



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**DESARROLLO DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO
PARA LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE
MERCAPTANOS EN GAS PROPELENTE.**

T É S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

GABRIELA IRAIS CORTES AGUILAR

ASESOR: M. EN C. PABLO HERNÁNDEZ MATAMOROS



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: Tesis
Desarrollo de un método cromatográfico para la determinación de trazas de mercaptanos en gas propelente

Que presenta la pasante: Gabriela Irais Cortes Aguilar
Con número de cuenta: 30401814-1 para obtener el Título de: Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de febrero de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Q. Sonia Rincón Arce	
SECRETARIO	M. en C. Pablo Hernández Matamoros	
1er SUPLENTE	M. en C. Ruth Martínez Resendiz	
2do SUPLENTE	QFB. Luis Antonio Martínez Arellano	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

AGRADECIMIENTOS

A Dios, que me dio la fuerza para continuar en cada momento que quise detenerme y abandonarlo todo.

A mi madre, por siempre demostrarme su apoyo incondicional, por darme las herramientas para salir adelante y mostrarme los valores con los que tengo que llevar mi vida.

A mi padre, por darme la lección más valiosa de mi vida porque gracias a él, sé que siempre podré salir adelante, sea cual sea el reto.

A mi hermana, por ser siempre mi confidente y apoyarme cuando te necesito.

A Pablo, porque pase lo que pase tú siempre crees en mí, gracias por todo el amor que me demuestras, por alentarme siempre a seguir y no rendirme, recuerda siempre juntos y a con todo.

A mi familia por siempre creer en mí... y en especial Marielena Urbina, tía gracias por siempre escucharme y entenderme.

A mis amigos, especialmente a José Luis, Nancy, Ricardo, Efrén, por escucharme y estar ahí siempre que los necesito. Gracias a todos los que me acompañaron en este viaje.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de forjar mi futuro profesional y ético en sus aulas.

A M. en C. Pablo Hernández Matamoros, por darme la confianza para realizar este proyecto, por las enseñanzas, y por toda la paciencia para la culminación de este proyecto.

Un gran agradecimiento al Ingeniero Ernesto Escoto y a la empresa Desarrollo y Distribución de Especialidades Químicas S.A. de C.V. por proporcionarme todo el material, los equipos y estándares para la realización de este proyecto.

Gracias a todos por el apoyo que me brindaron para terminar esta parte de mi vida tan importante.

Índice

1. Objetivos	1
1.1. Objetivo general	1
1.2. Objetivos particulares	1
2. Introducción	2
3. Generalidades	4
3.1. Gas natural	4
3.2. Gas licuado de petróleo	5
3.2.1. Fraccionamiento de líquidos de gas natural	5
3.2.2. Gas licuado de petróleo	5
3.3. Compuestos de azufre	6
3.3.1. Mercaptanos o tioles	6
3.3.1.1. Nomenclatura	6
3.3.1.2. Estado natural	7
3.3.1.3. Propiedades físicas de los tioles	7
3.3.1.4. Oxidación y reducción de mercaptanos	8
3.3.2. Compuestos de azufre en petroquímica básica	8
3.4. Propiedades físicas, químicas y reactividad de gases hidrocarburos ligeros	9
3.5. Propiedades físicas, químicas y reactividad de estándares de mercaptanos	10
3.6. Aerosoles	13
3.7. Cromatografía de gases en petroquímica	14
3.7.1. Detectores	15
3.7.1.1. Características del detector ideal	15
3.7.1.2. Detectores más comunes	16
3.7.1.2.1. Detector de conductividad térmica	16
3.7.1.2.2. Detector de Ionización de Llama	16
3.7.1.2.3. Detector de captura electrónica	17
3.7.1.2.4. Detector de nitrógeno fósforo	17
3.7.1.2.5. Detector de fotoionización	17

3.7.1.3.	Detector fotométrico de llama -----	17
3.7.1.3.1.	Generalidades -----	17
3.7.1.3.2.	Modelo de respuesta -----	18
3.7.1.3.3.	Sensibilidad del detector y mínimo de detección -----	18
3.7.1.3.3.1.	Caudal de gases -----	19
3.7.1.3.3.2.	Estructura de los compuestos -----	19
3.7.1.3.3.3.	Concentración de los compuestos -----	19
3.7.1.3.3.4.	Temperatura del detector -----	19
3.7.1.3.3.5.	Filtro de interferencias -----	20
3.7.1.3.3.6.	Fotomultiplicador -----	20
3.7.1.3.4.	Selectividad -----	20
3.7.1.3.5.	Linealidad de la respuesta -----	20
3.7.1.3.6.	Respuesta extinta o quenching -----	21
3.7.2.	Tipo de inyección Split/Splitless -----	21
3.7.2.1.	Inyección Split (con división) -----	21
3.7.2.2.	Inyección Splitless (sin división) -----	22
3.8.	Método cromatográfico -----	23
3.8.1.	Objetivo del análisis -----	23
3.8.2.	Selección del detector -----	23
3.8.3.	Elección del modo de inyección -----	23
3.9.	Análisis cuantitativo -----	24
3.9.1.	Análisis basados en las áreas de los picos -----	24
3.9.2.	Calibración y patrones -----	24
4.	Desarrollo experimental -----	25
4.1.	Equipo -----	25
4.2.	Material y reactivos -----	25
4.2.1.	Material -----	25
4.2.2.	Reactivos -----	25
4.2.3.	Muestra de gas LP -----	26

4.3. Procedimiento experimental -----	27
4.3.1. Diagrama de flujo -----	27
4.3.2. Preparación de muestras -----	28
4.3.3. Análisis de muestras problema -----	30
4.3.3.1. Dilución de materia prima de butanos -----	30
4.3.3.2. Dilución de materia prima de propano -----	31
4.3.4. Condiciones cromatográficas -----	31
5. Resultados y análisis de resultados -----	32
5.1. Análisis cromatográfico -----	32
5.1.1. Selección del método cromatográfico -----	32
5.1.2. Selección de modo de inyección Split/Splitless -----	33
5.1.2.1. Modo Split (con división) -----	33
5.1.2.2. Modo Splitless (sin división) -----	34
5.2. Análisis cualitativo -----	36
5.2.1. Identificación tiempos de retención de estándares -----	37
5.3. Elaboración de curvas de calibración -----	40
5.3.1. Análisis cuantitativo de compuestos de azufre (Curvas de calibración: ecuación logarítmica) -----	42
5.3.2. Análisis cuantitativo de compuestos de azufre (Curvas de calibración: ecuación cuadrática) -----	43
5.4. Muestras problema (Materia prima para gas propelente) -----	45
5.4.1. Identificación de compuestos de azufre en muestras problema -----	45
5.4.2. Cuantificación de trazas de mercaptanos y sulfuros en materia prima para gas propelente hidrocarburo -----	47
6. Conclusiones -----	50
7. Bibliografía -----	51
8. Anexos -----	54

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Desarrollar un método analítico para la determinación compuestos de azufre (mercaptanos) en muestras de gas licuado de petróleo (gas LP) mediante la cromatografía de gases con detector fotométrico de flama (GC-FPD) con la finalidad de utilizarlo para análisis de rutina en el laboratorio de calidad.

1.2. Objetivos particulares

- Seleccionar las condiciones cromatográficas óptimas (fase estacionaria, flujo, temperatura, etc.) mediante las cuales se logre la separación con buena resolución de los principales compuestos de mercaptanos presentes en gas licuado de petróleo.
- Utilizar estándares comerciales para elaborar curvas de calibración. Y realizar su análisis estadístico que verifique la linealidad de dichas curvas.
- Proponer el manejo adecuado de muestras de gas LP para el análisis de mercaptanos presentes.
- Establecer el manejo adecuado de las muestras reales para su análisis.
- Cuantificar los mercaptanos presentes en muestras de gas LP utilizando la metodología desarrollada para comprobar su uso como prueba de rutina en el laboratorio de calidad.
- Aportar a las industrias una metodología que permita un control de impurezas de azufre en muestras de gas LP.

2. Introducción

La industria petroquímica en México es muy importante debido a que uno de sus principales productos el gas LP, es el combustible de mayor uso en el segmento residencial. Por su estabilidad en condiciones ambientales, las industrias de manufactura comienzan a utilizarlo como agente propelente debido a la prohibición del uso de gases fluorocarbonados a partir del Tratado de Montreal (1989). Por estos aspectos, es importante promover proyectos de investigación que apoyen el uso de estos gases como propelentes seguros para el medio ambiente. Actualmente, existen muy pocos estudios sobre el gas LP como materia prima para la industria del aerosol y es, en este marco, que se propone este proyecto de investigación.

Esta tesis se debe a la necesidad de la industria de producir gases propelentes hidrocarburos de mejor calidad. Un punto mediático para el desarrollo de los propelentes hidrocarburos es el control de impurezas de compuestos de azufre llamados mercaptanos o tioles, y sulfuros. La importancia del control de estos compuestos es que en bajas concentraciones se generan olores desagradables que dañan la calidad de los productos aerosoles; además de producir daños en tanques de almacenamiento, provocando la corrosión de estos, lo que genera fisuras y con el tiempo provocan fugas y por lo tanto, la reducción en la vida útil de estos tanques.

En la literatura hay diversos métodos para la determinación de azufre total en gases, como lo es la titulación; sin embargo, para que la industria crezca y sea capaz de ofrecer mejores productos, es necesario tener un mejor control de mercaptanos y sulfuros. Es por esto que en la presente tesis se desarrolla un método cromatográfico para la determinación y cuantificación de trazas de azufres. Con esto se pretende, no solo tener determinado el azufre total en una muestra de gas propelente hidrocarburo, sino llevar un control de cada compuesto específico.

Para el desarrollo del método, fue determinante el contar con un equipo de cromatografía de gases con un detector selectivo para azufre, como el FPD, que en condiciones adecuadas es capaz de detectar concentraciones muy bajas de compuestos de azufre. Esta cualidad del detector es muy importante, ya que los compuestos azufrados se encuentran disueltos en el gas LP en concentraciones de partes por millón, y no cualquier equipo logra detectar estas trazas para así poder cuantificarlas. Sin embargo, el detector es solo una parte del método, ya que se deben de encontrar las condiciones cromatográficas ideales para el estudio de estos compuestos, como lo son: las temperaturas, la longitud de columna y los flujos de gases.

El orden de este trabajo presenta en primer lugar las generalidades de todo el contexto teórico que relaciona el tema, se explica desde lo que es el gas natural, el gas licuado de petróleo y lo que son los compuestos de azufre. Así como una breve explicación de lo que es la cromatografía de gases en petroquímica y el funcionamiento de un detector FPD.

A continuación, se menciona el desarrollo experimental y las técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo la experimentación de la presente tesis. En el capítulo de resultados y análisis de resultados se expondrán los datos obtenidos en los cromatogramas a partir de las curvas realizadas para los compuestos a analizar. Se exponen también los resultados y el análisis de los modos de inyección utilizados, así como la elección más satisfactoria de estos.

Por último se presentan las conclusiones del trabajo experimental realizado, basadas en los objetivos planteados al inicio de este trabajo, además, se agregan anexos como cromatogramas y tablas que explicarán de mejor manera los resultados y el análisis de estos.

3. Generalidades

3.1. Gas natural

El gas natural generalmente contiene altas proporciones de metano (CH₄), y algunos otros compuestos de peso molecular más elevado pero en cantidades más pequeñas. Los hidrocarburos presentes en el gas natural son combustibles, pero existen componentes no hidrocarburos que no son combustibles como el dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y helio (He) que a menudo se presentan en minoría o trazas y se tratan como contaminantes.

Así como el petróleo puede variar en su composición, también el gas natural puede variar. Las diferencias en la composición se producen debido a las diferentes reservas. Dos pozos en el mismo campo pueden producir productos gaseosos de diferente composición (Speight, 2007).

Tabla 3.1 Componentes y composición de gas natural. * Pentanos e hidrocarburos de peso molecular alto, incluyendo benceno y tolueno.

Componentes del Gas Natural		
Nombre	Formula	Vol %
Metano	CH ₄	>85
Etano	C ₂ H ₆	3-8
Propano	C ₃ H ₈	1-5
Butano	C ₄ H ₁₀	1-2
Pentano*	C ₅ H ₁₂	1-5
Dióxido de Carbono	CO ₂	1-2
Ácido Sulfhídrico	H ₂ S	1-2
Nitrógeno	N ₂	1-5
Helio	He	<0.5

Hay varias definiciones que se pueden aplicar al gas natural. Existe el **gas ligero** el cual tiene al metano como principal componente. El **gas pesado** contiene cantidades considerables de hidrocarburos de alto peso molecular y también pequeñas cantidades de compuestos no hidrocarburos como el dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, nitrógeno, oxígeno y agua. El **gas amargo** contiene ácido sulfhídrico, mientras que el **gas endulzado** contiene muy poco o casi nada de este compuesto. El **gas residual** es un gas con hidrocarburos de alto peso molecular (Speight, 2007).

Otros componentes son el dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), mercaptanos (tioles; R-SH), estos componentes se pueden encontrar en trazas, sin embargo, no existe una composición de estos compuestos en el gas natural a la que podamos llamar típica. El gas natural no tiene un olor distintivo y generalmente se utiliza como combustible, pero también puede ser utilizado para hacer químicos y gases licuados de petróleo (Speight, 2007).

3.2. Gas Licuado de petróleo

3.2.1. Fraccionamiento de líquidos de gas natural

Después de que los líquidos del gas natural son removidos de la corriente de gas natural, deben ser extraídos en sus componentes base para su uso. Esto significa que la corriente mezclada de los diferentes líquidos debe separarse. El proceso usado para lograr esta tarea es llamado **fraccionamiento** y trabaja basado en los diferentes puntos de ebullición de los diferentes hidrocarburos líquidos presentes en la corriente de gas natural.

El nombre de un fraccionador particular da una idea del propósito, convencionalmente es llamado por el hidrocarburo que evaporará. El proceso entero de fraccionamiento es dividido en pasos, empezando con la remoción de los hidrocarburos líquidos más ligeros presentes en la corriente. Los fraccionadores particulares funcionan en el siguiente orden (Speight, 2007):

- 1.- De-etanizador separa el etano de la corriente de gas natural.
- 2.- De-propanizador separa el propano de la corriente proveniente del de-etanizador.
- 3.- De-butanizador separa butanos, dejando los pentanos y los hidrocarburos de alto punto de ebullición en la corriente.
- 4.- El separador de butano o de-isobutanizador que separa el isobutano y el n-butano.

3.2.2. Gas licuado de petróleo

Gas Licuado de Petróleo (gas LP) es el término aplicado a ciertos hidrocarburos específicos y sus mezclas los cuales existen en estado gaseoso bajo condiciones atmosféricas pero pueden ser convertidas a estado líquido bajo condiciones de presión moderada a temperatura ambiente. Los componentes son hidrocarburos ligeros del gas natural procesado en plantas que comprenden propano (C_3H_8), butanos (C_4H_{10}) y pequeñas cantidades de etano (C_2H_6) y pentanos (C_5H_{12}) que pueden estar presentes como impurezas. Los productos más comerciales y comunes son el propano, butanos o mezclas de ellos y son generalmente extraídos del gas natural o del petróleo crudo (Speight, 2007).

Composición

A menos que sea un producto específico, los productos gaseosos de operaciones de refinación son mezclas de varios gases. Cada gas es un sub-producto de un proceso de refinación. Por esto, las composiciones del gas natural o las mezclas de gas pueden variar ampliamente, no hay un solo conjunto de especificaciones que puedan cubrir todos los productos.

Una característica del gas LP es que no tiene olor, por eso la adición de agentes odorizantes es requerida por muchas normas y reglamentos como la **NOM-006-SECRE-1999 Odorización del gas natural** que establece los lineamientos que se deben cumplir para la odorización de gas natural con la finalidad de que la presencia de gas pueda ser detectada fácilmente en caso de accidentes o fugas. La odorización consiste en la adición de trazas de algunos compuestos

orgánicos de azufre. La exigencia estándar es que el usuario sea capaz de detectar la presencia de gas por olor cuando la concentración alcanza 1% de gas en el aire. Como el límite inferior de flamabilidad del gas natural es aproximadamente 5%, este 1% requerido es esencialmente equivalente a una quinta parte del límite inferior de flamabilidad (Speight, 2007). Sin embargo, en la industria del aerosol es de vital importancia la remoción de estos compuestos azufrados debido al mal olor que provocarían en los productos finales que pueden ser tan variados como productos farmacéuticos, alimenticios, espumantes, pinturas, solventes, etc.

3.3. Compuestos de azufre

3.3.1. Mercaptanos o tioles y sulfuros

Los alcanotioles, **R-S-H**, son los compuestos de azufre análogos de los alcoholes y se pueden considerar como derivados monoalquilados del sulfuro de hidrógeno. El grupo **-SH** se designa como grupo tiol, mercapto o sulfhidrilo. La química de los tioles es análoga en muchos puntos a la de los alcoholes (Magaña, 2004).

La propiedad más notable de los tioles es su olor, que es intensamente desagradable. Los tioles contribuyen al olor característico de los zorrillos y las cebollas. La nariz es más sensible que cualquier instrumento de laboratorio para detectar el etanotiol, ya que le es posible detectar una parte por 50,000 millones de partes de aire. En el gas que se utiliza para calefacción, que es casi inodoro, se dosifican pequeñas cantidades de este compuesto como dispositivo de alarma muy eficaz para detectar cualquier fuga. Los sulfuros con pesos moleculares inferiores tienen olores repugnantes similares (Streitwieser, 1979).

Los tioles reaccionan como el sulfuro de hidrógeno con los iones de ciertos metales pesados como arsénico y mercurio. La formación de derivados insolubles del mercurio es una de sus características más sorprendentes y de ella deriva su nombre común mercaptano (*mercurium captans*). El ditiol HS-CH₂-CHSH-CH₂-OH más conocido como BAL (Británica anti Lewisita), fue concebido como agente protector contra gases de guerra (Allinger, 1976).

3.3.1.1. Nomenclatura

El contratipo azufrado de un alcohol se llama *tiol o mercapto (R-SH)* y los sulfuros, **RSR'**, son análogos de azufre de los éteres.

La nomenclatura se define con el nombre genérico mercaptan y el adjetivo derivado del radical alcohólico correspondiente. De acuerdo a la IUPAC se emplea el sufijo "tiol" en lugar de "ol" usado para los fenoles y los alcoholes. Así la denominación mercaptano etílico es análoga a alcohol etílico y etanotiol es semejante a etanol (Magaña, 2004).

Tabla 3.2. Nomenclatura de mercaptanos

Molécula	Nombre IUPAC	Nombre común
CH_3SH	metanotiol	metil mercaptano
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2\text{SH}$	propanotiol	n-propil mercaptano
$\text{HSCH}_2 \text{CH}_2\text{OH}$	2-mercaptoetanol	-----

3.3.1.2.Estado natural

El azufre es un elemento muy abundante en la naturaleza; se encuentra tanto en estado libre como combinado. En estado natural se halla en las zonas volcánicas; combinado se encuentra formando sulfuros, como la pirita (FeS_2), la galena (PbS), la blenda (ZnS), cinabrio (HgS), la calcosina (Cu_2S) y también formando sulfatos como la baritina (BaSO_4), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), también se encuentran en el craqueo térmico de los aceites pesados del petróleo donde se producen mercaptanos juntamente con ácido sulfhídrico y en la gasolina bruta al igual que en los productos de descomposición.

Los mercaptanos inferiores son notables por su olor intensamente desagradable, esta es su característica más obvia, por ejemplo; el n-propil mecaptano se desprende de las cebollas recién picadas.

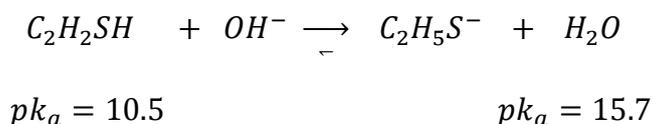
Los mercaptanos tienen olores a defecación humana tan intensos que su límite de detección por el olfato es de fracciones de partes por millón (Magaña, 2004).

3.3.1.3.Propiedades físicas de los tioles

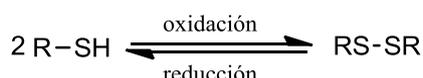
Los mercaptanos, a excepción del metanotiol que es gas, son líquidos de olor repugnante. Como consecuencia de la ausencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, tienen puntos de ebullición más bajos que los correspondientes alcoholes. Los sulfuros de dialquilo son análogos de los éteres que se derivan del sulfuro de hidrógeno, en el que ambos átomos de hidrógeno han sido sustituidos por grupos alquilo. Los compuestos en que los alquilos son distintos se distinguen de los sulfuros de alquilo simples (R-S-R). Los sulfuros de dialquilo son líquidos insolubles en agua y de penetrante olor (Magaña, 2004).

3.3.1.4. Oxidación y reducción de mercaptanos

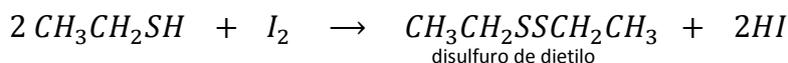
Los tioles son ácidos más fuertes que los alcoholes, al igual que el H₂S es un ácido más fuerte que el agua. El valor de pK_a del etanotiol, 10.50, indica que el compuesto se convierte por completo a su anión por acción del ión hidróxido (Streitwieser, 1979).



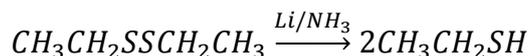
Los tioles se oxidan con suma facilidad produciendo disulfuros. La unión del disulfuro es débil y se reduce fácilmente produciendo el tiol (Streitwieser, 1979).



La oxidación se realiza utilizando agentes oxidantes suaves. El yodo se emplea muy a menudo para este fin (Streitwieser, 1979).



Un agente reductor comúnmente empleado para la regeneración del tiol es el litio en amoníaco líquido (Streitwieser, 1979).



3.3.2. Compuestos de azufre en petroquímica básica

Las impurezas más comunes en el petróleo son los compuestos de azufre, los cuales son derivados de compuestos azufrados presentes desde el petróleo crudo, otros pueden ser sulfuros (**R-S-R'**) y los malolientes mercaptanos (**R-SH**) también llamados tioles.

Durante los diferentes procesos, algo de azufre original presente en el petróleo crudo se convierte en ácido sulfhídrico (H₂S) y en mercaptanos (**R-SH**). Los procesos que tienen como finalidad remover ácido sulfhídrico y mercaptanos se conocen como procesos de endulzamiento. Fracciones de petróleo que contienen mercaptanos pueden ser fácilmente detectadas por su olor y son llamadas amargas. Fracciones libres de estos compuestos de azufre ya sea por tratamiento o de forma natural son llamadas dulces (Speight, 2007).

Los compuestos de azufre son de los más importantes componentes heteroatómicos del petróleo. La presencia de compuestos de azufre en productos de petróleo a menudo produce efectos dañinos. Por ejemplo, en la gasolina, se cree que los compuestos de azufre generan corrosión de partes del motor, especialmente con condiciones de frío. Además, los mercaptanos en soluciones de hidrocarburos provocan la corrosión del cobre y latón en presencia de aire. También pueden afectar la susceptibilidad del plomo y la estabilidad de su color (Speight, 2007).

3.4. Propiedades físicas, químicas, y reactividad de gases hidrocarburos ligeros

Nombre comercial: Propelente hidrocarburo

Familia Química: Hidrocarburos alifáticos

Tabla 3.3. Nomenclatura, fórmula química y peso molecular de hidrocarburos.

Hidrocarburo	Fórmula	Peso Molecular
propano	C ₃ H ₈	44.097
isobutano	C ₄ H ₁₀	58.123
n-butano	C ₄ H ₁₀	58.123

Sinónimos: Gases licuados del petróleo, mezcla propano-butano.

Otros datos: Los propelentes hidrocarburos están constituidos básicamente por mezclas de propano, isobutano y n-butano.

En forma pura, corresponden a los propelentes A-108, A-31, A-18, respectivamente. La terminología internacional, emplea una "A" para denotar el grado aerosol, seguida por la presión de vapor medida a 21°C y expresada en libras por pulgada cuadrada manométrica (psig).

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Temperatura de ebullición (°C): Propano -42; isobutano -11.8; n-butano -0.5.

Temperatura de fusión (°C): Propano -187.6; isobutano -159.6; n-butano -138.3.

Temperatura de autoignición (°C): Propano 450; isobutano 462; n-butano 405.

Densidad relativa del líquido (15/15°C): Propano 0.506; isobutano 0.562; n-butano 0.584.

Densidad relativa del vapor (aire=1): Propano 1.522; isobutano 2.006; n-butano 2.006.

Estado físico, color y olor: Gas licuado a presión, inodoro e incoloro.

Presión de Vapor (mmHg @20°C): Propano 6412; isobutano 0.0080; n-butano 1635

RIESGOS DE FUEGO O EXPLOSIÓN

Inflamabilidad: El propelente hidrocarburo es extremadamente inflamable y puede arder en presencia de calor, chispa o flama.

REACTIVIDAD

Sustancia estable

Condiciones a evitar: El propelente hidrocarburo es un material altamente inflamable. Los recipientes deberán estar alejados de fuentes de fuego, calor y de materiales combustibles.

Productos peligrosos de la descomposición: El propelente hidrocarburo es muy estable en condiciones ambientales y no se descompone en otras sustancias peligrosas.

3.5. Propiedades físicas, químicas y reactividad de estándares de mercaptanos

Tabla 3.4. Propiedades físicas y químicas de estándares comerciales de mercaptanos*.

Nombre IUPAC	Nombre común	Flash Point °C	Color	Fase	Punto de Fusión °C	Punto de ebullición °C	Gravedad Específica	Reactividad	Flamabilidad
2-metil-1-propanotiol	Isobutil mercaptano	-9	inoloro	líquida	-79	87-89	0.831	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes: hidróxidos • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales activos: Litio, Sodio, Aluminio 	Flamable
1-propanotiol	n-propil mercaptano	-20	inoloro	líquida	-113	67-68	0.841	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases: carbonatos, aminas • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales alcalinos: Sodio, Litio, Rubidio 	Extremadamente Flamable
2-propanotiol	Isopropil mercaptano	-34	inoloro	líquida	-131	57-60	0.816	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases: carbonatos, aminas • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales alcalinos: Sodio, Litio, Rubidio • Humos ácidos 	Flamable
Etanotiol	Etil mercaptano	-17	inoloro	líquida	-148	35	0.839	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Agentes oxidantes y reductores fuertes 	Flamable
Metanotiol	Metil mercaptano	11	inoloro	líquida	-98	64.6	0.791	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Ácidos fuertes: • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales alcalinos: Sodio, Litio, Rubidio • Metales activos: Litio, Sodio, Aluminio 	Flamable
n-butanotiol	n-Butil mercaptano	12	inoloro	líquida	-116	98	0.842	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes fuertes • Metales activos: Litio, Sodio, Aluminio • Sensible al aire 	Flamable
2-butanotiol	Sec-butil mercaptano	21	inoloro	líquida	-165	84.6-85.2	0.8288	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Ácidos fuertes • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales alcalinos: Sodio, Litio, Rubidio • Reacciona con nitrilos 	Flamable
2-metil-2-propanotiol	Tert-butil mercaptano	-24	inoloro	líquida	-4	62-65	0.800	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales activos 	Flamable

Tabla 3.4. Propiedades físicas y químicas de estándares comerciales de mercaptanos*. Continuación

Nombre IUPAC	Nombre común	Flash Point °C	Color	Fase	Punto de Fusión °C	Punto de ebullición °C	Gravedad Específica	Reactividad	Flamabilidad
1-metil-2-butanotiol	Tert-amil mercaptano	-1	inoloro	líquida	-----	99-105	0.842	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales activos: Litio, Sodio, Aluminio 	Flamable
1-hexanotiol	n-hexil mercaptano	20	inoloro	líquida	-81-80	150-154	0.838	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales alcalinos: Sodio, Litio, Rubidio 	Flamable
1-heptanotiol	n-heptil mercaptano	46	inoloro	líquida	-43	177	0.862	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes y reductores fuertes • Metales activos: Litio, Sodio, Aluminio 	Combustible
Dietil sulfuro		-9	inoloro	líquida	-100	90-92	0.837	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Agentes oxidantes fuertes 	Flamable
Dialil sulfuro		46	inoloro	líquida	-----	138	0.887	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes fuertes 	Combustible
Di-n-propil sulfuro		28	inoloro	líquida	-103	142-143	0.838	Explota en presencia de calor	Flamable
Dimetil disulfuro		24	Amarillo pálido	líquida	-85	109	1.046	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes y reductores fuertes 	Flamable
Di-n-butil sulfuro		76	inoloro	líquida	-79.7	188	0.836	Incompatible con: <ul style="list-style-type: none"> • Bases fuertes • Agentes oxidantes fuertes 	Combustible

*Todos los estándares tienen la característica de emitir olores desagradables.

3.6. Aerosoles

La denominación “aerosol” se emplea para designar suspensiones de pequeñas partículas sólidas o líquidas en el seno de un gas. El tamaño de estas partículas está comprendido entre una micra y una milimicra (10^{-4} cm y 10^{-7} cm), por lo que los aerosoles pertenecen a las suspensiones coloidales.

