad y constancia de las condiciones operativas (temperatura, flujos, etc.)

El método de calibrado relativo ó por estándar interno se efectúa por comparación de las área, de los picos restantes entre los componentes del problema y una cantidad conocida de un compuesto puro, denominado estándar interno.

Para realizar el calibrado, se sugieren las siguientes etapas:

- a) Se eligen columnas y condiciones de operación adecuadas al análisis que se va a realizar.
- b) Se realiza un ensayo cromatografico previo, aproximativo, de la muestra a analizar, interpretando el cromatograma resultante de acuerdo con la ecuación:

$$\%_i = \frac{S_i}{\sum S_i} 100 \qquad \text{Ecuación 20}$$

siendo i cada componente de la muestra.

- c) Se preparan varias mezclas de calibrado con las mas sustancias que el problema en cantidades conocidas y proporciones semejantes a las estimadas en b).
- d) Se añade a cada muestra una cantidad conocida, M_p del estándar elegido, tal que su pico tenga un área intermedia a las determinadas en b).
- e) Se realizan varios cromatogramas de cada muestra.
- f) Se calcula el factor para cada cromatograma de cada muestra de acuerdo con la ecuación:

$$f_{ijk} = \frac{M_i S_p}{M_p S_i}$$

Ecuación 21

indicando i el componente, j la muestra y k el cromatograma, p se refiere al componente elegido como estándar interno.

- g) Se calcula el valor medio de los factores obtenidos relativos a cada componente, para la interpretación posterior de los cromatogramas, de la cual se obtendrán valores más exactos de %i que las estimadas en b).

Se pueden realizar calibraciones para diferentes valores de M_i/M_p . Y representar esta fracción frente a S_i/S_p , con lo cual se dispone de una curva de calibrado.

La pendiente de la tangente de ésta curva, será el valor de M_i/M_p . En el caso de que la presentación sea recta, esto se simplifica aún más por el hecho de que el factor sea constante e igual.

En general es conveniente incluir los siguientes datos:

- Columna: longitud, diámetro interno, material y disposición.
- Temperatura de la columna y posible variación de la misma.
- Soporte sólido y granulometría.

Fase estacionaria líquida.

- Relación masica: fase estacionaria/soporte sólido.
- Gas portador.
- Presión a la entrada y salida de la columna.

- Flujo de la fase móvil en las condiciones de presión y temperatura reinantes la salida de la columna.
- Procedimiento seguido para introducción de las muestras.
- Tamaño de las muestras.
- Bifurcaciones, si las hubiera, de la fase gaseosa y razón de bifurcación.
- Tipo de detector y alimentación eléctrica al mismo.

En el caso de reproducción de cromatogramas se deberán dar además la velocidad de avance del papel cromatografico y las atenuaciones utilizadas.

En los datos de respuesta relativa se reseñarán principalmente datos y características del detector, así como el sistema de elaboración y registro de la señal.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Descripción

El trabajo se llevó a cabo como se describe a continuación:

1. Elección de columna.
2. Preparación de mezcla: Acrilonitrilo - estándar interno - disolvente.
3. Selección de temperaturas del inyector, de la columna y del bloque de detección para la muestra.
4. Selección de condiciones:
 - Presión de hidrógeno (H_2)
 - Flujo de nitrógeno (N_2)
5. Selección de los tiempos de retención para el Acrilonitrilo, disolvente y estándar interno.
6. Selección del estándar interno adecuado al tiempo de retención seleccionado.
7. Verificación de los contaminantes y su incidencia en los tiempos de retención para el estándar interno y disolvente con el tiempo de retención del Acrilonitrilo.
8. Verificación de intervalos de detección.
9. Construcción de gráfica.
10. Elección de zona de muestreo.
11. Muestreo.

Elección de columna.

Cuando se selecciona una columna, se debe verificar el tipo de material de

empaques y la polaridad del material debe ir de acuerdo a la polaridad que tiene la muestra que nos interesa, llegando entonces a la siguiente selección:

Dos columnas de acero inoxidable de 1/4" ϕ , empacadas de acuerdo a: 8 ft con Carbowax 20M al 20% seguido de 15 pulg. de Apiezon L al 10% sobre Cromosorb W 100/120 M (MRT-200°C).

Para la preparación de la mezcla, se hicieron varias pruebas a diferentes compuestos orgánicos, lo cual permitió apreciar el comportamiento de estos compuestos en la columna ya seleccionada, y así poder definir el estándar interno y disolvente adecuado al estudio.

Se hicieron pruebas con N-Heptano habiéndose fijado de antemano las condiciones de temperatura del inyector, del bloque detector, de la columna, de presión de hidrógeno y aire y flujo de nitrógeno, esto se hizo con el fin de tener una referencia para las pruebas posteriores.

Estas condiciones fueron:

- Temperatura del inyector: 180 °C
- Temperatura del bloque detector: 200 °C
- Flujo de nitrógeno: Canal A 60 ml/min.
- Flujo de nitrógeno: Canal B 80 3ml/min.
- Presión de hidrógeno: Canal A 24 Psig.
- Presión de hidrógeno: Canal B 30 Psig.
- Presión aire: 25 Psig.

El cual nos da un tiempo de retención de aproximadamente 0.8 min., para el N-Heptano. Para el N-Hexano, se tomaron las condiciones de trabajo del aparato iguales a la anterior. Se inyectó una muestra de 0.5 μ l de N-Hexano reactivo analítico.

El cual da para el N-Hexano un tiempo de retención de 0.9 min.

Se probó la ciclohexanona con las mismas condiciones, inyectándose 0.5 ml de reactivo analítico .

De donde se concluye la presencia de contaminantes poco definibles dado que se encuentran en concentraciones elevadas. Luego entonces esa Ciclohexanona no fue útil para nuestro caso.

Se inyectó una muestra de Acrilonitrilo de 1.0 μ l y se observa que el tiempo de retención aproximado para el Acrilonitrilo esta entre 0.8 y 0.9 min., con lo cual el porque no se utilizó ninguno de los compuestos antes mencionados.

Se hicieron pruebas ahora con Metil Metacrilato de Metilo, todo a las condiciones del aparato ya antes mencionadas, obteniendo un tiempo de retención de 0.7 min.

También fue el mismo de retención con el Acrilato de Etilo.

La diferencia se marcó al probar la Dimetil Formamida (DMF), en donde su tiempo de retención a las mismas condiciones ya mencionadas para el cromatografo, fue de 1.5 min.

Los contaminantes que presentaba la Dimetil Formamida reactivo analítico que se utilizó en un principio fueron eliminados utilizando la misma pero con grado cromatografico teniendo entonces un tiempo de retención para DMF de 2.1 min.

Se prepararon soluciones de DMF y Acrilonitrilo (AN), y se inyectaron al aparato a las condiciones antes mencionadas y se vio que el tiempo al que aparecía el AN era de 1.2 min., llegando a la conclusión, después de varios cromatogramas a diferentes condiciones del aparato, que la DMF era el adecuado como disolvente.

En seguida se corrieron cromatogramas con diferentes mezclas o soluciones con AN, DMF y otros componentes orgánicos tales como Hexano, Oxileno, alcohol bencílico, etanol, cumeno, piridina, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono para encontrar el mejor estándar interno y en algunos casos el componente orgánico coincidía en tiempo de retención con el AN, en otros eran tantos los contaminantes que ocurrían al mismo tiempo que el AN, que se llegó a la conclusión de trabajar únicamente con DMF como disolvente. Por lo tanto la preparación de mezcla quedó AN-DMF.

