



**“CARACTERIZACION DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES (VOC´s) POR CROMATOGRAFÍA DE ALTA
VELOCIDAD”**

AUTORES:

**JOHN CARLOS COAVA PÉREZ
UBALDO DE JESÚS TOVAR GONZÁLEZ**

DIRECTOR:

Ph. D. FARID CHEJNE JANNA

COORDIRECTOR:

Ing. DIEGO CAMARGO TRILLOS

**ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA
FACULTAD DE MINAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
MEDELLÍN**

TABLA DE CONTENIDOS

<u>LISTA DE TABLAS</u>	3
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	4
<u>RESUMEN</u>	6
<u>ABSTRACT</u>	7
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	8
2. <u>MARCO TEÓRICO</u>	9
3. <u>ESTADO DEL ARTE</u>	18
4. <u>MONTAJE EXPERIMENTAL</u>	23
5. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	29
5.1. <u>PROTOCOLO DE MUESTREO Y ANÁLISIS</u>	29
5.1.1. <u>Procedimiento de encendido del micro GC</u>	29
5.1.2. <u>Procedimiento de obtención de muestras en cilindro toma muestra.</u>	29
5.1.3. <u>Preparación del montaje para análisis de las muestras almacenadas en el cilindro.</u>	29
5.1.4. <u>Análisis de la muestra</u>	30
5.1.5. <u>Integración de los picos en el cromatograma.</u>	30
5.1.6. <u>Procedimiento de apagado del micro GC</u>	31
5.2. <u>MÉTODO DE ANÁLISIS</u>	31
5.2.1. <u>Parámetros del método de calibración</u>	31
5.2.2. <u>Análisis de los compuestos orgánicos volátiles (acetona/alcohol Isopropílico) a distintas concentraciones.</u>	38
5.2.2.1. <u>Acetona</u>	43
5.2.2.2. <u>Alcohol Isopropílico.</u>	44
5.2.2.3. <u>Mezcla Acetona/Alcohol Isopropílico.</u>	46
6. <u>CONCLUSIONES</u>	48
7. <u>RECOMENDACIONES</u>	49
8. <u>REFERENCIAS</u>	50

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla 1. Clasificación de los compuestos orgánicos volátiles.</u>	9
<u>Tabla 2. Norma de emisión general para fuentes fijas en procesos industriales en Bogotá.</u>	13
<u>Tabla 3: Condiciones de purga y trampa.</u>	17
<u>Tabla 4: Condiciones para sistema GC y MS.</u>	18
<u>Tabla 5. Características y parámetros del equipo método 1.</u>	21
<u>Tabla 6. Hidrocarburos C1-C5 en columna PLOT U.</u>	22
<u>Tabla 7. Características y parámetros del equipo método 2.</u>	22
<u>Tabla 8. Compuestos orgánicos volátiles en columna PLOT U.</u>	23
<u>Tabla 9. Flujo de aire en la placa de orificio en SLPM.</u>	27
<u>Tabla 10. Constantes de Antoine para los VOC.</u>	28
<u>Tabla 11. El estándar de calibración de gas universal.</u>	32
<u>Tabla 12. Condiciones de verificación para columnas de PLOT U y tamiz molecular Molsieve.</u>	33
<u>Tabla 13. Comparación de resultados obtenidos en la verificación del tamiz molecular del Micro GC.</u>	35
<u>Tabla 14. Comparación de resultados obtenidos en la verificación de la columna PLOT U del Micro GC.</u>	35
<u>Tabla 15. Dilución Alcohol Isopropílico.</u>	37
<u>Tabla 16. Dilución Acetona.</u>	38
<u>Tabla 17. Tiempos de retención del nitrógeno en los canales del micro GC.</u>	39
<u>Tabla 18. Método de detección de los compuestos orgánicos volátiles.</u>	40
<u>Tabla 19. Tiempos de retención y áreas integradas de la acetona a distintas concentraciones.</u>	42
<u>Tabla 20. Tiempos de retención y áreas integradas del alcohol Isopropílico a distintas concentraciones.</u>	44
<u>Tabla 21. Concentración de VOC`s a partir de recolecciones en cilindro toma muestra.</u>	47
<u>Tabla 22. Concentración de Acetona y Alcohol Isopropílico en la mezcla a partir de área de integración obtenida.</u>	48

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases.</u>	12
<u>Figura 2. Tren integrado de muestreo por bolsa.</u>	16
<u>Figura 3. Montaje experimental, adsorción de VOC en tres diferentes minerales sólidos de una fase gaseosa.</u>	19
<u>Figura 4. Cromatograma de aminas volátiles en una columna PLOT U.</u>	22
<u>Figura 5. Cromatograma de compuestos orgánicos volátiles en una columna PLOT U.</u>	23
<u>Figura 6. Esquema montaje experimental.</u>	24
<u>Figura 7. Tubing para cromatografía.</u>	25
<u>Figura 8. Cilindro toma muestra.</u>	26
<u>Figura 9. CFO dimensiones, forma, especificaciones.</u>	27
<u>Figura 10. Diagramas de flujos del saturador.</u>	28
<u>Figura 11A. Cromatograma de verificación para tamiz molecular molsieve.</u>	34
<u>Figura 11B. Cromatograma de verificación para columna PLOT U.</u>	34
<u>Figura 12A. Cromatograma Obtenido Calibración micro GC por tamiz molecular Molsieve.</u>	34
<u>Figura 12B. Cromatograma Obtenido Calibración micro GC por columna PLOT U.</u>	35
<u>Figura 13A. Curva de calibración de los CFO para 15 psig.</u>	36
<u>Figura 13B. Curva de calibración de los CFO para 5 psig.</u>	37
<u>Figura 14A. Cromatograma obtenido por tamiz molecular Molsieve (Nitrogeno).</u>	38
<u>Figura 14B. Cromatograma obtenido por columna PLOT U (Nitrogeno).</u>	39
<u>Figura 15A. Cromatograma de Acetona a una concentración de 759 ppm.</u>	41
<u>Figura 15B. Cromatograma de Acetona a una concentración de 610 ppm.</u>	41
<u>Figura 15C. Cromatograma de Acetona a una concentración de 416 ppm.</u>	42
<u>Figura 16A. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 841 ppm.</u>	43
<u>Figura 16B. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 652 ppm.</u>	43
<u>Figura 16C. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 387 ppm.</u>	44
<u>Figura 17. Curva de calibración de la acetona.</u>	45
<u>Figura 18. Curva de calibración del alcohol Isopropílico.</u>	45
<u>Figura 19A. Cromatograma de acetona en cilindro toma muestra a una concentración desconocida.</u>	46
<u>Figura 19B. Cromatograma de alcohol Isopropílico en cilindro</u>	46

toma muestra a una concentración desconocida.

Figura 20. Cromatograma de la mezcla de Acetona/Alcohol Isopropílico de concentración desconocida.

47

RESUMEN

El aumento en las emisiones de hidrocarburos como los compuestos orgánicos volátiles es un problema que afecta cada vez más el medio ambiente que nos rodea. El manejo de este tipo de compuestos de efluentes industriales es predecible siempre y cuando se tenga una plena identificación de estos, la caracterización de VOC's por cromatografía de gases es una herramienta eficaz que nos ayuda con esta tarea.

En la actualidad la cromatografía de gases es realizada mediante instrumentos o equipos diseñados para facilitar el análisis de las diferentes mezclas complejas que encontramos en efluentes provenientes de procesos industriales como la flexográfica y la agroquímica. Los cromatógrafos de gases cumplen cabalmente este objetivo con el único inconveniente de arrojar los resultados en un tiempo relativamente largo, de 15 minutos en adelante.

Este análisis químico es posible hacerlo en un tiempo más corto, siempre y cuando se tenga las herramientas adecuadas para hacerlo. Con el uso de un micro GC, es decir, un cromatógrafo de gases con una columna cromatográfica más pequeña el cual recibe muestras de igual tamaño, es posible bajar el tiempo de análisis de 15 a 5 o 7 minutos por corrida, facilitando así la cromatografía de alta velocidad.

El siguiente trabajo proporciona un protocolo para el manejo de este equipo cuando se trabaja con VOC's. Para el análisis de las muestras se realiza como primera instancia un estándar del compuesto a estudiar, empleado distintas concentraciones bajo un mismo método de análisis. Generando así el estándar que ayudará posteriormente a identificar y cuantificar la concentración de los compuestos orgánicos trabajados en una mezcla de gases desconocida. Los parámetros del método empleado dependen de las características de la muestra a analizar, debido a esto, es importante conocer de antemano características de los compuestos en la muestra como el punto de ebullición y la afinidad con la fase estacionaria de la columna.

Los compuestos orgánicos volátiles que se trabajan son los más representativos de la industria flexográfica y agroquímica, acetona y alcohol Isopropílico. El análisis respectivo de cada compuesto y la mezcla de ellos se encontraran en el siguiente trabajo.

PALABRAS CLAVES: caracterización, compuestos orgánicos volátiles (VOC's), análisis químico, cromatografía de gases, columna cromatográfica, columna capilar, acetona, alcohol Isopropílico, cromatografía de alta velocidad.

ABSTRACT

The increase of hydrocarbons emissions and volatile organic compounds is a problem that increasingly affects our environment. The management of this kind of compound in industrial wastewater is predictable whenever a full identification is taken. The VOC characterization by gas chromatography is a powerful tool that helps us with this task.

Nowadays, gas chromatography is performed by the use of tools or equipment designed to facilitate the analysis of various complex mixtures from industrial processes effluents such as flexographic and agrochemicals. The gas chromatograph accomplishes this goal with the only adverse of supplying results in a relatively long time from 15 minutes on.

This chemical analysis is possible to be done in a shorter time, whenever the right tools to do it are given. Using a micro-GC, it means a gas chromatograph with a smaller chromatographic column which receives equal size samples, it is possible to decrease the analysis time from 15 to 5 or 7 minutes per run, thus facilitating the high speed chromatography.

The following paper provides a protocol for the management of this team when working with VOC's. For the analysis of the samples it is performed initially a standard of the compound to study, using different concentrations under the same method of analysis. Generating the standard that will help further identify and quantify the concentration of organic compounds studied in an unknown mixture of gases. The parameters of the method used depend on the characteristics of the sample to be analyzed; because of this it is important to know beforehand the characteristics of the compounds in the sample as the boiling point and the affinity with the stationary phase of the column.

The Volatile organic compounds studied are the most representative on the flexographic and agrochemical industry, acetone and isopropyl alcohol. The respective analysis of each compound and the mixture of them are found in the following job.

KEY WORDS: characterization, volatile organic compounds (VOC's), chemical analysis, gas chromatography, column chromatography, capillary column, acetone, isopropyl alcohol, high-speed chromatography.

1. INTRODUCCION

En la actualidad la gran mayoría de personas están preocupadas por los problemas ambientales que sufre nuestro planeta, tratan de buscar explicación y posibles soluciones a estos problemas como lo son la polución en el aire, la contaminación del suelo y del agua, entre otros. Mas aun sin tener en cuenta el crecimiento industrial desmesurado de las grandes ciudades que no solo influye en los aspectos económicos, financieros y sociales de un país sino que además es el culpable de infinidad de problemas ambientales tales como el aumento en las emisiones de hidrocarburos como los compuestos orgánicos volátiles.

En el caso de la contaminación del aire las principales medidas de control adoptadas por las autoridades ambientales han sido orientadas hacia el control del material particulado y compuestos como el SO₂, NO_x, CO y ozono. Sin embargo, las autoridades han visto la necesidad de aumentar la rigurosidad en los niveles permitidos para la emisión de compuestos orgánicos volátiles VOC's por considerarse nocivos para la salud humana, además de ser precursores de la formación de ozono y smog fotoquímico a nivel troposférico.

La legislación Colombiana es clara en cuanto a la disminución de concentraciones aceptables de VOC's como lo muestran las resoluciones 391 de 2001 de la DAMA, 601 de 2006 del ministerio del medio ambiente y el decreto 909 de 2008, donde se reglamentan los compuestos orgánicos volátiles como hidrocarburos totales.