En la industria del aerosol, el término “aerosol” inicialmente tenía el mismo significado que en la química coloidal. Actualmente, la palabra aerosol es un término más familiar ya que define un producto en aerosol como un envase sellado a presión con un gas licuado o comprimido, que consiste en un contenedor de metal, vidrio o plástico con una válvula continua y diseñado para dispersar productos como sprays, espumas, lociones o gases.

La industria del aerosol recibió su principal estímulo en la producción de los insecticidas en aerosol desarrollados durante la 2ª Guerra Mundial, con el fin de proteger a los soldados americanos contra la muerte provocada por picaduras de insectos. Después de la guerra los aerosoles fueron adaptados a un amplio intervalo de productos comerciales (Magaña, 2004).

La mayoría de los sistemas en aerosol contiene principalmente 5 componentes:

- **Disolventes:** la función más importante es combinar los ingredientes activos en solución con el propelente.
- **Ingredientes activos:** son las sustancias esenciales (perfumes, fármacos, insecticidas, desodorantes, etc.) para la función específica para la cual el aerosol fue designado.
- **Contenedores:** existen 4 clases de contenedores para aerosol: acero, aluminio, vidrio y plástico. La elección del contenedor depende de varios factores, como el costo del contenedor, corrosividad de la formulación, presión, etc.
- **Válvulas y actuadores:** es el dispositivo que se encuentra en la parte superior del contenedor y tiene como función principal, el dejar salir el aerosol cuando el dispositivo se presione (Magaña, 2004).
- **Propelentes:** el propelente se considera como el corazón de los sistemas en aerosol, es el gas que proporciona la presión necesaria para lograr que el compuesto contenido en el producto de aerosol salga cuando la válvula se oprime. Estos pueden ser gases licuados como: hidrocarburos, o gases comprimidos (dióxido de carbono, nitrógeno, etc.) (Magaña, 2004).

En el caso de propelentes de gases hidrocarburos, el gas LP se limpia mediante la adsorción de estos compuestos de azufre sobre una zeolita. Este fenómeno sucede mientras el gas es procesado en las columnas empacadas de esta zeolita. A la salida, tenemos gas licuado libre de azufre, listo para mezclarse y obtener el gas propelente de la presión deseada.

3.7. Cromatografía de gases en petroquímica

La cromatografía gas-líquido (GLC) es un método que separa componentes volátiles de una mezcla. Podríamos decir que es una técnica altamente eficiente de fraccionamiento, y es idealmente conveniente para el análisis cuantitativo de mezclas cuando los posibles componentes son conocidos y es de importancia determinar cada porcentaje presente de estos compuestos.

La cromatografía de gases ha sido probada como una herramienta excepcional y versátil para analizar compuestos de bajo peso molecular y que pueden evaporarse sin descomponerse, pero tiene limitaciones, debido a que en ocasiones es casi imposible separar e identificar los componentes individuales en las fracciones más pesadas de petróleo. Por ejemplo: el número de posibles compuestos se incrementa de forma considerable si se eleva el peso molecular; esto se debe principalmente al aumento de las estructuras isoméricas; de hecho, son los pesos moleculares de los compuestos los que dictan el largo de los tiempos de residencia necesarios. Esto es inevitablemente acompañado del requerimiento de incrementar la temperatura de la columna, con lo que disminuimos el tiempo de residencia sobre la columna, pero al mismo tiempo, incrementamos la posibilidad de una descomposición térmica de los compuestos analizados (Speight, 2007).

El funcionamiento de la cromatografía gas-líquido es bastante sencilla y se muestra en la figura 3.1. Implica que un gas acarreador pase a través de una válvula a la columna (empacada con un adsorbente) que se encuentra en la abertura de un inyector de muestra. El gas acarreador después eluye los componentes de la mezcla a través de la columna al detector, al final del cual puede haber un controlador de flujo de gas. Algunos gases, como el helio (He), argón (Ar), nitrógeno (N₂), o hidrógeno (H₂), pueden ser fácilmente distinguibles de los componentes de la mezcla por lo que en ocasiones son utilizados como gases acarreadores (Speight, 2007).

Las dimensiones de la columna varían, pero para propósitos analíticos una columna empacada puede ser de 6 ft. (2 m) de largo por 3 in (6 mm) de diámetro. Es necesario el uso de un líquido disolvente como parte de la sustancia de la columna. Este se queda estacionario en el adsorbente y afecta la división de los componentes de la mezcla. El material de soporte puede no adsorber algunos componentes de la mezcla y estos deben considerarse inertes (Speight, 2007).

Cada componente de la mezcla es usualmente identificado por sus tiempos de retención respectivos, esto es, el tiempo requerido para que el componente atraviese la columna bajo diversas condiciones específicas. A pesar de que existen tablas de datos de tiempos de retención, es muy común en la práctica el determinar tiempos de retención mediante compuestos puros. Este tiempo de retención es función de distintas variables como la operación de la columna, las proporciones en los flujos, la rampa de temperatura, y la exacta duplicación de otras condiciones de operación puede ser difícil pero no es imposible (Speight, 2007)

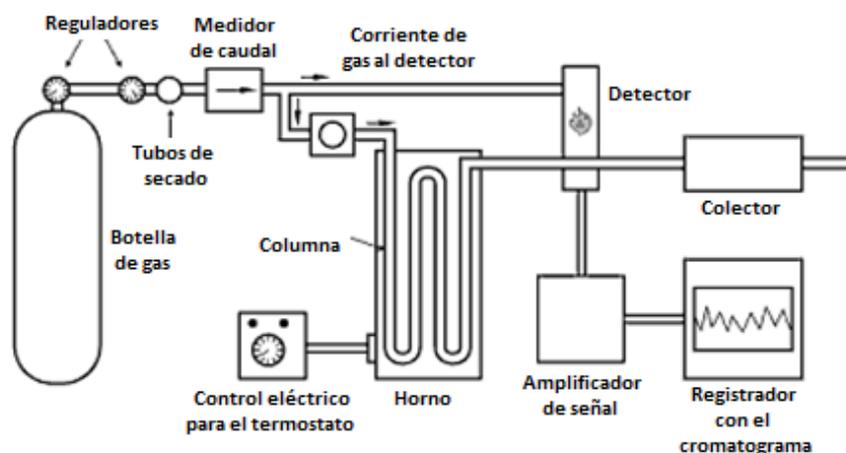


Fig. 3.1. Esquema de los principales componentes de un cromatógrafo de gases. Silva G. (2006) Esquema de un cromatógrafo de gases.

El tamaño de muestra que generalmente se usa en cromatografía de gases es de $1 \mu\text{L}$. Esta técnica puede ser utilizada para análisis de mezclas de componentes volátiles y vaporizables que hiervan a cualquier temperatura entre el cero absoluto ($-273 \text{ }^\circ\text{C}$, 0 K) y $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (723.15 K). La identificación de cualquier sustancia que pueda ser calentada suficientemente sin descomponerse y genere una presión de vapor de unos pocos mm de Hg es posible (Speight, 2007).

Los analistas de cromatografía de gases en proceso se han hecho muy importantes en el refinamiento del petróleo. En algunas refinerías, se analizan más muestras por procesos cromatográficos que por otros instrumentos o técnicas (Speight, 2007).

3.7.1. Detectores

Los analitos diluidos en una columna cromatográfica se ponen en manifiesto mediante detectores que deben medir el componente minoritario en mezclas binarias muy diluidas. En CG se han utilizado numerosos métodos de detección que van desde los más sencillos, como la valoración volumétrica directa, hasta los más sofisticados, como el espectrómetro de masas (Hernández, 2002).

3.7.1.1. Características del detector ideal

El detector ideal para cromatografía de gases debe cumplir con las siguientes características: [Skoog, 765].

- Buena estabilidad y reproducibilidad.
- Respuesta lineal para los solutos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
- Intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta al menos $400 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Tiempo de respuesta corto que sea independiente del caudal.

- Alta fiabilidad y manejo sencillo. Hasta el punto de que el detector debería estar a prueba de la impericia de operadores inexpertos.
- Respuesta semejante para todos los solutos o, por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para uno o más tipos de solutos.
- No destructivo a la muestra. Que tenga la propiedad de no alterar los compuestos medidos (Hernández, 2002).

3.7.1.2. Detectores más comunes

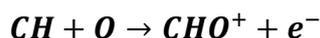
3.7.1.2.1. Detector de conductividad térmica

Este tipo de detectores fueron probablemente los más utilizados en un tiempo, debido a que son sencillos y de aplicación *universal*. Responden a todos los analitos, sin embargo, la conductividad térmica no es suficientemente sensible para detectar cantidades pequeñas de analito cuando se trabaja en columnas tubulares abiertas de diámetro inferior a 0.53 mm. Estos detectores aún se utilizan en columnas de 0.53 mm y en columnas empaquetadas.

La conductividad térmica mide la capacidad de una sustancia para transmitir calor de una región caliente a una fría. El helio (He) es el gas portador que se suele utilizar con los detectores de este tipo. La sensibilidad de un detector de conductividad térmica es inversamente proporcional al caudal: es más sensible a caudales bajos (Harris, 2001).

3.7.1.2.2. Detector de ionización de llama

Este detector responde a la mayoría de los hidrocarburos, que constituyen la inmensa mayoría de los analitos en cromatografía de gases. Sin embargo, este detector es insensible a otros gases como el hidrógeno (H₂), helio (He), nitrógeno (N₂), oxígeno (O₂), monóxido de carbono (CO), agua (H₂O), amoníaco (NH₃), óxido nitroso (NO), ácido sulfhídrico (H₂S) y tetrafluoruro de silicio (SiF₄), por lo que no lo podemos considerar universal. Su funcionamiento se consigue cuando el eluato (hidrocarburos generalmente), se queman en una mezcla de hidrógeno y aire. Los átomos de carbono producen radicales **-CH**, que al parecer producen iones **CHO⁺** debido a la siguiente reacción:



La producción de iones es estrictamente proporcional al número de átomos de carbono útiles que penetran en la llama. Los cationes que se producen en la llama conducen la corriente eléctrica y es esta corriente eléctrica la que genera la señal que muestra el detector (Harris, 2001).

3.7.1.2.3. Detector de captura electrónica

El detector de captura electrónica es sensible en particular a las moléculas que contienen halógenos, carbonilos conjugados, nitrilos, nitrocompuestos y compuestos organometálicos, pero es relativamente insensible a los hidrocarburos, alcoholes y cetonas. El gas portador o el complementario tiene que ser nitrógeno (N₂) o argón (Ar) con un 5 % de metano. La humedad disminuye la sensibilidad. El gas que entra en el detector se ioniza por electrones de gran energía (“rayos beta”) emitidos por una lámina que contiene níquel radiactivo (⁶³Ni). Los electrones así formados son atraídos por un ánodo, produciendo una pequeña corriente continua. Cuando llegan las moléculas de analito de gran electroafinidad captan algunos electrones. El detector responde modificando la frecuencia de impulsos de voltaje entre el ánodo y el cátodo para mantener constante la corriente (Harris, 2001).

3.7.1.2.4. Detector de nitrógeno fósforo

Este detector también es conocido como detector de llama alcalina, es un detector de ionización de llama modificado, que es especialmente sensible a compuestos que como dice su nombre, contienen nitrógeno y fósforo. En particular, tiene interés en análisis de medicamentos, pesticidas y herbicidas. Cuando estos elementos se ponen en contacto con una bola de vidrio, que contienen sulfato de rubidio (Rb₂SO₄) y que está en la punta de un mechero, producen iones que crean una corriente que se puede medir. Desde luego, no se puede utilizar nitrógeno (N₂) como gas portador, si se analizan muestras que contienen nitrógeno (Harris, 2001).

3.7.1.2.5. Detector de fotoionización

El detector de fotoionización utiliza una fuente ultravioleta de vacío para ionizar compuestos aromáticos y no saturados, pero apenas responde a hidrocarburos saturados. Recoge y mide los electrones producidos por ionización de estos compuestos (Harris, 2001).

3.7.1.3. Detector fotométrico de llama

3.7.1.3.1. Generalidades

El detector fotométrico de llama (FPD) se ha utilizado extensamente para el análisis de contaminantes del aire y del agua como los pesticidas y los hidrocarburos. Se trata de un detector selectivo que sobretodo es sensible a los compuestos que contienen átomos de azufre y fósforo (Skoog, 2001).

En una flama rica en oxígeno, la descomposición de sustancias que contienen un heteroátomo genera especies que, durante su transición al estado basal, emiten radiación característica del heteroátomo dado. El principio del detector de flama fotométrica está basado en la medida de la emisión característica en la flama. En la cromatografía de gases, un detector de flama fotométrica para compuestos de azufre y fósforo ha encontrado el más amplio uso y también se ha producido comercialmente (Dressler, 1986).

El gas acarreador en la salida de la columna cromatográfica es mezclado con oxígeno mientras que hidrógeno es alimentado directamente al cuerpo del detector. Las sustancias se descomponen en la flama del detector dando las especies excitadas de ácido metahipofosforoso (HPO^*) para compuestos de fósforo o azufre S_2^* para compuestos azufrados. El espectro de la radiación emitida de las especies mencionadas antes, aparecen cerca de 526 nm de longitud de onda para fósforo y 394 nm para azufre. El filtro de interferencia apropiado se encuentra entre la cámara de emisión del FPD y el tubo fotomultiplicador. La luz emitida es visualizada en el tubo fotomultiplicador (Dressler, 1986).

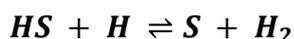
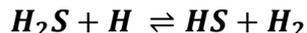
3.7.1.3.2. Modelo de respuesta

La flama del FPD cumple 3 funciones básicas en el mecanismo de respuesta de azufre (Dressler, 1986).

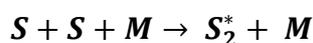
- a) Las primeras moléculas que contienen azufre se descomponen en regiones calientes de la llama;
- b) Las especies de azufre forman después átomos de azufre, directamente:



O indirectamente:



- c) Posteriormente, las especies S_2^* excitadas son formadas en el cono externo fresco. La energía de excitación para S_2 se cree que vienen de recombinaciones con un tercer cuerpo.



(Donde M es el tercer cuerpo) con la emisión correspondiente:



3.7.1.3.3. Sensibilidad del detector y mínimo de detección

La respuesta a compuestos de fósforo y azufre es una función de varios parámetros como (Dressler, 1986):

- 1) Caudal del gas.
- 2) Estructura del eluato.
- 3) Concentración del eluato en el gas acarreador.

- 4) Temperatura del detector.
- 5) Aplicación de filtro.
- 6) Fotomultiplicador.

3.7.1.3.3.1.Caudal de gases

La dependencia de la sensibilidad del detector y el mínimo de detección en el caudal de gas varía de acuerdo al diseño del detector y a la configuración del conducto que acarrea el gas dentro del detector por lo que es difícil generalizar sus condiciones (Dressler, 1986).

3.7.1.3.3.2.Estructura de los compuestos

Estudios sobre los efectos de la estructura de compuestos de muestras en la respuesta del FPD han producido diferentes resultados. La respuesta del detector a compuestos de azufre depende mucho del contenido de azufre en la molécula del compuesto. La respuesta es constante para porcentajes de azufre iguales, esto es independiente de la estructura del compuesto. Sin embargo, muchos trabajos han demostrado que la respuesta y, por lo tanto, el mínimo de detectabilidad dependen de las estructuras de ambos compuestos azufre y compuestos de fósforo. Esto significa que la respuesta depende de la eficiencia de la producción de las especies que emiten ácido metahipofosforoso (HPO^*) y azufre S_2^* (Dressler, 1986).

3.7.1.3.3.3.Concentración de compuestos

La dependencia de la respuesta sobre el porcentaje del compuesto de azufre está dada por la ecuación:

$$R = k[S]^n$$

Como la especie azufre (S_2) es la responsable de la emisión, la respuesta teóricamente sería lineal relacionada al cuadrado del porcentaje del compuesto de azufre. Se reporta $n=2$ independientemente de la estructura del compuesto. Experimentos han demostrado, sin embargo, que n varía entre 1 y 2. Además, n también cambia con el caudal de hidrógeno y la proporción de caudales de oxígeno/hidrógeno $\text{O}_2:\text{H}_2$ y oxígeno/nitrógeno $\text{O}_2:\text{N}_2$, con la estructura del compuesto azufrado y con la temperatura del detector (Dressler, 1986).

3.7.1.3.3.4.Temperatura del detector

Mientras que la respuesta del FPD a los compuestos de azufre decrece con el incremento de la temperatura del detector, con los compuestos de fósforo incrementa. Las variaciones en la respuesta a los compuestos de azufre son ligeramente diferentes para cada tipo de detector.

El ruido del detector también se incrementa exponencialmente con el incremento de la temperatura del FPD. Por lo tanto, la tasa de masa mínima detectable aumenta con el incremento de la temperatura del detector con los compuestos de azufre (Dressler, 1986).

3.7.1.3.3.5. Filtro de interferencias

El monitoreo de la emisión sin usar filtros produce una gran respuesta que la obtenida cuando éstos se usan. Bajo esas condiciones, la selectividad para hidrocarburos se mantiene a pesar de ser más pequeños, pero la resolución selectiva entre fósforo y azufre desaparece (Dressler, 1986).

3.7.1.3.3.6. Fotomultiplicador

La sensibilidad y el ruido del detector dependen del tipo de fotomultiplicador y del voltaje aplicado. La respuesta del detector incrementa con el aumento del voltaje aplicado al fotomultiplicador, sin embargo, el ruido del detector se incrementa al mismo tiempo, de modo que la tasa mínima de detección de masa se mantiene aproximadamente constante. El ruido del detector, y en consecuencia, la tasa mínima de detección de masa incrementa con el aumento de la temperatura del tubo fotomultiplicador (Dressler, 1986).

3.7.1.3.4. Selectividad

Como la respuesta del FPD depende del porcentaje del compuesto presente en el detector, la selectividad para azufre incrementa con el aumento de la concentración del compuesto. Por lo tanto, la selectividad para los compuestos de azufre es expresada con la tasa mínima de detección de masa (Dressler, 1986).

3.7.1.3.5. Linealidad de la respuesta

La relación entre la respuesta FPD con respecto a la cantidad de compuestos de fósforo es lineal, mientras que esta tendencia para compuestos de azufre, selenio y telurio se comporta de forma exponencial. Si una cantidad constante de compuesto de azufre es alimentada en la flama para crear un fondo, la respuesta del detector se vuelve lineal para compuestos de azufre, selenio y telurio dentro de ciertos rangos de concentración.

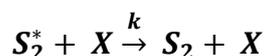
La tendencia de no linealidad de la respuesta a compuestos de azufre como función de la cantidad de compuesto puede ser compensada con la ayuda de una división de linearización electrónica que convierte la respuesta a una función lineal dependiente de concentración de azufre, en lugar de la relación normal:

$$R = k[S]^n \quad n = 2$$

Los dispositivos de linearización comerciales están basados en la dependencia cuadrática de la respuesta del detector sobre la cantidad de azufre ($n=2$). Como se mencionó antes, n no siempre es igual a 2 y, ésta varía en función de los caudales de los gases, la estructura del compuesto y la temperatura del detector (Dressler, 1986).

3.7.1.3.6. Respuesta extinta o “quenching”

La presencia simultánea de compuestos volátiles libres de azufre con compuestos de azufre en la flama genera un decremento en la respuesta del FPD. Este decremento ocurre independientemente del tipo de compuesto que interfiere, ya sea hidrocarburo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos, etc., pero el grado del decremento depende del compuesto. El decremento en la respuesta se atribuye a la inactivación de la especie S_2^* debido a su combinación, o su colisión con compuestos orgánicos; o los productos de degradación de estos últimos:



Donde X es el compuesto libre de azufre. La concentración de azufre S_2^* mientras emite radiación está dada por la ecuación:

$$[S_2^*] = [S_2^*]_0 \cdot e^{(-k[X]\tilde{t})}$$

Donde $X \gg S_2^*$, \tilde{t} es el tiempo de vida media de la especie S_2^* excitada y $[S_2^*]_0$ es la concentración de las especies excitadas de azufre S_2^* sin la presencia de X. La respuesta decrece aproximadamente de forma exponencial con el incremento de la concentración de los compuestos libre de azufre (Dressler, 1986).

3.7.2. Tipo inyección Split/Splitless

En la cromatografía de gases, los líquidos se inyectan mediante una jeringa, a través de un disco de goma llamado septum o septo. El gas portador arrastra la muestra vaporizada desde el inyector hasta la columna. En cromatografía de analítica, el volumen de muestra líquida que se inyecta suele ser de 0.1 – 2 μ L. Los gases se suelen inyectar, con una jeringa hermética a gases (Harris, 2001).

3.7.2.1. Inyección Split (con división)

Si los analitos que interesan constituyen más del 0.1 % de la muestra, es preferible una inyección con división (Split Injection) para introducir la muestra en la columna. Una inyección total contiene demasiada cantidad de muestra para una columna de un diámetro igual o menor que 0.32 mm. La temperatura del inyector se mantiene alta, por ejemplo a unos 350 °C, para facilitar una evaporación rápida. El flujo de gas portador arrastra rápidamente la muestra a la *cámara de mezcla*, donde tiene lugar su completa vaporización y homogeneización. En el punto de división, una pequeña fracción del vapor entra en la columna cromatográfica, mientras que la mayor parte se desecha, pasando a través de una **válvula de aguja 2**. El regulador de presión, que conduce a la **válvula 2**, controla la fracción de muestra que se descarta. La proporción de muestra que no entra en la columna se llama *razón de división*, y normalmente va de 50:1 a 600:1. Una vez

que se ha eliminado la muestra del inyector (≈ 30 s), se cierra la **válvula de división 2**, y se reduce a su vez el caudal de gas portador.

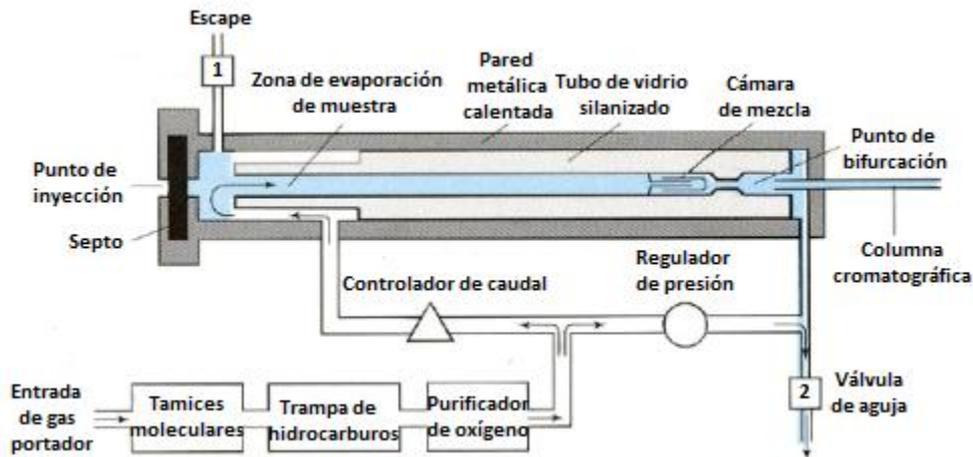


Fig. 3.2. Inyector de tipo inyección con división en columna tubular. Harris D. (2001)

Es muy importante que la temperatura del inyector deba ser suficientemente alta para minimizar el fraccionamiento de muestra, pero no demasiado alta para que esta se descomponga. Durante la inyección y el proceso cromatográfico, sigue pasando gas de purga, a través de la **válvula de aguja 1**, a un caudal de aproximadamente 1 mL/min, con objeto de eliminar el exceso de vapores de muestra y de gases que puedan sangrar del septo (Harris, 2001).

3.7.2.2. Inyección Splitless (sin división)

Este tipo de inyección es apropiada para el análisis de trazas de analitos que constituyen menos de 0.01 % de la muestra. Se usa el mismo inyector que el que se muestra en la figura anterior para inyección con división. Sin embargo, el tubo interior es un tubo recto vacío, sin cámara de mezcla, como se muestra en la figura siguiente:

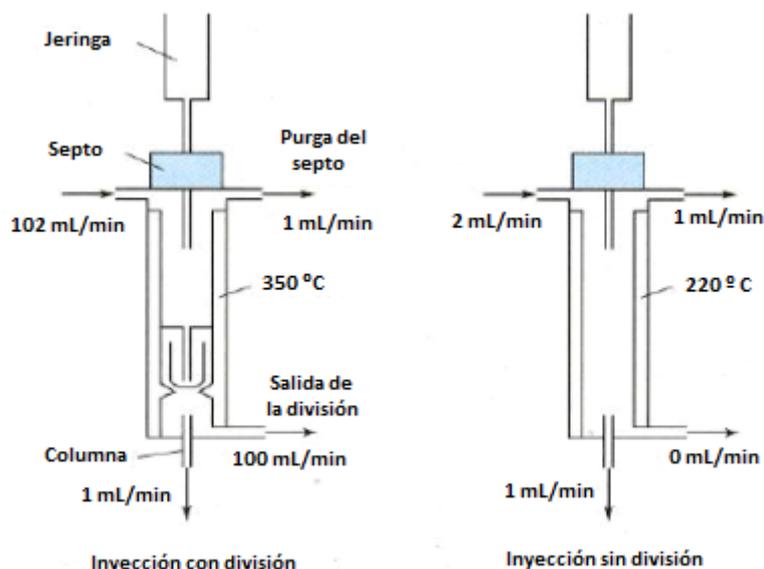


Fig. 3.3. Condiciones representativas de inyección en columnas tubulares en modo de división, sin división. Harris, D. (2001) Sin título.

Se inyecta dentro de la guía el volumen grande ($\approx 2 \mu\text{L}$) de disolución diluida en un disolvente de bajo punto de ebullición, con la válvula de escape cerrada. La temperatura del inyector en la inyección sin división es menor ($\approx 220 \text{ }^\circ\text{C}$) que en la inyección con división, porque la muestra pasa mucho más tiempo en el inyector y se debe evitar que se descomponga térmicamente. En la inyección sin división, pasa a la columna aproximadamente 80 % de la muestra, y durante la inyección sólo se da un pequeño fraccionamiento. La temperatura inicial de la columna se fija en $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por debajo del punto de ebullición del disolvente, que se condensa en la cabeza de la columna. La cromatografía empieza elevando la temperatura para evaporar el disolvente atrapado en la cabeza de la columna (Harris, 2001).

3.8.Método Cromatográfico

Debido a la gran cantidad de parámetros para fijar en la cromatografía de gases, se ha planteado el orden sobre como tomar las decisiones para seleccionar el método que se tiene que usar (Harris, 2001).

3.8.1. Objetivo del Análisis

Para plantear el objetivo del análisis debemos resolver las siguientes preguntas: ¿Qué se busca en el análisis? ¿Se necesita un análisis cuantitativo de uno o de muchos componentes? ¿Se encuentran los analitos en concentración suficiente o se necesitan técnicas especiales (preconcentración y un detector muy sensible) para el análisis de ultratrazas? Cada uno de estos factores conduce a ciertos parámetros a la hora de seleccionar las técnicas (Harris, 2001).

3.8.2. Selección del detector

La selección del detector se basa en los parámetros antes mencionados, sin embargo, es importante saber las generalidades sobre el uso de los detectores más comunes. Por ejemplo: la ionización de llama es probablemente el detector más popular, pero responde principalmente a hidrocarburos.

Los detectores sensibles de ultratrazas responden a una clase limitada de analitos, por ejemplo: el detector de fotoionización puede ser específico de compuestos aromáticos y compuestos no saturados. El detector de nitrógeno-fósforo da mayor respuesta a compuestos que contienen alguno de estos elementos, pero también responden a hidrocarburos. Los detectores de fotometría de llama son específicos a algunos elementos, como azufre, fósforo, plomo o estaño. Se puede elegir alguno de estos detectores específicos para simplificar el cromatograma, porque no responden a todo lo que se eluye (Harris, 2001).

3.8.3. Elección del modo de inyección

La última decisión importante es como inyectar la muestra. La mejor elección, cuando la concentración del analito es alta o se analizan gases, es por inyección con división. Sin embargo, para análisis cuantitativo resulta muy pobre.

Se precisa una inyección sin división cuando las soluciones son muy diluidas. Da gran resolución, pero es pobre para realizar análisis cuantitativos, porque se pueden perder compuestos menos volátiles durante la inyección.

Las muestras que contienen menos de 100 ppm de cada analito se pueden analizar con columnas de un grosor de película de $<1 \mu\text{m}$ con inyección con división. Las muestras que contienen entre 100 y 1000 ppm de cada analito requieren columnas de $\geq 1 \mu\text{m}$ de grosor de película (Harris, 2001).

3.9. Análisis cuantitativo

La cromatografía debe su crecimiento en las últimas décadas en parte a su rapidez, sencillez, su relativamente bajo costo, y a su gran aplicabilidad como herramienta de separación. Además de proporcionar información cuantitativa acerca de las especies separadas.

La cromatografía en columna cuantitativa se basa en la comparación de la altura, o del área, del pico del analito con la de uno o más patrones. Si se controlan adecuadamente, esos parámetros varían linealmente con la concentración (Skoog, 2001).

3.9.1. Análisis basados en las áreas de los picos

Las áreas son un parámetro analítico más adecuado del que serían las alturas de los picos. Los instrumentos cromatográficos más modernos están equipados con integradores electrónicos digitales, los cuales permiten una precisa estimación de las áreas de pico (Skoog, 2001).