Después de efectuar muchas pruebas, teniendo definido el disolvente, se concluyó que las condiciones óptimas de trabajo para el cromatografo son las siguientes:

Flujo de gas:	
Canal "A"	60 ml/min.
Canal "B"	80 ml/min.
Presión de hidrógeno:	
Canal "A"	25 lb/in ²
Canal "B"	25 lb/in ²
Presión de aire:	
Tiempo inicial	4 min.
Temperatura inicial	100 °C
Tiempo final	8 min.
Temperatura final	200 °C
Temperatura de inyector	180 °C
Temperatura del bloque detector	200 °C
Velocidad de programa	24 °C/min.
Velocidad de la carta	10 mm/min.

Ya teniendo definidos los puntos importantes de operación del aparato, pasamos a preparar la curva de calibración para la muestra AN-DMF. Dado que el Acrilonitrilo que nos interesa analizar está en el ambiente, es decir, esta formando mezclas con el aire ambiental tenemos que tomar en cuenta que a la hora del muestreo y de la inyección, ésta se hará inyectando mezclas constantes de 1 ml de aire más Acrilonitrilo todo ello en fase gaseosa, y dado que la densidad del aire deberá tomarse como gr/ml, vamos a tomar como base 1 ml de la mezcla para el calibrado de nuestro caso de estudio.

Si la densidad del aire:

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{0.001293 N}{1 + 0.00367t} \quad \text{Ecuación 22}$$

donde :

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$N = 58,5 \text{ cm Hg}$$

$$\rho_{\text{aire}} = 0.000911627 \text{ g/ml}$$

$$\text{Para 1 ml de aire tenemos:} \quad 9.1162 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Si sabemos que:

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \mu\text{g AN}}{1 \text{ g de aire}} \quad \text{Ecuación 23}$$

necesariamente:

$$\text{ppm AN/aire} = \frac{c \mu\text{g AN}}{9.1162 \times 10^{-4} \text{ g de aire}}$$

Para:

1 ppm;	$c = 9.1162 \times 10^{-4}$ g de aire
2 ppm;	$c = 2(9.1162 \times 10^{-4})$ g de aire.
3 ppm;	$c = 3(9.1162 \times 10^{-4})$ g de aire.

y para determinar la concentración de las soluciones estándares tenemos:

$$\frac{\mu\text{g AN}}{\mu\text{l DMF}} \cdot \mu\text{l sol} = c \text{ (ppm)} \quad \text{Ecuación 24}$$

donde:

1 $\mu\text{l sol}$ = alicuota constante de inyección

y:

$c = 1, 2, 3, \dots, 10$ ppm.

entonces:

$$c \left(\frac{\mu\text{g AN}}{\mu\text{l Sol}} \right) = 0.0091162 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{l}} \cdot \frac{\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \cdot 10^3 \frac{\mu\text{l}}{\text{ml}}$$

Para $c = 10$ ppm tenemos:

$$c \left(\frac{\mu\text{g AN}}{\mu\text{l Sol}} \right) = 9 \times 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

Y para mayor facilidad en la preparación de las disoluciones se considera la siguiente aproximación:

$$9 \times 10^{-6} \text{ g/ml} \approx 10 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-5} \text{ g AN/ml DMF}$$

entonces para la solución (1):

$$1.0 \text{ g AN/100 ml DMF} \times 1\text{ml}/10\text{ml} = 10^{-3} \text{ g/ml} \quad (1)$$

y para la solución (2):

$$10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot \frac{1\text{ml}}{10\text{ml}} = 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (2)$$

para conocer la solución (I) tenemos:

$$10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot \frac{5\text{ml}}{50\text{ml}} = 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (I)$$

De aquí se ve que la solución (I) tiene una concentración de 10 ppm, entonces para preparar las soluciones estándares tomamos como base la solución (I) y llegamos a:

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ ml de (I)}}{10 \text{ ml DMF}}$$

$$2 \text{ ppm} = \frac{2 \text{ ml de (I)}}{10 \text{ ml de DMF}}$$

$$3 \text{ ppm} = \frac{3 \text{ ml de (I)}}{10 \text{ ml de DMF}}$$

Y así hasta:

$$10 \text{ ppm} = \frac{10 \text{ ml de (I)}}{10 \text{ ml de DMF}}$$

Comprobando la concentración para la solución (I) (la cual tiene una concentración de 10 ppm) tenemos:

$$\frac{1 \text{ g AN}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = \frac{10^6 \mu\text{g}}{10^5 \text{ ml}}$$

$$\frac{10^6 \mu\text{g}}{10^5 \text{ ml}} = \frac{10 \mu\text{g}}{\text{ml}} = \frac{10 \mu\text{g}}{10^3 \mu\text{l}}$$

$$\frac{10 \mu\text{g}}{10 \text{ ml}} = \frac{10 \mu\text{g}}{10^4 \mu\text{g}} \cdot 1 \mu\text{l} = 10^{-3} \mu\text{g}$$

1 μl es la alicuota constante.

$$\frac{10^{-3} \mu\text{g AN}}{0.00091162 \text{ g aire}} = 10.969723 \text{ ppm}$$

Si comprobamos por ejemplo para 5 ppm:

$$\frac{10^6 \mu\text{g}}{10^5 \text{ ml}} = \frac{10 \mu\text{g}}{10^3 \mu\text{l}}$$

$$\frac{5 \text{ ml} \cdot 10 \mu\text{g}}{10 \text{ ml}} = \frac{5 \mu\text{g}}{10^3 \mu\text{l}} \cdot 1 \mu\text{l} = 0.005 \mu\text{g}$$

$$\frac{0.005 \mu\text{g}}{0.00091162 \text{ g}} = 5.4848 \text{ ppm} = 5.5 \text{ ppm}$$

Si lo hacemos para 6 ppm:

$$\frac{6 \text{ ml} \cdot 10 \mu\text{g}}{10 \text{ ml}} = \frac{6 \mu\text{g}}{10^3 \mu\text{l}} \cdot 1 \mu\text{l} = 0.006 \mu\text{g}$$

$$\frac{0.006 \mu\text{g}}{0.00091162 \text{ g}} = 6.581834 \text{ ppm} = 6.6 \text{ ppm}$$

Y para 8 ppm:

$$\frac{8 \text{ ml} \cdot 10 \mu\text{g}}{10 \text{ ml}} = \frac{8 \mu\text{g}}{10^3 \mu\text{l}} \cdot 1 \mu\text{l} = 0.008 \mu\text{g}$$

$$\frac{0.008 \mu\text{g}}{0.00091162 \text{ g}} = 8.775778 \text{ ppm} = 8.8 \text{ ppm}$$

Para 4 ppm:

$$\frac{0.004 \mu\text{g}}{0.00091162 \text{ g}} = 4.38 \text{ ppm} = 4.4 \text{ ppm}$$

Para 2 ppm:

$$\frac{0.002 \mu\text{g}}{0.00091162 \text{ g}} = 2.19394 \text{ ppm} = 2.2 \text{ ppm}$$

Por lo que las concentraciones reales o lo más aproximadas van a ser:

REALES

0
2.2 ppm
4.4 ppm
6.6 ppm
8.8 ppm
11 ppm

TEORICAS

0 ppm
2 ppm
4 ppm
6 ppm
8 ppm
10 ppm

Siendo esta la concentración más aproximada a la realidad de las soluciones.

Se corrió entonces el cromatograma No. 1 inyectando una muestra de 1 μ l, con concentración de 11 ppm, en donde este cromatograma tiene el pico de Acrilonitrilo ya definido por el cual nos sirve de base para el cálculo del área y altura de pico para tener la curva de calibración.