Son muchos los procesos industriales que generan emisiones de VOC's, como lo son la fabricación de recubrimientos y pinturas con cerca de un 46% de las emisiones totales, tintas impresión 6%, adhesivos 6%, agroquímica 2%, polímeros/caucho 4% [1], entre otras. Estas industrias se ven en la necesidad de incorporar nuevas tecnologías a los procesos productivos y que permitan la reducción de fuentes contaminantes y asimismo la recuperación de materias primas reutilizables dentro de su respectivo proceso productivo.

Sin embargo el problema radica en el desarrollo y validación de un método de análisis de VOC's mediante cromatografía de gases, con el fin de caracterizar la fuente emisora de tales compuestos. Para esto se desarrollan estándares de los compuestos más representativos de cada industria, con bases en métodos internacionales como la U.S E.P.A. Además se realiza un protocolo de

medición para el muestreo y análisis de los compuestos para formalizar el método usado.

2. MARCO TEORICO

Los Compuestos orgánicos volátiles (VOC`s) son definidos por la legislación como todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. A efectos, se considerará compuesto orgánico volátil la fracción de creosota que sobrepase este valor de presión de vapor a 293.15 K [2]. La tabla siguiente muestra la clasificación de estos compuestos.

Tabla 1. Clasificación de los compuestos orgánicos volátiles [1].

Tipos de disolventes		Ejemplos de usos
Oxigenados	Alcoholes	Isopropanol: componente de tintas
	Cetonas	Acetona: Limpieza de superficies
	Ésteres	Acetato de etilo: disolvente de las pinturas
	Éteres de glicol	Butilglicol: disolvente de las pinturas
Hidrocarburos	Alifáticos	Hexano: extracción de aceite de semillas (girasol, soja...)
	Aromáticos	Tolueno: limpieza de superficies
Halogenados (clorados)		Percloroetileno: Limpieza en seco

Existen distintos procesos para el tratamiento de efluentes con estos compuestos, estos van desde su incineración, propiciando su descomposición en CO₂ y H₂O hasta sistemas mas complejos de adsorción y desorción en los que es posible la recuperación completa de los VOC's. Pero para el tratamiento este tipo de compuestos es indispensable su caracterización y para esto es necesario recurrir a técnicas de separación las cuales nos permiten cumplir cabalmente nuestro objetivo, el análisis químico.

Una etapa de vital importancia en los procedimientos analíticos es la separación del analito de posibles interferencias, anteriormente este tipo de separaciones se hacían mediante métodos clásicos como precipitación, destilación y extracción, hoy en día estas separaciones analíticas, se realizan en su mayoría por medio de cromatografías y electroforesis, más aun para mezclas complejas y multicomponentes [3].

En una separación cromatografía la mezcla compleja se desplaza con una fase móvil [3] (un gas, un líquido o un fluido supercrítico). Esta fase móvil se hace pasar por una fase estacionaria con la que es inmisible, la muestra se distribuye entre las dos fases. Los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cuantitativa o cualitativamente.

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar de dos modos distintos, cromatografía en columna y en plano [3], diferenciándose en el modo como la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria, aunque los equilibrios en los que se basan los dos tipos sean idénticos. Por esta razón la cromatografía de líquidos es posible hacer en columna y en plano, mientras la de gases y fluidos supercríticos únicamente por columna.

La elución implica el transporte de una especie a través de una columna por la adición continua de nueva fase móvil [3]. Una única porción de la muestra se introduce en la parte superior de la columna, en lo cual los componentes de la muestra se distribuyen entre las dos fases, la introducción de fase móvil adicional (eluyente) hace que la fase móvil que contiene una parte de la muestra avance por la columna, donde tiene lugar el posterior reparto entre la fase móvil y las porciones nuevas de fase estacionaria a las que accede. Al mismo tiempo tiene lugar una distribución entre el disolvente nuevo y la fase estacionaria en el lugar e el que inicialmente se ubicaba la muestra. Las sucesivas adiciones de la fase móvil hacen avanzar las moléculas de soluto por la columna, luego la velocidad media a la que una zona de soluto migra en la columna depende de la fracción de tiempo que reside en esta fase móvil. Esta fracción de tiempo es pequeña para las sustancias que son retenidas fuertemente por la fase estacionaria y es grande cuando es más probable la retención en la fase móvil. El aislamiento de las especies separadas se lleva a cabo haciendo pasar suficiente cantidad de fase móvil por la columna, mostrando así bandas individuales a lo largo de la columna.

La dilución del analito es una importante característica que se presenta durante el proceso de separación y que acompaña casi siempre a las separaciones analíticas. Los detectores empleados para la separación deben muy sensibles ya que el tamaño de la banda que contiene los analitos es más pequeño que cualquiera de las dos zonas que llegan al detector, lo que significa que se produce una importante dilución de los analitos mientras ellos están siendo separados [3].

El cromatograma generado (una serie de picos) por la señal de un detector conforme avanza el tiempo de separación, es tan útil tanto para el análisis

cualitativo como cuantitativo [3]. La aparición de los picos a determinado tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra, las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

La eficacia de una columna cromatográfica para separar dos solutos depende de las velocidades relativas con las que eluyen las dos especies. Esas velocidades están determinadas por las constantes de los equilibrios en función de las cuales las especies se distribuyen entre las fases estacionarias y móvil [3].

En la actualidad la cromatografía de gases es realizada mediante instrumentos o equipos diseñados para facilitar este análisis de las diferentes mezclas complejas. A continuación se da una descripción de cada uno de los diferentes componentes de un cromatógrafo de gases como el mostrado en la figura 1.

Gas portador: debe ser un gas químicamente inerte (helio, nitrógeno, hidrogeno), la elección de éste depende del tipo de detector que se usa. Asociado al suministro de gas están los reguladores de presión, manómetros y medidores de caudal. El sistema del gas posee un tamiz molecular para eliminar impurezas y agua. El intervalo de presiones de entrada oscila entre 10 y 50 psi por encima de la presión del entorno, esto lleva a caudales de 25 a 150 ml/min en columnas rellenas y de a 1 a 25 ml/min en columnas abiertas [3].

Sistema de inyección de muestra: el método más común de inyección de muestra implica el uso de una jeringa para inyectar la muestra a través de un diafragma de goma de silicona, en una cámara de vaporización instantánea (setturn) situada en la cabeza de la columna (la cámara de muestra esta a unos 50°C por encima del punto de ebullición del compuesto menos volátil de la muestra). El tamaño de muestra depende del tipo de columna [3].

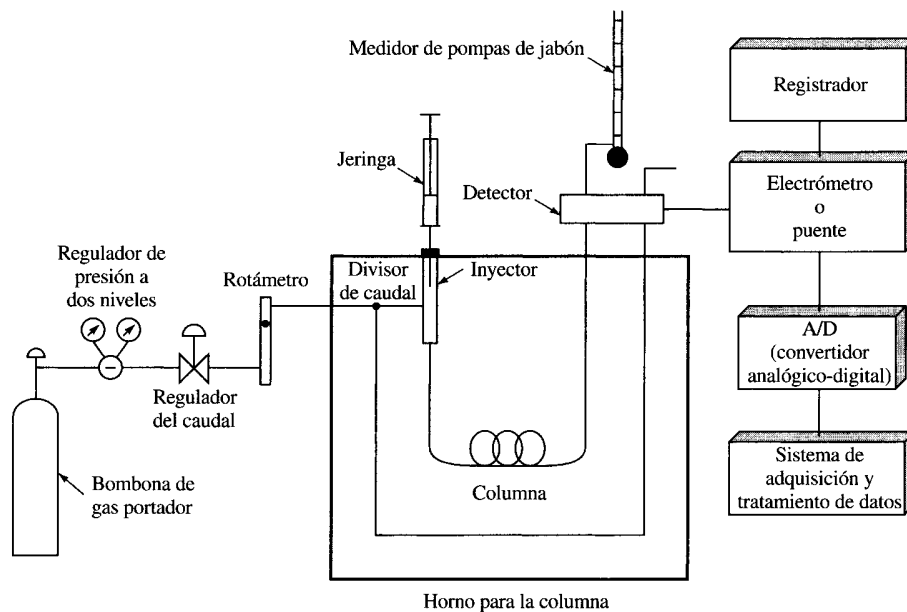
La temperatura de la columna es una variable importante regulada en decimas de grado, por eso esta es introducida dentro de un horno de temperatura controlada. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. La reducción de la temperatura produce un aumento en el tiempo de elusión [3].

Sistemas de detección: detector de ionización de llama (FID). En un quemador el efluente de la columna se mezcla con hidrogeno y con aire para luego encenderse eléctricamente. Los componentes orgánicos cuando se pirolizan de esta forma producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Al aplicar una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector, la corriente resultante se dirige a un

amplificador operacional de alta impedancia. El numero de iones que se producen es relativamente proporcional al numero de átomos de carbono reducidos en la llama, por esta razón este detector es mas un detector de masa que de concentración. Además el detector es insensible a gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂ Y NO₂ [3].

Detectores de conductividad térmica (TCD). Se basa en los cambios de la conductividad térmica de la corriente de gas ocasionados por la presencia de las moléculas de analito. Este dispositivo se denomina catarómetro. El sensor del catarómetro consiste en un elemento calentado eléctricamente cuya temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o wolframio o también un termistor semiconductor. Se emplean dos pares de elementos, un de los pares se coloca en el flujo del efluente de la columna y el otro en la corriente de gas previa a la cámara de inyección de la muestra. Las resistencias de los pares de detectores gemelos se comparan entre si, incorporándolos e un circuito sencillo de Wheatstone [3].

Figura 1. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases [3].



En Colombia existen normas que regulan la calidad del aire como lo es la resolución 601 de 2006 del ministerio de medio ambiente en las que se estipula los limites de concentración de contaminantes a nivel inmisión (ambiente), entidades regionales como el DAMA a través de la resolución 361 del 2001 fijo

los niveles aceptables para las emisiones de efluentes industriales proyectados hasta el 2011, los cuales evidencian un descenso con el transcurso de los años, esto orientado a comprometer a los industriales con el desarrollo de programas o procesos de producción mas limpios y responsabilidad ambiental.

Tabla 2. Norma de emisión general para fuentes fijas en procesos industriales en Bogotá [2].

CONTAMINANTE	FLUJO MASICO	CONCENTRACION mg/m ³			
		2001	2005	2008	2011
Sustancias orgánicas					
Clase I	0.1 kg/h	50	40	30	20
Clase II	2.0 kg/h	150	13	11	100
Clase III	3.0 kg/h	200	0	0	150
			18	16	
			0	0	
Sustancias cancerogénicas					
Clase I	0.5 g/h	0.4	0.3	0.2	0.1
Clase II	5.0 g/h	1.5	1.4	1.2	1.0
Clase III	25.0 g/h	8.0	7.0	6.0	5.0

En el 2008 el ministerio del medio ambiente aprobó la resolución 909 en la cual se reglamentó las normas y estándares de emisiones admisibles de fuentes contaminantes a la atmósfera en el territorio nacional, en esta los compuestos orgánicos volátiles deben ser evaluados, ya que son considerados dentro de la medida de hidrocarburos totales donde su nivel máximo permisible en fuentes fijas debe ser de 50 mg/m³ en cualquier caudal.

Algunos métodos regidos por la United States Environmental Protection Agency (US EPA) [4] [5] facilitan la medición y análisis este tipo de compuestos más aun cuando estos se presentan en el ambiente en concentraciones tan bajas poco detectables pero dañinas. A continuación se presenta una breve descripción de algunos de estos métodos:

US EPA Método 18: Este método esta diseñado para medir emisiones gaseosas orgánicas emitidas de fuentes industriales. Mientras que este método esta diseñado para medir fuentes con niveles de concentración en ppm, algunos detectores no detectan compuestos a ese nivel, como por ejemplo ECD, ELCD, y detectores de ionización de helio. Igualmente el método 18 de la EPA no determina compuestos que: (1) sean poliméricos (alto peso

molecular), (2) puedan polimerizarse antes del análisis, o (3) tengan una presión de vapor baja a condiciones ambientales.