3.9.2. Calibración y patrones

El método más sencillo para el análisis cromatográfico cuantitativo implica la preparación de una serie de disoluciones patrón de composición parecida a la muestra. Posteriormente, se obtienen los cromatogramas de los patrones y se representan las alturas o áreas de pico en función de la concentración. La gráfica de datos deberá originar una línea recta; los análisis se basan en esta gráfica.

Al utilizar este método, la fuente más importante de error en los análisis es normalmente la incertidumbre en el volumen de la muestra; a veces, la velocidad de inyección de la muestra es también un factor a considerar. A menudo, las muestras son pequeñas ($\approx 1 \mu\text{L}$), y la incertidumbre asociada con la inyección de un volumen reproducible de este tamaño con una microjeringa puede significar un cierto porcentaje relativo, tal vez de varias unidades. La situación es más significativa en la cromatografía gas-líquido, donde la muestra se ha de inyectar en un bloque caliente; en este caso, la evaporación en el extremo de la aguja puede conducir a una gran variación del volumen inyectado (Skoog, 2001).

4. Desarrollo experimental

4.1. Equipo

- Cromatógrafo de gases **Agilent Technologies 6890N**, con detector fotométrico de flama selectivo para azufre (393 nm).
- Columna DB-1 100% Dimetilpolisiloxano.
- Dimensiones: 105 m X 530 μm Diámetro interno X 5 μm Espesor de película
- Fase móvil: Helio Trazas Analíticas (99.9995%)
- Balanza analítica: Scaltec, modelo SBA62. ($\pm 0.1\text{g}$)

4.2. Material y reactivos

4.2.1. Material

- Micropipeta: Accumax Pro (100-1000 μL)
- Micropipeta: Accumax Pro (10-100 μL)
- Cilindros para toma de muestra de gas licuado 75 mL Swagelok acero inoxidable 304L
- Jeringa para inyección de gases de 25 μL .
- Equipo de protección personal: guantes de látex, guantes de carnaza, mascarilla y lentes de seguridad.

4.2.2. Reactivos

- n-hexano (99.0%); Merck
- Mezcla de hidrocarburos Praxair libre de azufre (butanos y propano).
- Estándares de mercaptanos presentados en la tabla siguiente:

Tabla 4.1 Especificaciones comerciales de estándares de mercaptanos.

Estándar	Marca	Pureza
isobutil mercaptano	Chem Service	98.30%
n-propil mercaptano	Chem Service	99.20%
isopropil mercaptano	Chem Service	98.30%
etil mercaptano	Chem Service	98.40%
metil mercaptano*	Chem Service	Sol. 1000 ppm*
n-butil mercaptano	Chem Service	99.40%
sec-butil mercaptano	Chem Service	98.90%
tert-butil mercaptano	Chem Service	99.50%
n-amil mercaptano	Chem Service	99.50%
tert-amil mercaptano	Chem Service	98.50%
n-hexil mercaptano	Chem Service	95.70%
n-heptil mercaptano	Chem Service	99.40%
di-n-butil sulfuro	Chem Service	99.50%
di-n-propil sulfuro	Chem Service	99.50%
di-alil sulfuro	Chem Service	98.90%
di-etil sulfuro	Chem Service	99.50%
di-metil-di sulfuro	Chem Service	99.50%

* En metanol

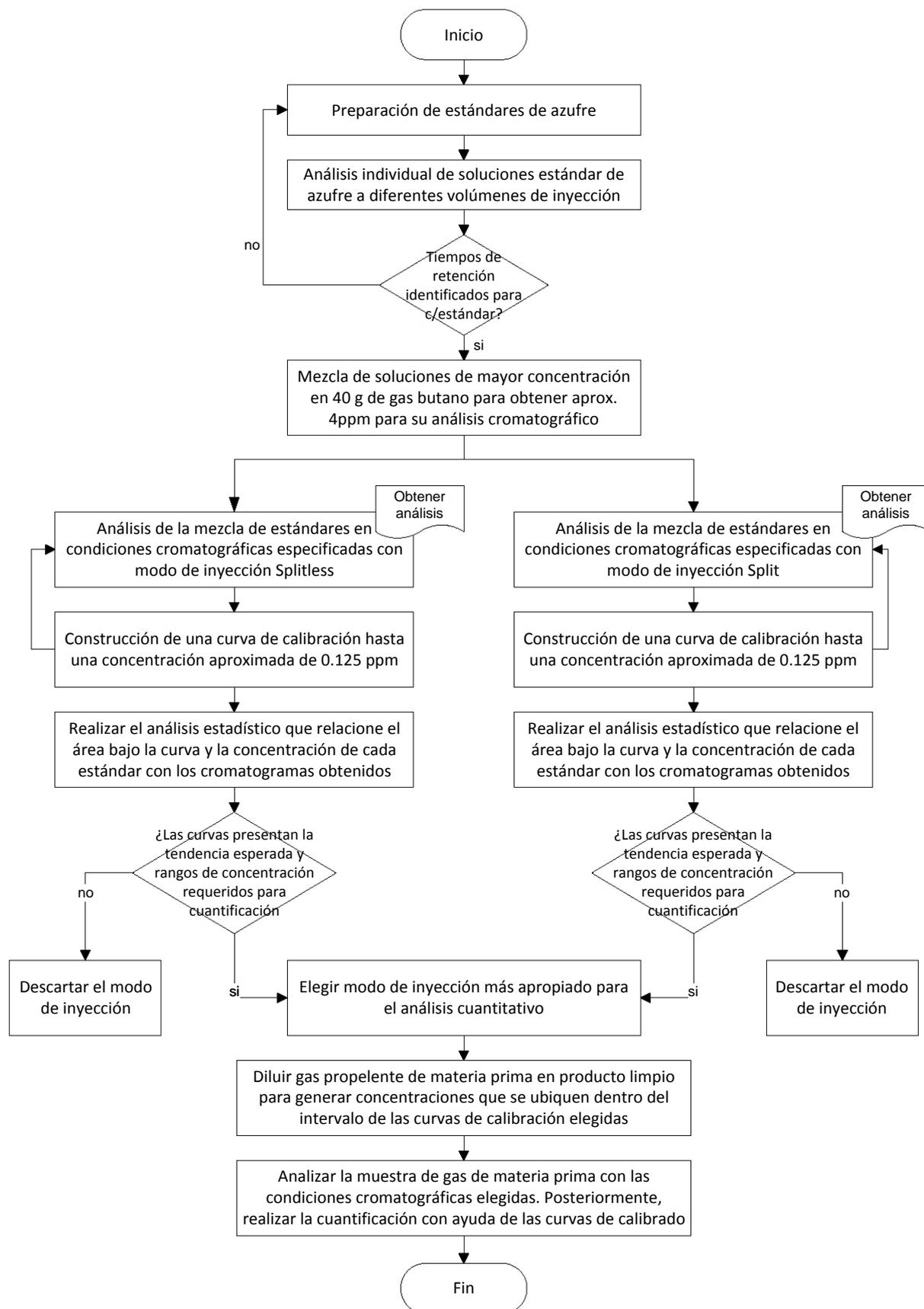
4.2.3. Muestra de gas LP

Las muestras que fueron analizadas pertenecen a diferentes lotes de gas LP, más específico, de gas licuado de propano y mezcla de gas licuado de butanos, (isobutano y n-butano). Estas muestras fueron proporcionadas por una empresa de producción de propelentes.

Las muestras fueron tanto de materia prima como de producto limpio. Sin embargo, las muestras para las que fue realizado el método, fue para analizar el gas LP de materia prima. La concentración de azufre total presente en cada lote es determinada por valoración, de acuerdo con el método [Metrohm Application Bulletin No. 153/2] con fines de conocer la dilución adecuada para el análisis de muestra. Sin embargo, la concentración entre lotes puede variar por distintas condiciones como el proveedor y lugar de procedencia.

4.3.Procedimiento Experimental

4.3.1. Diagrama de Flujo



4.3.2. Preparación de estándares

Análisis de tiempos de retención

Se tomó 0.01 mL de cada estándar (a excepción de metil mercaptano) y se aforan con n-hexano hasta 10 mL. Estas soluciones se identificaron como **SM**.

Se realizan las siguientes diluciones para el análisis cualitativo de los estándares:

- Identificada como **S1**: 10 µL de **SM** en 2 mL de n-hexano,
- 50 µL de **SM** de etil mercaptano en 5 mL de n-hexano, identificada como **S2**.

Las soluciones se inyectaron por triplicado en el cromatógrafo de gases (CG) en las condiciones seleccionadas. Estas soluciones se realizaron para conocer los tiempos de retención de los estándares comerciales.

Curvas de calibración

Se realizan el siguiente procedimiento para el análisis cuantitativo (curvas de calibración):

- Se adicionan entre 200-400* µL de **SM** de estándar de mercaptanos en 40 g de gases hidrocarburos de Praxair, identificada como **D1**.
- * La cantidad a tomar dependerá del intervalo de concentraciones deseado en la curva de calibración para cada componente.
- La solución **D1** se inyecta al CG por triplicado y se obtiene el reporte correspondiente.
- Se realizó la dilución de 20 g de mezcla restante **D1** y se la adicionan 20 g de mezcla de hidrocarburos Praxair nombrada como **D2**. Posteriormente se mezclan y la solución **D2** se inyecta al CG por triplicado, obteniéndose el reporte correspondiente.
- Se procede de igual manera para D3 a partir de **D2** y así sucesivamente como lo muestra el diagrama siguiente. De tal manera que la concentración de **D3** resulte la mitad de la concentración de **D2**.

Tabla 4.2 Procedimiento para la preparación de curvas de calibración a partir de diluciones sucesivas.

<p>200-400 μL de SM</p> <p>Bala vacía + Bala con hidrocarburo</p> <p>1</p>	<p>Las balas que contienen solución SM e hidrocarburo se pesan. Se registra el peso.</p> <p>2</p>	<p>Bala llena de hidrocarburos</p> <p>Se abren las balas para la mezcla</p> <p>Bala con SM</p> <p>3</p>	<p>Se inyecta $1\mu\text{L}$ de la mezcla D1 al cromatógrafo</p> <p>4</p>
<p>20 g de mezcla D1 restante</p> <p>+ 20 g de hidrocarburos</p> <p>5</p>	<p>Se abren las balas para la mezcla</p> <p>6</p>	<p>Se inyecta $1\mu\text{L}$ de la mezcla D2 al cromatógrafo</p> <p>7</p>	<p>20 g de mezcla D2 restante</p> <p>+ 20 g de hidrocarburos</p> <p>8</p>
<p>Se abren las balas para la mezcla</p> <p>9</p>	<p>Se inyecta $1\mu\text{L}$ de la mezcla D3 al cromatógrafo</p> <p>10</p>	<p>20 g de mezcla D3 restante</p> <p>+ 20 g de hidrocarburos</p> <p>11</p>	<p>Se abren las balas para la mezcla</p> <p>12</p>
<p>Se inyecta $1\mu\text{L}$ de la mezcla D4 al cromatógrafo</p> <p>13</p>	<p>20 g de mezcla D4 restante</p> <p>+ 20 g de hidrocarburos</p> <p>14</p>	<p>Se abren las balas para la mezcla</p> <p>15</p>	<p>Se inyecta $1\mu\text{L}$ de la mezcla D5 al cromatógrafo</p> <p>16</p>

A partir de la concentración de **SM** y con los registros del peso exacto en cada dilución se calcula las concentraciones para los sistemas de calibración, las cuales se registran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Concentraciones de las mezclas sucesivas de mercaptano para las curvas de calibración.

Compuesto	Concentración					
	SM mg/Kg	D1 µg/Kg	D2 µg/Kg	D3 µg/Kg	D4 µg/Kg	D5 µg/Kg
metil mercaptano	-----	5000	-----	-----	-----	-----
etanotiol	839.0	4195	2097	1048	524	262
isopropil mercaptano	816.0	8160	4080	2040	1020	510
tert-butil mercaptano	800.0	8000	4000	2000	1000	500
n-propil mercaptano	838.0	8380	4190	2095	1047	523
sec-butil mercaptano	828.8	4144	2072	1036	518	259
isobutil mercaptano	831.0	4155	2077	1038	519	259
di-etil-sulfuro	837.0	4185	2092	1046	523	261
n-butil mercaptano	842.0	4210	2105	1052	526	263
di-metil-di-sulfuro	1046.0	5230	2615	1307	653	326
n-amil mercaptano	840.0	4200	2100	1050	525	262
di alil sulfuro	887.0	4435	2217	1108	554	277
tert-amil mercaptano	845.0	4225	2112	1056	528	264
di-n-propil sulfuro	838.0	8380	4190	2095	1047	523
n-hexil mercaptano	838.0	4190	2095	1047	523	261
n-heptil mercaptano	862.0	4310	2155	1077	538	269
di-n-butil sulfuro	836.0	4180	2090	1045	522	261

4.3.3. Análisis de muestras problema.

4.3.3.1. Dilución de materia prima m-butanos

Se pesa la bala vacía que contiene el gas propelente limpio, a continuación se toma exactamente entre 1.5-3 mL de gas de materia prima con una jeringa apropiada para gases licuados y se inyecta a la bala que contiene el propelente. Después de agregar el gas de materia prima, se mezcla bien y se pesa el contenido de la mezcla total para posteriores cálculos de factores de dilución. Al finalizar se registra el peso y analiza cromatográficamente por el mejor método.

4.3.3.2. Dilución de materia prima de propano

Se pesa la bala vacía que contiene el gas propelente limpio de la especie propano; además de pesar el contenido de una bala con gas propano de tanque de materia prima. Debido a la dificultad de trabajar con propano gracias a la elevada presión que ejerce sobre el septum de muestreo, las diluciones de propano se preparan de diferente forma que las de la mezcla de butano. Se registra ambos pesos de las balas que se mezclarán, propano limpio y propano materia prima, se unen las balas para después mezclarse.

Al finalizar la mezcla, se analiza la muestra con los volúmenes de inyección elegidos por los análisis de estándares y con las condiciones elegidas.

4.3.4. Condiciones cromatográficas

Con las mezclas a partir de los estándares de compuestos de azufres que se tenían en existencia, se probaron las siguientes condiciones cromatográficas para determinar su tiempo de retención, encontrar las condiciones adecuadas de separación de los compuestos de azufre y seleccionar el tipo de inyección. Ver tabla 4.4.

Tabla 4.4. Condiciones cromatográficas en las que se analizaron muestras para determinar el modo de inyección óptimo para el desarrollo del método. Se realizó el análisis cromatográfico de los estándares por triplicado para los volúmenes de inyección de 1 y 3 μ L

Condiciones cromatográficas			
		Modo Split	Modo Splitless
Inyector	Temperatura	150 °C	150 °C
	Presión	18.35 psi	18.35 psi
	Flujo total	113 mL/min	32.8 mL/min
	Flujo de purga a venteo Split:	N/A	20 mL/min en 30 seg.
	Flujo de Split	99.8 mL/min	N/A
	Relación de Split	10:1	N/A
Columna	Presión	18.35 psi	18.35 psi
	Flujo	10 mL/min (constante)	10 mL/min (constante)
	Velocidad promedio	48 cm/seg	48 cm/seg
	Especificaciones	Modelo J&W 125-10B5 260°C Máx. DB-1 Columna Capilar 105 m X 530 μ m X 5.0 μ m nominal	
Horno	Programa de Temperatura	Temperatura: Inicial 40°C por 5 min. 25°C/min hasta 240 °C. 240 °C por 5 min.	
Detector FPD	Flujo de Hidrógeno	50 mL/min	50 mL/min
	Flujo de Aire	60 mL/min.	60 mL/min.
	Temperatura	250 °C	250 °C

5. Resultados y análisis de resultados

5.1. Análisis cromatográfico

5.1.1. Selección del método cromatográfico

Debido a que uno de los principales objetivos planteados al principio de este proyecto es determinar trazas de compuestos de azufre en muestras de gas LP y propelentes hidrocarburos, se realizó una revisión en la literatura y se hallaron diferentes referencias sobre la utilización de la cromatografía de gases con diversos tipos de detectores, entre ellos, el detector FPD. Si se utiliza un filtro adecuado (azufre 393 nm), este detector resulta ser específico para la detección de estos compuestos (mercaptanos). Con estas referencias tenemos la certeza que el detector FPD resulta óptimo para la buena resolución de señales debidas a pequeñas concentraciones ($X < 10$ ppm) de mercaptanos y así se cumple con una de las condiciones cromatográficas para la cuantificación (Firor, 2001).

La presencia de mercaptanos en las muestras se encuentra a niveles de trazas ($X < 10$ ppm) siendo los compuestos mayoritarios los gases hidrocarburos ligeros como los son propano, butanos y pentanos, estos compuestos representan 99.9% o más del propelente, es por eso de la importancia de tener un detector que sea selectivo a los compuestos que contengan átomos de azufre y que generen señales mínimas para el resto de los componentes como los hidrocarburos. El detector FPD cumple con ambas características, con un filtro de 393 nm. Este detector resulta ser selectivo para azufre y las señales que se generan de compuestos hidrocarburos son pequeñas y obtienen importancia cuando hay co-elución con algún compuesto de azufre (Dressler, 1986).

De acuerdo con esto, el análisis de los gases hidrocarburos no es de importancia para este proyecto y solo nos centraremos en el análisis de identificación y cuantificación de las impurezas de azufre, el detector que seleccionamos fue el detector FPD. Este tipo de detectores pueden registrar señales a nivel de trazas para compuestos con átomos de fósforo y azufre. Es prácticamente nulo para de determinación de los hidrocarburos debido a que éstos no generan señal importante. Por estas razones, este fue el detector utilizado en el desarrollo experimental de esta tesis.

En resumen, las ventajas de utilizar el detector FPD son:

1. Da respuesta exclusivamente a las moléculas que contienen átomos de azufre y fósforo.
2. Es literalmente ciego (no da señal) a otro tipo de componentes de la muestra de gas LP o propelente hidrocarburo.

5.1.2. Selección de modo de inyección Split/ Splitless

Para elegir el modo de inyección más adecuado para determinar los mercaptanos, se realizaron pruebas con los dos tipos de inyección que el cromatógrafo permite de acuerdo con su configuración (Split/ Splitless), se probaron ambos modos de inyección en función de una solución de concentración conocida de compuestos de azufre elaborado en el laboratorio mediante un estándar comercial de mercaptano.

En ambos modos de inyección se analizaron estándares con diferentes concentraciones de mercaptanos, comenzando con una concentración aproximada de 4 ppm por cada mercaptano, a partir de esa concentración, se llevaron a dilución como se muestra en la tabla 4.2. La finalidad de realizar este proceso, fue conocer con cuál forma de inyección proporciona un área bajo la curva mayor y por lo tanto, una mayor sensibilidad.

5.1.2.1. Modo Split (con división)

En el modo Split o con división, la muestra inyectada se hace pasar por una cámara donde, debido a la temperatura, esta se evapora rápidamente. Mientras se encuentra en la cámara, se hace pasar un flujo de gas portador con el que se mezcla. Al diluir la cantidad inyectada con gas portador, disminuye la porción de muestra que entra a la columna. Así, la *razón de división (Split)* seleccionada fue de 10:1. Se analizó cada una de la soluciones de estándares preparadas en el laboratorio inyectando 1 µL en el cromatógrafo (ver figura 5.1) con las condiciones en modo Split.

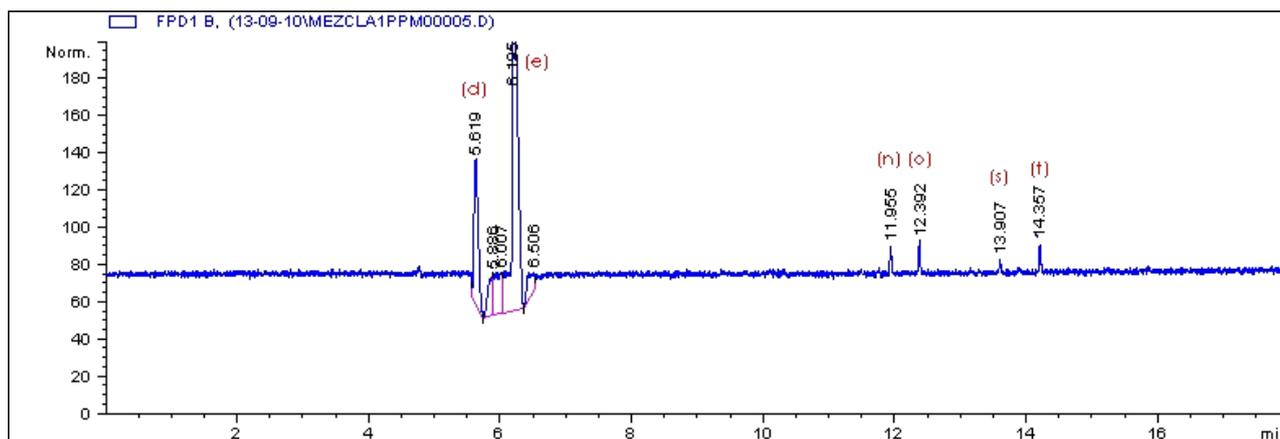


Fig. 5.1. Cromatograma de inyección de una mezcla de concentraciones promedio de 1 ppm de compuestos de azufre con inyección Split de razón de división 10:1 Temperatura de inyector 150 °C, columna: DB-1 Columna Capilar 105 m X 530 µm X 5.0 µm nominal, Temperatura horno, Temperatura: Inicial 40°C por 5 min. 25°C/min hasta 240 °C. 240 °C por 5 min. Detector FPD 250 °C **(d) i butano, (e) n butano, (n) n-butil mercaptano, (o) di metil disulfuro, (s) di n propil sulfuro y (t) n hexil mercaptano.**

En la figura 5.1 se muestra el cromatograma obtenido para la inyección de una solución de estándares diluidos a una concentración aproximada de 1 ppm por compuesto. En la imagen se pueden observar que las primeras dos señales corresponden a los hidrocarburos ligeros **(d y e)** y aportan el 99.9 % de composición de la muestra analizada. Esto indica que el detector FPD no es ciego a los hidrocarburos, sin embargo, estas señales son muy débiles y anchas. La importancia de

identificarlas radica en determinar la existencia de co-eluciones de compuestos de azufre o fósforo, y evitar el fenómeno llamado “**quenching**”. Este fenómeno que se refiere a una disminución en el área de los picos causado por la vecindad de señales de hidrocarburos y compuestos que contengan los átomos antes mencionados. El fenómeno de “**quenching**” debe ser evitado, ya que dificulta en gran medida la cuantificación de los compuestos de interés para el estudio. Particularmente, este fenómeno se presentó al intentar cuantificar el sulfuro de carbonilo (COS).

Como ya se mencionó antes, en la figura 5.1 que representa el cromatograma de una inyección de 1 µL de mezcla preparada a una concentración de 1 ppm promedio de cada mercaptano, se puede observar en la imagen que no existe señales para algunos compuestos adicionados, con lo que podemos decir que el modo de inyección Split para el análisis de mercaptanos en muestras de gas propelente a niveles trazas no es factible, ya que aunque se utilicen relaciones de Split pequeñas como la que se propuso de 10:1, no generan señales a bajas concentraciones < 1 ppm.

5.1.2.2. Modo Splitless (sin división)

La literatura recomienda el modo de inyección sin división comúnmente llamado Splitless para el análisis de trazas de analitos que constituyen menos de 0.01% de la muestra. Este tipo de inyección utiliza el mismo inyector que se utiliza en el modo con división. Sin embargo, en el modo Splitless, no hay una cámara de mezcla, además de disminuir el flujo del gas. Esto se refleja con la entrada de un aproximado del 80% de la muestra inyectada en la columna. La figura 5.2 muestra el cromatograma del análisis de un estándar en modo de inyección Splitless. (Ver figura 5.2).

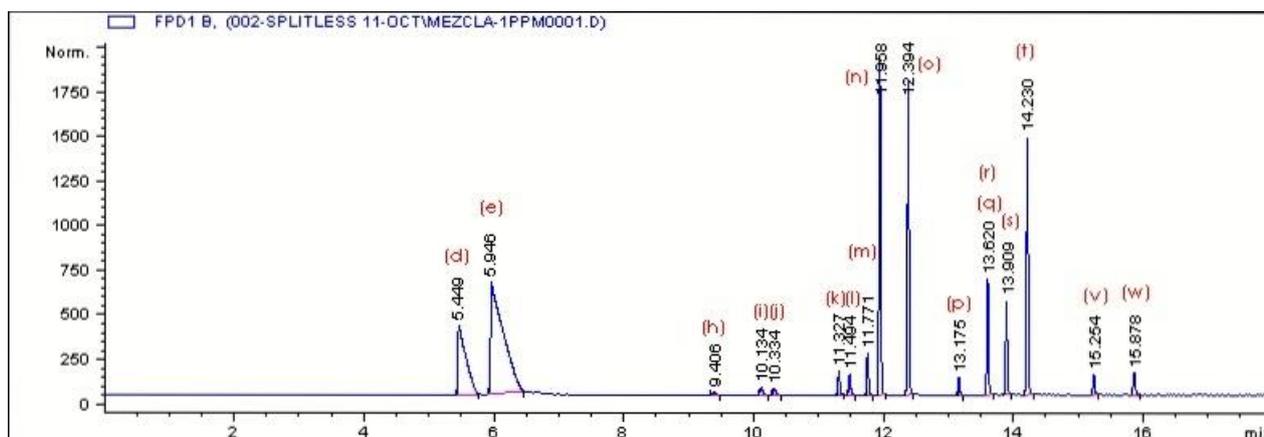


Fig. 5.2. Cromatograma de inyección de una mezcla de concentraciones promedio de 1 ppm de compuestos de azufre con inyección Splitless con flujo total de 32.8 mL/min, flujo de purga de 20 ml/min en 30 seg. Temperatura de inyector 150 °C, columna:DB-1 Columna Capilar 105 m X 530 µm X 5.0 µm nominal, temperatura horno, temperatura: Inicial 40°C por 5 min. 25°C/min hasta 240 °C.240 °C por 5 min. Detector FPD 250 °C .(d) i-butano, (e) n-butano, (h) isopropil mercaptano, (i) tert-butil mercaptano (j) n-propil mercaptano, (k) sec-butil mercaptano, (l) isobutil mercaptano, (m) dietil sulfuro, (n) n-butil mercaptano, (o) dimetil disulfuro, (p) n amil mercaptano, (q) dialil sulfuro, (r) tert-amil mercaptano, (s) di-n-propil sulfuro, (t) n-hexil mercaptano, (v) n-heptil mercaptano, (w) di-n-butil sulfuro.

En la figura 5.2 presentamos el cromatograma obtenido para la inyección de estándares de mercaptanos con un modo de inyección sin división o Splitless, observamos nuevamente que las primeras señales (**d y e**) corresponden a los hidrocarburos ligeros. También se presentan señales de mercaptanos pero es importante notar que se observan todas las señales de los mercaptanos adicionados a pesar de tener una muy baja concentración (<1 ppm). Nótese que las señales son muy intensas, incluso en el caso del (n) n-butil mercaptano, (o) dimetil disulfuro, (t) n-hexil mercaptano, que son más altas o intensas que las obtenidas de los hidrocarburos. Lo que hace adecuada la inyección Splitless en el análisis de mercaptanos en este tipo de muestras. La concentración final inyectada al cromatógrafo en condiciones antes mencionadas para modo Splitless fue de aproximadamente 0.125 ppm. Con esto se obtuvo el siguiente cromatograma presentado en la figura 5.3.

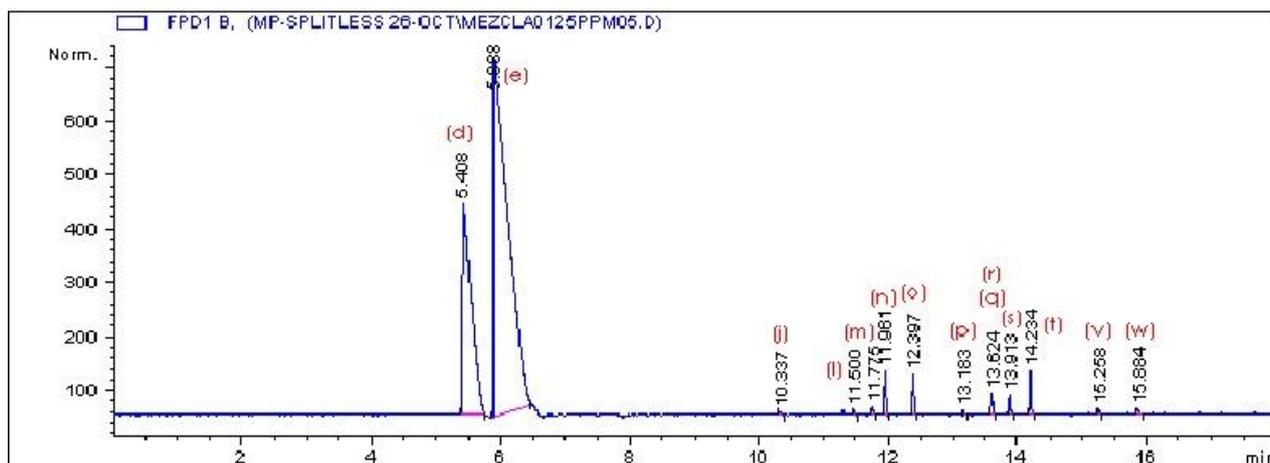


Fig. 5.3. Cromatograma de inyección de una mezcla de concentraciones promedio de 0.125 ppm de compuestos de azufre con inyección Splitless con flujo total de 32.8 mL/min, flujo de purga de 20 mL/min en 30 seg. Temperatura de inyector 150 °C, columna: DB-1 Columna Capilar 105 m X 530 μ m X 5.0 μ m nominal, temperatura horno, temperatura: inicial 40°C por 5 min. 25°C/min hasta 240 °C. 240 °C por 5 min. Detector FPD 250 °C. (d) i-butano, (e) n-butano, (j) n propil mercaptano, (l) isobutil mercaptano, (m) dietil sulfuro, (n) n-butil mercaptano, (o) dimetil disulfuro, (p) n-pentil mercaptano, (q) dialil sulfuro, (r) tert-amil mercaptano, (s) di-n-propil sulfuro, (t) n-hexil meraptano, (v) n-heptil mercaptano, (w) di-n-butil sulfuro.