El cromatograma No. 2 es una mezcla de 8.8 ppm inyectándose 1 μ l de solución, e igual que el cromatograma No. 1. sirve de base para la calibración.

El cromatograma No. 3 nos da la misma información para la curva de calibración, en una concentración de 6.6 ppm, el cromatograma No. 4 para una concentración de 4.4 ppm, el cromatograma No. 5 para una concentración de 2.2 ppm, también nos sirven de base para la curva de calibración. (VER CAPITULO DE ANEXOS).

Con los datos de los cromatogramas No. 1 2, 3, 4 y 5 6 podemos graficar una curva de calibración para altura de pico vs. Concentración, teniendo lo siguiente:

GRAFICA (1).

altura de pico vs. concentración

Altura de pico (t) Y	3.35	5.4	6.2	9.2	13.25
Concentración (ppm) X	2.2	4.4	6.6	8.8	11

Considerando la recta de la forma:

$$y = mx + b$$

Tenemos:

$$m = \frac{N\sum XY - \sum X\sum Y}{N\sum X^2 - (\sum X)^2}$$

Sustituyendo valores tenemos:

$$N=5$$

$$\Sigma Y = 37.4$$

$$\Sigma X = 33$$

$$\Sigma(XY) = 298.76$$

$$(\Sigma x)^2 = 1089$$

$$\Sigma x^2 = 266.2$$

$$m = \frac{5(298.76) - 33(37.4)}{5(266.2) - (1089)} \quad m = 1.07025$$

Calculando b:

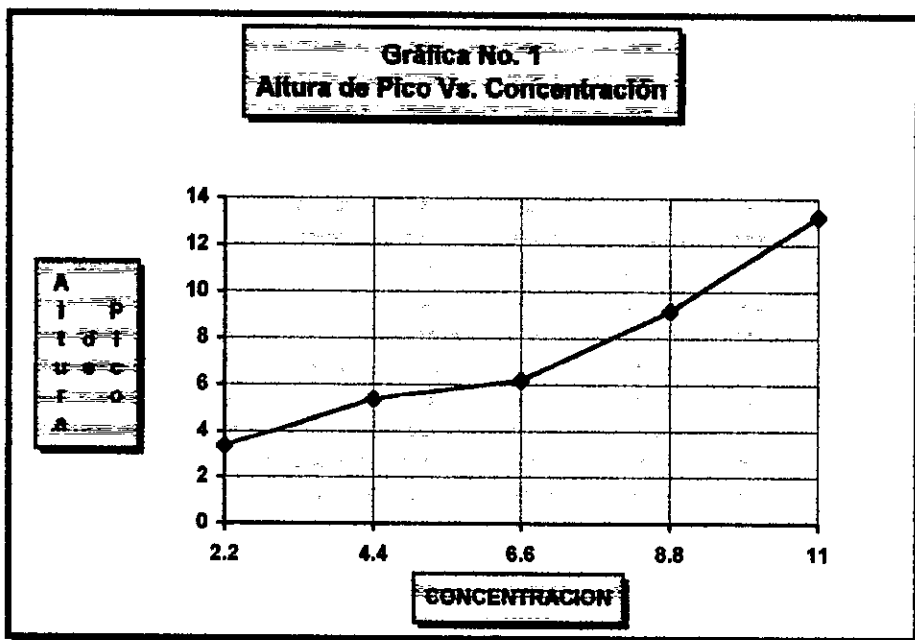
$$b = \frac{(\Sigma Y)(\Sigma X^2) - (\Sigma X)(\Sigma XY)}{N\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$$

Sustituyendo valores tenemos:

$$b = \frac{(37.4)(266.2) - (33)(298.76)}{5(266.2) - 1089} \quad b = 0.4$$

de aquí que la recta queda como:

$$y = 1.0702x + 0.4$$



Como esta recta no es todo lo precisa que se esperaba, proponemos la curva de calibración área de pico vs. concentración, esto en sus respectivas correcciones, la cual se aproxima bastante a una recta que parte del origen. Donde el área se calcula de acuerdo a la ecuación 19.

GRAFICA (2) .

AREA DE PICO VS

CONCENTRACION

Area de pico (cm²)

y 2.35 3.78 4.34 5.98 8.61

Concentración (ppm)

x 2.2 4.4 6.6 8.8 11

Esta curva así como la anterior, la ejecutamos por el método de mínimos cuadrados:

$$N = 5$$

$$Y = 25.06$$

$$x = -33$$

$$(\Sigma x)^2 = 1089$$

$$\Sigma xy = 197.78$$

$$\Sigma x^2 = 266.2$$

$$m = \frac{N(\Sigma XY) - (\Sigma X)(\Sigma XY)}{N(\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2}$$

Sustituyendo valores tenemos:

$$m = \frac{5(197.78) - (33)(25.06)}{5(266.2) - 1089}$$

$$m = 0.6691$$

Para "b" tenemos:

$$b = \frac{(\Sigma Y)(\Sigma X^2) - (\Sigma X)(\Sigma XY)}{N(\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2}$$

Sustituyendo valores tenemos:

$$b = \frac{(25.06)(266.2) - (33)(197.78)}{5(266.2) - 1089}$$

$$b = 0.596$$

Por lo que ahora la recta queda así

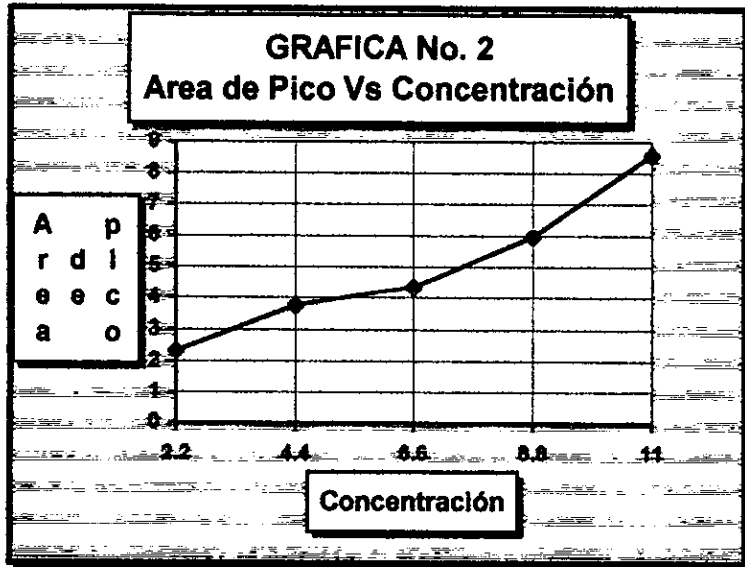
$$y = m x + b$$

$$y = 0.669 x + 0.596$$

Grificando dicha curva y a partir de su ecuación, se ve que la desviación de su ordenada al origen es mayor que la graficada para altura de pico vs. concentración.

Por lo que proponemos usar como curva de calibración la curva (1) que fue hecha con anterioridad.

Esta gráfica (2), aparece a continuación.



RESULTADOS

Como resultado al desarrollo experimental realizado, podemos decir que los cromatogramas No. 1, 2, 3, 4 y 5, nos dan la definición del análisis realizado a través de todo este trabajo, es decir que nos permiten obtener un calibrado para determinar ó cuantificar el contenido de Acrilonitrilo ambiental.

Dadas las curvas de calibración podemos trabajar la parte de muestreo que nos interesa y cuantificar, analizar y obtener los resultados deseados.

MUESTREO

Para el muestreo fue necesario definir las zonas críticas que pueden presentar una contaminación alta del Acrilonitrilo .

Dichas zonas críticas fueron la definida por la comisión mixta de seguridad e higiene de la planta Lechería de Industrias Resistol.