El límite inferior de detección de este método está determinado por el sistema de muestreo; los adsorbentes pueden ser utilizados para concentrar la muestra, para disminuir el límite de detección por debajo de 1 ppm, típicamente alcanzable con interface directa o muestreo por bolsas. El límite superior es regulado por el detector de saturación GC o sobrecarga de la columna; el rango superior puede ser extendido por dilución de la muestra con un gas inerte o utilizando repetidas veces volúmenes pequeños de gas de muestra. El límite superior también puede ser atribuido a la condensación del compuesto más volátil.

La sensibilidad está definida como la mínima concentración detectable de un compuesto, o la concentración que produce una señal de ruido de 3 a 1. La concentración mínima detectable es determinada durante la previa calibración para cada compuesto.

La mayoría de los compuestos orgánicos de una mezcla de gas son separados por cromatografía de gases e individualmente cuantificados por ionización de llama, fotoionización, captura de electrón, u otro principio apropiado de detección. El tiempo de retención para cada compuesto por separado es comparado con compuestos conocidos bajo condiciones idénticas. Por lo tanto, el analista confirma la identidad y la concentración aproximada del compuesto orgánico emitido de antemano. Con esta información el analista prepara o compra una mezcla estándar disponible comercialmente para calibrar el GC bajo condiciones idénticas para esas muestras. El analista también determina la necesidad de la dilución de la muestra para evitar la saturación del detector, la filtración de la corriente de gas para eliminar material particulado, y prevención de la humedad por condensación.

La resolución de las interferencias que puedan ocurrir pueden ser eliminadas por un GC de columna y una elección de detector adecuada, o cambiando los tiempos de retención a través de cambios en la tasa de flujo de columna y el uso de una temperatura programada.

Para asegurar una respuesta del detector consistente, los gases de calibración están contenidos en aire seco. Para ajustar concentraciones orgánicas gaseosas cuando hay vapor de agua presente en la muestra, la concentración de vapor de agua es determinada para esas muestras, y se aplica un factor de corrección. El tiempo de corrida del cromatógrafo de gases debe ser suficiente para clarificar todos los picos de elución de la columna antes de proceder a la

siguiente corrida. Se demuestra que el sistema analítico esta libre de contaminantes analizando periódicamente blancos que consisten de aire libre de hidrocarburos o nitrógeno. La contaminación cruzada que ocurre cuando el alto nivel y el bajo nivel de muestras o estándares son analizados, alternativamente, es mejor tratada con una purga a fondo del GC entre muestras.

Muestreo por bolsa integrado y análisis.

Procedimiento de evacuación del contenedor de la muestra: En este procedimiento las bolsas son llenadas al evacuar el contenedor hermético que contiene las bolsas.

Utilizar un formato de toma de muestras que incluya los siguientes datos por triplicado:

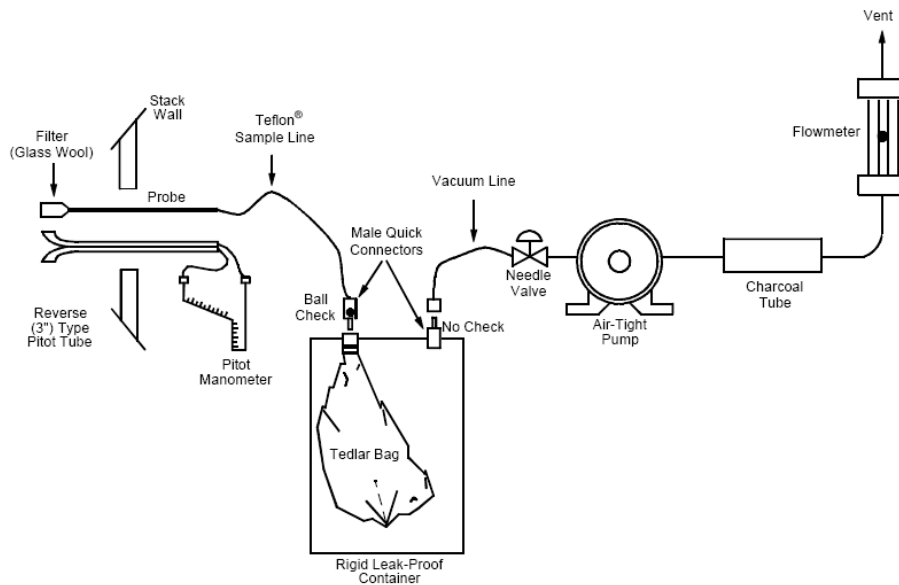
- a) Planta, sitio, fecha.
- b) Temperatura de la fuente (°C)
- c) Presión Barométrica (mmHg)
- d) Temperatura Ambiente (°C)
- e) Rata de flujo de la muestra (appr.)
- f) Número de bolsa
- g) Tiempo de inicio
- h) Tiempo final

Equipos

- ✓ Sonda. De acero inoxidable, vidrio pírex, o teflón, de acuerdo con la temperatura del ducto. Utilizar uniones de acero inoxidable o de teflón para unir la sonda con la línea de muestreo.
- ✓ Conectores rápidos. (2) machos y (2) hembra de acero inoxidable.
- ✓ Válvula de aguja. Para controlar el flujo del gas.
- ✓ Bomba. Revestida de teflón impermeable de diafragma o equivalente. Que entregue como mínimo 1,0 l/min.
- ✓ Tubo de adsorción de carbón. Tubo lleno de carbón activado, con tapones de fibra de vidrio a cada lado para adsorber vapores orgánicos.
- ✓ Flujómetro. 0 a 500 ml rango de flujo; con curva de calibración de fábrica.

Procedimiento de muestreo. Para obtener una muestra, es necesario ensamblar el tren de muestreo que se ilustra en la figura 2.

Figura 2. Tren integrado de muestreo por bolsa [4].



Conectar la línea de vacío de la válvula de aguja a la línea de muestro de teflón de la sonda. Ubicar el final de la sonda en el centroide de la pila o en un punto no más cercano a la pared de 1 m, y encender la bomba.

Ajustar la rata de flujo de tal manera que el volumen final de la muestra sea aproximadamente el 80 por ciento de la capacidad de la bolsa. Después de permitir el tiempo suficiente para purgar la línea varias veces, conectar la línea de succión a la bolsa, y evacuar hasta que el rotámetro muestre que no hay flujo. Luego ubicar la muestra y la línea de muestreo al vacío, y empezar el muestreo, mantener la rata proporcional a la velocidad de pila.

Como medida de precaución, dirigir la salida del rotámetro de gas fuera de la toma de muestras personal.

Al final del período de muestreo, apagar la bomba, desconectar la línea de muestreo de la bolsa, y desconectar la línea de vacío del contenedor de la bolsa. Tomar los datos necesarios del formato de toma de muestras.

Proteger la bolsa Tedlar y su contenido de la luz del sol. Tomar datos del tiempo entre la toma de muestra y el análisis de la muestra.

US EPA Método 524.2: Es un método general usado para identificar y cuantificar VOC's en superficies de agua, lodos, sólidos y sedimentos y aguas potables. El método es aplicable a un amplio rango de compuestos orgánicos 61 compuestos orgánicos volátiles. Tales compuestos son extraídos o purgados de la muestra por burbujeo de un gas inerte (helio) a través de la muestra acuosa. Estos componentes son atrapados en un tubo que contiene material absorbente adecuado (la trampa).

Con este método se analizaron 61 compuestos orgánicos, compuestos con alta volatilidad y baja solubilidad en agua, son purgados de una muestra de agua usando helio y atrapados en un absorbente sólido llevado a temperatura ambiente. Al final del ciclo de purga, la trampa es calentada y usando helio, los componentes de la muestra atrapados son desorbidos en la cabeza de la columna del GC (cromatógrafo de gas). La temperatura de la columna del GC es programada para facilitar la separación de los analitos los cuales son detectados por un espectrómetro de masa (MS) de fuente iónica. Todo el sistema purga y trampa (P&T), cromatógrafo de gas (GC) y espectrómetro de masa (MS) es controlado mediante un software.

La trampa Vocarb 3000 es permitida para altas desorciones y temperaturas de cocción. La temperatura alta facilita la desorción eficiente de analitos objetivos, la alta temperatura de cocción minimiza el mezclado entre muestras. La línea de transferencia estándar proporcionada al P&T fue reemplazada por una columna Restek 0.53 mm SilcoSteel MXT 502.2. El uso analítico de la columna como la línea transferencia entre el P&T y el GC aparece para mejorar los picos simétricos por bajos niveles estándares. La velocidad de purga 50 ml/min mejora la recolección de los analitos que son conocidos por tener pobres eficiencias de purga. Este flujo no tiene un efecto adverso en la recolección de gases. Las condiciones para la P&T se observan a continuación:

Tabla 3: Condiciones de purga y trampa [5].

CONDICIONES DE PURGA Y TRAMPA	
P&T	Tekmar LSC 3000
Muestreador auto.	Tekmar ALS 2016
Trampa	Vocarb 3000
Interfase P&T-GC	Custom
Tamaño muestra	25 ml
Temp. purga	35 °C
Velocidad purga	50 ml/min
Tiempo purga	11 min
tiempo secado purga	1 min
Temp. Pre desorcion	250 °C
Temp. Desorcion	260 °C
Tiempo desorcion	2 min
Temp. Horno	270 °C
Tiempo horno	6 min
Temp. Valvula/linea	100 °C

Para el GC-MS las condiciones fueron optimizadas para muestras máximas. El radio de reparto usado permite la mejor combinación de sensibilidad y formas de picos. A continuación se muestra las condiciones del sistema:

Tabla 4: Condiciones para sistema GC y MS [5].

CONDICIONES PARA SISTEMA GC-MS			
CROMATOGRAFO DE GAS		ESPECTROMETRO DE MASA	
Agilent 6890		Agilent 5973	
Entrada	EPC	Retraso	1.1 min
Modo	Split	Voltaje EM	2035 volts
Temp. Entrada	200 °C	Masa inferior	35 amu
Presión	13.9 psi	Masa superior	260 amu
Radio repartición	35;1	Umbral	200
Flujo repartición	24.2 ml/min	Muestreo	3
Columna	DB-624 capilar	Escaneo/sec	3.25/sec
Longitud	20 m	Temp. Campo	150 °C
Diámetro	180 um	Fuente temp.	200 °C
Película delgada	1.0 um	Temp. Línea de transf.	250 °C

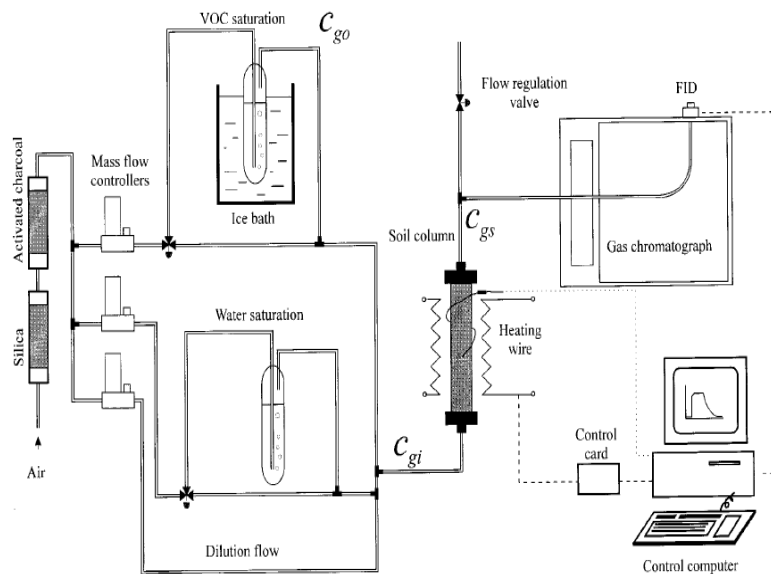
Son muchas las variables del sistema con las cuales se obtiene buenas recolección de VOC's sin desatar disturbios de agua y de metanol que son los que inevitablemente se transfieren al GC durante la desorción de la trampa. El P&T es adaptado tan ampliamente por los analistas por su habilidad de remover y concentrar la mayoría o casi todos los VOC's en muestras de agua, alcanzando a cuantificar concentraciones tan bajas de hasta 0.1 ppb (ug/L).