El cromatograma de la figura 5.3 corresponde a una concentración promedio entre 0.0625 y 0.125 ppm y muestran las señales de los analitos bien definidas. En concentraciones bajas, los picos tienen un área y altura suficientemente grandes para ser consideradas estas concentraciones en una curva de calibración. Dentro de los **ANEXOS 2 y 3**, se presenta una selección de cromatogramas obtenidos a partir de la inyección de varias muestras con diferentes concentraciones de mercaptanos (**4 ppm < X > 0.0625 ppm**) en modo Splitless. Estos cromatogramas, nos ayudan a observar la tendencia a la disminución de la señal conforme disminuye la concentración de mercaptanos, permitiendo obtener señales bien definidas hasta concentraciones aproximadas de 0.0625 ppm.

Estos resultados permiten a la inyección en modo Splitless (sin división) ser la mejor en el desarrollo de un método de cuantificación para impurezas de mercaptanos en muestras de gas licuado (<4 mg/Kg).

Por lo antes mencionado, suponemos que el mejor modo de inyección para analizar trazas de azufre en cromatografía de gases es el modo de inyección splitless con apertura de válvula en 30 segundos y un flujo de purga: 20 mL/min en 30 seg.

Por las evidencias anteriores, es recomendable que el método cromatográfico incluya el modo de inyección Splitless, ya que las señales de concentraciones bajas de los analitos se pueden encontrar bien definidas en comparación con las pruebas realizadas con modo de inyección Split.

5.2. Análisis cualitativo.

Una vez seleccionado el modo de inyección se realiza un análisis cualitativo, este consiste en demostrar que en las condiciones cromatográficas seleccionadas tenemos una separación adecuada de la mayoría de los mercaptanos.

Para lograr este objetivo se inyecta nuevamente una mezcla de estándares inyectando 1 μ L del estándar preparado y se obtienen los tiempos de retención (**tr**) de los compuestos en las siguientes condiciones cromatográficas. Ver tabla 5.1

Tabla 5.1. Condiciones cromatográficas elegidas para el método de cuantificación.

Condiciones cromatográficas	
Columna dimensiones	DB-1 (polidimetil siloxano) 105 m X 0.53 mm DI x 5 μ m espesor de película
Acarreador	He @ 10 mL/min
Inyector	Splitless (150 °C)
Detector	FPD (393 nm específico a Azufre)
Volumen de inyección	1 μ L estándares mercaptanos disueltos

5.2.1. Identificación tiempos de retención de estándares

Para la identificación de los picos correspondientes a los estándares, se inyectó por quintuplicado, las soluciones de estándar identificadas como S1 y S2 con las condiciones descritas anteriormente. La figura 5.4 muestra el cromatograma obtenido.

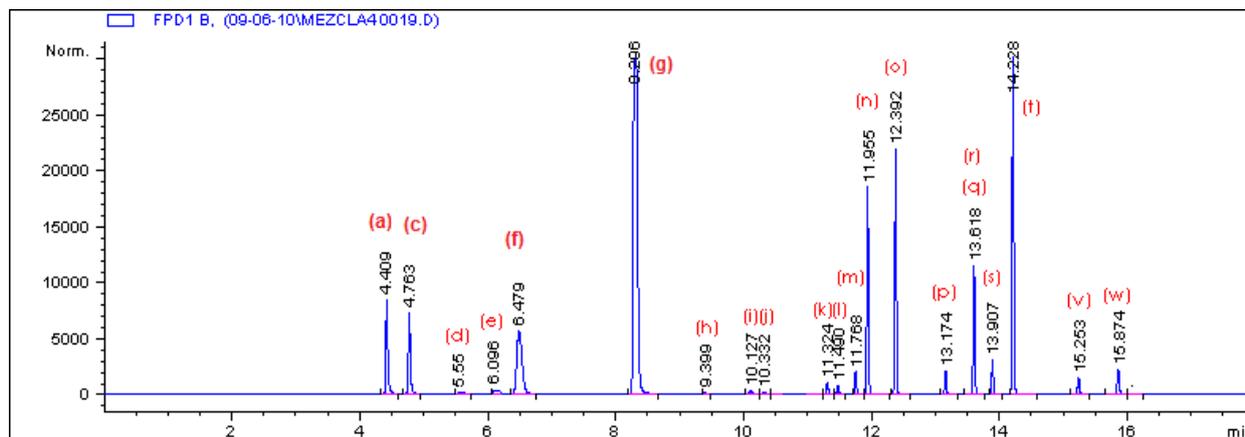


Fig. 5.4. Cromatograma con identificación de estándares de azufre. Inyección de una mezcla de concentraciones promedio de 1 ppm de compuestos de azufre con inyección Splitless con flujo total de 32.8 mL/min, flujo de purga de 20 mL/min en 30 seg. Temperatura de inyector 150 °C, columna: DB-1 Columna Capilar 105 m X 530 µm X 5.0 µm nominal, temperatura horno, temperatura: inicial 40°C por 5 min. 25°C/min hasta 240 °C.240 °C por 5 min. Detector FPD 250 °C. (a) ácido sulfhídrico, (c) sulfuro de carbonilo, (d) i-butano, (e) n-butano, (f) metil mercaptano, (g) etil mercaptano, (h) isopropil mercaptano, (i) tert butil mercaptano, (j) n propil mercaptano, (k) sec-butil mercaptano, (l) isobutil mercaptano, (m) dietil sulfuro, (n) n-butil mercaptano, (o) dimetil disulfuro, (p) n-pentil mercaptano, (q) dialil sulfuro, (r) tert-amil mercaptano, (s) di-n-propil sulfuro, (t) n-hexil meraptano, (v)

En la figura 5.4 se muestran los compuestos (a) sulfuro de hidrógeno, (c) sulfuro de carbonilo. De estos compuestos no se realizaron las curvas de calibrado debido a que no se contaron con los estándares comerciales necesarios para su estudio. Por el momento, en las muestras problema no se identificaron estos dos compuestos. Sin embargo, se puede observar que con estándares comerciales, este método desarrollado permite la identificación confiable de los compuestos antes mencionados en muestras de gas LP y propelente hidrocarburo.

La mezcla para el estudio del (f) metil mercaptano se preparó únicamente con este compuesto y etil mercaptano diluidos en gas butano, esto es de importancia debido a que durante el análisis para determinar sus t_r y realizar las curvas de calibración se presentó una señal con $t_r=12.40$ correspondiente al dimetil disulfuro. A medida que aumentaba el tiempo, la señal de metil mercaptano disminuía y la correspondiente al dimetil disulfuro incrementaba. Este fenómeno se le atribuye a una reacción de oxidación del metil mercaptano con un agente oxidante suave (aire dentro del recipiente) con lo que produce este disulfuro. Por esta razón, la curva de metil mercaptano no pudo concretarse. Sin embargo, al igual que el (a) ácido sulfhídrico y (c) sulfuro de carbonilo, el (f) metil mercaptano no se presentó en muestras de gas LP y propelente hidrocarburo.

En la siguiente tabla 5.2 se muestran el nombre de los estándares identificados junto con su tiempo de retención (**tr**), desviación estándar (σ) y coeficiente de variación (**CV**).

Tabla 5.2. Estándares de azufre identificados con tiempos de retención y análisis estadístico. * Estándares solo identificados, no se realizó análisis cuantitativo.

**Hidrocarburos.

ID.	Compuesto	tr _{prom.}	Rs	* σ	% CV
(a)	ácido sulfhídrico*	4.410	4.05		
(b)	Propano**	4.674		2.000	
(c)	sulfuro de carbonilo*	4.763		0.860	
(d)	isobutano**	5.610		0.011	0.193
(e)	n-butano**	6.188	4.3	0.018	0.288
(f)	metil mercaptano*	6.470			
(g)	etil mercaptano	8.284		0.007	0.090
(h)	Isopropil mercaptano	9.403	15.031	0.004	0.046
(i)	tert-butil mercaptano	10.126		0.002	0.021
(j)	n-propil mercaptano	10.331	23.069	0.002	0.017
(k)	sec-butil mercaptano	11.323		0.003	0.023
(l)	isobutil mercaptano	11.489	8.449	0.004	0.032
(m)	dietil sulfuro	11.767		0.002	0.016
(n)	n-butil mercaptano	11.955	8.574	0.002	0.015
(o)	dimetil disulfuro	12.391		0.002	0.016
(p)	n-amil mercaptano	13.173		0.004	0.027
(q)	dialil sulfuro	13.617	0	0.002	0.012
(r)	tert-amil mercaptano	13.617		0.002	0.012
(s)	Di-n-propil sulfuro	13.906	6.971	0.002	0.013
(t)	n-hexil mercaptano	14.226		0.002	0.012
(u)	n-heptil mercaptano	15.251	16.408	0.002	0.013
(v)	Di-n-butil sulfuro	15.872		0.003	0.017

N = 5

En la tabla 5.2. se presentan los **tr** promedio de los estándares comerciales, así como la desviación estándar y los CV resultante de 5 mediciones. El coeficiente de variación (**CV**) es menor al 2% para todos los casos, este es un parámetro válido en los métodos cromatográficos para una identificación confiable. Además se observa un cromatograma con buena resolución de los picos de los compuestos preparados. Para corroborar que los picos se encuentran bien resueltos se calcula la resolución (**Rs**) de la mayoría de compuestos vecinos. La resolución en todos los casos es **Rs**>1.5 lo que indica que los compuestos en estudio están resueltos entre sí, excepto para el caso de pares **sulfuro de carbonilo-propano** y **Dialil sulfuro - tert-amil mercaptano** quienes presentan co-elución.

También en la tabla 5.2 se presentan los resultados para los hidrocarburos de gas LP, estos representan el 99.9% de la muestra. Sin embargo, sus señales en el detector FPD se presentan como picos extremadamente pequeños, coleados y bastante anchos (no se asemejan a campanas

de Gauss) esto es debido a la similitud en funcionamiento del detector (FPD) con el detector (FID), al funcionar con una mezcla hidrógeno – aire y al salir de la columna una gran cantidad de hidrocarburo generan señal como la descrita. Para ilustrar este hecho, se realizó la inyección de una mezcla de hidrocarburos (propano/butanos) libre de compuestos de azufre. La figura 5.5 contiene el cromatograma de una mezcla de propano y butanos grado propelente.

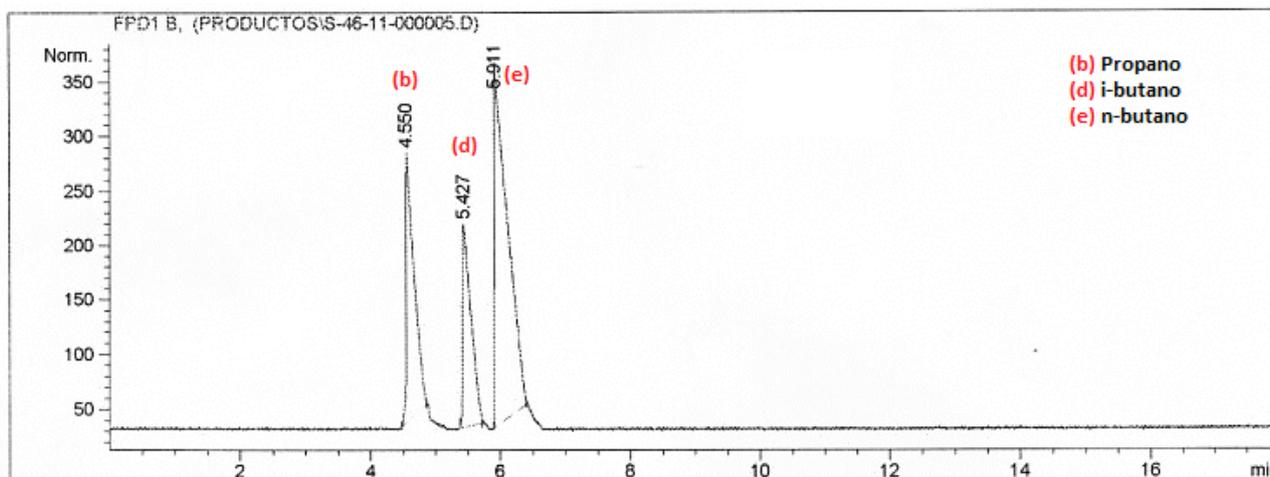


Fig. 5.5. Cromatograma con identificación de gases hidrocarburos ligeros. **(b) propano, (d) isobutano y (e) n-butano.**

Como observamos en el cromatograma de una muestra libre de azufre, los picos de hidrocarburos se aprecian coleados, prácticamente no se definen como las campanas de Gauss buscadas en la cromatografía de gases. Esto se debe a las características específicas de este detector, al ser selectivo a azufre, las señales generadas por compuestos carentes de este elemento resultan en ese tipo de señales. Se puede apreciar que los picos de hidrocarburos se encuentran principalmente en los primeros minutos del análisis, con esto nos da la ventaja que la mayoría de los mercaptanos estarán libres del fenómeno de **“quenching”**. (Excepto el n-propil mercaptano que se explica más adelante).

También podemos notar que hay cuatro compuestos que en la mezcla co-eluyen. Estos son los siguientes:

- **n-propil mercaptano co-eluye con n-hexano**, medio en el que fue preparada la primera dilución de los estándares comerciales. Aunque el n-hexano no se encuentra dentro de la tabla, tiene el mismo **tr** con el n-propil mercaptano. Es por esto que su curva no tiene el comportamiento porque se genera el fenómeno característico del detector FPD, el **“quenching”** que es donde la señal cromatográfica disminuye a causa de la interacción de un hidrocarburo con un compuesto de azufre y no permite la cuantificación adecuada del n-propil mercaptano a niveles de trazas. Esto se demuestra al observar la tabla 5.3., sin embargo, en las muestras reales no existe evidencia de la presencia de n-hexano dentro del propelente, por lo que es poco probable que se presente el fenómeno de **“quenching”**.

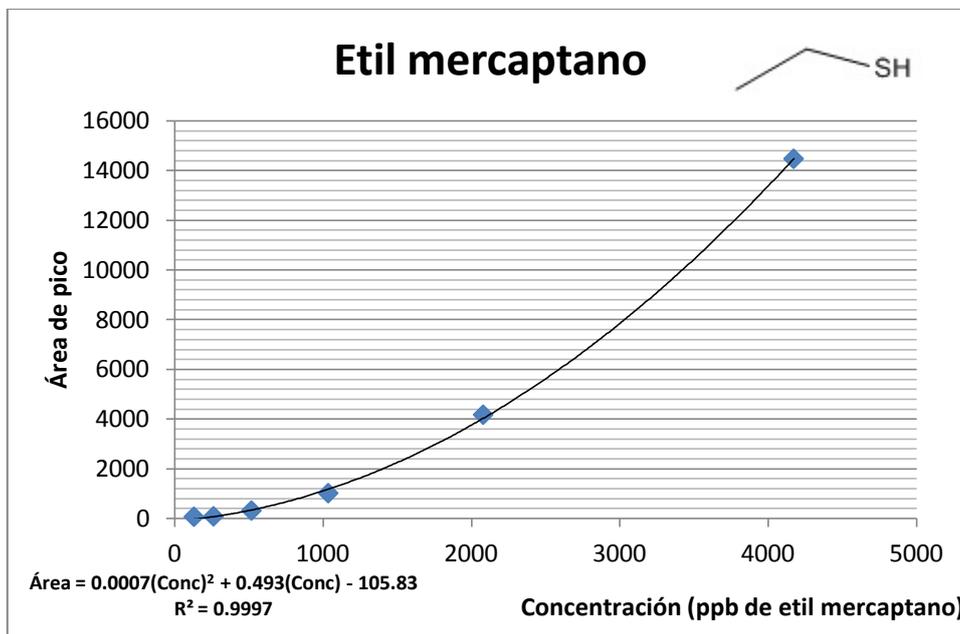
- **dialil sulfuro y tert-amil mercaptano** también presentan co-elución, sin embargo, a diferencia de la anterior; ambos compuestos azufrados se puede realizar una curva de calibración basado en el resultado de la señal es debida a la suma de las concentraciones de cada compuesto. Por esto, la curva de calibrado para estos compuestos es la suma de sus concentraciones individuales.

5.3. Análisis de las curvas de calibración

Como se discutió anteriormente, la ventaja del detector FPD, es su capacidad de detectar trazas de compuestos de azufre. Sin embargo, la señal producida por el detector no es lineal a la concentración del estándar. Es por eso, que la relación matemática entre la propiedad medida y la concentración de tipo exponencial del tipo $A = kC^n$ donde $n=2$, mostrando para una correlación cuadrática entre el área bajo la curva y la concentración de los analitos

Con las áreas bajo la curva y las concentraciones, se obtiene la gráfica de calibración. Teóricamente n debería ser **2**, aunque empíricamente n puede variar entre los valores de 1.5 a 2.5, con estos valores podemos concluir que la curva se encuentra bajo parámetros aceptados.

Fig. 5.6. Gráfico **Curva de Área vs Concentración de Etil mercaptano** donde observamos el comportamiento exponencial que genera la señal de etil mercaptano en el detector FPD.



Con los resultados para el análisis de etil mercaptano se obtiene la gráfica anterior donde se muestra una correlación cuadrática generada por las señales emitidas por el detector FPD. Podemos observar que con una R^2 de 0.9997 una función cuadrática explica en un 99.97% la correlación de la señal, lo que confirma la tendencia descrita anteriormente. Con un comportamiento de este tipo, resultaría muy difícil la cuantificación de trazas de azufre. Cuando analizamos el comportamiento de la gráfica, observamos que el exponente de la curva es 2, sin embargo, para simplificar es necesario realizar un tratamiento de linealización de esta tendencia.

La linearización de los datos se lleva a cabo al obtener los logaritmos del área y la concentración u obtener la raíz cuadrada del área bajo la curva. Ambos métodos se muestran en las figuras 5.7 y 5.8.

Fig. 5.7. Gráfico **Linearización de la curva de etil mercaptano** a través de la aplicación de leyes de los logaritmos. Log (Área prom.) vs Log (Concentración) de etil mercaptano.

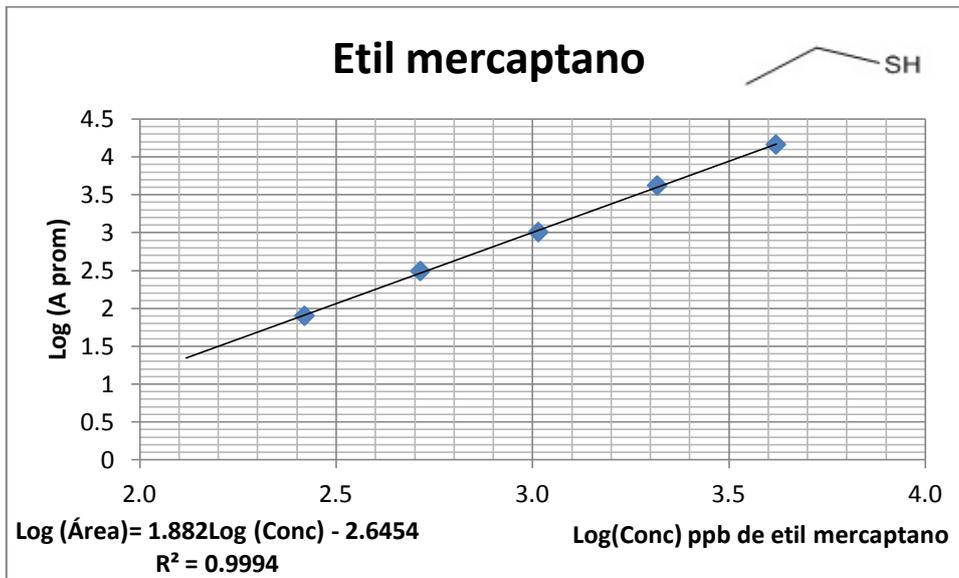
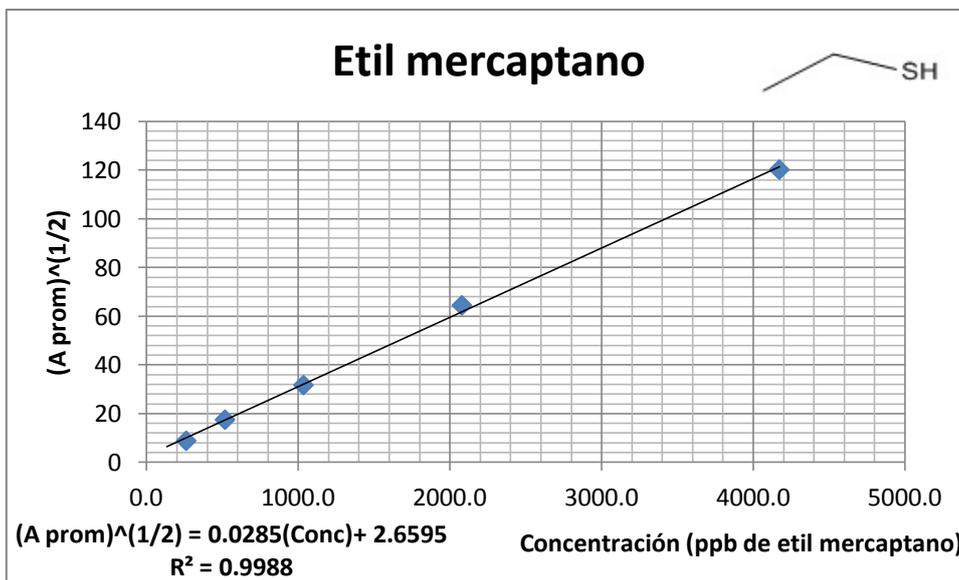


Fig. 5.8. Gráfico **Linearización de la curva de etil mercaptano** aplicando la raíz cuadrada al área promedio. $\sqrt{\text{Área prom.}}$ vs Concentración de etil mercaptano.



Con las gráficas anteriores, se observa la forma de linearizar las curvas de calibración de mercaptanos analizados en este trabajo. Se pueden observar los coeficientes de correlación para el etil mercaptano R^2 muy cercanos a 1 en ambas curvas, un R^2 de 0.9994 para la ecuación logarítmica y R^2 de 0.9988 para la ecuación resuelta de forma algebraica. Se analizaron estos parámetros para las demás curvas, lo que valida la teoría sobre el valor de n en la siguiente ecuación:

$$A = kC^n \text{ donde } n \approx 2$$

5.3.1. Análisis cuantitativo de compuestos de azufre (Curvas de calibración: ecuación logarítmica)

Ya con la linearización de todas las curvas de calibración, se presenta un compendio de las curvas de calibración realizadas a partir de estándares comerciales de compuestos de azufre. Los cuadros siguientes son el resumen de las curvas de calibración linearizadas de forma logarítmica. Las curvas se realizaron con inyecciones de 1 μL y 3 μL ¹ de inyección al GC-FPD en modo Splitless con las condiciones cromatográficas seleccionadas. Es importante notar el comportamiento de las curvas, el cual coincide con el siguiente:

$$\text{Área} = k \cdot \text{Concentración}^n \text{ donde } n \approx 2$$

$$\text{Log}(\text{Área prom}) = \text{Log}(k) + n \cdot \text{Log}(\text{Concentración})$$

Observamos que estas curvas se acercan al comportamiento donde $n \approx 2$, tendencia esperada debido a la señal cromatográfica del detector utilizado.

Tabla 5.3. Curvas de calibración logarítmicas para 1 μL de inyección.

Curvas de calibración en forma logarítmica					
ID.	Compuesto	Ecuación ($\text{Log}(A \text{ prom})$) =	R ²	Concentración ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	
				Mínimo	Máximo
(g)	etil mercaptano	$1.882 \cdot \text{Log}(Co) - 2.6645$	0.9994	131.3	4174.1
(h)	isopropil mercaptano	$1.7642 \cdot \text{Log}(Co) - 2.5089$	0.9899	253	8160
(i)	tert- butil mercaptano	$1.934 \cdot \text{Log}(Co) - 2.3585$	0.9973	125	8000
(j)	n-propil mercaptano	$1.1737 \cdot \text{Log}(Co) - 1.2168$	0.9967	131.4	4205
(k)	sec-butil mercaptano	$2.0596 \cdot \text{Log}(Co) - 2.4946$	0.9939	63	4144
(l)	isobutil mercaptano	$2.2143 \cdot \text{Log}(Co) - 3.4613$	0.9919	129.84	4155
(m)	dietil sulfuro	$2.202 \cdot \text{Log}(Co) - 3.2335$	0.9871	130.78	4185
(n)	n-butil mercaptano	$2.0126 \cdot \text{Log}(Co) - 1.9104$	0.9994	131.56	4210
(o)	dimetil disulfuro	$2.0556 \cdot \text{Log}(Co) - 2.258$	0.9993	163.43	5230
(p)	n-amil mercaptano	$2.0003 \cdot \text{Log}(Co) - 2.5642$	0.9848	65.8	2138
(q)	dialil sulfuro	$2.2427 \cdot \text{Log}(Co) - 3.5408$	0.9987	270.62	8660
(r)	tert-amil mercaptano				
(s)	di-n-propil sulfuro	$1.9139 \cdot \text{Log}(Co) - 1.9348$	0.9944	130	8380
(t)	n-hexil mercaptano	$1.9991 \cdot \text{Log}(Co) - 1.8385$	0.9984	66	4290
(v)	n-heptil mercaptano	$1.9596 \cdot \text{Log}(Co) - 2.2591$	0.9891	67.5	1085.2
(w)	di-n-butil sulfuro	$2.0833 \cdot \text{Log}(Co) - 2.5909$	0.9816	64	4180

Con el resumen de las curvas de calibración logarítmicas tenemos las ecuaciones lineales con las que se podrán calcular las concentraciones a niveles trazas, excepto en los casos de n-propil mercaptano, esto se debe al fenómeno de quenching provocado por la co-elución de un hidrocarburo (n-hexano) y un mercaptano. Es por eso que para este compuesto observamos que

¹ Las curvas de calibración realizadas a partir de la inyección de 3 μL de estándar en el GC-FPD se documentaron en el ANEXO 1.

no cumple con el comportamiento deseado, aunque tiene un coeficiente de correlación R^2 de casi de 1 (0.9967).

Notamos que las curvas restantes confirman la tendencia del exponente n aproximado a 2; además, éstas tienen coeficiente de correlación R^2 muy cercano a 1. Lo que nos demuestra que la tendencia de la linearización es correcta. Además se presenta el intervalo de concentraciones del comportamiento lineal.

De igual forma, dentro de la tabla observamos los intervalos de concentración en los cuales se muestra un comportamiento lineal para los mercaptanos disueltos en gas LP, en algunos compuestos se pueden determinar concentraciones por arriba de 65 ppb o 0.065 mg/Kg.

5.3.2. Análisis cuantitativo de compuestos de azufre (Curvas de calibración: obtención de raíz cuadrada)

Así como observamos que el comportamiento es lineal si aplicamos las leyes de los logaritmos a la expresión dada por la señal cromatográfica, también podemos resolver la ecuación de la siguiente forma:

$$\text{Área} = k \cdot \text{Concentración}^n \text{ donde } n \approx 2$$

$$\sqrt{\text{Área}} = \sqrt{k} \cdot \text{Concentración}$$

Como se hizo en el apartado anterior, también se mostraran las curvas de calibración de las inyecciones de 1 y 3 μL^2 de la mezcla preparada a partir de los estándares de los compuestos de azufre.

² Las curvas de calibración linearizadas por raíz obtenidas a partir de la inyección de 3 μL de estándar en el GC-FPD se documentaron en el ANEXO 1.

Tabla 5.4. Curvas de calibración en forma radical para 1µL de inyección.