Estas zonas son las siguientes:

- zona de carga y descarga para el Acrilonitrilo de materia prima.
- zona de llenado de bolsas de producto terminado.
- tiempo medio de reacción (por si hubiera fugas).
- alimentación de reactores de proceso.
- descarga de producto en los reactores al concluir el ciclo de la reacción.
- tolva de alimentación - extrusión de producto.
- canal de enfriamiento a la salida del proceso de extrusión.

El muestreo de Acilonitrilo ambiental se hizo por dos métodos, los cuales son descritos enseguida:

1) En un tubo muestreador de vidrio el cual tiene dos salidas para el llenado de mezcla a realizar en el tubo ya mencionado, se usó la bomba portátil, marca Spin para muestreo personal, la cual trabaja con una relación de flujo 200 cc/min. y es ajustable a un rango de 20 a 100 cc/min.

Nos da una caída de presión de 2.5 pulgadas de columna de agua .

Trabaja con baterías recargables de níquel - cadmio, consta también de un interruptor on - off para su arranque y paro, puede trabajar durante ocho horas continuas.

2) El otro sistema consiste en llenar una bolsa recolectora de muestras, hecha de aluminio con un recubrimiento de poliestireno, la cual se llena de la mezcla a analizar bombeando dicha muestra con un accesorio como el descrito en el inciso 1); esta bolsa tiene una capacidad de cinco litros y tiene un sello hermético de tal manera que podemos insertar una jeringa para tomar de ahí el volumen necesario de muestra a analizar en el cromatografo.

CAPITULO IV

INDUSTRIAS RESISTOL, S. A.

Planta Lechería

PROCEDIMIENTO ESTANDAR DE ANALISIS
DEPARTAMENTO: LABORATORIO DE QUIMICOS
Y MATERIAS PRIMAS.

No: 04-PEA-02-78-A
Fecha: FEBRERO, 1979

TITULO: "ANALISIS CROMATOGRAFICO DE ACRILONITRILLO EN EL AIRE"

I. SEGURIDAD:

1. Use guantes de cuero para manejar cilindros de gas y guantes de lona al hacer manipulaciones en el horno de columnas del cromatografo.
2. Tenga todas las precauciones aplicables al manejo de materiales tóxicos, inflamables o explosivos.

II. OBJETIVO Y RESUMEN:

El objetivo de este procedimiento, es la determinación de Acrilonitrilo en aire ambiental, prácticamente en cualquier concentración en que se encuentre, en virtud de que provee una respuesta lineal a los detectores de ionización de flama del cromatografo de gas, aun a altas concentraciones en la muestra inyectada.

El análisis consiste en inyectar una cantidad conocida de aire al cromatografo de gases, donde se llevará a cabo una separación de todos los componentes orgánicos presentes, los cuales son arrastrados por una corriente de nitrógeno hasta un sistema de detectores de ionización de flama; estos detectores recogen las señales individuales de los componentes y las envían al sistema de amplificación, de donde pasan al registrador para ser graficados en forma de picos. La altura del pico de Acrilonitrilo es proporcional a la cantidad presente de este material; por lo tanto, basta medir dicha altura para conocer la cantidad presente a partir de una gráfica previamente preparada.

III. EQUIPO:

1. Cromatografo de gases marca Perkin - Elmer mod. 900-B, equipado con doble detector de ionización de flama y registrador marca Perkin - Elmer mod. 56
2. Dos columnas de acero inoxidable de 1/4" OD, empacadas de la siguiente manera: 8 ft. con Carbowax 20 M al 20%, seguido de 15" de Apiezon L al 10%, sobre Cromosorb W 100/120 M (MRT=200°C). Tienen en los conectores flechas marcadas que indican la dirección que debe llevar el flujo del gas de arrastre.
3. Jeringa cromatografica de 1 ml (Hamilton No. 7001 ó equivalente).
4. Jeringa de 1 ml, 2.5 ml ó 10 ml, para inyección de gases.
5. Equipo estándar de laboratorio.

IV. REACTIVOS:

1. Acrilonitrilo R. A.
2. Dimetilformamida grado cromatografico (Catalogo J. T. Baker J-765 ó equivalente).

V. MET ODO:

1. Conecte las columnas de modo que la dirección del flujo dentro de ellas sea la indicada en los conectores y calibre el aparato de la siguiente forma:
Programa: 95 °C 4 min., 24 °C/min., 200 °C 8 min.
Nitrógeno 60 ml/min.
Hidrógeno: 25 psi en ambos detectores
Aire: 30 psi
Temperatura inyectores: 185 °C en el indicador.
Temperatura. Múltiple: 180 °C en el indicador.
Velocidad de la carta: 10 mm/min.
Atenuación: La que resulte al obtener el pico de AN dentro de la gráfica.
Polaridad de los detectores: A+, B
2. Preparación de estándares.
 - 3.1 Pese 1.0 ± 0.001 g de AN dentro de un matraz volumétrico de 100 ml y afora a la marca con Dimetilformamida (Sol. 1 con concentración aproximada de 0.1 g/ml).

- 3.2 Tome 1.0 ml de 1 y afore a 10 ml con DMF (Sol. 2 concentración aproximada de 0.01 g/ml).
- 3.3 Tome 1.0 ml de 2 y afore a 10 ml con DMF (Sol. 3 concentración aproximada de 0.001 g/ml).
- 3.4 Tome 1.0 ml de Sol. 3 y afore a 5 ml con DMF (Sol. 4 concentración aproximada de 0.0002 g/ml).
- 3.5 Tome 2.0 ml de Sol. 3 y afore a 5 ml con DMF (Sol. 5 concentración aproximada de 0.0004 g/ml).
- 3.6 Tome 3.0 ml de Sol. 3 y afore a 5 ml con DMF (Sol. 6 concentración aproximada de 0.0006 g/ml).

3. Curva de calibración.

- 3.1 Inyecte en el cromatografo a través del canal B, las cantidades de las respectivas soluciones que se indican:

STD.	Vol. inyectado (μ l)	Solución μ g de AN inyectada	ppm AN inyectados
(V/V)			
1	1.0	4	69.2
2	1.0	5	138.5
3	1.0	6	207.7
4	0.1	2	346.2
5	0.3	2	1038.5
6	0.6	2	2077.0
7	1.0	2	3461.6

NOTA 1: Si la cantidad pesada de AN en la solución 1 es diferente de 1.0 ± 0.001 g, las cantidades anotadas en la columna ppm AN se modifican y hay que hacer las correcciones respectivas.

NOTA 2: Las ppm AN están calculadas suponiendo que el vapor de AN se comporta como gas ideal. A unas condiciones ambientales de 20°C y 58 cm de presión barométrica, y suponiendo un tamaño de muestra de 1.0 ml.

- 3.2 Mida las alturas de pico obtenidas y calcula para cada una de las alturas que le correspondiera a una atenuación de X320.

3.3 Grafique ppm AN (ordenadas) contra altura en mm del pico a una atenuación de X320 (abscisas).

3.4 Determine la pendiente de la recta resultante, que es igual a la tangente del ángulo formado entre el eje de las abscisas y dicha recta.

$$\text{Pendiente} = m = \frac{\text{Cateto opuesto (ppm AN)}}{\text{Cateto adyacente (mm)}}$$

4. Procedimiento para la Muestra.

4.1 Calibre a cero el aparato de acuerdo al 86-Q-PoE 04-09 E.

4.2 Con una jeringa de 1, 2.5, ó 10 ml, tome la muestra a través del septúm de que dispone el recipiente que la contenga (bolsa o tubo de vidrio). El tamaño de muestra dependerá de la cantidad de AN presente. Si se quiere una detección mínima, utilice 10 ml con una atenuación de X1. Normalmente, es suficiente un tamaño de muestra de 1 a 2.5 ml para detectar cantidades tan pequeñas como 0.01 ppm con atenuación de X1.