3. ESTADO DEL ARTE

A partir de la problemática que se evidencia a nivel ambiental con los compuestos orgánicos volátiles, se han presentado diversas alternativas para la eliminación o control de estas sustancias y disminuir las emisiones en las fuentes industriales más comunes como son: la industria petroquímica, fabricación de recubrimientos y pinturas, tintas de impresión. Adhesivos, agroquímicos y polímeros/caucho.

Varios autores¹ han involucrado la utilización de minerales sólidos comúnmente utilizados, como arena, arcilla o piedra caliza para adsorber ciertos compuestos orgánicos volátiles (n-hexano, n-heptano, n-octano, tolueno, xileno, etilbenceno, metil-etil-cetona, entre otros). Estos trabajos han dado como resultados isothermas de adsorción de VOC's de diferentes minerales con propiedades distintas, para varios compuestos orgánicos con características específicas en un amplio rango de concentraciones. Se encuentran diferencias entre las isothermas de adsorción de los minerales sólidos y una adsorción mayor de los compuestos polares sobre los compuestos alifáticos y aromáticos [6]. Lo realmente interesante de este trabajo, esta relacionado con el montaje experimental que utilizan los autores en dichos artículos para la obtención de las muestras de VOC y el análisis de los mismos (Ver figura 3).

Figura 3. Montaje experimental, adsorción de VOC en tres diferentes minerales sólidos de una fase gaseosa [6].



¹ J. Ruiz, R. Bilbao y M. Murillo

El montaje consiste básicamente en un sistema preconditionado para el gas de entrada, una columna donde la muestra de mineral es cargada y un sistema de análisis de gas.

Una corriente de aire que proporciona un compresor esta condicionada haciéndola pasar por una columna de silica con el fin de remover el agua y a través de una columna de carbón activado granular para remover compuestos orgánicos. Después la corriente de aire es dividida en tres corrientes, utilizando tres controladores de flujo másico para asegurar una caudal de 240 cm³/min. Una de estas tres corrientes es conducida a un saturador de burbuja que contiene un VOC líquido puro, cuya temperatura se mantiene constante a 273 K gracias a un baño de hielo, y se obtiene aire con una concentración determinada de compuesto orgánico.

El flujo del segundo controlador es enviado a un saturador de burbuja que contiene agua líquida a temperatura ambiente 298 K, que esta saturada con vapor de agua a esta temperatura. Ambas líneas de aire son mezcladas y diluidas con el aire del tercer controlador de flujo másico. La corriente de aire resultante de las tres corrientes de aire contiene el VOC suministrado y una concentración de vapor de agua.

Este flujo de aire se hace pasar a través de una sección de adsorción, que consiste de una columna metálica donde una muestra de mineral es cargada. La muestra de mineral es previamente preparada desorbiendo los gases mediante el calentamiento por encima de 403 K, como vapor de agua y posibles VOC adsorbidos en el.

Es importante para la industria petroquímica reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles al cargar o distribuir combustibles/gasolina, por ello, se han desarrollado formulaciones de espumas acuosas estables para proporcionar una barrera en la transferencia de masa de las emisiones de VOC's durante la carga de gasolina. Se han hecho experimentos en una celda de espuma escala laboratorio, usando como combustible hexano. La columna de espuma de 32 cm de longitud es capaz de suprimir en un 87 % los vapores de hexano bajo las condiciones experimentales. La disminución de vapor aumenta con la longitud de la columna de espuma, pero esta no fue sensible a la viscosidad del líquido [7].

También existen métodos ASTM que ayudan en la medición cantidad de VOC's emitidos por algunas sustancias como pinturas en base a agua o aceite, y otros recubrimientos metálicos, lacas o base de pinturas. En estos métodos, por lo general utilizan muflas o estufas para, con ayuda de aire seco o aire con una humedad relativa específica, secar la pintura o la sustancia que libera VOC's. Se calcula la cantidad de VOC liberado por la sustancia como resultado de ecuaciones sencillas en las que se involucran: el peso de sustancia

conocida o de muestra puesta en la estufa, la cantidad agua en el aire (humedad relativa del aire de secado), cantidad de sólidos, espesor de la sustancia en el plato de la estufa, etc. De esta forma se calculan de forma gravimétrica las cantidades de VOC's de sustancias comunes en la industria [8] [9] [10] [11] [12].

En cuanto al análisis de este tipo de compuestos se encuentra variedad de aparatos o equipos de alta precisión que mediante el uso de columnas cromatográficas de fase estacionaria, nos proporcionan una mejor obtención de datos. En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas, las empaquetadas, o de relleno y las tubulares abiertas, o capilares. Históricamente, los primeros estudios en cromatografía de principio de los años cincuenta se llevaron a cabo en columnas de relleno, en las cuales la fase estacionaria era una película delgada de líquido colocada en la superficie de un soporte sólido inerte y finamente dividido. Sin embargo, de los estudios teóricos realizados en este período inicial, se puso de manifiesto que las columnas no empaquetadas con diámetros interiores de unas pocas décimas de milímetro deberían proporcionar separaciones mucho mejores que las columnas de relleno, tanto en rapidez como en eficacia de columna. En estas columnas capilares, la fase estacionaria era una película uniforme de líquido con unas pocas décimas de micrómetro de grosor que recubría uniformemente el interior del tubo capilar. Este tipo de columnas abiertas se construyeron a finales de los años cincuenta, y las características de funcionamiento predichas se confirmaron experimentalmente en distintos laboratorios donde se usaron [3].

Una de las columnas utilizada por algunos cromatógrafos de gases especial para detectar compuestos orgánicos volátiles es llamada PLOT U por sus siglas en inglés (Porous Layer Open Tubular U). En la bibliografía se encuentran varios usos de este tipo de columna, para varios equipos y aplicaciones; además de algunas condiciones y características del método usado para el análisis [14].

Tabla 5. Características y parámetros del equipo método 1 [14].

Características y parámetros del equipo	
Columna	HP-PLOT U 0,32 mm x 30 m ID 10 um
Horno	60 °C por 7 min 60-180 °C a 10°C/min
Entrada	180 °C, radio separación 30:1
Detector	FID 200 °C
Muestra	5 uL HC

Figura 4. Cromatograma de aminas volátiles en una columna PLOT U [14].

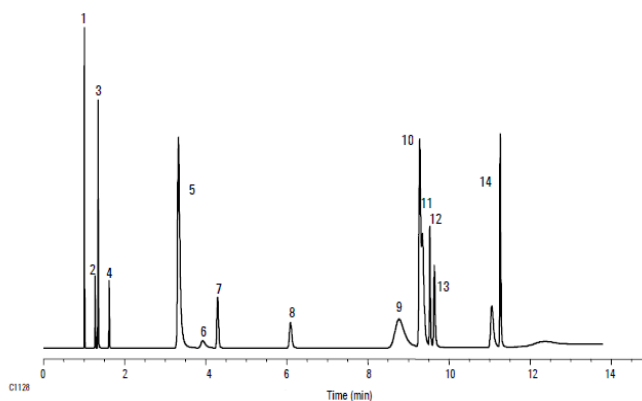


Tabla 6. Hidrocarburos C1-C5 en columna PLOT U [14].

Hidrocarburos C1- C5 en columna PLOT U			
Picos			
1	C1	8	Propano
2	Etileno	9	l-C4
3	C2	10	C4
4	Acetileno	11	nC4+cis-C4
5	C3	12	i-C4
6	Ciclo propano	13	t-C4
7	Propadieno	14	C5

Tabla 7. Características y parámetros del equipo método 2 [14].

Características y parámetros del equipo	
Columna	HP-PLOT U 0,32 mm x 30 m ID 10 um
Horno	150°C por 2 min 10°C/min rampa de 170°C
gas arrastre	Helio 3 ml/min
Entrada	150 °C, radio separación 1:10
Detector	FID 190 °C

Figura 5. Cromatograma de compuestos orgánicos volátiles en una columna PLOT U [14].

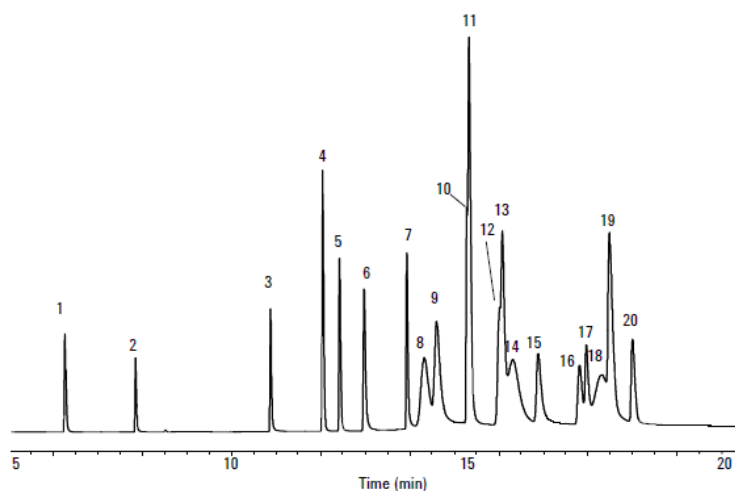


Tabla 8. Compuestos orgánicos volátiles en columna PLOT U [14].

Compuestos orgánicos volátiles en columna PLOT U			
Picos			
1	Dimetil eter	11	Benceno
2	Metanol	12	Diisopropil eter
3	Etanol	13	2-butanol
4	Dietil eter	14	Etil terbutil eter
5	Acetona	15	Alcohol isobutilico
6	Alcohol isopropilico	16	1,4-dioxano
7	1-propanol	17	1-butanol
8	Metil terbutil eter	18	Teramil metil eter
9	t-butanol	19	n-propil eter
10	Etil acetato	20	Epiclorohidrin

Por otra parte algunos autores² sugieren diferentes aplicaciones que conllevan a una preservación de la muestra a analizar una vez esta sea recolectada y debidamente sellada, usando así la inmersión inmediata de la muestra en un solvente orgánico, como el metanol o el hexano, o en una solución acida (NaHSO₄). También se puede almacenar la muestra en un contenedor o cilindro toma muestra a temperaturas bajas, alrededor de 4 0C, evitando de esta forma un sesgo negativo en la precisión de la medida del compuesto orgánico volátil de interés [13].

² Ryan C. Oesterreich and Robert L. Siegrist

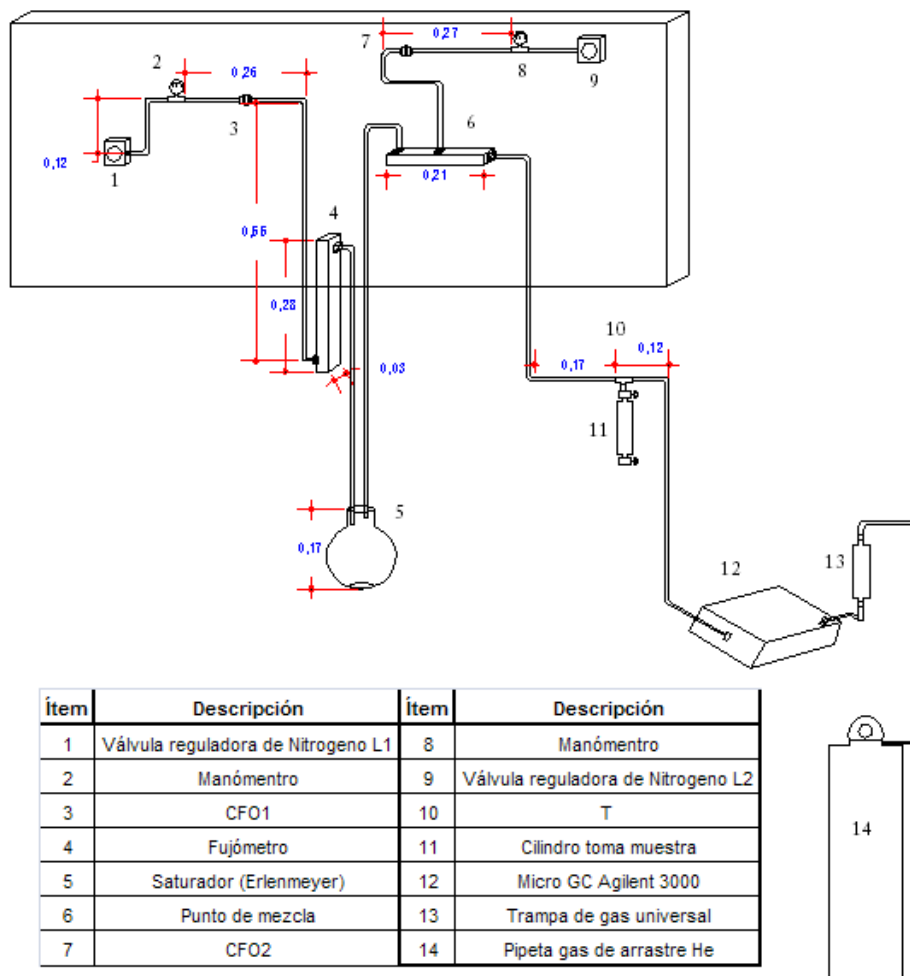
De estas aplicaciones el uso de un contenedor o cilindro toma muestra es incorporado dentro del montaje experimental que utiliza el método 18 EPA, ya que la inmersión de la muestra en solvente orgánico no es útil.