Curvas de calibración Raíz cuadrada					
ID.	Compuesto	Ecuación ($\sqrt{A \text{ prom}}$) =	R ²	Concentración (µg/Kg)	
				Mínimo	Máximo
(g)	etil mercaptano	$0.0285 \cdot (Co) + 2.6595$	0.9988	131.3	4174.1
(h)	isopropil mercaptano	$0.0211 \cdot (Co) + 0.8022$	0.9831	253	8160
(i)	tert- butil mercaptano	$0.0497 \cdot (Co) + 1.3291$	0.9987	125	8000
(j)	n-propil mercaptano	$0.0027 \cdot (Co) + 9.8271$	0.9895	261	8410
(k)	sec-butil mercaptano	$0.079 \cdot (Co) - 5.5059$	0.9948	63	4144
(l)	isobutil mercaptano	$0.047 \cdot (Co) - 3.9182$	0.9983	129.84	4155
(m)	dietil sulfuro	$0.0688 \cdot (Co) - 12.869$	0.9905	130.78	4185
(n)	n-butil mercaptano	$0.1189 \cdot (Co) - 2.3212$	0.9996	131.56	4210
(o)	dimetil disulfuro	$0.0975 \cdot (Co) - 5.7402$	0.9993	163.43	5230
(p)	n-amil mercaptano	$0.0202 \cdot (Co) + 2.1397$	0.9861	130	2100
(q)	dialil sulfuro	$0.0553 \cdot (Co) - 15.747$	0.9969	135.63	4408
(r)	tert-amil mercaptano				
(s)	di-n-propil sulfuro	$0.1067 \cdot (Co) - 7.7374$	0.9979	131.2	4265.9
(t)	n-hexil mercaptano	$0.2311 \cdot (Co) - 3.6112$	0.9995	65.6	2132.9
(v)	n-heptil mercaptano	$0.0878 \cdot (Co) - 10.841$	0.9842	135.15	4325
(w)	di-n-butil sulfuro	$0.0777 \cdot (Co) - 5.2299$	0.9905	64	4180

En la tabla 5.4 se muestra el coeficiente las curvas de calibración realizadas a partir de una mezcla de 8 y 4 ppm hasta aproximadamente 120 y 64 ppb, de cada componente de azufre con inyecciones de volúmenes 1 y 3 µL². Observamos que R² es ≥ 0.98. De igual forma, que las ecuaciones logarítmicas, tenemos los intervalos entre los cuales podemos calcular las trazas de azufre de los compuestos que encontremos en las muestras de gas LP.

Con este tratamiento algebraico para linearizar las curvas de calibración, no es posible identificar la variación debida al “*quenching*” en la curva del n-propil mercaptano, empero por el estudio anterior sabemos que el comportamiento no es el deseado y es por eso que la cuantificación a partir de esta curva no puede considerarse correcta.

Con ayuda de estas ecuaciones en sus distintas formas, se determinarán las concentraciones de muestras de materia prima para gas propelente, muestras debidamente tratadas adecuadamente para su análisis.

5.4. Muestras problema (materia prima para gas propelente)

5.4.1. Identificación de compuestos de azufre en muestras problema

Para realizar la cuantificación de trazas de azufre en muestras de materia prima, se identificaron tanto los mercaptanos como los sulfuros que se encontraban en las muestras. Se observaron algunas señales que no coincidieron con los tiempos de retención de los estándares comerciales, pero estos picos eran pequeños en comparación con las señales generadas por los compuestos identificados, por lo que no se buscó identificarlos.

A continuación se muestran cromatogramas de muestras de materia prima de butanos y propano “sucio” sin dilución.

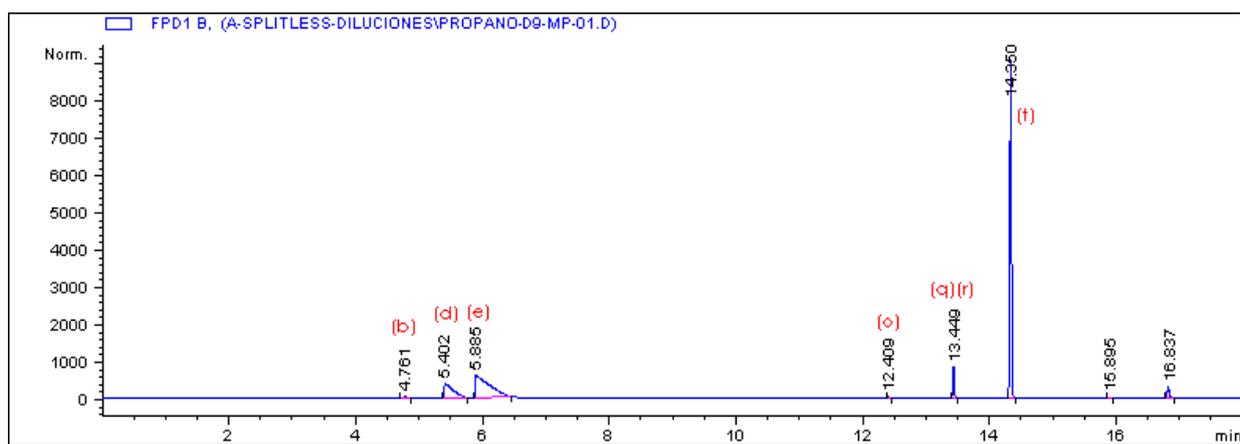


Fig. 5.9. Cromatograma con identificación de compuestos de azufre considerados trazas en gas de materia prima de propano para propelente hidrocarburo. **(b) propano, (d) isobutano, (e) n-butano nuestros compuestos base. (o) dimetil disulfuro, la co-elución de (q) dialil sulfuro y (r) tert-amil mercaptano y (t) n-hexil mercaptano.**

En la figura 5.9 se muestra el cromatograma resultante de una muestra de materia prima de propano. Las señales de hidrocarburos se encuentran identificadas por la forma de sus picos más que por sus tiempos de retención. Las señales coleadas son características de compuestos carentes de azufre identificadas por el detector FPD. Los mercaptanos que se observaron en estas muestras son el dimetil disulfuro, la co-elución de dialil sulfuro y tert-amil mercaptano, y n-hexil mercaptano. Estos mercaptanos se presentaron continuamente en varias muestras de materia prima de gas propano.

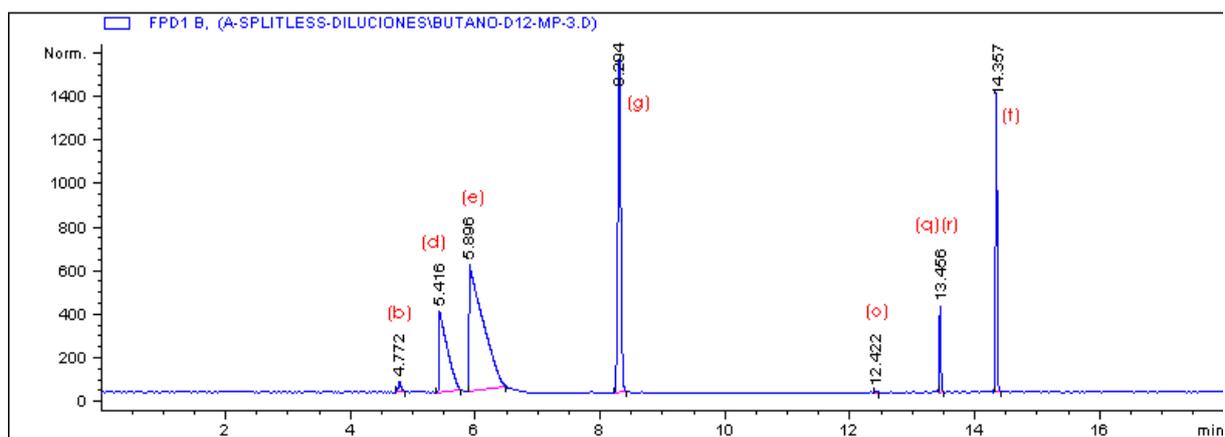


Fig. 5.10. Cromatograma con identificación de compuestos de azufre considerados trazas en gas de materia prima de butanos para propelente hidrocarburo. (b) propano, (d) isobutano, (e) n-butano nuestros compuestos base. (g) etil mercaptano, (o) dimetil disulfuro, la co-elución de (q) dialil sulfuro y (r) tert-amil mercaptano y (t) n-hexil mercaptano.

La figura 5.10 corresponde a una inyección de 1 μ L de materia prima de butanos (isobutano y n-butano) bajo las condiciones cromatográficas seleccionadas, las mismas condiciones en las que se realizaron las curvas de calibración. En él, se muestra las señales de los hidrocarburos, y las señales de mercaptanos perfectamente identificadas. En la materia prima de butanos, es común encontrar el etil mercaptano, compuesto que no se encuentra en las muestras problema del propano. Sin embargo, se encuentran en ambos el dimetil disulfuro, la co-elución de tert-amil mercaptano con dialil sulfuro y el n-hexil mercaptano.

A continuación, se presenta en la tabla 5.5 un resumen de los mercaptanos encontrados en las muestras de gas LP.

Tabla 5.5. Compendio de compuestos detectados en materia prima

Compuestos identificados como trazas de azufre	
Gas de materia prima Propano	Gas de materia prima Butanos
(o) dimetil disulfuro	(g) etil mercaptano
(q) dialil sulfuro y (r) tert-amil mercaptano	(o) dimetil disulfuro
(t) n-hexil mercaptano	(q) dialil sulfuro y (r) tert-amil mercaptano
	(t) n-hexil mercaptano

Reconocidos e identificados los mercaptanos y sulfuros presentes en materia prima de gas propelente podemos realizar una cuantificación mediante sus respectivas curvas de calibración, para al final sumar las concentraciones y tener una estimación sobre la concentración total de los compuestos azufrados en cierta muestra problema.

5.4.2. Cuantificación de trazas de mercaptanos y sulfuros en materia prima para gas propelente hidrocarburo.

Las muestras de materia prima se prepararon diluyendo cierta masa de gas de materia prima en gas purificado. Como observamos en las muestras analizadas no siempre podemos encontrar los mismos compuestos aunque exista una generalidad sobre la presencia de ellos en el gas de materia prima de butano y propano. Las cantidades de mercaptanos por compuesto individual fueron calculadas con cada curva de calibración para los diferentes volúmenes de inyección.

Se analizaron muestras problema de propano y butanos, las cuales se compilan en el siguiente cuadro. Inyección de 1 μ L y 3 μ L de muestra bajo las condiciones cromatográficas previamente establecidas. (Ver tabla 5.6).

Tabla 5.6. Cuantificación de compuestos generalmente encontrados en muestras de butano de materia prima preparada con 1 μ L de inyección. * La determinación de estos compuestos se cuantificó con una interpolación por debajo de la concentración mínima. ** La determinación del etil mercaptano para esta muestra se realizó una interpolación por encima de la concentración máxima. ND, el compuesto no fue detectado en la muestra.

Materia Prima Analizada	Dilución	Compuestos identificados	Cuantificación de mercaptanos mg/L (Log)	Cuantificación de mercaptanos mg/L (Raíz cuadrada)
Butanos	1.719 g muestra materia prima de butano en 40.2 g totales.	etil mercaptano	92.9481	90.883
		dimetil disulfuro*	2.2274	3.3035
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	7.6714	11.4131
		n-hexil mercaptano*	1.2297	1.0051
		Total	104.076	106.6049
Butanos	1.719 g de muestra de butano materia prima en 39.8 g totales.	etil mercaptano	ND	ND
		dimetil disulfuro*	2.4946	3.5283
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	22.4178	22.7099
		n-hexil mercaptano	25.1871	13.4464
		Total	50.4459	39.6847
Butanos	1.719 g de muestra de butano materia prima en 39.8 g totales	etil mercaptano**	122.6933	118.3541
		dimetil disulfuro	ND	ND
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	6.5648	10.3413
		n-hexil mercaptano*	2.6113	1.7015
		Total	131.8695	130.3971
Propano	16.7 g de muestra de propano materia prima en 35.8 g totales	etil mercaptano**	12.0478	11.6181
		dimetil disulfuro	1.8257	1.8046
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	0.6618	1.0175
		n-hexil mercaptano*	0.1266	0.0993
		Total	12.7097	12.6357

Tabla 5.7. Cuantificación de compuestos generalmente encontrados en muestras de butano de materia prima preparada con 3 µL de inyección. * La determinación de estos compuestos se cuantificó con una interpolación por debajo de la concentración mínima. ** La determinación del etil mercaptano para esta muestra se realizó una interpolación por encima de la concentración máxima. ND, el compuesto no fue detectado en la muestra.

Materia Prima Analizada	Dilución	Compuestos identificados	Cuantificación de mercaptanos mg/L (Log)	Cuantificación de mercaptanos mg/L (Raíz cuadrada)
Butanos	1.719 g muestra materia prima de butano en 40.2 g totales.	etil mercaptano**	102.6297	94.7787
		dimetil disulfuro*	1.5534	2.8107
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	6.4646	6.9642
		n-hexil mercaptano*	1.0256	0.5033
		Total	111.6734	105.0571
Butanos	1.719 g de muestra de butano materia prima en 39.8 g totales.	etil mercaptano	ND	ND
		dimetil disulfuro*	1.4917	2.7739
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	20.2749	21.3200
		n-hexil mercaptano	22.4070	20.5903
		Total	44.1736	44.6843
Butanos	1.719 g de muestra de butano materia prima en 39.8 g totales	etil mercaptano**	146.0410	130.0694
		dimetil disulfuro*	0.4240	2.4361
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	5.5369	5.9861
		n-hexil mercaptano*	2.2803	1.7882
		Total	153.8584	137.8438
Propano	16.7 g de muestra de propano materia prima en 35.8 g totales	etil mercaptano**	12.1669	10.9870
		dimetil disulfuro	1.9710	0.5505
		dialil sulfuro + tert-amil mercaptano	0.5773	0.6226
		n-hexil mercaptano*	0.1023	0.0546
		Total	12.8466	11.6642

Se cuantificó mediante dos formas de resolver la ecuación y los resultados se aproximaron entre las dos formas de calcular la concentración. Así podemos determinar la cantidad de trazas de cada compuesto y las trazas totales de mercaptanos y sulfuros presentes en gases hidrocarburos de materia prima para gas propelente.

Podemos notar que se calcularon concentraciones por encima y por debajo de las concentraciones establecidas en las curvas de calibración, la cuantificación realizada por extrapolación no resulta confiable en este tipo de señales del detector FPD puesto que la respuesta no es lineal. El cálculo de estas trazas se realizó solo como una forma de estimar la concentración de estos mercaptanos y sulfuros.

No encontramos una tendencia clara hacia el volumen de inyección (1 μL ó 3 μL) ya que en ambos casos se encontraron diferencias entre los resultados calculados a partir de la cuantificación con ecuación logarítmica y la radical. Sin embargo, la literatura se recomienda inyectar entre 0.1 a 2 μL de muestra, aunque se resultados satisfactorios para inyecciones de 3 μL .

Dentro de la industria de los aerosoles, se realizan este tipo de investigaciones para resolver la problemática de conocer con mayor certeza la cantidad de trazas de azufre que contiene el gas LP, todo esto es con la finalidad de mejorar la calidad de estos propelentes. Para esto, las purificadoras de gas requieren hacer sus procesos de remoción de azufre más eficientes y esto se logra con métodos como el presente que apoyarán para alargar la vida útil de los medios adsorbentes utilizados en estos procesos. Teniendo la certeza de las cantidades de impurezas que manejan sus materias primas, pueden estimar los tiempos de regeneración de sus medios adsorbentes y hacer un mejor uso de recursos económicos y energéticos.

Para dar la solución al problema de cuantificar la cantidad de trazas de azufre existentes en la materia prima se propuso utilizar las curvas de calibración a partir de estándares comerciales de los compuestos azufrados con mayor probabilidad de encontrarse en estas muestras. Ahora con la identificación de los compuestos presentes en la materia prima tanto de propano como de butanos, se trató las muestras para poder calcular sus concentraciones (las curvas de calibración se encontraban en rangos de 0.25 a 4.00 ppm).

6. Conclusiones

- Se desarrolló un método analítico que emplea la cromatografía de gases con detector fotométrico de flama, que permite identificar y cuantificar las trazas de azufre diluidas en gases hidrocarburos licuados con concentraciones por debajo 1 ppm. Esta metodología actualmente es utilizada en un laboratorio de calidad con la finalidad de precisar las condiciones de la materia prima y constatar la purificación de estos gases.
- Se establecieron las condiciones cromatográficas adecuadas para la buena resolución y cuantificación de los mercaptanos y sulfuros presentes en gases licuados de petróleo.
- Se elaboraron curvas de calibración mediante estándares comerciales de mercaptanos y sulfuros. Siendo 15 el número de compuestos analizados por curvas de calibración, esto simplificará la investigación y aportará conocimientos para implementar mejoras en el área de purificación o endulzamiento de gases licuados de petróleo, porque reflejará una concentración estimada de mercaptanos en la que podemos determinar de qué compuesto se trata.
- Se evidenció una relación lineal entre la raíz cuadrada del área bajo la curva y la concentración de mercaptanos, así como, la relación entre el logaritmo₁₀ del área y el logaritmo₁₀ de la concentración, comprobando este comportamiento se pudo linealizar los sistemas para poder cuantificar los compuestos que estudiamos.
- Se estableció el manejo adecuado que requieren las muestras de gas LP para poder cuantificar las impurezas de azufre que contienen.
- Con este trabajo se logró implementar una metodología que permite controlar las impurezas de azufre presentes en el gas LP. Gracias a este método analítico, la industria de los aerosoles se beneficiará con:
 - ❖ Reducción de tiempo de análisis de muestras
 - ❖ Nuevas pruebas de rutina para el control de calidad de gases propelentes
 - ❖ Mayor certeza en la determinación de impurezas de azufre
 - ❖ Ahorros para la optimización de los procesos de purificación de gases LP

7. Bibliografía

- [1] Albores Velasco, Martha. (2006). *Grupos funcionales: nomenclatura y reacciones principales*. México : UNAM, Facultad de química,
- [2] Allinger, Norman. (1976). *Química Orgánica*. Barcelona : Reverté. págs. 1151-1160.
- [3] Araneo, Antonio. (1981). *Química analítica cualitativa* . México : Mc Graw-Hill, págs. 420-426.
- [4] Bailey, Philip. (1998). *Química orgánica: conceptos y aplicaciones*. Naucalpan : Prentice Hall Hispanoamericana, págs. 292-293.
- [5] Barquero Quiros, Miriam. (2006). *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases* . San José : UCR, pág. 35.
- [6] Beyer, Hans. (1987). *Manual de química orgánica*. Barcelona : Reverté, págs. 159-161.
- [7] Catalan, Lionel J.J., Liang, Victor y Q. Jia, Charles. (2006). Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection. Toronto : ScienceDirect Journl of chromatography A.
- [8] Currell, Graham. (2000). *Analytical instrumentation: performance characteristics and quality*. New York : Wiley, págs. 159-169.
- [9] Dickerson, Richard Earl. (1970). *Principios de química*. Barcelona : Reverté, pág. 325.
- [10] Domínguez Reboiras, Miguel Angel. (2006). *Química: la ciencia básica*. Australia : Thomson, pág. 162.
- [11] Fessenden, Joan S. (1982). *Química orgánica*. México : Grupo editorial Iberoamericana, págs. 307-309.
- [12] Firor, Roger L. (2001). Volatile sulfur in natural gas, refinery gas and liquified petroleum gas. Application. Wilmington, Estados Unidos : Agilent Technologies Inc. ,
- [13] Fowlis, Ian A. (1995). *Gas chromatography analytical chemistry by open learning*. Chichester : Wiley, págs. 18-21, 109-115.
- [14] Gonzalez Alcaraz, Francisco,. (1991). *Nomenclatura de química orgánica*. Murcia : EDITUM, págs. 20, 34. 75-80.
- [15] Gray, Harry. (1983). *Principios básicos de química*. Barcelona : Reverté, págs. 6-6, 6-7, 6-8.
- [16] Grob, Robert Lee. (1977). *Modern practice of gas chromatography*. New York : Wiley, págs. 223-225, 237-240, 268-271.

- [17] Harris, Daniel C. (2001). *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona : Reverté, págs. 665-672, 675-678.
- [18] Hernández Hernández, Lucas y González Pérez, Claudio. (2002). *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona : Ariel, págs. 375-378.
- [19] Huheey, James. (1997). *Química inorgánica : principios de estructura y reactividad*. México : Oxford University Press.
- [20] Magaña, G. (2004). *Desarrollo de un método cromatográfico (CGS-MS) para el análisis cualitativo de mercaptanos en propelentes*. Cuautitlán Izalli, Tesis de licenciatura : Sección de Química Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, págs. 5, 7, 9, 15, 16.
- [21] Mc. Murry, John. (2001). *Química orgánica*. México : Internacional Thomson, págs. 728-733.
- [22] NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003. Calidad del gas natural.
- [23] NORMA Oficial Mexicana NOM-006-SECRE-1999. Odorización del gas natural.
- [24] Pecsok, Robert. (1973). *Métodos modernos de análisis químico*. México : Limusa, págs. 82-84.
- [25] Potentiometric determination de hydrogen sulfide, carbonyl sulfide and mercaptans in petroleum products. s.l. : Metrohm Application Bulletin No. 135/2.
- [26] Dressler, M. (1986). *Selective gas chromatographic detectors*. s.l. : Elsevier, Journal of chromatography library, Vol. 36, págs. 133-139, 142-144, 150-153.
- [27] Silva García, Ma. del Carmen. (2006). *Técnicos especialistas del laboratorio del servicio vasco de salud-osakidetza. Temario*. Sevilla : MAD-Eduforma, pág. 639.
- [28] Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Nieman, Timothy A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid : Mc. Graw-Hill, págs. 753, 754, 765, 769.
- [29] Skoog, Douglas. (1988). *Fundamentos de química analítica*. Barcelona : Reverté,
- [30] Speight, J. (2007). *The chemistry and technology of petroleum*. Estados Unidos : CRC Press Taylor & Francis Group, págs. 20-22, 74-76, 188, 266-268, 685, 686, 723, 724, 738, 739, 874, 876.
- [31] Streitwieser, Andrew. (1979). *Química orgánica*. México : Interamericana, págs. 242-245.
- [32] Wade, L. G. (1993). *Química Orgánica*. México : Prentice Hall Hispanoamericana, págs. 423-425.

- [33] Walton, Harold Frederic. (1978). *Análisis químico e instrumental moderno*. Barcelona : Reverté,
- [34] Wilson, Jerry. (1996). *Física*. México : Prentice-Hall Hispanoamericana, págs. 4-11.

8. ANEXOS.

ANEXO 1. Curvas de calibración en forma logarítmica a partir de 3 µL.

Tabla 8.1. Curvas de calibración logarítmicas para 3µL de inyección.

Curvas de calibración en forma logarítmica					
ID.	Compuesto	Ecuación ($\text{Log}(A \text{ prom})$) =	R ²	Concentración (µg/Kg)	
				Mínimo	Máximo
(g)	etil mercaptano	$1.8173 \cdot \text{Log}(Co) - 2.1025$	0.9953	131.3	4174.1
(h)	isopropil mercaptano	$1.7639 \cdot \text{Log}(Co) - 1.9717$	0.9961	253	4080
(i)	tert-butil mercaptano	$1.9113 \cdot \text{Log}(Co) - 1.7037$	0.9917	125	8000
(j)	n-propil mercaptano	$1.2036 \cdot \text{Log}(Co) - 1.1153$	0.9897	131.4	4205
(k)	sec-butil mercaptano	$1.8793 \cdot \text{Log}(Co) - 1.4475$	0.9939	63	4144
(l)	isobutil mercaptano	$1.9991 \cdot \text{Log}(Co) - 2.2538$	0.9931	64	2080
(m)	dietil sulfuro	$1.9785 \cdot \text{Log}(Co) - 2.0706$	0.9928	128	4185
(n)	n-butil mercaptano	$1.8463 \cdot \text{Log}(Co) - 1.0343$	0.9931	65	4210
(o)	dimetil disulfuro	$1.8096 \cdot \text{Log}(Co) - 1.0072$	0.9909	81	5230
(p)	n-amil mercaptano	$2.0829 \cdot \text{Log}(Co) - 2.7712$	0.9908	130	4200
(q)	dialil sulfuro	$2.0044 \cdot \text{Log}(Co) - 2.3126$	0.9958	134	8660
(r)	tert-amil mercaptano				
(s)	di-n-propil sulfuro	$1.8773 \cdot \text{Log}(Co) - 1.2386$	0.9924	130	4200
(t)	n-hexil mercaptano	$1.9289 \cdot \text{Log}(Co) - 1.0941$	0.9984	66	4290
(v)	n-heptil mercaptano	$2.144 \cdot \text{Log}(Co) - 2.63$	0.9874	65	4325
(w)	di-n-butil sulfuro	$2.0086 \cdot \text{Log}(Co) - 2.0656$	0.9817	64	4180

Curvas de calibración con Raíz cuadrada a partir de 3 µL.

Tabla 8.2. Curvas de calibración en forma radical para 3µL de inyección.

Curvas de calibración ecuación cuadrática resuelta					
ID.	Compuesto	Ecuación ($\sqrt{A_{prom}}$) =	R ²	Concentración (µg/Kg)	
				Mínimo	Máximo
(g)	etil mercaptano	$0.0445 \cdot (Co) + 0.9268$	0.9978	131.3	4174.1
(h)	isopropil mercaptano	$0.0341 \cdot (Co) + 9.8119$	0.9954	127	8160
(i)	tert-butil mercaptano	$0.0356 \cdot (Co) - 2.5195$	0.9896	500	4000
(j)	n-propil mercaptano	$0.0085 \cdot (Co) + 7.045$	0.9618	131.4	4205
(k)	sec-butil mercaptano	$0.1078 \cdot (Co) + 10.858$	0.9947	63	4144
(l)	isobutil mercaptano	$0.0765 \cdot (Co) - 1.854$	0.9951	64	4155
(m)	dietil sulfuro	$0.0869 \cdot (Co) - 1.4249$	0.9954	128	4185
(n)	n-butil mercaptano	$0.1404 \cdot (Co) - 22.251$	0.9937	131.56	2105
(o)	dimetil disulfuro	$0.1447 \cdot (Co) - 16.37$	0.9965	81	2615
(p)	n-amil mercaptano	$0.0564 \cdot (Co) + 4.8993$	0.9955	65.8	4264
(q)	dialil sulfuro	$0.0682 \cdot (Co) - 0.7816$	0.9985	270.62	8660
(r)	tert-amil mercaptano				
(s)	di-n-propil sulfuro	$0.1365 \cdot (Co) + 8.9722$	0.9881	131.2	2109.9
(t)	n-hexil mercaptano	$0.2353 \cdot (Co) + 5.8154$	0.977	134	2145
(v)	n-heptil mercaptano	$0.0839 \cdot (Co) + 5.8723$	0.999	67.5	4375.6
(w)	di-n-butil sulfuro	$0.1017 \cdot (Co) + 13.752$	0.9976	65.5	4243.7

ANEXO 2. Cromatogramas de curvas de calibración a partir de estándares comerciales de azufre.