4.3 Inyecte inmediatamente después de sacar la jeringa del recipiente de muestra para evitar pérdida de esta. La inyección se hará a través del canal 3.

4.4 Observa la aparición del pico que emerge a los 3.75 min., que es el tiempo de retención del AN a las condiciones anotadas en V.I. Haga los ajustes de atenuación necesarios para obtener la cresta dentro de la carta. Si es necesario, repita la inyección para obtener el pico mejor conformado.

V. CALCULOS.

1. Mida la altura (h) del pico (distancia en mm de la línea base a la cresta) .

3. No permita que las columnas se queden sin flujo de hidrógeno cuando en el horno se tengan más de 50°C.
4. Procure trabajar con cantidades pequeñas de muestra (1 a 3 ml) para disminuir el de interferencia por vapores extraños presentes.
5. No permita variación en las condiciones anotadas en V.I, especialmente en la temperatura de la columna. Si al correr una muestra nota que se ha movido la temperatura ± 3 grados de la especificada, haga los ajustes necesarios en los controles de temperatura y repita la inyección.
6. Si se tiene dudas respecto a la presencia de AN en alguna muestra por haber un pico cercano al que debiera ser AN, inyecte vapores de este al recipiente de muestra y vuelva a inyectar el cromatografo. Si se incrementa algún pico que salió anteriormente, este es el AN. Si aparece un pico nuevo, no hay AN en la muestra.
7. No permita que las columnas trabajen a temperaturas más altas que MRT especificado.

PREPARADO POR:



JOSE MA. LOPEZ DE NAVA, F.

APROBADO POR:



CARLOS E. MARTINEZ G.

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

Como conclusión podemos decir que este estudio realizado, cumple con las funciones ó metas establecidas para su realización, ya que en la planta productora de Acrilonitrilo en la cual se llevó a cabo su desarrollo, lo están empleando para tener información verídica de la contaminación existente y tomar las precauciones necesarias para la seguridad de los trabajadores de dicha fabrica.

B I B L I O G R A F I A

1. V. Daerio y col.: cromatografía de gases, I (col. "Exedra", núm 73) Ed . Alhambra. Madrid, 1971. cromatografía de gases, II (col. Exedra", num. 88) Ed. Alhambra. Madrid, 1974.
2. Gascó: Teoría y práctica de la cromatografía de gases. Edic. J.E.N, Madrid, 1969.
3. Tranchant (ed.). Manual Pratique de chromatographie en phase gazeuse. Masson & Cie. París, 1964. Manual de cromatografía en fase gaseosa. Toray-Masson Barcelona, 1971.
4. M. V. Dabrio y col.: Cromatografía de gases, I (col."Exedra". núm. 75) Ed. Alhambra. Madrid, 1971.
5. Gas Chromatography, pag. 348 (ed., A. Goldup). Institute of Petroleum. Londres, 1965.
6. Flow Programming Technique..., en Gas. Chromat. Newsletter (Perkin-Elmer), vol. 1 núm 3.
7. "Simultaneous use of two G.C. detectors", en G.C Newsletter (Perkin-Elmer), vol. 1 núm 3.
8. L. Gascó: Quim. E Ind., 19, 7-8, pag. 455 ,(1973).
9. L.S. Ettre: A Guide to Gas Chromatography Literature. (Perkin-Elmer) Norwalk, Conn.), 1965.
10. cromatografía: Catálogo Bibliográfico, Librería Técnica Extranjera, Madrid, 1966.

A N E X O S

T A B L A N o . 1

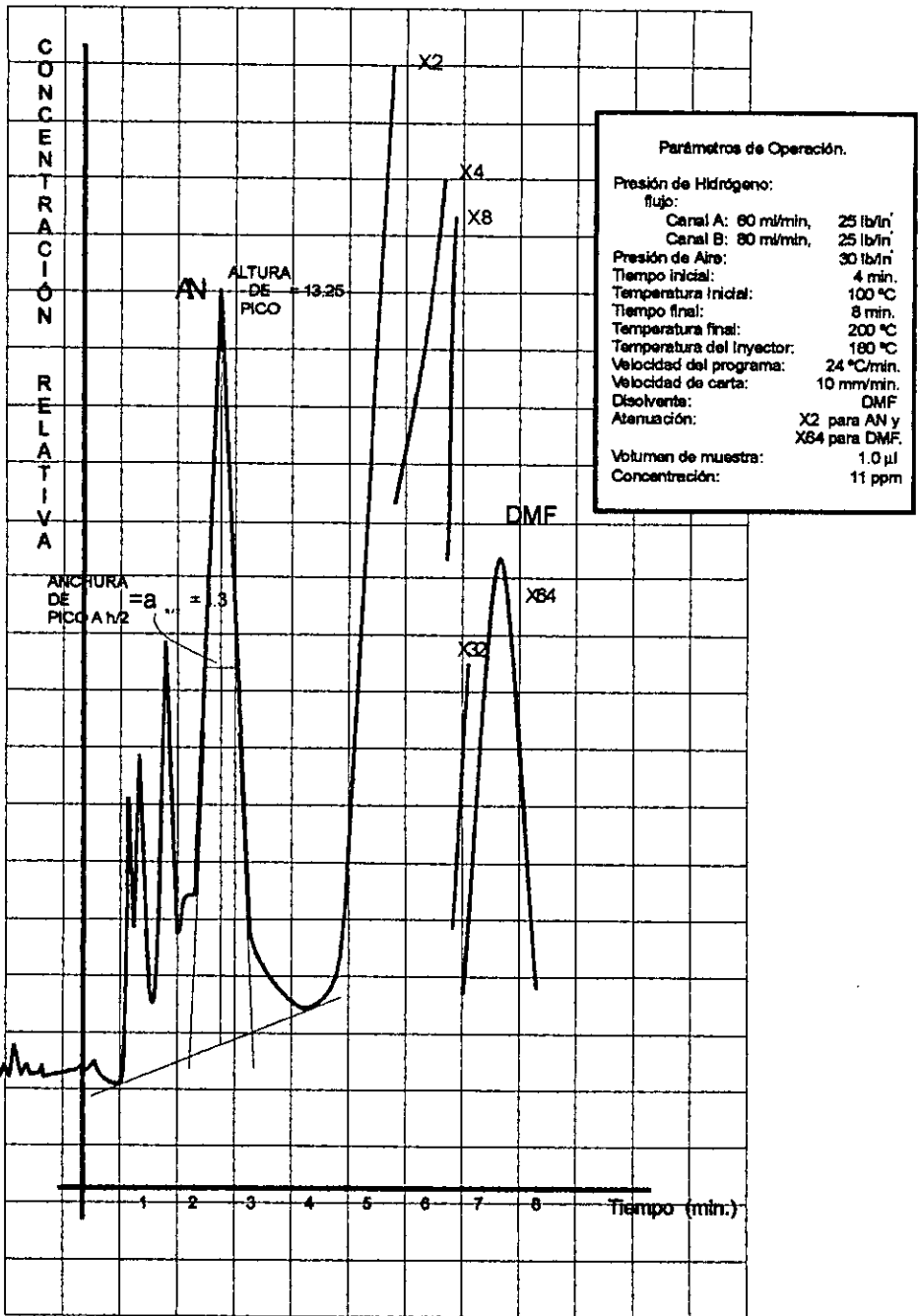
C R O M A T O G R A M A	N o .	1
C R O M A T O G R A M A	N o .	2
C R O M A T O G R A M A	N o .	3
C R O M A T O G R A M A	N o .	4
C R O M A T O G R A M A	N o .	5

I n d i c e d e f i g u r a s .