4. MONTAJE EXPERIMENTAL

En el siguiente esquema (ver figura 6) aparecen las unidades principales del montaje experimental. Al saturador entra N_2 el gas de arrastre, este se satura con el compuesto orgánico volátil y luego pasa al punto de mezcla, donde se hace la respectiva dilución del mismo. Antes del saturador se encuentra un flujómetro de gas, que es calibrado para el N_2 , este dispositivo tiene una válvula de aguja que dosifica el caudal. El caudal de la línea de N_2 para diluir la muestra en el punto de mezcla es dosificado por un CFO.

Para generar las mezclas estándares de nuestros compuestos orgánicos volátiles, esta muestra diluida se almacena en un cilindro toma muestra a sobre presión, luego este cilindro es desacoplado de la línea y acoplado directamente al micro GC, donde es analizado.

Figura 6. Esquema montaje experimental.



Para el montaje experimental se toma como referencia el sistema empleado en la figura 3, pero con las modificaciones anteriormente descritas.

El material del que están compuestas las líneas de todo el sistema es acero inoxidable o tubing de cromatografía en acero inoxidable para garantizar que no haya reacción con el VOC ni gas de arrastre.

Figura 7. Tubing para cromatografía [16].



El tubo de acero inoxidable utilizado para el montaje, tiene un diámetro externo de $\frac{1}{4}$ de pulgada y un espesor de 0.035 pulgadas. Tiene una longitud nominal de 20 pies y un peso de 0.08 libras/pie.

El equipo usado en el montaje (Micro GC Agilent 3000) contiene una columna capilar, HP PLOT U. Esta columna tiene unas dimensiones de 6 metros de longitud, 320um de diámetro externo y posee como fase estacionaria un polímero poroso llamado etilenglicol-dimetilacrilado que recubre por dentro del capilar de sílice fundida con un espesor de 30um. Las columnas tipo PLOT no son sensibles a la humedad, ésta en especial proporciona una excelente selectividad para componentes insaturados. Igualmente es especial para el análisis de hidrocarburos de C1 a C7, CO₂, el metano, el aire y el CO, el agua, y compuestos polares. Además arroja una mejor forma de picos de algunos compuestos polares, como el agua, también trabaja a una baja temperatura de operación máxima (límites -60 a 190 °C), de esta manera mejora otros tipos de columna [14].

Bajo estas condiciones el Micro GC posee características que lo hacen único en cuanto a caracterización de gases se refiere, ya que es capaz de arrojar los mismos resultados que otros equipos pero en un menor tiempo, es decir el análisis químico por cromatografía es de alta velocidad.

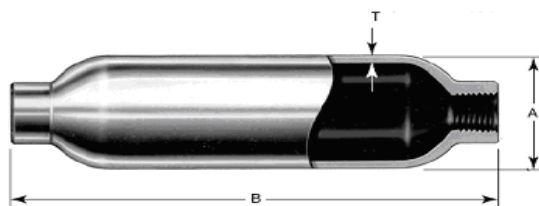
El gas de arrastre que se emplea para la generación de las muestras es nitrógeno, N₂, ya que con este gas se garantiza una muestra pura de los compuestos orgánicos volátiles de interés. La corriente de gas de arrastre que llega al saturador del montaje, será manipulada mediante una válvula de aguja con un flujómetro adaptado en la línea para asegurar un caudal entre 0 y 150 ml/min. La presión que maneja el sistema está alrededor de 15 psig.

Los compuestos orgánicos que se emplean para la toma de muestra y calibración del GC y el método de análisis son; alcohol isopropílico, formaldehído y acetona. Estos compuestos fueron seleccionados ya que hacen parte de las emisiones más comunes en la industria agroquímica y flexográfica [15].

Se hace una modificación del método 18 EPA en el muestreo de los gases, ya que se utilizará un contenedor o cilindro toma muestra de dos salidas, de esta manera se evita la utilización de bombas de vacío y el contenedor hermético que soporta una bolsa tedlar, logrando un muestreo directo a sobrepresión.

El cilindro toma muestra de acero inoxidable es utilizado en la recolección de los compuestos orgánicos volátiles generados, tiene un volumen de 300 ml, y en cada extremo contiene una válvula de aguja. A ambos lados tiene conexión hembra NPT ¼ pulgada, longitud B = 133 mm, diámetro A = 50.8 mm y el espesor T = 2.4 mm. Las válvulas que están acopladas al final como se muestra en la figura, son NPT ¼ pulgada hembra macho.

Figura 8. Cilindro toma muestra [16].



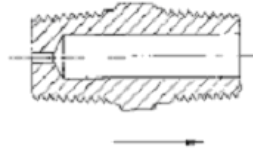
(a) Cilindro toma muestra con entrada y salida.



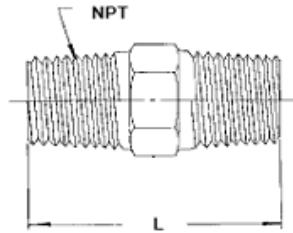
(b) Válvula de aguja acoplada al final del cilindro.

La línea de dilución tiene adaptado un CFO. Este instrumento, actúa como una placa de orificio que a partir de una presión determinada aguas arriba dosifica el caudal requerido. Tiene una longitud de 1.38 pulgadas, el hexágono es 9/16 pulgadas y tiene terminaciones NPT ¼ pulgada macho. Los CFO escogidos están diseñados para diámetros de orificios de 0.20 pulgadas o menores.

Figura 9. CFO dimensiones, forma, especificaciones.



(a) Diámetro de orificio de 0.20 pulgada o menores.



(b) Dimensiones: tamaño del hexagono y longitud del CFO.

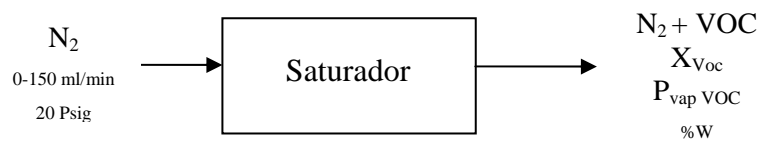
En la siguiente tabla aparecen diámetros de orificio con su respectivo caudal a una presión constante hallados en la literatura [18]. Estos son utilizados para obtener flujos de gases para diluir las muestras.

Tabla 9. Flujo de aire en la placa de orificio en SLPM.

15 psig		5 psig		15 psig		5 psig	
Diámetro orificio (in)	Caudal (lt/min)	Diámetro orificio (in)	Caudal (lt/min)	Diámetro orificio (in)	Caudal (lt/min)	Diámetro orificio (in)	Caudal (lt/min)
0,004	0,16	0,004	0,09	0,018	3,23	0,018	1,98
0,005	0,28	0,005	0,16	0,019	3,57	0,019	2,22
0,006	0,39	0,006	0,21	0,02	4,01	0,02	2,47
0,007	0,54	0,007	0,3	0,021	4,41	0,021	2,65
0,008	0,72	0,008	0,4	0,022	5,35	0,022	2,97
0,009	0,93	0,009	0,52	0,023	5,93	0,023	3,24
0,01	1,17	0,01	0,65	0,024	6,43	0,024	3,53
0,011	1,26	0,011	0,71	0,025	6,95	0,025	3,83
0,012	1,62	0,012	0,92	0,026	7,58	0,026	4,34
0,013	1,85	0,013	1,06	0,027	7,95	0,027	4,44
0,014	2,1	0,014	1,21	0,028	8,78	0,028	4,94
0,015	2,44	0,015	1,41	0,029	9,58	0,029	5,31
0,016	2,5	0,016	1,54	0,031	10,6	0,031	5,86
0,017	2,85	0,017	1,76	0,032	11,6	0,032	6,42

El saturador está compuesto por un erlenmeyer con doble entrada; la línea de de entrada del gas de arrastre, N₂, y la línea de salida de la muestra saturada. El nitrógeno entra al saturador y es burbujeadado por medio de un dispersor inmerso en el compuesto orgánico volátil que se encuentra en estado líquido; produciendo de esta forma un equilibrio liquido vapor dentro del saturador. De esta manera se arrastra la muestra o el gas volátil que posee una menor presión de vapor. Las ecuaciones que regulan lo anteriormente descrito son:

Figura 10. Diagramas de flujos del saturador.



$$\log_{10} P_{\text{vap}} = A - [B / (T \text{ } ^\circ\text{C} + C)] \text{ bar (1)}$$

$$P_T = P_{\text{vap}} \text{ VOC} + P_{\text{N}_2} \text{ (2)}$$

$$X_{\text{VOC}} = P_{\text{vap}} \text{ VOC} / P_T \text{ (3)}$$

$$\% W = ((X_{\text{VOC}}) (PM_{\text{VOC}}) / ((X_{\text{VOC}} PM_{\text{VOC}}) + (1 - X_{\text{VOC}}) PM_{\text{N}_2})) * 100 \text{ (4)}$$

Donde:

P_{vap} = presión de vapor.

P_T = presión Total.

$P_{\text{vap}} \text{ VOC}$ = presión de vapor del compuesto orgánico volátil.

P_{N_2} = presión de nitrógeno.

X_{VOC} = composición de VOC.

%W = porcentaje masa de VOC.

PM_{VOC} = peso molecular VOC.

PM_{N_2} = peso molecular nitrógeno.

A,B,C = constantes de Antoine.

Tabla 10. Constantes de Antoine para los VOC [17].

	A	B	C
Acetona	7,2316	1277,03	237,23
Formaldehido	7,1561	957,24000	243,01
Isopropanol	8,1182	1.580,92	219,62

Se garantiza que el VOC se encuentra en estado líquido ya que el sistema saturador está sumergido en agua hielo a bajas temperaturas.

.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PROTOCOLO DE MUESTREO Y ANÁLISIS

Antes de encender el Micro GC se debe asegurar que el equipo está conectado a la pipeta del gas de arrastre (He) a una presión de 80 Psi. Que la muestra a analizar también está debidamente conectada y que la válvula que da el paso a la purga en el flujómetro está totalmente abierta para que no limite el caudal en el flujómetro del saturador de la muestra.

5.1.1. Procedimiento de encendido del micro GC

1. Se enciende el micro GC.
2. Se conecta la llave de adquisición de datos al PC.
3. Se verifica la conexión de red en el computador.
4. Se configura la dirección IP; dirección IP 10.1.1.100.
5. Se abre una ventana de Internet Explorer y se le introduce la dirección: 10.1.1.100. En este debe aparecer las propiedades del micro GC. Debe aparecer seleccionado el gas de arrastre (He).
6. Luego de verificar que existe una conexión establecida entre el micro GC y el PC, se inicia el programa EZChrom Elite.
7. Se selecciona Micro GC 3000.