Fig. 8.1. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **4 ppm** promedio de mercaptanos

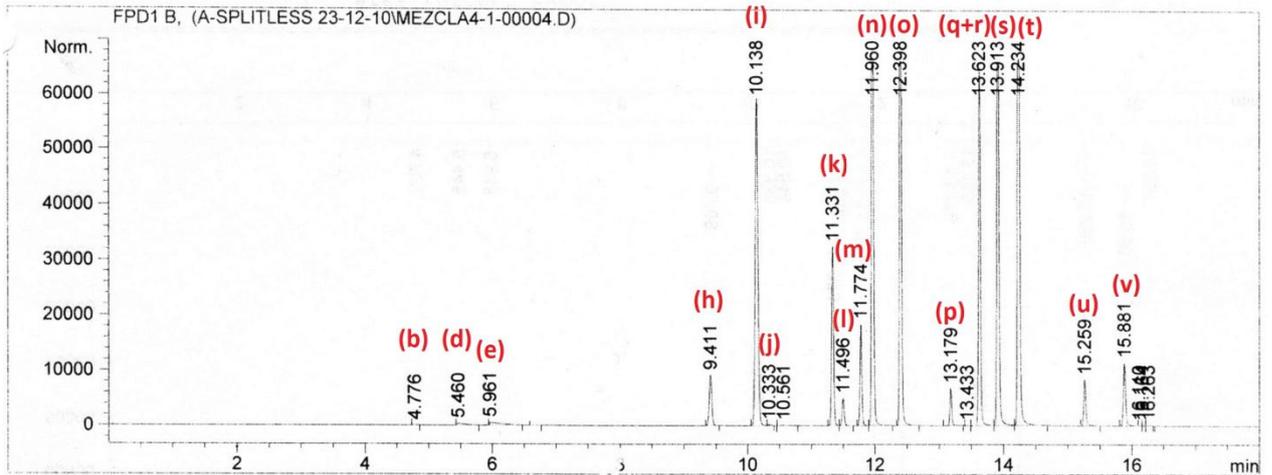


Fig. 8.2. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **2 ppm** promedio de mercaptanos

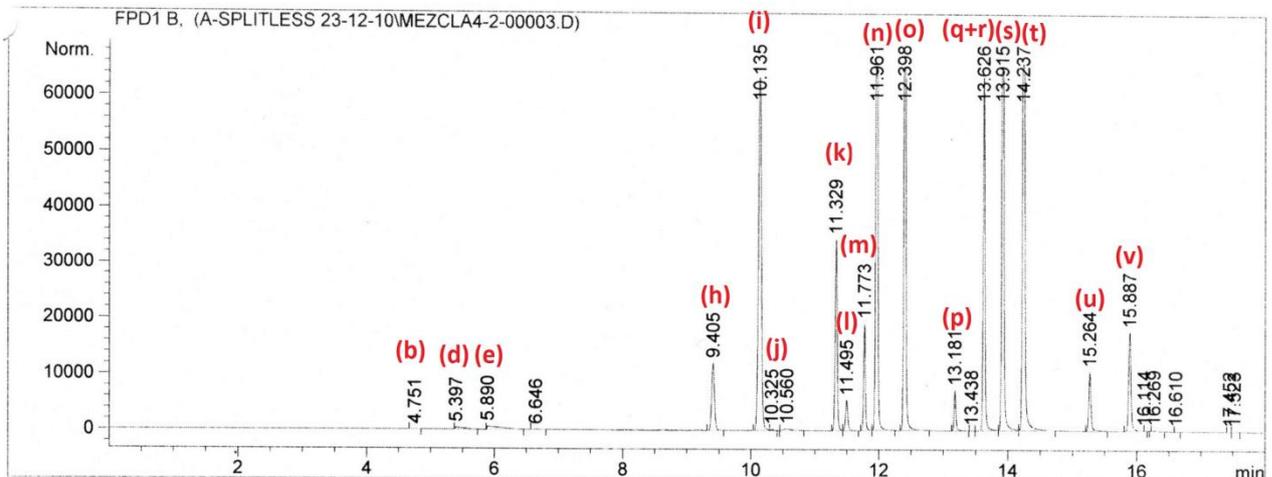


Fig. 8.3. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **1 ppm** promedio de mercaptanos

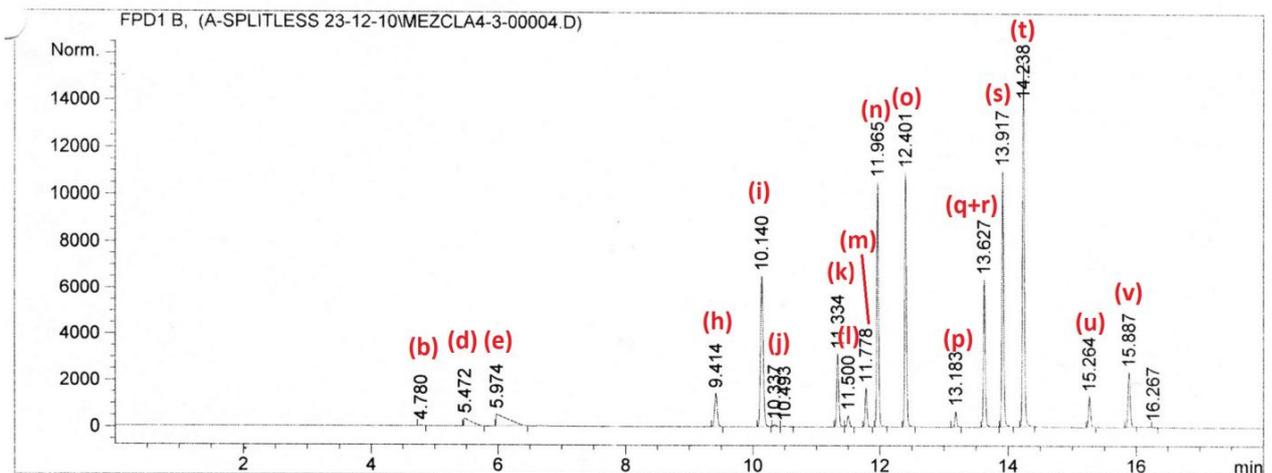


Fig. 8.4. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.5 ppm** promedio de mercaptanos

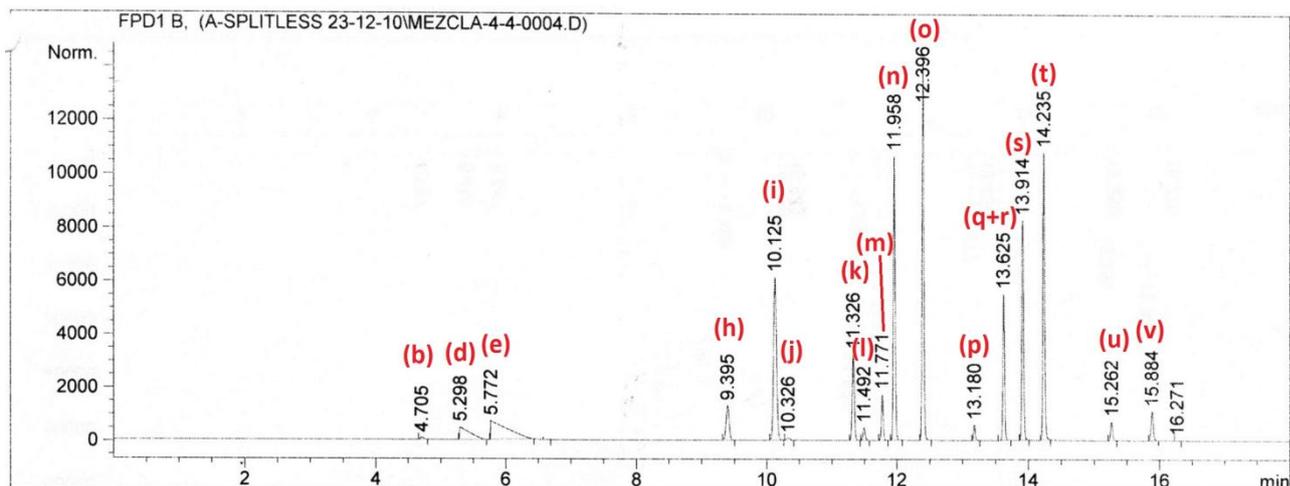


Fig. 8.5. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.25 ppm** promedio de mercaptanos

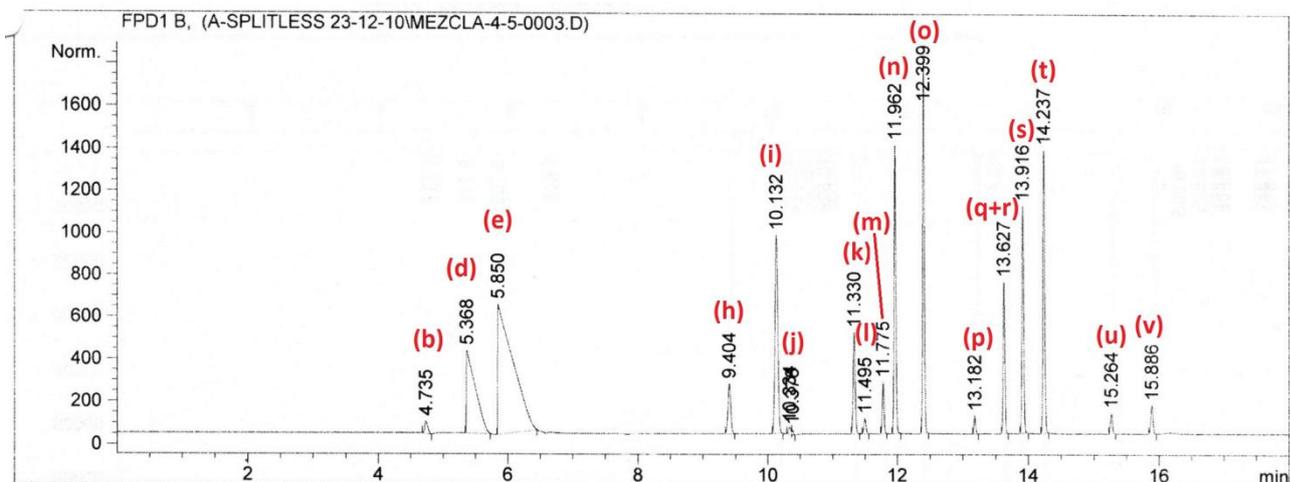


Fig. 8.6. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.125 ppm** promedio de mercaptanos

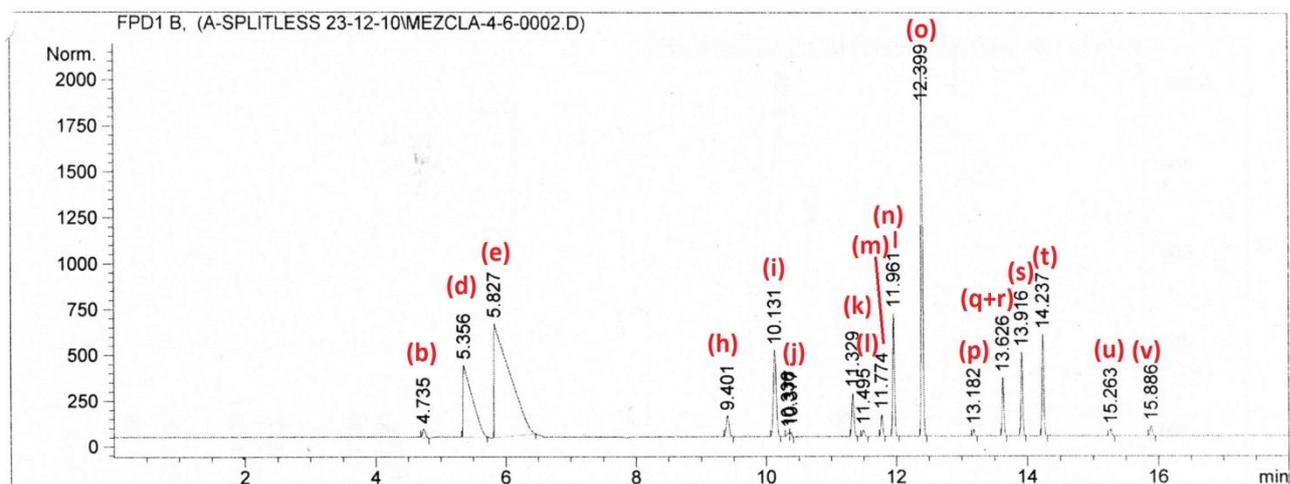
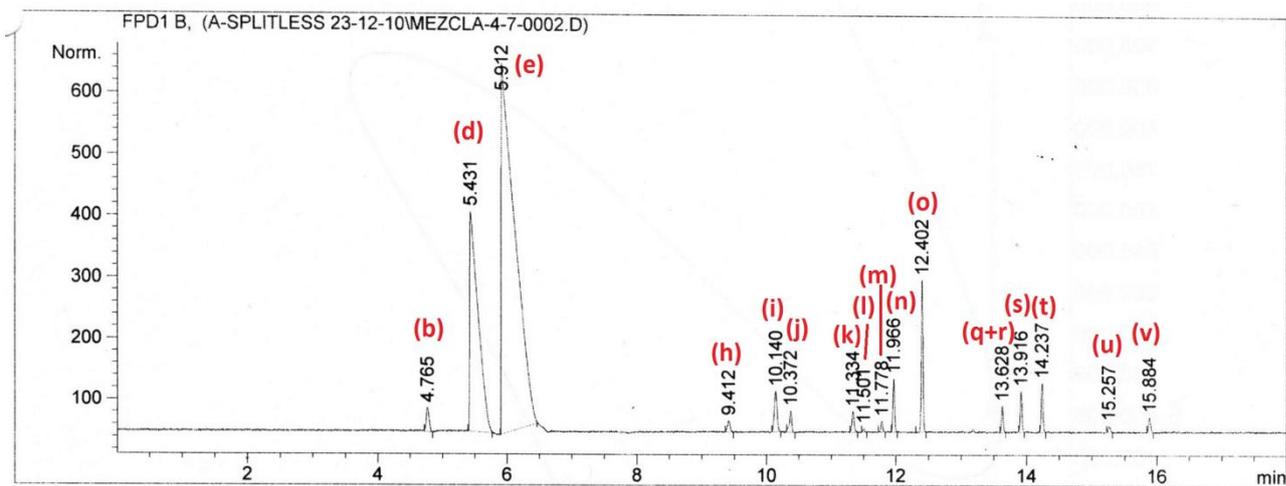


Fig. 8.7. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.0625 ppm** promedio de mercaptanos



ANEXO 3 Cromatogramas de curvas de calibración a partir de estándares comerciales de azufre (Sólo ETIL MERCAPTANO).

Fig. 8.8. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **4 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

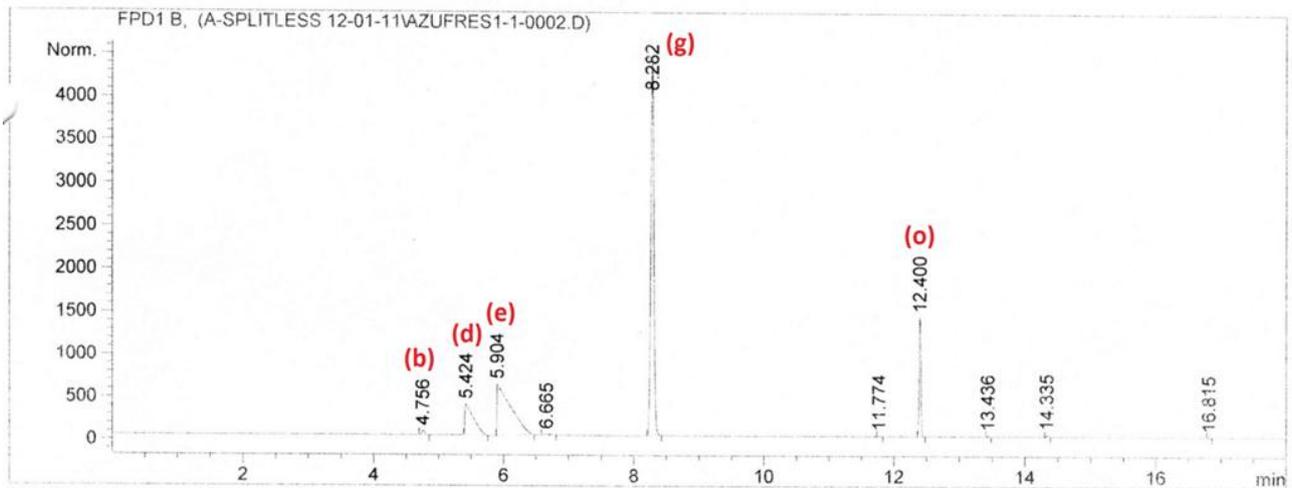


Fig. 8.9. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **2 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

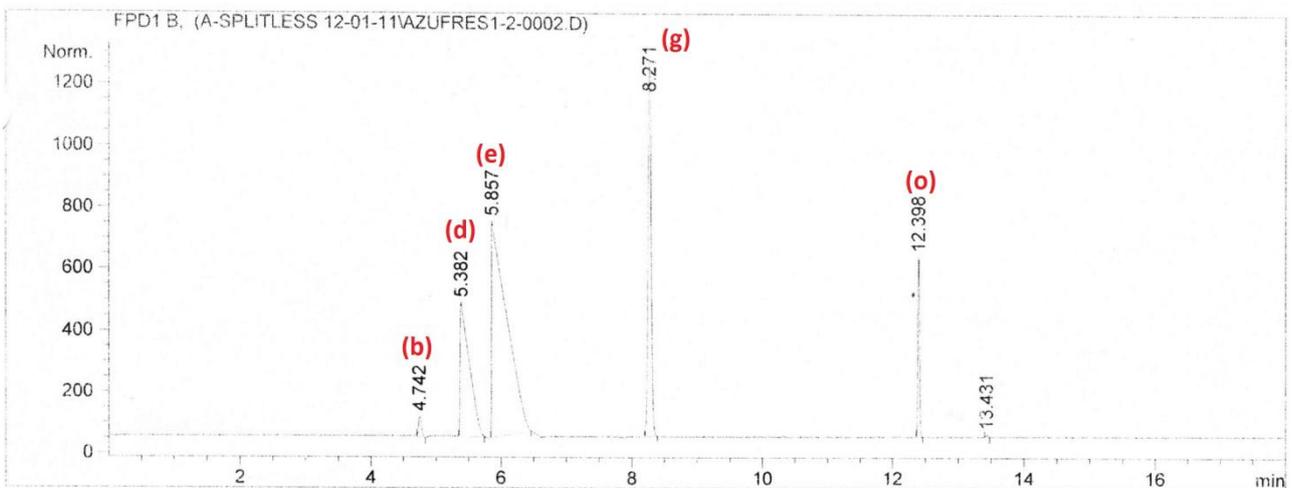


Fig. 8.10. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **1 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

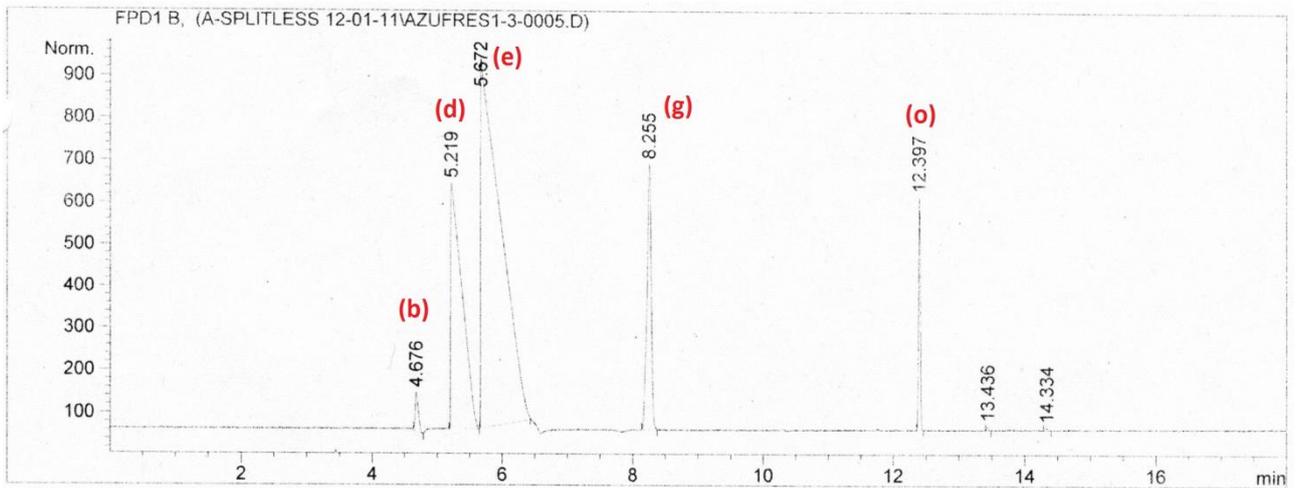


Fig. 8.11. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.5 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

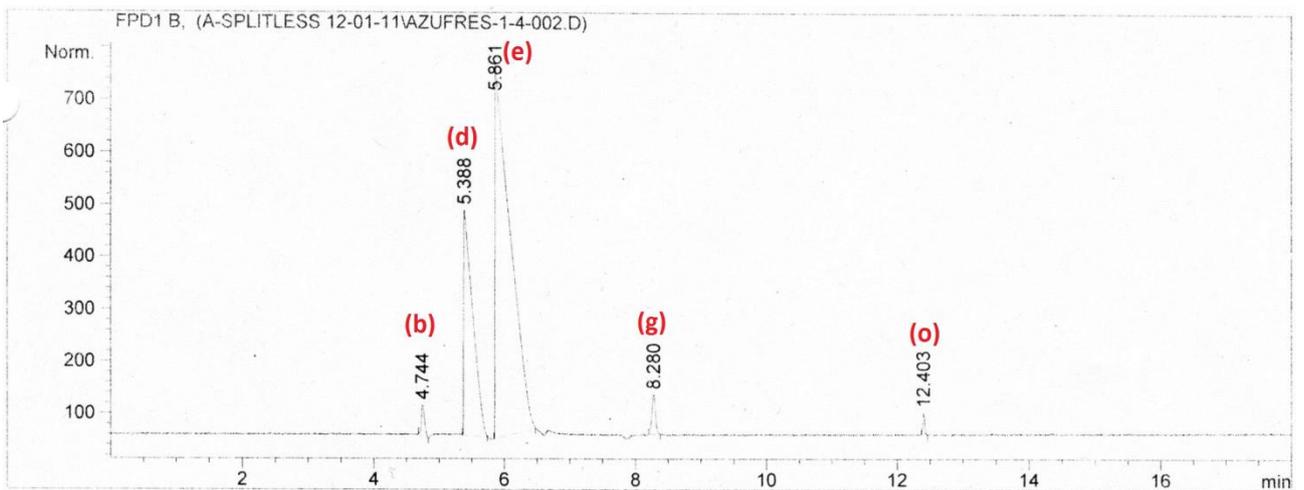


Fig. 8.12. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.25 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

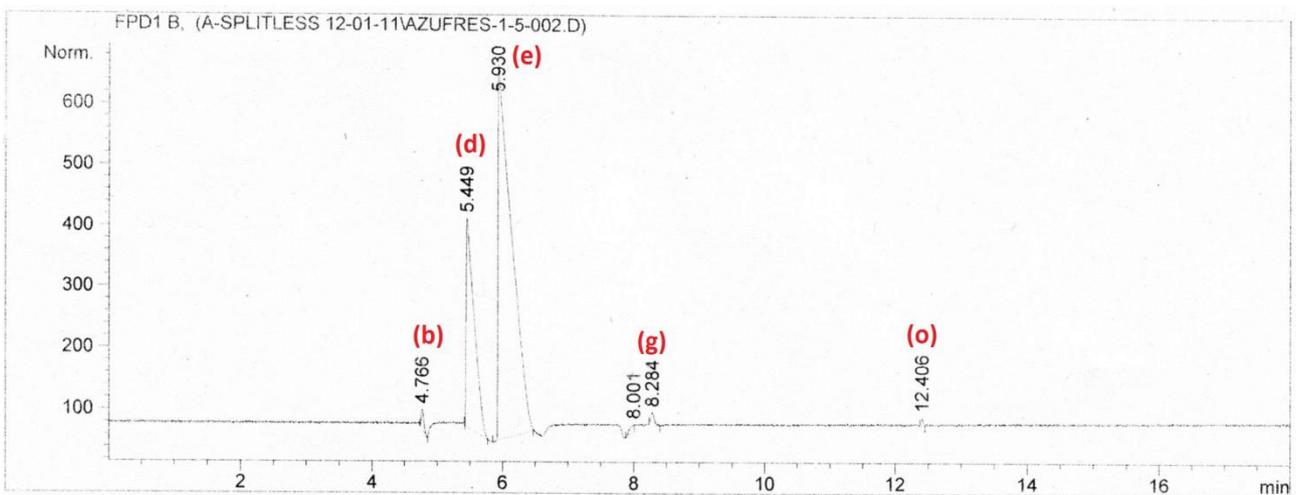
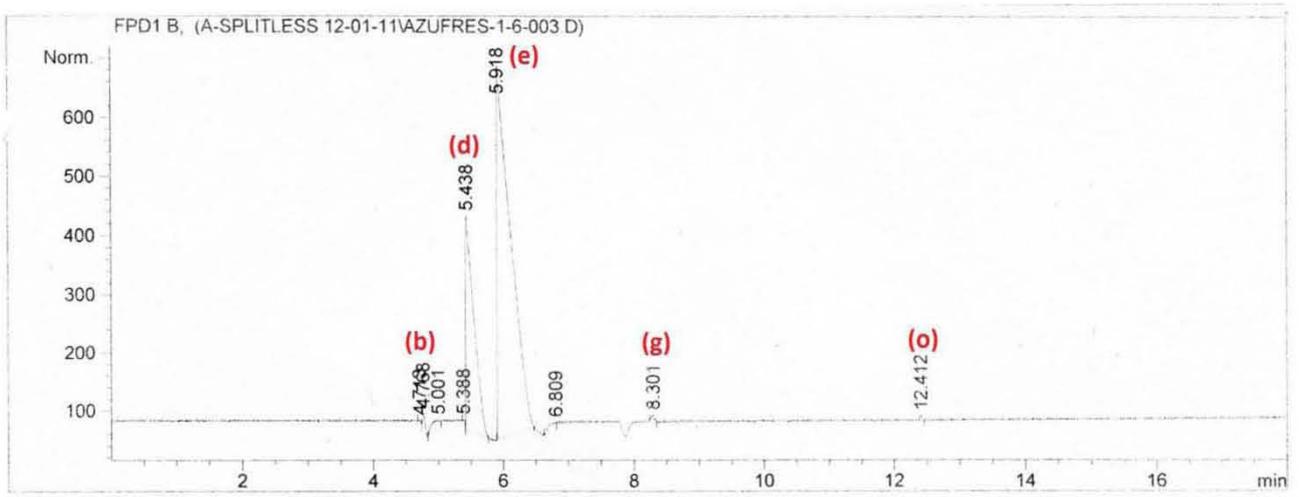
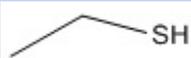


Fig. 8.13. Cromatograma generado por la inyección de muestra con concentración aproximada **0.125 ppm** promedio de metil mercaptano y etil mercaptano

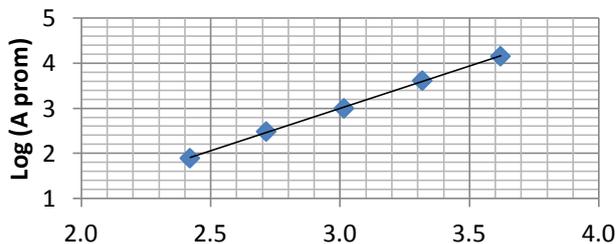


ANEXO 4 Curvas de calibración de compuestos de azufre

CURVAS DE ETIL MERCAPTANO



etil mercaptano 1 uL



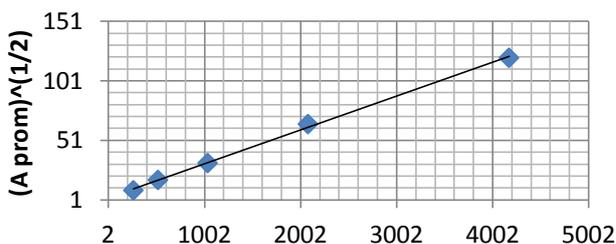
$$\text{LOG}(\text{área}) = 1.882\text{LOG}(C) - 2.6454$$

$$R^2 = 0.9994$$

Curva Logarítmica etil mercaptano 1 uL

Concentración	Log(C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
263.2	2.4	79	1.899
519.1	2.7	309	2.490
1036.6	3.0	1010	3.004
2081.1	3.3	4165	3.620
4174.1	3.6	14464	4.160

etil mercaptano 1 uL



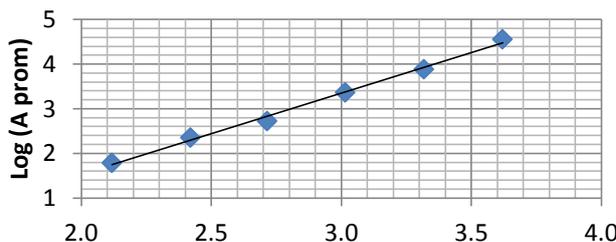
$$\sqrt{\text{Área}} = 0.028(C)x + 2.6595$$

$$R^2 = 0.9988$$

Curva Raíz Cuadrada etil mercaptano 1 uL

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
263.2	79	8.900
519.1	309	17.570
1036.6	1010	31.778
2081.1	4165	64.539
4174.1	14464	120.268

etil mercaptano 3 uL



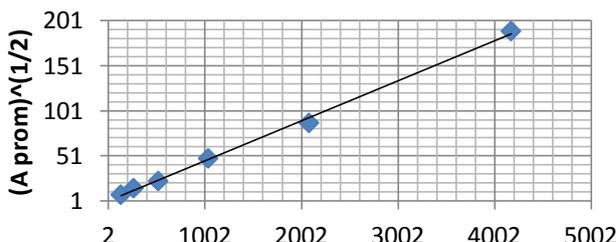
$$\text{LOG}(\text{Área}) = 1.8173\text{LOG}(C) - 2.1025$$

$$R^2 = 0.9953$$

Curva Logarítmica etil mercaptano 3 uL

Concentración	Log(C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
131.3	2.1	61	1.784
263.2	2.4	225	2.351
519.1	2.7	526	2.721
1036.6	3.0	2309	3.363
2081.1	3.3	7642	3.883
4174.1	3.6	35825	4.554

etil mercaptano 3 uL



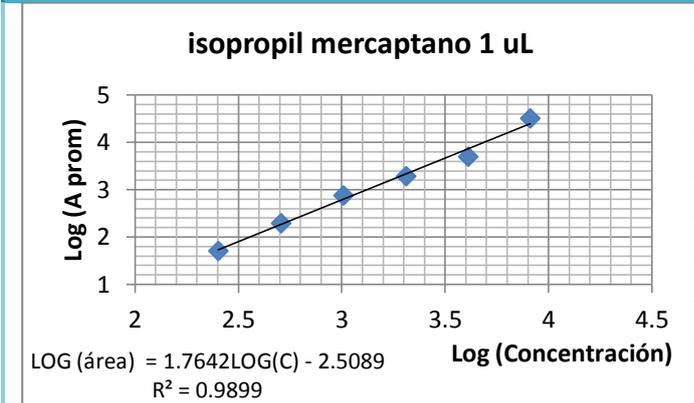
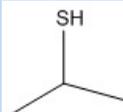
$$\sqrt{\text{Área}} = 0.0445(C) + 0.9268$$

$$R^2 = 0.9978$$

Curva Raíz Cuadrada etil mercaptano 3 uL

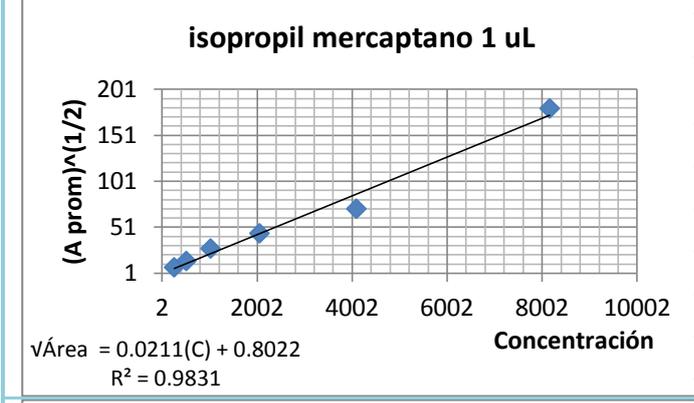
Concentración	Prom (área)	√Área Prom
131.3	61	7.798
263.2	225	14.984
519.1	526	22.938
1036.6	2309	48.053
2081.1	7642	87.416
4174.1	35825	189.274