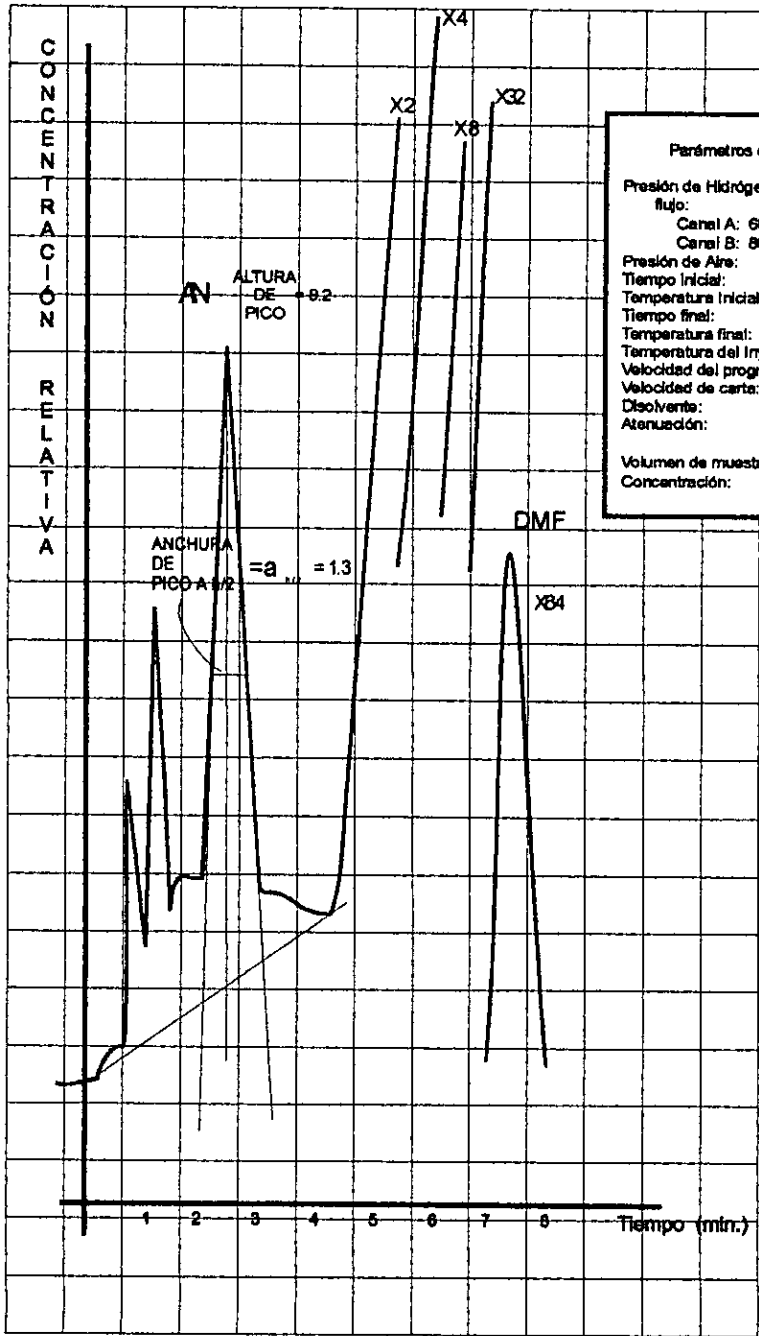
Figura 1. Elementos esenciales de un cromatografo de gases.	8
Figura 2. Principales elementos integrantes de los aparatos para la cromatografia de gases.	10
Figura 3. Columnas cromatograficas	11
Figura 4. Cromatogramas típicos.	12
Figura 5. Esquema de un detector de ionización.	15
Figura 6. Curvas características de ionización.	17
Figura 7. Sección esquemática de un detector de ionización por flama.	19
Figura 8. Esquema del funcionamiento de un sistema para la	21
Figura 9. Distintos modelos de microjeringas para la introducción de muestras líquidas (Hamilton).	22
Figura 10. Sistema de inserción de corrientes para un detector de	23
Figura 11. Medidor de flujo de pompa de jabón.	24
Figura 12. Circuito eléctrico para la atenuación de señal.	27
Figura 13. Esquema de un registrador.	28
Figura 14. Influencia del flujo de la fase móvil sobre la separación en una columna cromatografica referida a Heptano.	35
Figura 15. Separación por desplazamiento.	38
Figura 16. Separación Frontal.	38
Figura 17. Separación por elusión.	39
Figura 18. Cromatograma de picos con indicación de los parámetros característicos.	40
Figura 19. Cromatograma con picos mal resueltos.	42
Figura 20. Calibrado de una mezcla de tres componentes mayoritarios.	44