5.1.2. Procedimiento de obtención de muestras en cilindro toma muestra.

1. Inicialmente se hace una verificación de todos los equipos involucrados en la toma de datos y obtención de muestras.
2. Se verifica en el cuarto de cilindros de gases que el cilindro de N₂ tiene la válvula abierta y que las válvulas en la red de tuberías están en posición adecuada.
3. Se verifican fugas en toda la red de tuberías.
4. Se abren las válvulas de N₂ (dos) y se ponen a presión 15 Psi.
5. Se conecta a la salida del flujómetro a un medidor de Flujo de Agilent (Electronic Flowmeter Veri-Flow 500), y se calibra el flujómetro. El medidor de flujo es retirado luego de la calibración.
6. Se instala el saturador al sistema. Se hace prueba de fugas en el tapón del saturador.
7. Se burbujea la muestra en el saturador y se toma un caudal adecuado para obtener una muestra con concentración conocida.
8. Se toman los datos en el Micro GC.

5.1.3. Preparación del montaje para análisis de las muestras almacenadas en el cilindro.

1. Luego de analizar el gas de la red del sistema instalado, se purga el cilindro toma muestras abriendo ambas válvulas de aguja (entrada y salida), luego se cierra la válvula de salida del cilindro, se recoge suficiente muestra a sobrepresión y cerramos la válvula de entrada.
2. Se desinstala el cilindro toma muestras de la línea. Se conecta directamente a la línea de entrada del micro GC y se analiza la muestra.

5.1.4. Análisis de la muestra

1. Se abre el método de análisis (01julio.met) en el software de EZChrom (file/method/open/"método".MET).
2. Se verifican todos los parámetros del método (tiempo inyección, temperatura columna, etc)
3. Se hace la corrida del método.
4. Se espera a que se equilibre el método.
5. Si se está trabajando en línea, se selecciona sí en adquisición de datos. Si se utiliza el cilindro toma muestra, se abre primero la válvula de salida y luego se selecciona si en adquisición de datos.
6. Luego de generado el cromatograma, guardarlo.

5.1.5. Integración de los picos en el cromatograma.

1. Abrir el archivo que contiene el cromatograma a analizar (File/Data/open/"cromatograma".DAT).
2. Luego se borra la línea de integración actual (base line). Se selecciona directamente en el grafico el intervalo de tiempo en que se desee eliminar (icono integration off).
3. Verificar cual es la amplitud mínima que debe detectar el software como un pico (width).
4. Verificar cual es el ruido máximo que debe identificar el software (threshold).
5. Ajustar estos parámetro en la tabla de Integration event.
6. Borrar el parámetro Integration on, de la tabla de interation event, para proceder a agregar la nueva línea de integración.
7. Agregar la nueva línea de integración (icono manual Baseline) seleccionando en el grafico el intervalo de tiempo en el que se encuentre el pico de interés. Se debe seleccionar este intervalo de tiempo sobre la curva del pico en el cromatograma.
8. Ver reporte de integración del área de los picos de interés (Reports/Area%).
9. Para analizar otros cromatogramas se debe cerrar el cromatograma actual, abrir otro cromatograma como en el paso (1), y seguir con el procedimiento.

5.1.6. Procedimiento de apagado del micro GC

1. Abrir el método de apagado en el software de Agilent, y hacer una corrida.
2. Cerrar la válvula del cilindro de He.
3. Cerrar la válvula de nitrógeno del sistema de tuberías.
4. Cerrar el programa EZChrom Elite.
5. Apagar el Micro GC manualmente del botón verde de encendido y apagado.

5.2. MÉTODO DE ANÁLISIS

Inicialmente se calibra el Micro GC con un gas estándar de calibración, para comprobar que todo el sistema esta operando plenamente. El gas de calibración estándar se tiene de los siguientes componentes:

Tabla 11. El estándar de calibración de gas universal [18].

Estándar de calibración de gas	
Componentes	Concentración
Helio	0,10%
Neón	0,05%
Hidrogeno	0,10%
Oxigeno	0,05%
Nitrógeno	0,10%
Metano	Equilibrio, 99,05%
Etano	0,05%
Etileno	0,05%
Dióxido de carbono	0,05%
Monóxido de carbono	0,10%
Acetileno	0,05%
Propano	0,05%
Metilacetileno	0,05%
n-Butano	0,05%
n-Hexano	0,05%
n-Heptano	0,05%

La calibración consiste en generar un cromatograma ([ver Figura 11](#)) para esta mezcla de gases de concentración conocidos con un método específico utilizado por la firma del equipo para dicha mezcla.

5.2.1. Parámetros del método de calibración

A continuación se muestran los parámetros y resultados típicos para nuevos módulos de GC utilizando una columna de PLOT U con un inyector fijo. Las cuales se utilizan como un indicador general del rendimiento del Micro GC. El

método que se utiliza para la calibración del equipo se determina de acuerdo a las características del mismo, escogiendo así la columna de 6m fijo.

Las siguientes condiciones recomendadas por Agilent son utilizadas para el método de verificación de la columna PLOT U del equipo.

Tabla 12. Condiciones de verificación para columnas de PLOT U y tamiz molecular Molsieve [18].

Condiciones de verificación para columnas PLOT de tamiz molecular 5A, 10 m x 0,32 mm, 12 µm			Condiciones de verificación para columnas de PLOT U 6m fijo 0,32 mm, 30 µm		
Inyección	valor	unidades	Inyección	valor	unidades
Tiempo de inyección	30	ms	Tiempo de inyección	30	ms
Tiempo post corrida	120	s	Tiempo post corrida	60	s
Bombeo de muestra	10	s	Bombeo de muestra	10	s
Retrolavado	10	s	Retrolavado	x	
Control de Temperatura			Control de Temperatura		
Entrada de la muestra	95	° C	Entrada de la muestra	95	° C
Inyector	95	°C	Inyector	70	°C
Columna	100	°C	Columna	70	°C
Control de presión			Control de presión		
Tiempo de equilibrio	10	s	Tiempo de equilibrio	60	s
Columna	30	Psi	Columna	15	Psi
Post corrida	40	psi	Post corrida	25	psi
Sensibilidad	Alta		Sensibilidad	Alta	
Frecuencia de muestreo	20	Hz	Frecuencia de muestreo	20	Hz
Tiempo de corrida	2	min	Tiempo de corrida	4	min

Para hacer la calibración se utilizaron estos parámetros.

Figura 11A. Cromatograma de verificación para tamiz molecular molsieve [18].

Resultados de la verificación para columnas de tamiz molecular 5A

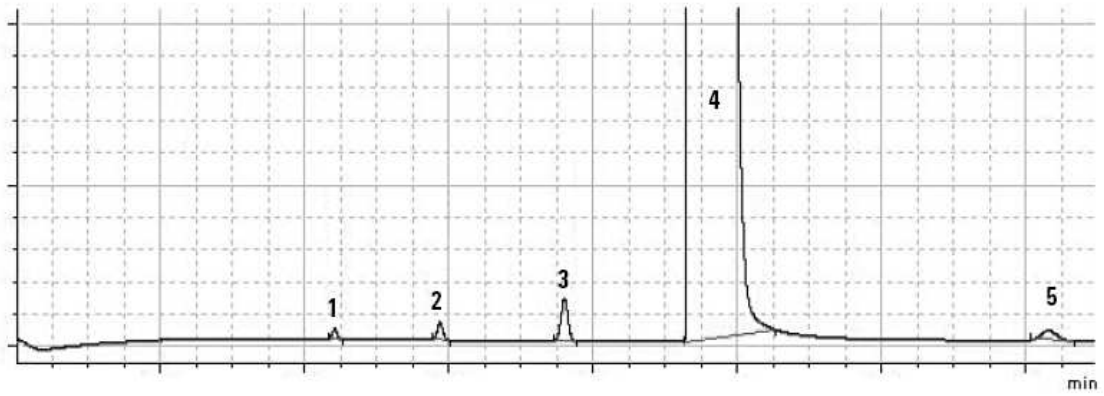


Figura 11B. Cromatograma de verificación para columna PLOT U [18].

Resultados de la verificación para columnas de PLOT U

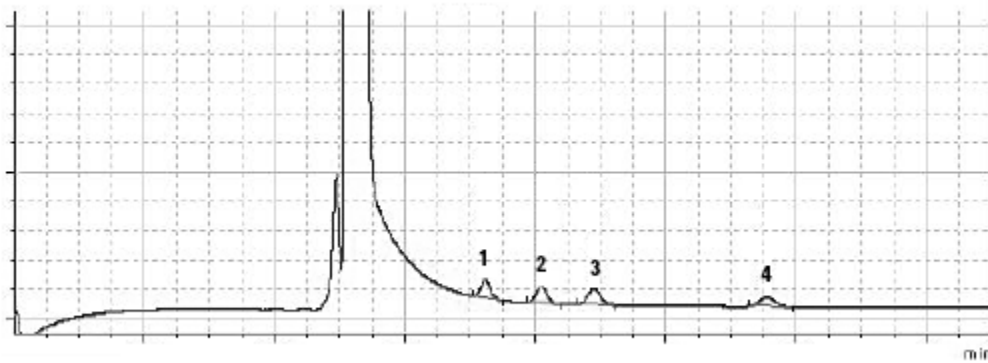


Figura 12A. Cromatograma Obtenido Calibración micro GC por tamiz molecular Molsieve.

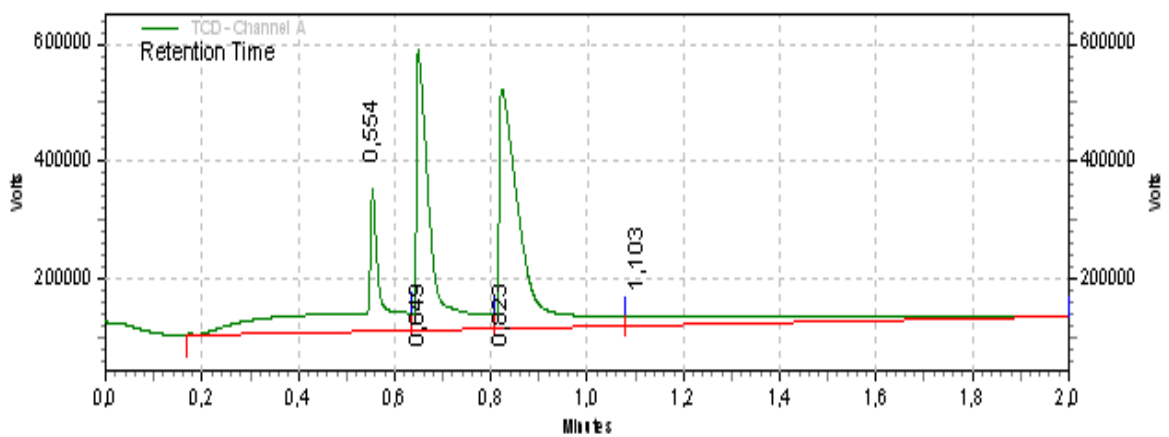


Tabla 13. Comparación de resultados obtenidos en la verificación del tamiz molecular del Micro GC.

# Pico	referencia del Micro GC Agilent		Calibración del Micro GC experimental	
	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Compuesto	Tiempo de retención (min)
1	Neón + H ₂	0,441	Neón + H ₂	0,554
2	Oxígeno	0,588	Oxígeno	0,649
3	Nitrógeno	0,760	Nitrógeno	0,823
4	Metano	0,934	Metano	1,103
5	Monóxido de Carbono	1,431	Monóxido de Carbono	X

Figura 12B. Cromatograma Obtenido Calibración micro GC por columna PLOT U.