CURVAS DE ISOPROPIL MERCAPTANO



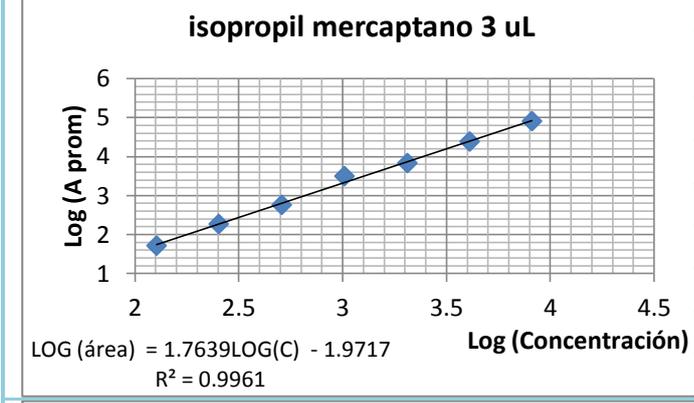
Curva Logarítmica isopropil mercaptano 1 uL

Concentración	Log(C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
253	2.4	51	1.709
509	2.7	197	2.294
1020	3.0	762	2.882
2050	3.3	1947	3.289
4090	3.6	5016	3.700
8160	3.9	32390	4.510



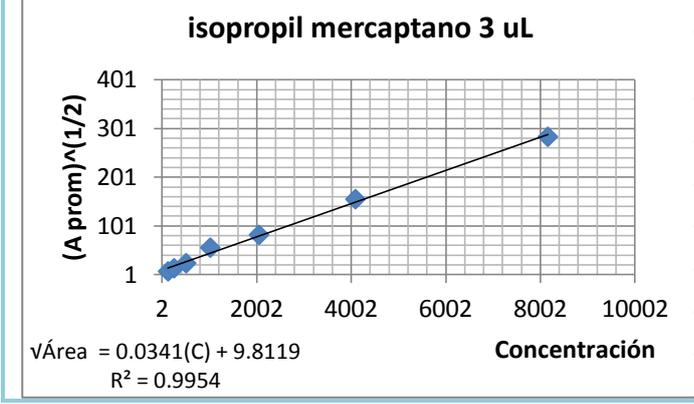
Curva Raíz Cuadrada isopropil mercaptano 1 uL

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
253	51	7.154
509	197	14.026
1020	762	27.599
2050	1947	44.120
4090	5016	70.825
8160	32390	179.971



Curva Logarítmica isopropil mercaptano 3 uL

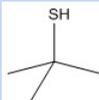
Concentración	Log(C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
127	2.1	51	1.709
253	2.4	184	2.264
509	2.7	571	2.757
1020	3.0	3120	3.494
2050	3.3	6753	3.829
4090	3.6	24150	4.383
8160	3.9	80424	4.905



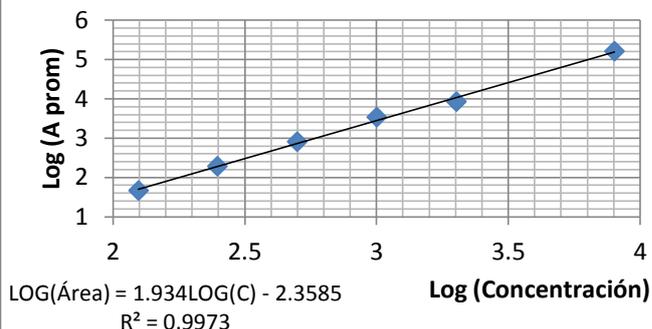
Curva Raíz Cuadrada isopropil mercaptano 3 uL

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
127	51	7.155
253	184	13.558
509	571	23.900
1020	3120	55.856
2050	6753	82.175
4090	24150	155.403
8160	80424	283.592

CURVAS DE TERT-BUTIL MERCAPTANO



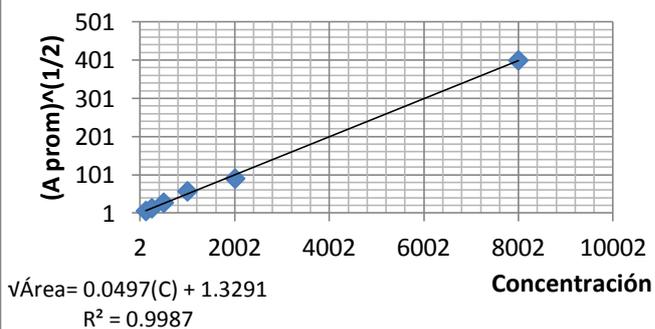
tert-butil mercaptano 1 uL



**Curva Logarítmica
tert-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
125	2.1	46	1.661
249	2.4	190	2.278
500	2.7	800	2.903
1002	3.0	3380	3.529
2010	3.3	8371	3.923
8000	3.9	160577	5.206

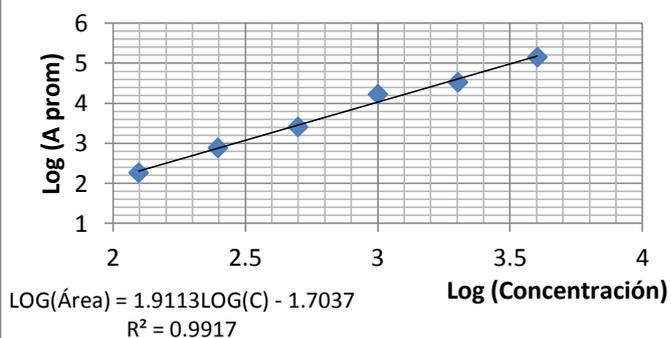
tert-butil mercaptano 1 uL



**Curva Raíz Cuadrada
tert-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
125	46	6.767
249	190	13.779
500	800	28.289
1002	3380	58.135
2010	8371	91.491
8000	160577	400.721

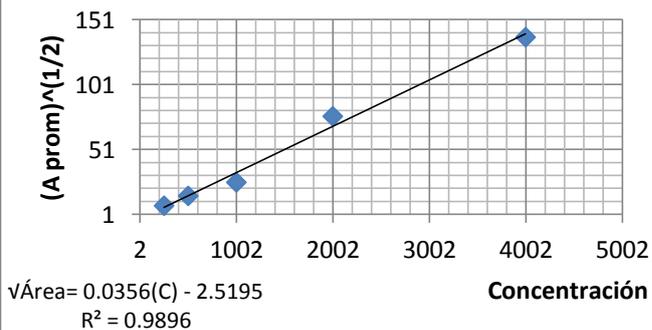
tert-butil mercaptano 3 uL



**Curva Logarítmica
tert-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
125	2.1	184	2.264
249	2.4	769	2.886
500	2.7	2566	3.409
1002	3.0	16739	4.224
2010	3.3	33442	4.524
4010	3.6	141999	5.152

tert-butil mercaptano 3 uL



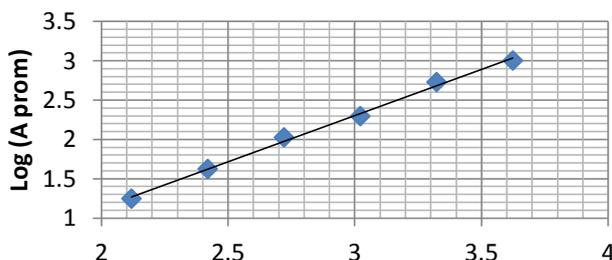
**Curva Raíz Cuadrada
tert-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
250	62	7.845
500	237	15.390
1000	668	25.847
2000	5883	76.698
4000	18959	137.691

CURVAS DE N-PROPIl MERCAPTANO



n-propil mercaptano 1 uL

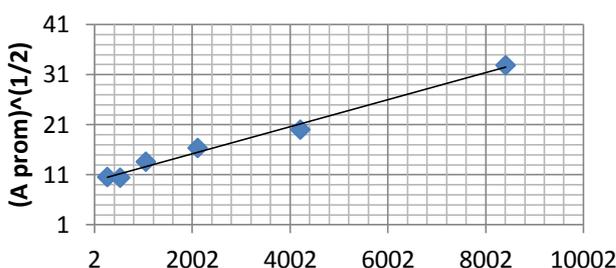


$LOG(\text{Área}) = 1.1737(LOG(C) - 1.2168)$
 $R^2 = 0.9967$

**Curva Logarítmica
n-propil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
131.4	2.1	18	1.246
262.8	2.4	42	1.623
525.6	2.7	106	2.025
1051	3.0	197	2.295
2102	3.3	535	2.728
4205	3.6	1005	3.002

n-propil mercaptano 1 uL

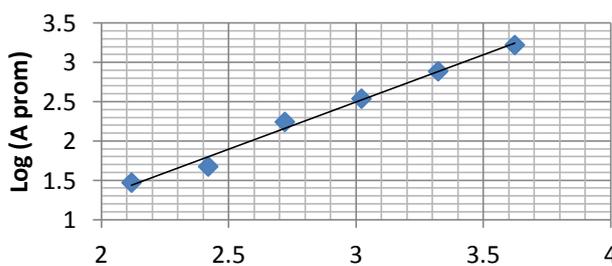


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0027(C) + 9.8271$
 $R^2 = 0.9895$

**Curva Raíz Cuadrada
n-propil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
261	111	10.522
524	108	10.386
1050	184	13.576
2110	266	16.325
4210	400	19.988
8410	1079	32.847

n-propil mercaptano 3 uL

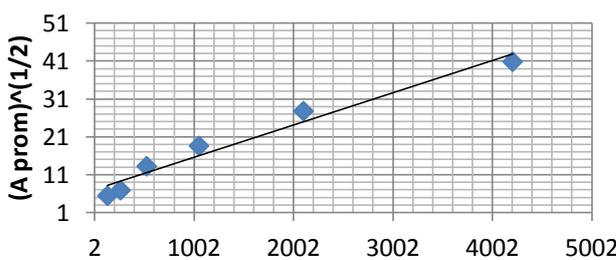


$LOG(\text{Área}) = 1.2036LOG(C) - 1.1153$
 $R^2 = 0.9897$

**Curva Logarítmica
n-propil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
131	2.1	30	1.472
262	2.4	48	1.677
525	2.7	175	2.244
1051	3.0	347	2.540
2102	3.3	773	2.888
4205	3.6	1669	3.222

n-propil mercaptano 3 uL

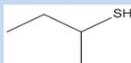


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0085(C) + 7.045$
 $R^2 = 0.9618$

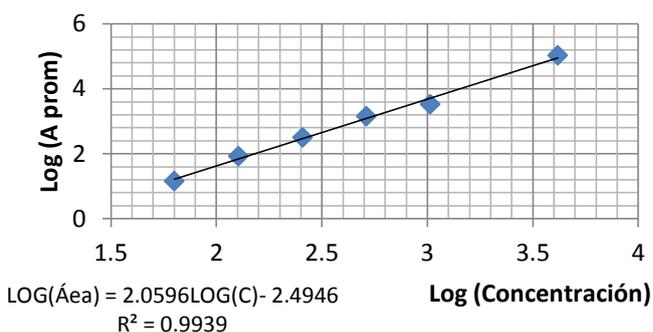
**Curva Raíz Cuadrada
n-propil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
131	30	5.445
263	48	6.894
526	175	13.246
1051	347	18.623
2103	773	27.799
4205	1669	40.852

CURVAS DE SEC-BUTIL MERCAPTANO



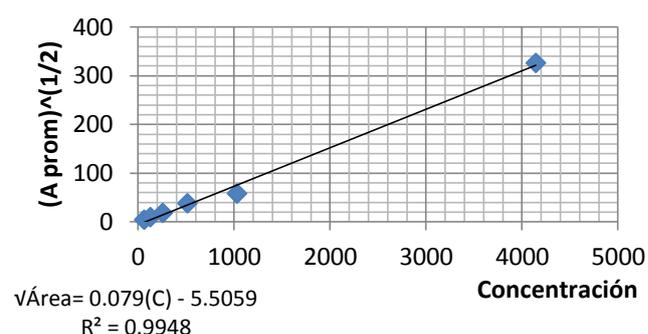
sec-butil mercaptano 1 uL



**Curva Logarítmica
sec-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
63	1.8	14	1.153
127	2.1	83	1.920
256	2.4	315	2.498
513	2.7	1412	3.150
1030	3.0	3319	3.521
4144	3.6	106181	5.026

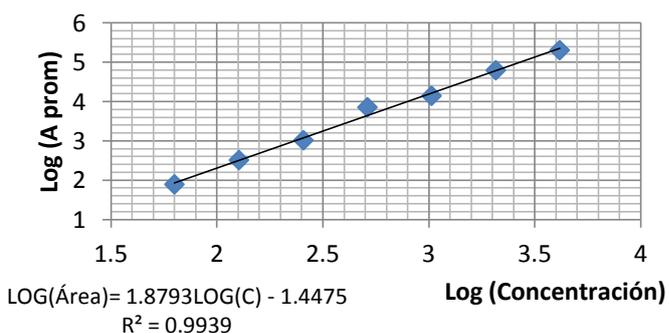
sec-butil mercaptano 1 uL



**Curva Raíz Cuadrada
sec-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
63	14	3.771
127	83	9.123
256	315	17.744
513	1412	37.582
1030	3319	57.614
4144	106181	325.855

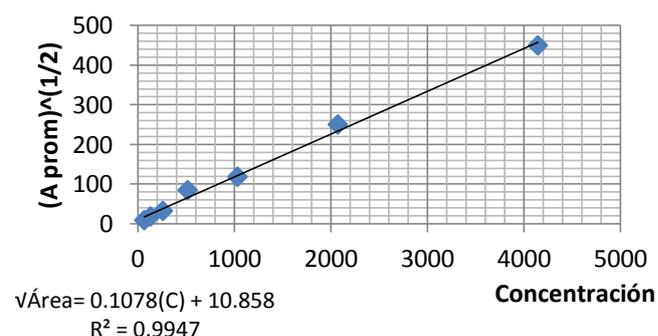
sec-butil mercaptano 3 uL



**Curva Logarítmica
sec-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
63	1.8	14	1.153
127	2.1	83	1.920
256	2.4	315	2.498
513	2.7	1412	3.150
1030	3.0	3319	3.521
2070	3.3	10666	4.028
4144	3.6	106181	5.026

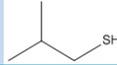
sec-butil mercaptano 3 uL



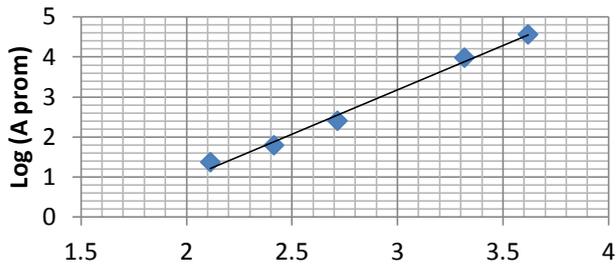
**Curva Raíz Cuadrada
sec-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
63	78	8.829
127	324	17.991
256	1031	32.108
513	7126	84.417
1030	13958	118.143
2070	62424	249.848
4144	201863	449.292

CURVAS DE ISOBUTIL MERCAPTANO



isobutil mercaptano 1 uL

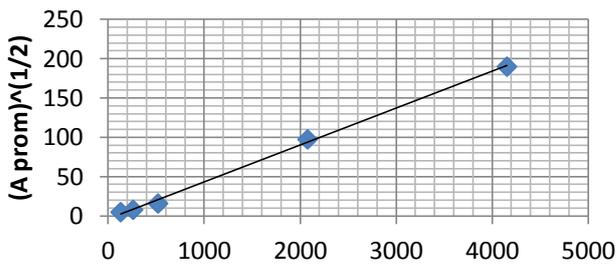


$LOG(\text{Área}) = 2.2145LOG(C) - 3.4613$
 $R^2 = 0.9919$

**Curva Logarítmica
isobutil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
129	2.1	23	1.367
259	2.4	62	1.790
519	2.7	252	2.402
2077	3.3	9493	3.977
4155	3.6	36082	4.557

isobutil mercaptano 1 uL

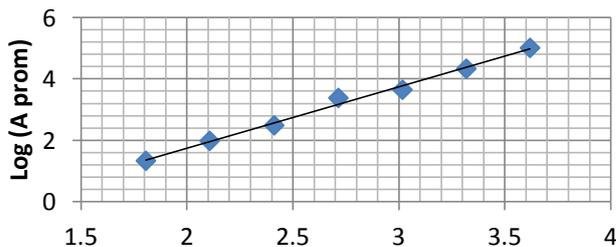


$\sqrt{\text{Área}} = 0.047(C) - 3.9182$
 $R^2 = 0.9983$

**Curva Raíz Cuadrada
isobutil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
130	23	4.825
260	62	7.848
519	252	15.887
2078	9493	97.434
4155	36082	189.952

isobutil mercaptano 3 uL

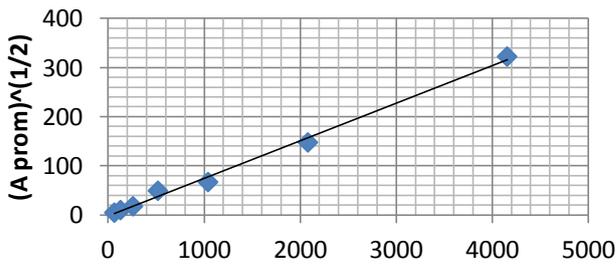


$LOG(\text{Área}) = 1.9991LOG(C) - 2.2538$
 $R^2 = 0.9931$

**Curva Logarítmica
isobutil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
64	1.8	22	1.333
128	2.1	96	1.983
258	2.4	308	2.489
518	2.7	2417	3.383
1040	3.0	4473	3.651
2080	3.3	21776	4.338
4155	3.6	103859	5.016

isobutil mercaptano 3 uL

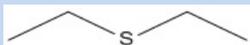


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0765(C) - 1.854$
 $R^2 = 0.9951$

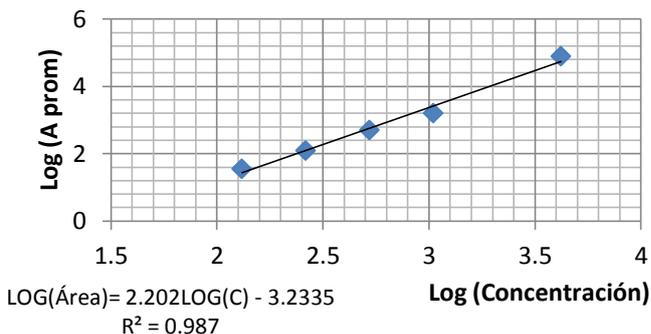
**Curva Raíz Cuadrada
isobutil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
64	22	4.640
128	96	9.806
258	308	17.559
518	2417	49.162
1040	4473	66.882
2080	21776	147.566
4155	103859	322.272

CURVAS DE DIETIL SULFURO



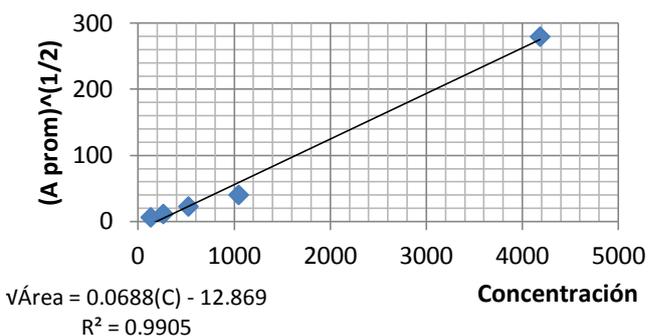
dietil sulfuro 1 uL



**Curva Logarítmica
dietil sulfuro 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
130	2.1	35	1.547
261	2.4	123	2.088
523	2.7	500	2.699
1046	3.0	1591	3.202
4185	3.6	77967	4.892

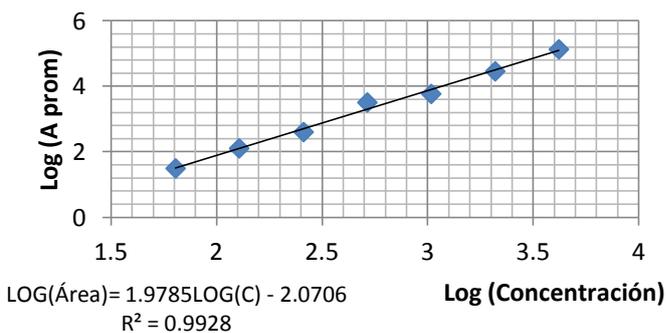
dietil sulfuro 1 uL



**Curva Raíz Cuadrada
dietil sulfuro 1 uL**

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
130	35	5.934
261	123	11.070
523	500	22.352
1046	1591	39.891
4185	77967	279.225

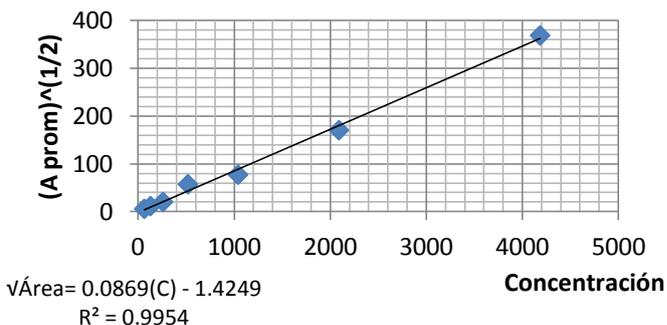
dietil sulfuro 3 uL



**Curva Logarítmica
dietil sulfuro 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
64	1.8	31	1.498
128	2.1	129	2.111
258.5	2.4	405	2.608
518	2.7	3251	3.512
1040	3.0	5927	3.773
2090	3.3	28957	4.462
4185	3.6	135779	5.133

dietil sulfuro 3 uL



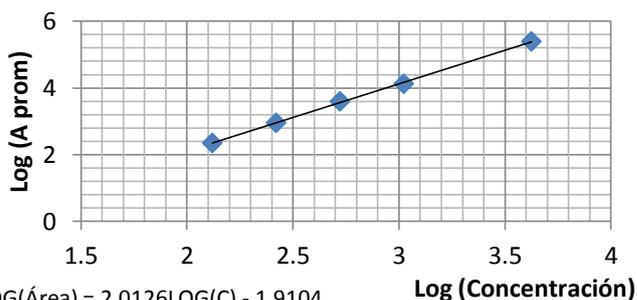
**Curva Raíz Cuadrada
dietil sulfuro 3 uL**

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
64	31	5.609
128	129	11.358
258.5	405	20.136
518	3251	57.013
1040	5927	76.989
2090	28957	170.168
4185	135779	368.482

CURVAS DE N-BUTIL MERCAPTANO



n-butil mercaptano 1 uL

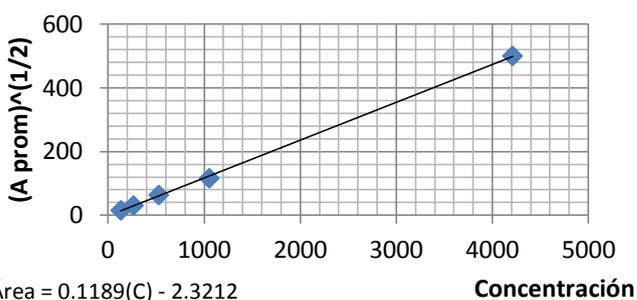


$LOG(\text{Área}) = 2.0126LOG(C) - 1.9104$
 $R^2 = 0.9994$

**Curva Logarítmica
n-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
132	2.1	226	2.354
263	2.4	907	2.958
526	2.7	3989	3.601
1053	3.0	13418	4.128
4210	3.6	249612	5.397

n-butil mercaptano 1 uL

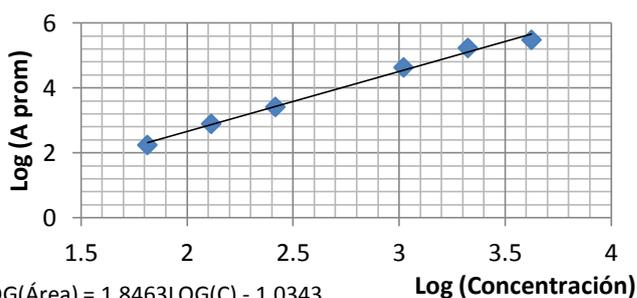


$\sqrt{\text{Área}} = 0.1189(C) - 2.3212$
 $R^2 = 0.9996$

**Curva Raíz Cuadrada
n-butil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
132	226	15.030
263	907	30.113
526	3989	63.157
1053	13418	115.836
4210	249612	499.612

n-butil mercaptano 3 uL

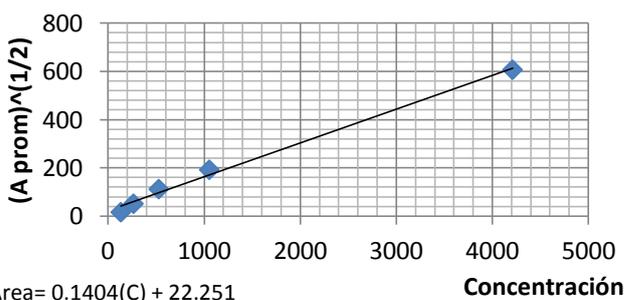


$LOG(\text{Área}) = 1.8463LOG(C) - 1.0343$
 $R^2 = 0.9931$

**Curva Logarítmica
n-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
65	1.8	175	2.244
130	2.1	787	2.896
261	2.4	2618	3.418
1050	3.0	43161	4.635
2110	3.3	171558	5.234
4210	3.6	305783	5.485

n-butil mercaptano 3 uL

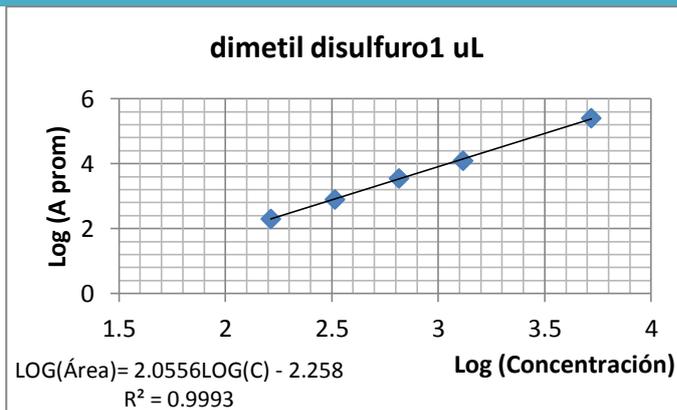
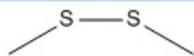


$\sqrt{\text{Área}} = 0.1404(C) + 22.251$
 $R^2 = 0.9937$

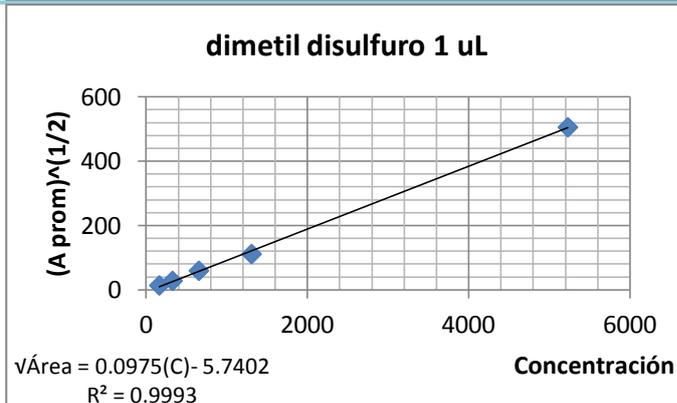
**Curva Raíz Cuadrada
n-butil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
132	271	16.458
263	2656	51.532
526	12576	112.142
1053	36976	192.291
4210	368514	607.054

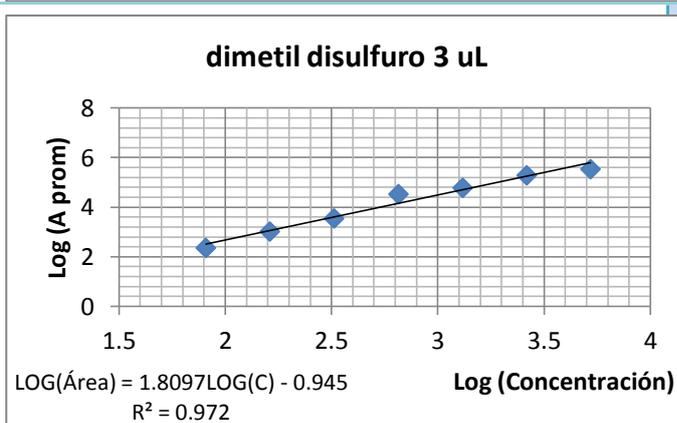
CURVAS DE DIMETIL DISULFURO



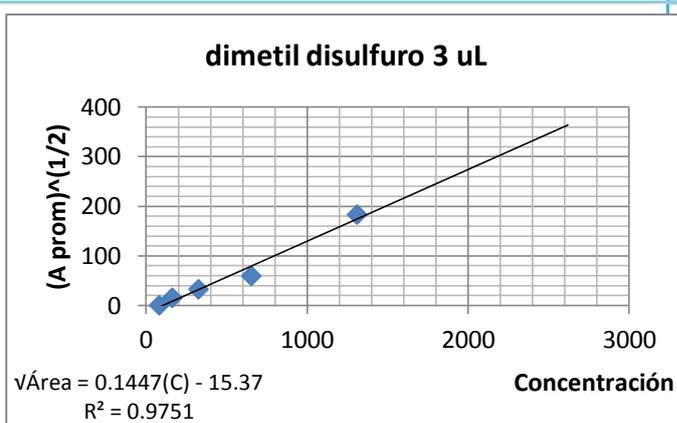
Curva Logarítmica dimetil disulfuro 1 uL			
Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
163	2.2	201	2.304
327	2.5	800	2.903
654	2.8	3574	3.553
1308	3.1	12496	4.097
5230	3.7	256189	5.409