Tabla No 1
Tipos y características de detectores

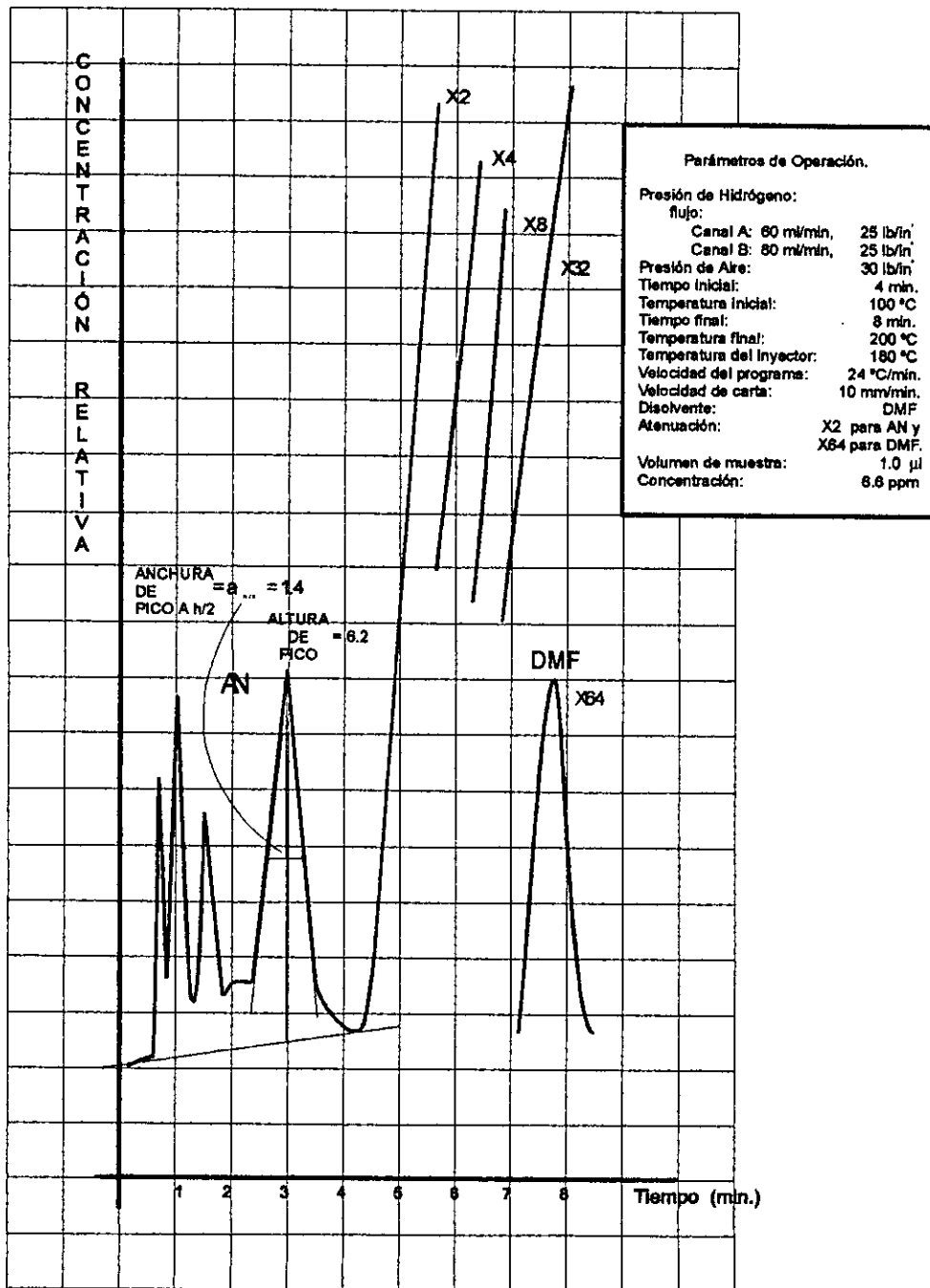
N	Nombre del detector	Tipo	Fundamento	Sensibilidad	Límite inferior de detección	Tiempo de respuesta (al 90 %)	Linealidad	Orígenes de salida de fondo	Temperatura máxima	Gas Portador	No.	Sustancias detectables y observaciones
1	Fibra caliente	Conductividad térmica	$\Delta L \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta Q \rightarrow \Delta V$	300-1000 $\frac{mV}{ml}$	$\frac{1}{8} \frac{mV}{mg}$	0.25-10 seg	10^2	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	350 °C	He, H ₂	1	La mayoría.
2	Termistores	Conductividad térmica	$\Delta L \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	10^4	$\frac{1}{8} \frac{mV}{mg}$	0.25-10 seg	10^2	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	100 °C	He, H ₂	2	La mayoría (especialmente adecuado para gases inorgánicos).
3	Termistores	Conductividad térmica	$\Delta L \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	10^4	$\frac{1}{8} \frac{mV}{mg}$	0.25-10 seg	10^2	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	200 °C	He, H ₂	3	La mayoría.
4	Ionización por flama	Ionización	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	30 $\frac{\mu A}{mg/kg}$	$\frac{1}{8} \frac{mV}{mg}$	10^{-1} -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	en línea	N ₂ , H ₂ , aire, N ₂ , H ₂ , air, Ar, S, CH ₄	4	La mayoría (no gases inorgánicos).
5	Ionización doble flama	Ionización (comparativo)	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10^4	10^4	10 ⁻¹ -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	325 °C	N ₂ , H ₂ , air, Ar, S, CH ₄	5	Sustancias desconocidas; deriv. Orgánicas de Cl, P, I, Br, etc.
6	Capilar electrolítico	Ionización (radiaciones β)	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10 ⁻¹ -1 seg	10^4	10 ⁻¹ -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	225 °C	N ₂	6	pesticidas, P, A, N, ven, E, a, d, humo.
7	Sociedad transversal	Ionización (radiaciones β)	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10 ⁻¹ -1 seg	10^4	10 ⁻¹ -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	225 °C	Ar, N ₂	7	Muchas (muchos gases inorgánicos).
8	Sociedad transversal (macro)	Ionización (radiaciones β)	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10 ⁻¹ -1 seg	10^4	10 ⁻¹ -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	225 °C	Ar, N ₂	8	Sustancias de ionización más fácil que la del Ar ₁ , todos menos gases nobles y algunos inorgánicos.
9	Modificad electrolítico (Lowelock)	Ionización (radiaciones β)	$\Delta p \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10^4	10^4	10 ⁻¹ -1 seg	10^7	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	Ar	9	--
10	Volaje de ruptura (Karmen)	Ionización	$\Delta I \rightarrow \Delta V$	10^4	10^4	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	He	10	Ionizables fácilmente (todas, excepto gases nobles).
11	Descarga en gases a baja presión	Ionización	$\Delta I \rightarrow \Delta V$	10^4	10^4	--	4×10^4	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	He	11	--
12	Termistores a baja presión	Ionización	$\Delta I \rightarrow \Delta V$	5×10^4	4×10^4	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	N ₂	12	--
13	Densidad de gases	Densimetría	$\Delta p \rightarrow \Delta q \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	--	10^6	0.25-10 seg	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	N ₂ , Ar	13	La mayoría; depende del peso molecular; Medida del peso molecular.
14	Perfiles de carga	Viscosimetría	$\Delta p \rightarrow \Delta q$	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	N ₂ , Ar	14	--
15	Celula de capacitancia	Constante eléctrica	$\Delta K \rightarrow \Delta C \rightarrow \Delta I$	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	15	Usado en cromatografía por desplazamiento.
16	Velocidad del sonido	Acústico	$\Delta V \rightarrow \Delta t$	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	16	Varios. Gases respiratorios.
17	Radiactividad (Chadwick)	--	--	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	17	Sustancias radiactivas; compuestos orgánicos con isótopos radios.
18	Espectrográfico de masas	--	--	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	18	--
19	Absorción de infrarrojo	Óptico	$\Delta I \rightarrow \Delta A \rightarrow \Delta V \rightarrow \Delta I$	--	10^6	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	N ₂	19	CO ₂ y sustancias combustibles que previamente se quemaron a CO ₂ .
20	Absorción de ultravioleta	Óptico	$\Delta I \rightarrow \Delta A \rightarrow \Delta V \rightarrow \Delta I$	--	10^6	0.25-10 seg	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	20	Compuestos con grupos carbonílicos.
21	Resistividad de flama	Óptico	$\Delta I \rightarrow \Delta A \rightarrow \Delta V$	$25 \frac{mV}{mg/ml}$	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	--	21	Localización de atomosidad de compuestos orgánicos.
22	Combustión catalítica	Calor de combustión	$\Delta Q \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	--	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	en línea	--	22	--
23	Temperatura de flama de H ₂	Calor de combustión	$\Delta Q \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	--	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	en línea	N ₂ , CO ₂	23	Sustancias orgánicas.
24	Presencia de flama	Valvulador volumétrica	E	--	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	ambiente	--	24	Mercuriosos.
25	Conductividad	REBDOX	E	--	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	ambiente	--	25	Ácidos, bases, nitratos y compuestos carbonílicos; otros: compuestos peróxidos y valvulador CO ₂ .
26	Valvulación automática	Valvulación electrónica	pH	--	0.005 mg	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	ambiente	--	26	Compuestos ácidos y básicos; ácidos orgánicos, amínicos, NH ₃ , etc.
27	Valvulación conductométrica	Valvulación conductométrica	pH	--	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	ambiente	--	27	Ácidos.
28	Valvulación de gases (airul ORS-AV)	Valvulador de gases	ΔV	1 %	--	--	--	■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■	--	CO ₂	28	Gases volátiles a la temperatura ambiente no reaccionantes con H ₂ O, O ₂ , Cl ₂ (ases rocas).