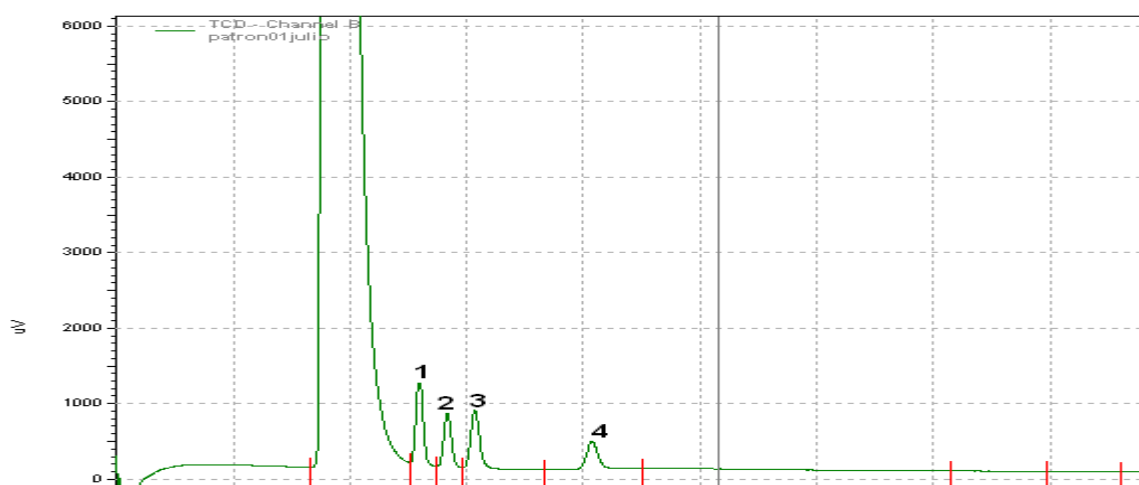


Tabla 14. Comparación de resultados obtenidos en la verificación de la columna PLOT U del Micro GC.

# Pico	referencia del Micro GC Agilent		Calibración del Micro GC experimental	
	Compuesto	Tiempo de retención	Compuesto	Tiempo de retención
1	Dióxido de carbono	0,723	Dióxido de carbono	0,649

2	Etileno	0,809	Etileno	0,709
3	Etano	0,889	Etano	0,767
4	Acetileno	1,155	Acetileno	1,018

Una vez calibrado el equipo se procede a generar las muestras de los distintos compuestos orgánicos volátiles seleccionados a distintas concentraciones (mínimo tres conocidas de antemano por balance de masa en el sistema), para observar el cambio en el área de los picos formados en los cromatogramas. Es así como se obtienen los estándares de los distintos compuestos, para identificarlos en una muestra de gases proveniente de un efluente industrial y para calcular su concentración.

Se utiliza la tabla 9 para calcular el caudal requerido con diámetros de orificios aseguibles a nivel industrial. Para ello se realiza unas curvas de calibración de dicho caudal a partir de diámetros de orificios. Es posible encontrar en el comercio brocas para hacer los orificios de los CFO en milímetros y no en pulgadas por ello se hacen necesarias las curvas de calibración, que se aprecian a continuación.

Figura 13A. Curva de calibración de los CFO para 15 psig.

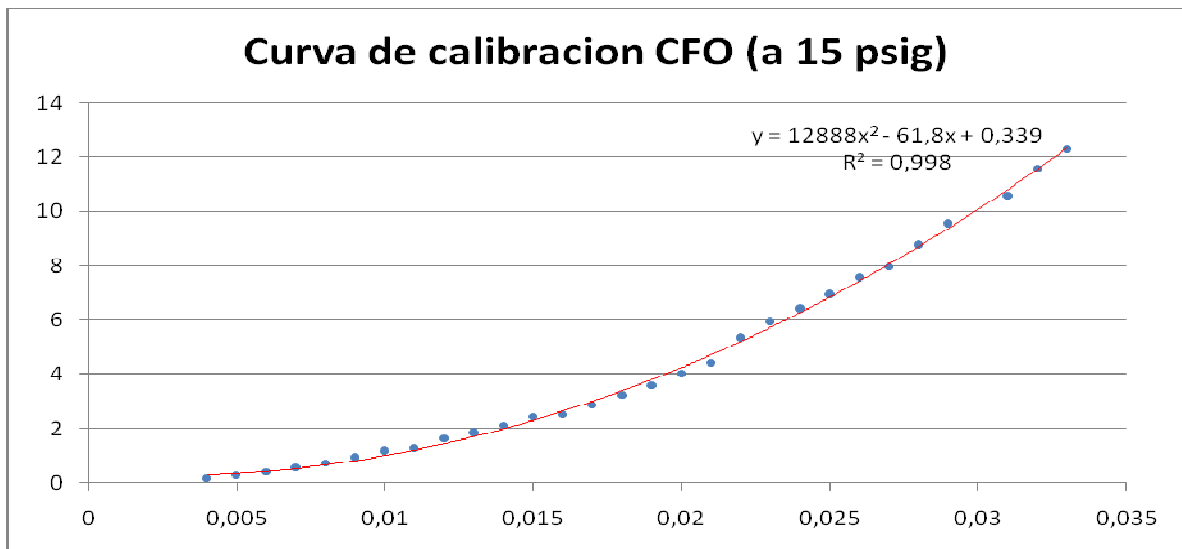
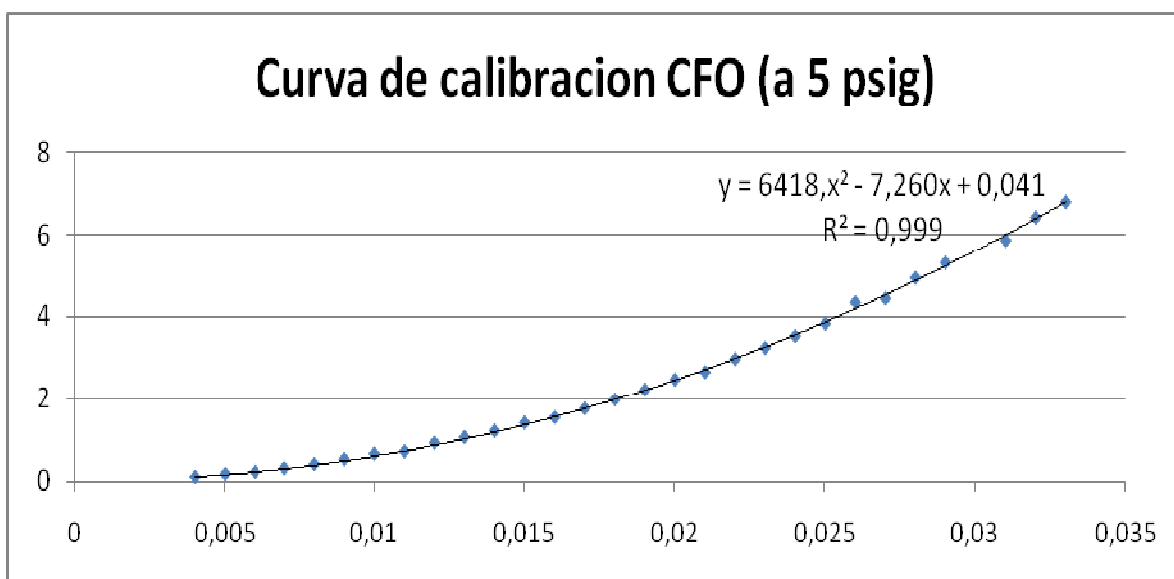


Figura 13B. Curva de calibración de los CFO para 5 psig.



A partir de las ecuaciones halladas con las curvas de calibración, se calculan los caudales reales de nitrógeno necesarios para diluir la muestra hasta una concentración deseada.

Los caudales requeridos para diluir las muestras, se calculan empleando una corriente de nitrógeno que supere en n cantidad de veces el flujo de entrada al saturador, dependiendo del grado de dilución que se necesite. La concentración de la muestra requerida se calcula con las ecuaciones 1 a 5.

El alcohol Isopropílico, bajo las condiciones experimentales tiene un $X_{Voc} = 0,0158$ %W = 1,584 PPM = 16096,24.

Tabla 15. Dilución Alcohol Isopropílico.

ALCOHOL ISOPROPILICO			Lectura rotámetro
ppm	Diámetro orificio CFO	Flujo real o de dilución	
841	0,4 mm	79,37	135
652		61,49	96
387		36,51	49

La acetona, bajo las condiciones experimentales tiene un $X_{Voc} = 0,109$

%W = 10,903 PPM = 122367,111.

Tabla 16. Dilución Acetona.

ACETONA			Lectura rotámetro
ppm	Diámetro orificio CFO	Flujo real o de dilución	
759	0,7 mm	29,26	37
610		23,50	28
416		16,03	17

Como el gas utilizado para saturar los compuestos orgánicos volátiles en estado líquido es diferente al gas de arrastre en el cromatógrafo, inicialmente se debe identificar el tiempo de retención del N₂ y nombrar el pico.

Para esto hacemos pasar N₂ por el sistema de tuberías del montaje experimental, purgamos las líneas por cierto tiempo, y luego se hace analiza en el micro GC el cromatograma obtenido.

Los parámetros del método usado para identificar los tiempos de retención del N₂ son los mismos usados para la verificación de la muestra patrón ([Ver tabla 12](#)).

Los siguientes son los cromatogramas obtenidos por los dos canales que posee el micro GC: PLOT U y tamiz molecular Molsieve.

Además se aprecia los tiempos de retención del mismo gas en los diferentes canales del micro GC ([Ver Tabla 17](#)).

Figura 14A. Cromatograma obtenido por tamiz molecular Molsieve (Nitrogeno).

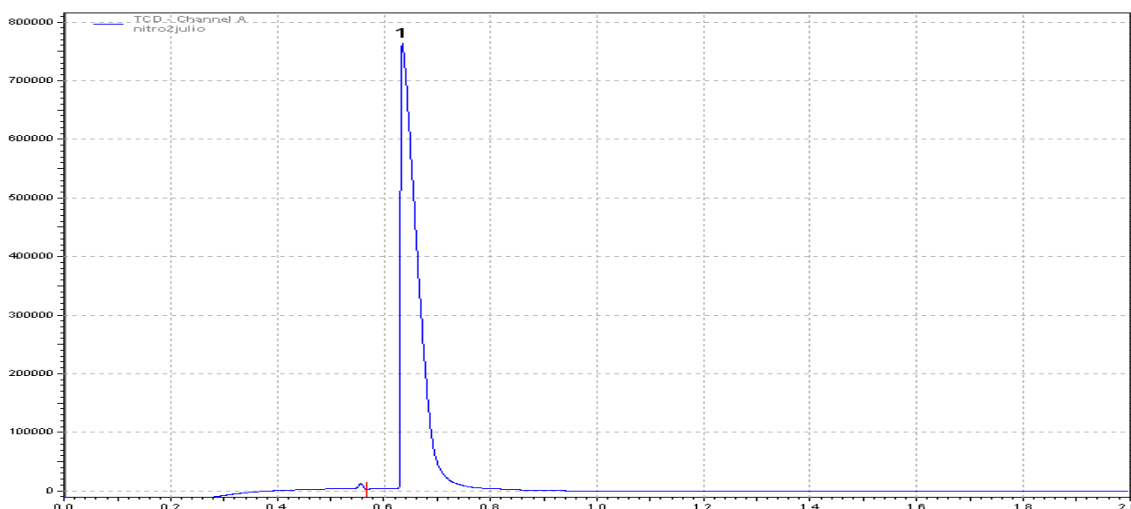


Figura 14B. Cromatograma obtenido por columna PLOT U (Nitrogeno).



Tabla 17. Tiempos de retención del nitrógeno en los canales del micro GC.

Canal	Compuesto	Tiempo de retención
A (Tamiz molecular, Molsieve)	Nitrógeno	0,634
B (Columna capilar PLOT U)	Nitrógeno	0,458

5.2.2. Análisis de los compuestos orgánicos volátiles (acetona/alcohol Isopropílico) a distintas concentraciones.

Inicialmente para el análisis del compuesto orgánico volátil de interés se usa el mismo método de verificación de la muestra patrón ([Ver Tabla 12](#)). Este método es modificado principalmente en parámetros tales como: temperatura de la columna, temperatura de inyección, presión de columna, tiempo de inyección y tiempo de corrida.