Curva Raíz Cuadrada dimetil disulfuro 1 uL		
Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
163	201	14.191
327	800	28.285
654	3574	59.786
1308	12496	111.783
5230	256189	506.151



Curva Logarítmica dimetil disulfuro 3 uL			
Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
81	1.9	227	2.356
162	2.2	1039	3.017
325	2.5	3502	3.544
653	2.8	33433	4.524
1310	3.1	60099	4.779
2620	3.4	191426	5.282
5230	3.7	340525	5.532

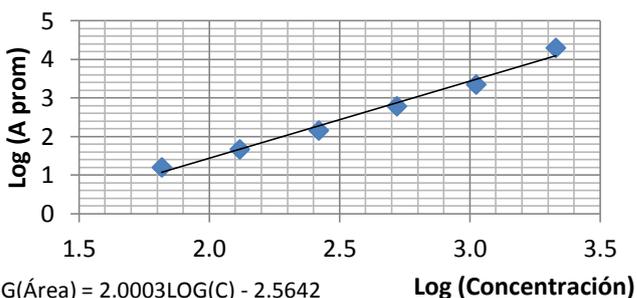


Curva Raíz Cuadrada dimetil disulfuro 3 uL		
Concentración	Prom (área)	√Área Prom
81	227	15.062
162	1039	32.231
325	3502	59.175
653	33433	182.848
1310	60099	245.151
2620	191426	437.523
5230	340525	583.545

CURVAS DE N-BUTIL MERCAPTANO



n-amil mercaptano 1 uL

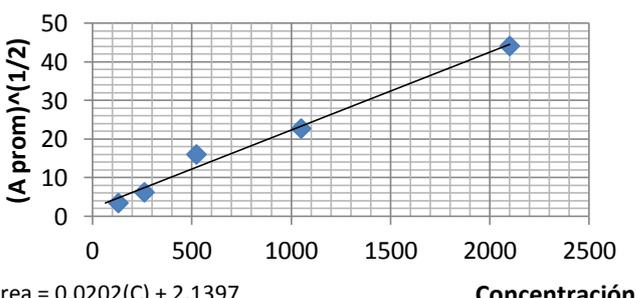


$LOG(\text{Área}) = 2.0003LOG(C) - 2.5642$
 $R^2 = 0.9848$

**Curva Logarítmica
n-amil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
65.8	1.8	16	1.204
130.9	2.1	47	1.672
263.2	2.4	145	2.161
524.8	2.7	614	2.788
1057.5	3.0	2247	3.352
2138.0	3.3	20069	4.303

n-amil mercaptano 1 uL

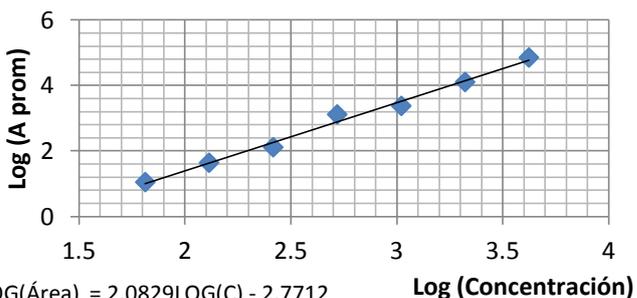


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0202(C) + 2.1397$
 $R^2 = 0.9861$

**Curva Raíz Cuadrada
n-amil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
130	12	3.466
261	39	6.228
523	257	16.044
1050	518	22.759
2100	1950	44.155

n-amil mercaptano 3 uL

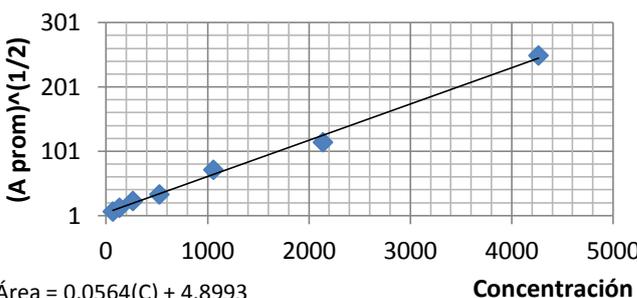


$LOG(\text{Área}) = 2.0829LOG(C) - 2.7712$
 $R^2 = 0.9908$

**Curva Logarítmica
n-amil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
65	1.8	11	1.046
130	2.1	43	1.638
261	2.4	129	2.112
523	2.7	1296	3.113
1050	3.0	2362	3.373
2100	3.3	12667	4.103
4200	3.6	70949	4.851

n-amil mercaptano 3 uL

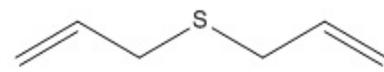


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0564(C) + 4.8993$
 $R^2 = 0.9955$

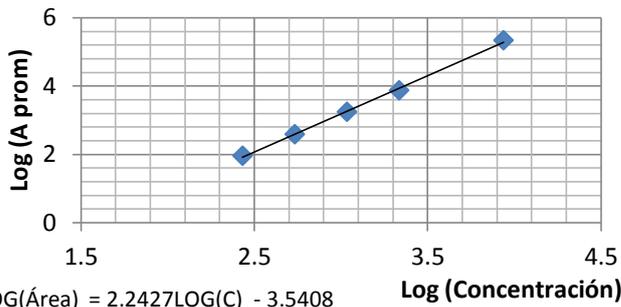
**Curva Raíz Cuadrada
n-amil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
66	44	6.640
131	158	12.560
263	530	23.019
525	1106	33.258
1057	5119	71.550
2138	13093	114.426
4264	62157	249.313

CURVAS DE DIALIL-SULFURO Y TERT-AMIL-MERCAPTANO



dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 1 uL



$\text{LOG}(\text{Área}) = 2.2427\text{LOG}(C) - 3.5408$
 $R^2 = 0.9987$

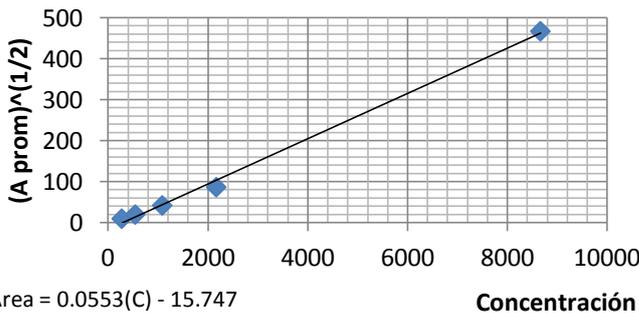
Log (Concentración)

Curva Logarítmica

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 1 uL

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
271	2.4	90	1.956
541	2.7	386	2.586
1083	3.0	1751	3.243
2165	3.3	7471	3.873
8660	3.9	218081	5.339

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 1 uL



$\sqrt{\text{Área}} = 0.0553(C) - 15.747$
 $R^2 = 0.9969$

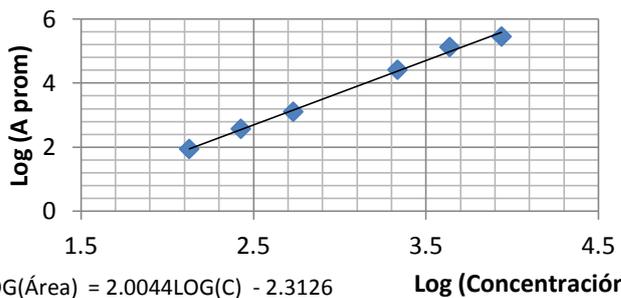
Concentración

Curva Raíz Cuadrada

Dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 1 uL

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
271	90	9.504
541	386	19.642
1083	1751	41.849
2165	7471	86.437
8660	218081	466.991

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 3 uL



$\text{LOG}(\text{Área}) = 2.0044\text{LOG}(C) - 2.3126$
 $R^2 = 0.9958$

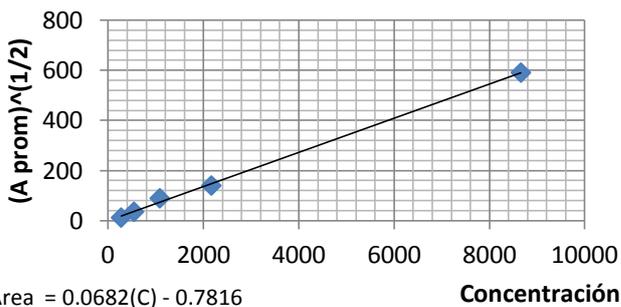
Log (Concentración)

Curva Logarítmica

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 3 uL

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
134	2.1	87	1.938
267	2.4	369	2.568
537	2.7	1262	3.101
2160	3.3	25874	4.413
4330	3.6	132020	5.121
8660	3.9	280760	5.448

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 3 uL



$\sqrt{\text{Área}} = 0.0682(C) - 0.7816$
 $R^2 = 0.9985$

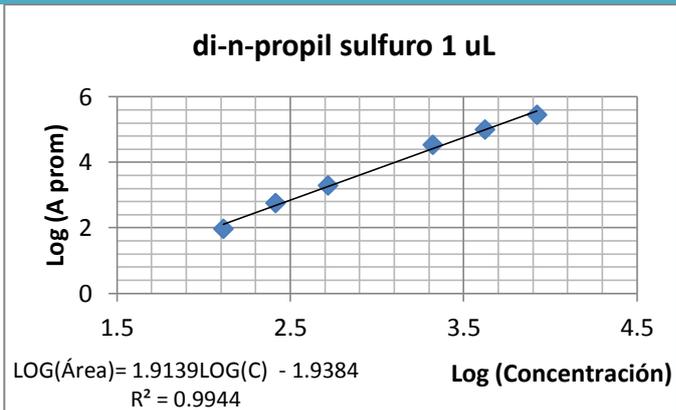
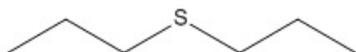
Concentración

Curva Raíz Cuadrada

dialil sulfuro + tert-amil mercaptano 3 uL

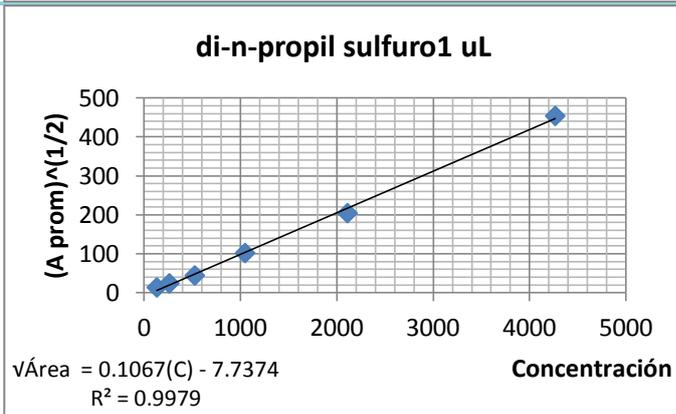
Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
271	129	11.341
541	1195	34.568
1083	7789	88.256
2165	19366	139.160
8660	348027	589.938

CURVAS DE DI-N-PROPILO-SULFURO



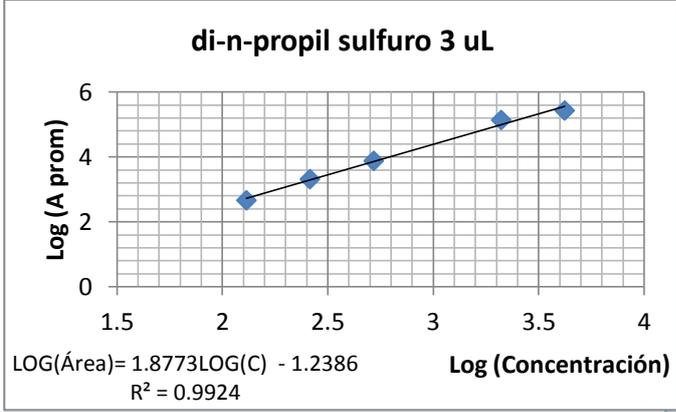
**Curva Logarítmica
di-n-propil sulfuro 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
130	2.1	94	1.975
260	2.4	580	2.763
522	2.7	1993	3.299
2100	3.3	34628	4.539
4200	3.6	101552	5.007
8380	3.9	286097	5.457



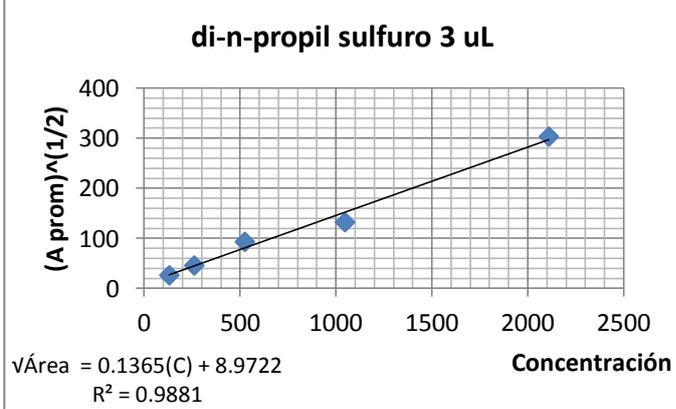
**Curva Raíz Cuadrada
di-n-propil sulfuro 1 uL**

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
131	190	13.780
261	593	24.350
525	1978	44.476
1047	10421	102.084
2110	41821	204.502
4266	206226	454.121



**Curva Logarítmica
di-n-propil sulfuro 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
130	2.1	94	1.975
260	2.4	580	2.763
522	2.7	1993	3.299
2100	3.3	34628	4.539
4200	3.6	101552	5.007



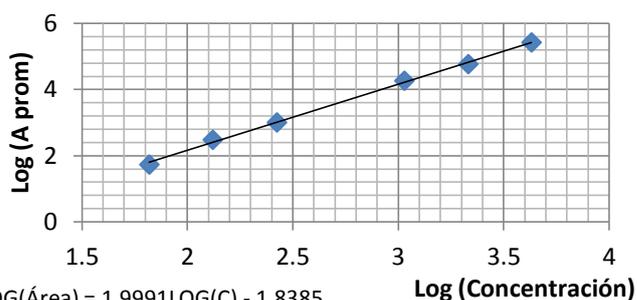
**Curva Raíz Cuadrada
di-n-propil sulfuro 3 uL**

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
131	692	26.306
261	2101	45.837
525	8659	93.055
1047	17512	132.332
2110	92058	303.410

CURVAS DE N-HEXIL MERCAPTANO



n-hexil mercaptano 1 uL

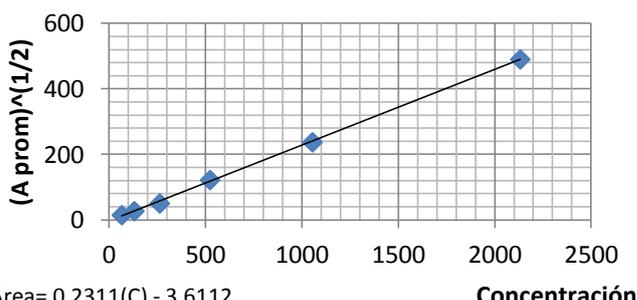


$LOG(\text{Área}) = 1.9991LOG(C) - 1.8385$
 $R^2 = 0.9984$

**Curva Logarítmica
n-hexil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
66	1.8	54	1.730
132	2.1	301	2.479
266	2.4	1009	3.004
1070	3.0	18452	4.266
2150	3.3	58700	4.769
4290	3.6	266360	5.425

n-hexil mercaptano 1 uL

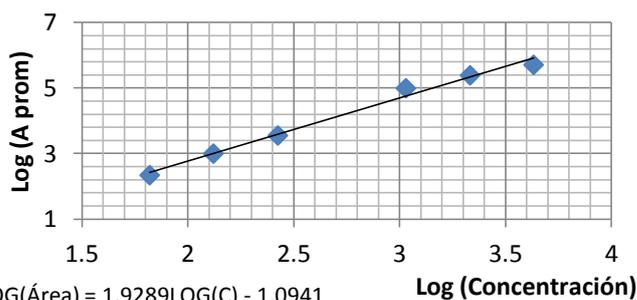


$\sqrt{\text{Área}} = 0.2311(C) - 3.6112$
 $R^2 = 0.9995$

**Curva Raíz Cuadrada
n-hexil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
65	222	14.883
130	729	27.008
262	2559	50.585
523	14901	122.069
1054	56342	237.366
2132	240437	490.343

n-hexil mercaptano 3 uL

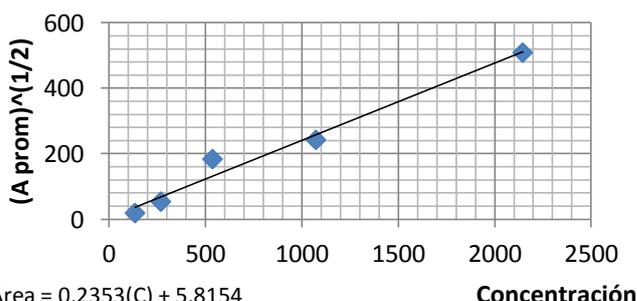


$LOG(\text{Área}) = 1.9289LOG(C) - 1.0941$
 $R^2 = 0.9885$

**Curva Logarítmica
n-hexil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
66	1.8	219	2.341
132	2.1	1000	3.000
266	2.4	3576	3.553
1070	3.0	98810	4.995
2150	3.3	245395	5.390
4290	3.6	514016	5.711

n-hexil mercaptano 3 uL



$\sqrt{\text{Área}} = 0.2353(C) + 5.8154$
 $R^2 = 0.977$

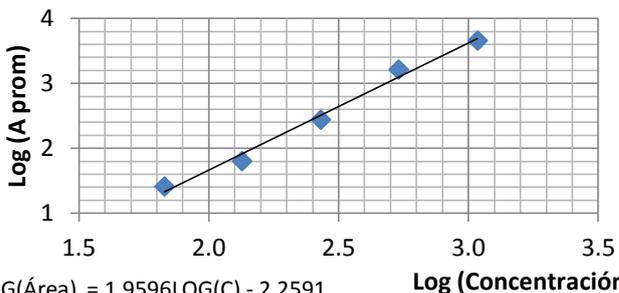
**Curva Raíz Cuadrada
n-hexil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
134	357	18.881
268	2880	53.666
536	33686	183.539
1073	58635	242.146
2145	258766	508.690

CURVAS DE N-HEPTIL MERCAPTANO



n-heptil mercaptano 1 uL

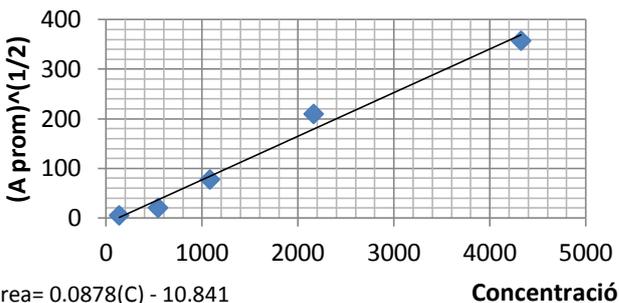


$LOG(\text{Área}) = 1.9596LOG(C) - 2.2591$
 $R^2 = 0.9891$

**Curva Logarítmica
n-heptil mercaptano 1 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
67	1.8	26	1.410
134	2.1	63	1.802
270	2.4	276	2.440
538	2.7	1632	3.213
1085	3.0	4564	3.659

n-heptil mercaptano 1 uL

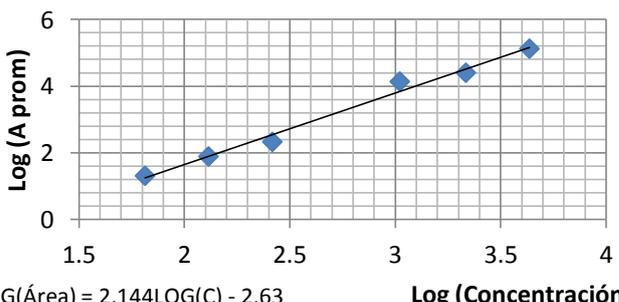


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0878(C) - 10.841$
 $R^2 = 0.9842$

**Curva Raíz Cuadrada
n-heptil mercaptano 1 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
135	26	5.105
540	417	20.417
1081	6000	77.457
2162	43943	209.626
4325	127710	357.366

n-heptil mercaptano 3 uL

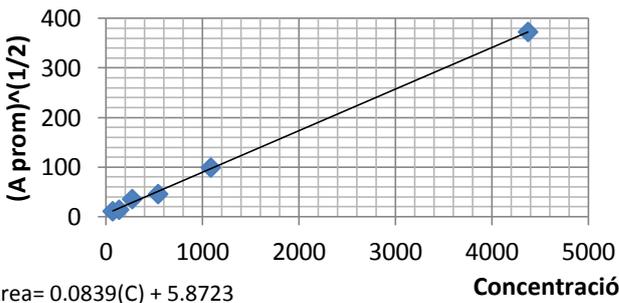


$LOG(\text{Área}) = 2.144LOG(C) - 2.63$
 $R^2 = 0.9874$

**Curva Logarítmica
n-heptil mercaptano 3 uL**

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
65	1.8	21	1.320
130	2.1	79	1.900
261	2.4	217	2.337
1050	3.0	13974	4.145
2160	3.3	25687	4.410
4325	3.6	135186	5.131

n-heptil mercaptano 3 uL

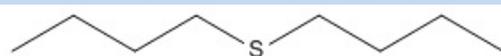


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0839(C) + 5.8723$
 $R^2 = 0.999$

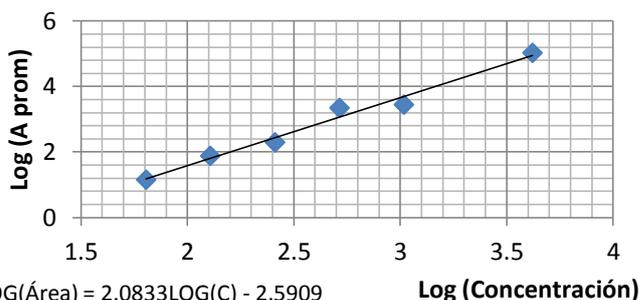
**Curva Raíz Cuadrada
n-heptil mercaptano 3 uL**

Concentración	Prom (área)	$\sqrt{\text{Área Prom}}$
67	121	10.993
134	197	14.036
270	1262	35.530
538	2086	45.677
1085	9822	99.108
4375	138855	372.632

CURVAS DE DI-N-BUTIL SULFURO



di-n-butil sulfuro 1 uL

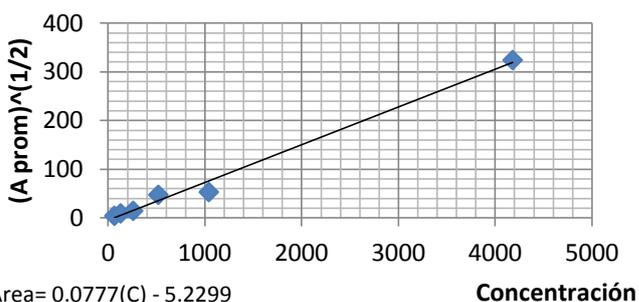


$\text{LOG}(\text{Área}) = 2.0833\text{LOG}(C) - 2.5909$
 $R^2 = 0.9816$

Curva Logarítmica di-n-butil sulfuro 1 uL

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
64	1.8	14	1.150
128	2.1	75	1.877
258	2.4	195	2.289
518	2.7	2193	3.341
1040	3.0	2749	3.439
4180	3.6	104683	5.020

di-n-butil sulfuro 1 uL

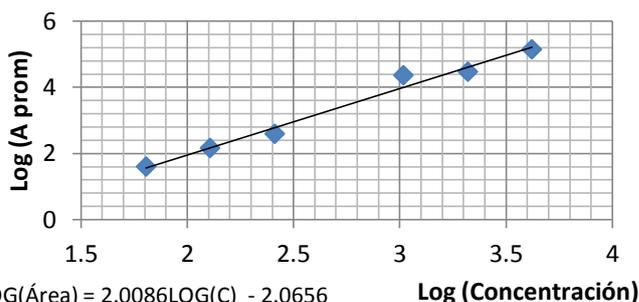


$\sqrt{\text{Área}} = 0.0777(C) - 5.2299$
 $R^2 = 0.9905$

Curva Raíz Cuadrada di-n-butil sulfuro 1 uL

Concentración	Prom (área)	√(Área Prom)
64	14	3.757
128	75	8.677
258	195	13.951
518	2193	46.825
1040	2749	52.431
4180	104683	323.548

di-n-butil sulfuro 3 uL

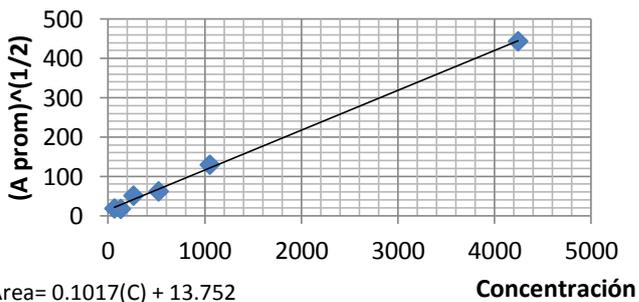


$\text{LOG}(\text{Área}) = 2.0086\text{LOG}(C) - 2.0656$
 $R^2 = 0.9817$

Curva Logarítmica di-n-butil sulfuro 3 uL

Concentración	Log (C)	Prom (área)	Log (Área _{prom})
64	1.8	40	1.597
128	2.1	144	2.159
258	2.4	387	2.588
1040	3.0	22856	4.359
2090	3.3	29308	4.467
4180	3.6	139053	5.143

di-n-butil sulfuro 3 uL



$\sqrt{\text{Área}} = 0.1017(C) + 13.752$
 $R^2 = 0.9976$

Curva Raíz Cuadrada di-n-butil sulfuro 3 uL

Concentración	Prom (área)	√Área Prom
65	332	18.219
130	293	17.107
262	2581	50.802
522	3808	61.712
1052	16766	129.482
4244	196782	443.601

ANEXO 5 GLOSARIO

Analito: es la sustancia que se va a separar durante la cromatografía.

CV: siglas para Coeficiente de Variación, es una medida estadística que determina el grado de dispersión de una variable. Se define como el cociente entre la desviación estándar y la media, multiplicando el cociente por 100 para expresarlo en porcentaje.

FID: siglas en inglés para Flame Ionization Detector, en español, detector de ionización de llama.

FPD: siglas en inglés para Flame Photometric Detector, en español, detector fotométrico de llama.

GC-FPD: siglas en inglés para Gas Chromatography Flame Photometric Detector, en español, cromatografía de gases con detector fotométrico de llama.

GLC: siglas en inglés para Gas-Liquid Chromatography, en español, cromatografía gas líquido.

LP: siglas en inglés Liquefied Petroleum, en español, licuado de petróleo.

Metales activos: son los que se oxidan con mayor facilidad y más fácilmente forman compuestos, algunos de ellos son: los metales alcalinos y alcalinotérreos como litio, potasio, bario, calcio, sodio, magnesio, aluminio y manganeso.

Metales alcalinos: estos metales tienen una configuración de la capa externa *s*. El electrón se cede fácilmente. Tienen energías de ionización y electronegatividades bajas. Son los más reactivos y son litio, sodio, potasio, rubidio, cesio.

pK_a : se define como $-Log$ de la constante de equilibrio ácido-base para la disociación ácida k_a .

ppb: siglas para partes por billón, es una cantidad de medida de concentración. Se refiere a la cantidad de unidades de sustancia que hay por cada billón de unidades del conjunto.

ppm: siglas para partes por millón, es una unidad de medida de concentración. Se refiere a la cantidad de unidades de sustancia que hay por cada millón de unidades del conjunto.

Propelente: gas que proporciona la presión necesaria para lograr que un compuesto contenido en un producto de aerosol salga cuando la válvula se oprime.

tr: es el tiempo característico que tarda un analito particular en pasar a través del sistema desde la columna de entrada hasta el detector bajo las condiciones fijadas.

tr_{prom} : es el tiempo característico que tarda un analito particular en pasar a través del sistema desde la columna de entrada hasta el detector bajo las condiciones fijadas promediado al número de análisis realizados a dicho analito.

μL : unidad de volumen equivalente a la millonésima parte de un litro.

σ : símbolo utilizado para la desviación estándar, es una medida del grado de proximidad de los datos en torno al valor de la media. Cuanto menor es la desviación estándar, más estrechamente se agrupan los datos alrededor de la media.