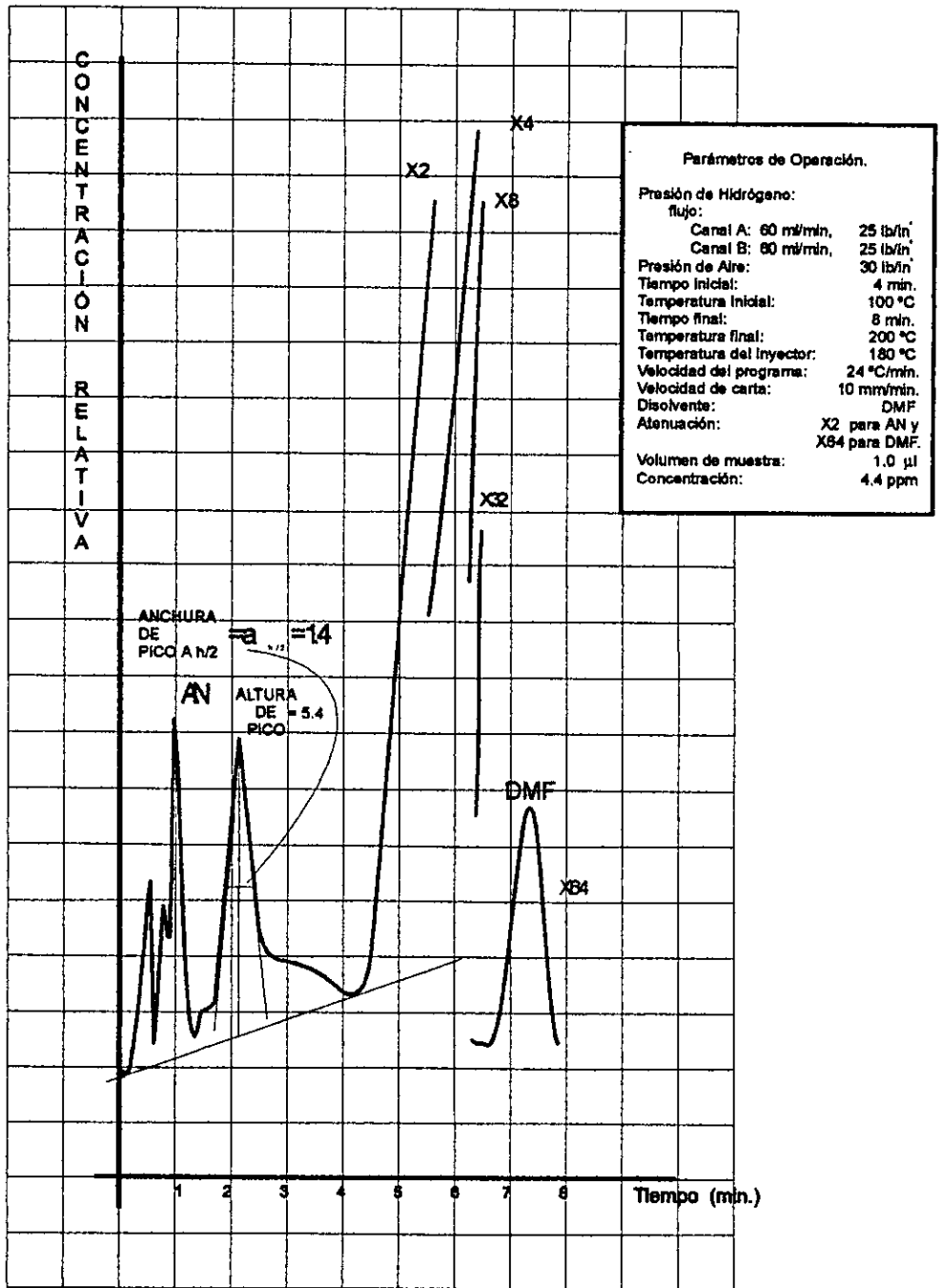
Cromatograma No. 1 (11 ppm)



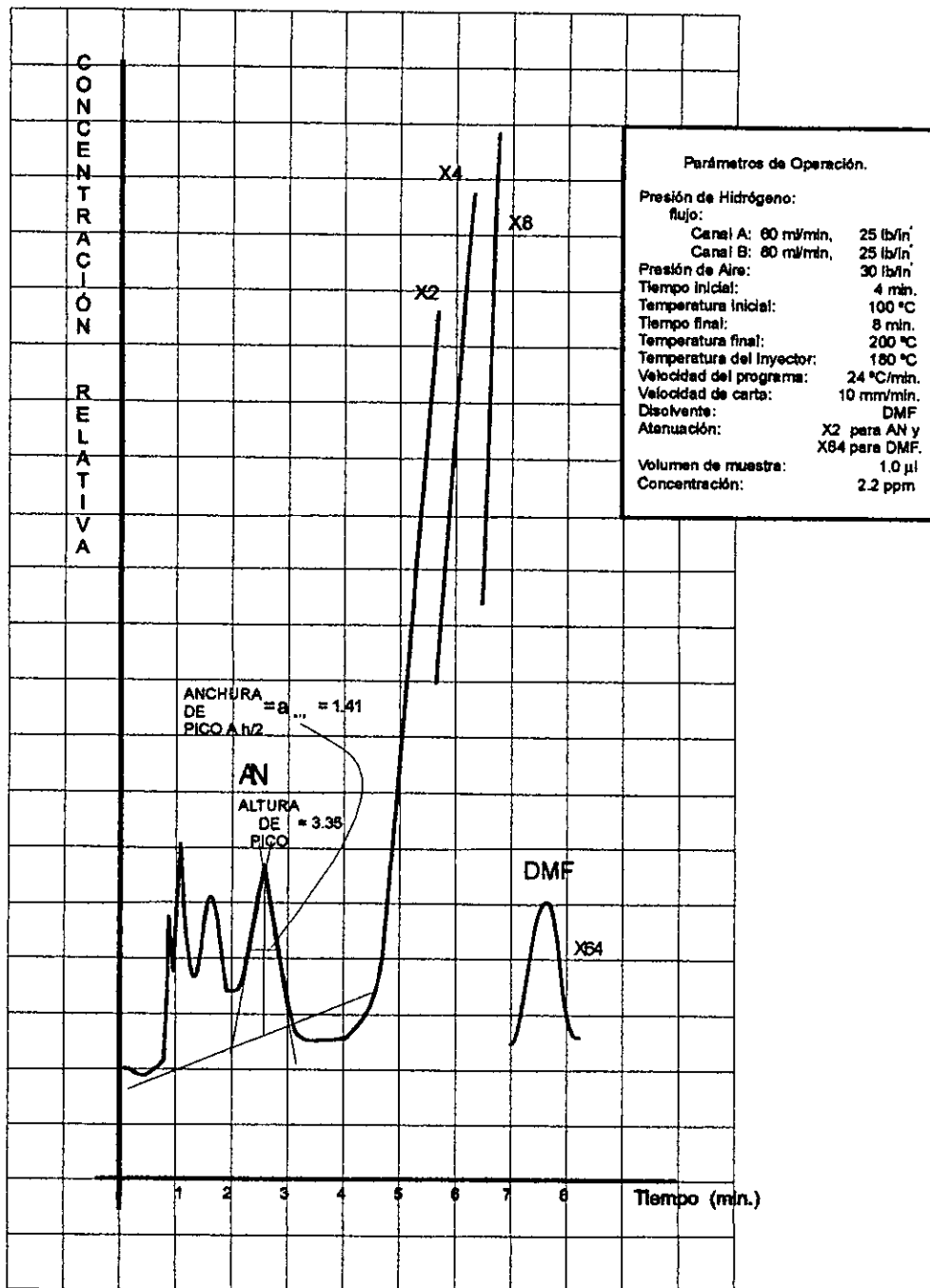
Cromatograma No. 2 (8.8 ppm)



Cromatograma No. 3 (6.6 ppm)



Cromatograma No.4 (4.4 ppm) **ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA**



Cromatograma No. 5 (2.2 ppm)