Se aumenta la temperatura de la columna y la temperatura de inyección para obtener una mejor elución del compuesto simulando una rampa de temperatura, debido a que nuestro equipo no posee la aplicación de rampas de temperatura. Esto se puede apreciar en métodos utilizados para la detección de acetona y alcohol Isopropílico donde emplean rampas de temperaturas, altas temperaturas de inyección y detección de la muestra ([Ver Anexo 1](#)).

Gracias a que se desea obtener la detección de los compuestos orgánicos a muy bajas concentraciones, se debe aumentar el tiempo de inyección de la muestra en milisegundos, para poder saturar más la columna del compuesto de interés.

La presión de la columna también fue modificada, ya que inicialmente con los parámetros de verificación del gas patrón, se detectaba un pico con mucha

amplitud y poca simetría. Al aumentar la presión de la columna de 15 a 45 psi se obtiene un pico más puntiagudo o de menor amplitud y una mejor simetría. El tiempo de corrida se modifica de 4 a 7 minutos para poder apreciar mejor el pico de los compuestos trabajados. Sin embargo se puede apreciar que los tiempos de retención de estos compuestos en este equipo con una columna PLOT U de 6 metros de longitud son mucho menores que los observados en otras columnas de hasta 30 metros. Debido a esto podemos afirmar que se trabaja cromatografía de gases (VOC`s) a una mayor velocidad que la convencional.

Luego de la modificación de todos estos parámetros del método inicial, se utilizó el siguiente método para la detección de acetona y alcohol Isopropílico a concentraciones entre 1000 y 300 ppm. Durante los experimentos no se activa el canal A del micro GC ya que este no es de nuestro interés.

Para el análisis de dichos cromatogramas, se debe tener en cuenta el protocolo de integración de los picos, donde se introducen los mismos valores de ruido, amplitud y línea base (threshold, width, baseline) para el compuesto.

Se obtuvo un pico no deseado en tiempos de retención cercanos al pico de N₂ que pertenecen a trazas de impurezas de los reactivos utilizados, esto se debe a que los reactivos tenían un 99,8 por ciento de pureza ([Ver Anexo 3](#)).

Tabla 18. Método de detección de los compuestos orgánicos volátiles.

METODO DETECCIÓN ACETONA/ALCOHOL ISOPROPÍLICO		
Canal B		
Inyección	valor	unidades
Tiempo de inyección	40	ms
Tiempo post corrida	60	s
Bombeo de muestra	10	s
Retrolavado	x	
Control de Temperatura		
Entrada de la muestra	95	° C
Inyector	100	°C
Columna	120	°C
Control de presión		
Tiempo de equilibrio	60	s
Columna	45	Psi
Post corrida	35	psi
Sensibilidad	Alta	
Frecuencia de muestreo	20	Hz
Tiempo de corrida	7	min

A continuación se observan los cromatogramas arrojados por el método anterior, en los cuales son apreciables los picos de los VOC`s de interés, para

este caso acetona. Se utiliza el mismo método en cada experimento para notar los cambios en los cromatogramas a medida que se va disminuyendo la concentración del compuesto, y así tener una referencia del método.

Figura 15A. Cromatograma de Acetona a una concentración de 759 ppm.

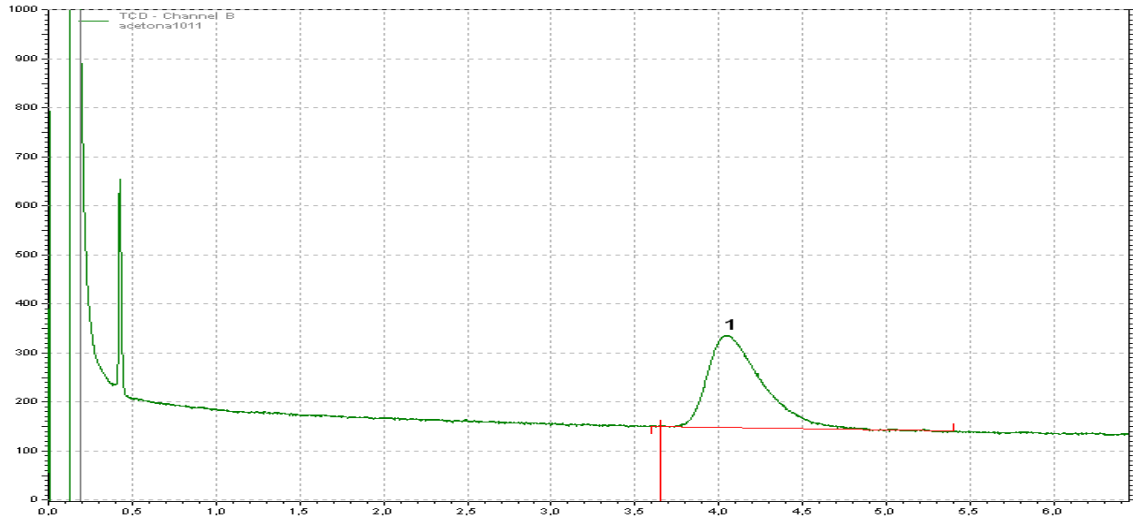


Figura 15B. Cromatograma de Acetona a una concentración de 610 ppm.

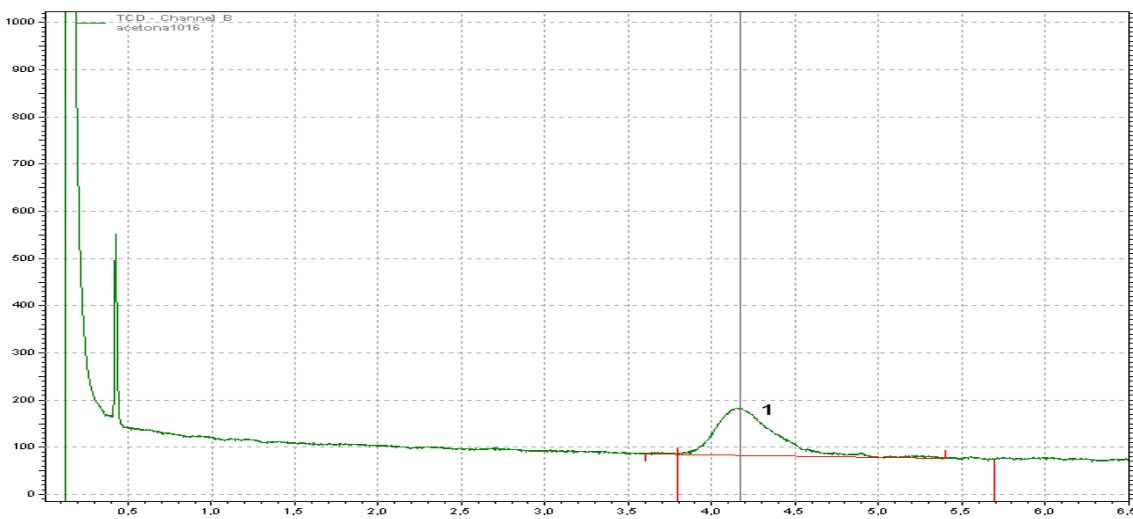
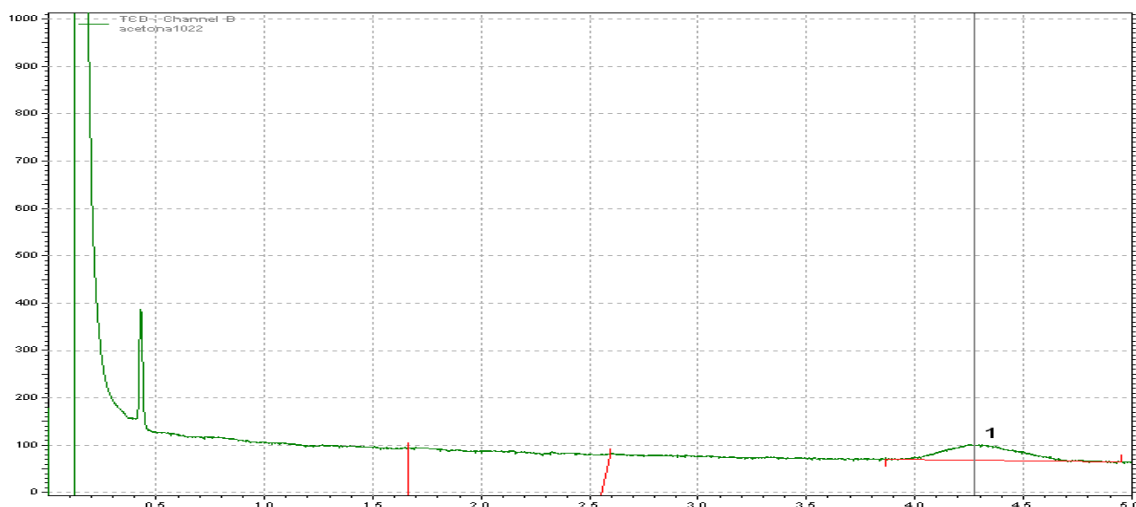


Figura 15C. Cromatograma de Acetona a una concentración de 416 ppm.



Cada experimento fue corrido y analizado tres veces con el fin de garantizar precisión en la medida tanto del tiempo de retención como del área de integración de los picos en el cromatograma. Se usa el programa StatGraphics Plus 5.1 para calcular la desviación estándar como parámetro que define y garantiza la precisión en los datos tomados en cada cromatograma, entre otros ([Ver Anexo 2](#)). De esta manera se calculan los tiempos de retención y áreas integradas para cada compuesto que se muestran a continuación.

Tabla 19. Tiempos de retención y áreas integradas de la acetona a distintas concentraciones.

Acetona		
Concentración (ppm)	Tiempos de retención (s)	Área integrada (μV)
759	4,04433	414569
610	4,15667	220513
416	4,26733	74024

De la igual manera se calcularon los tiempos de retención y las áreas de cada pico para los cromatogramas arrojados por el método para el alcohol Isopropílico a distintas concentraciones.

Figura 16A. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 841 ppm.



Figura 16B. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 652 ppm.

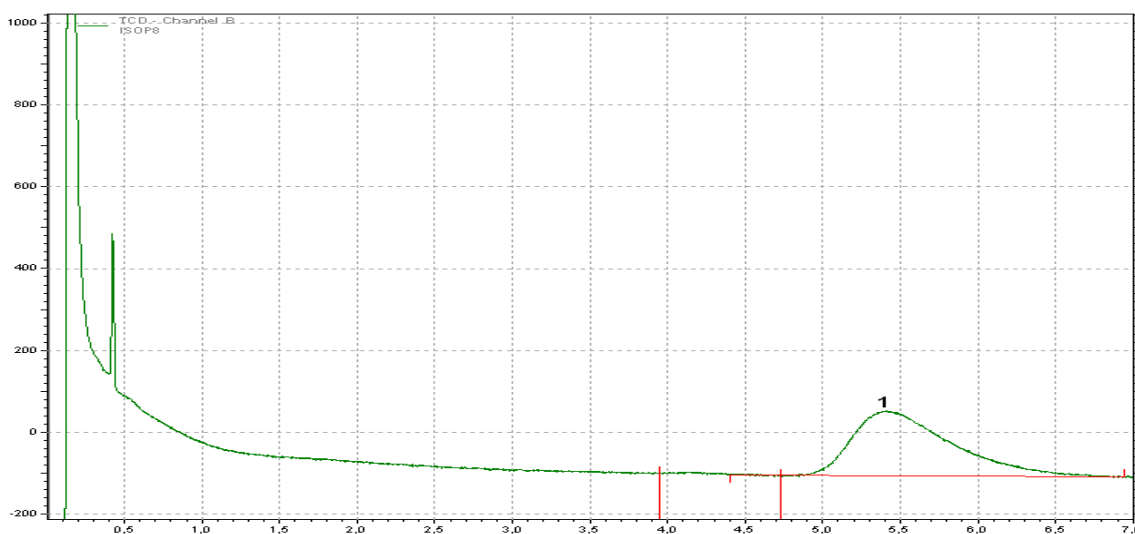


Figura 16C. Cromatograma de alcohol Isopropílico a una concentración de 387 ppm.

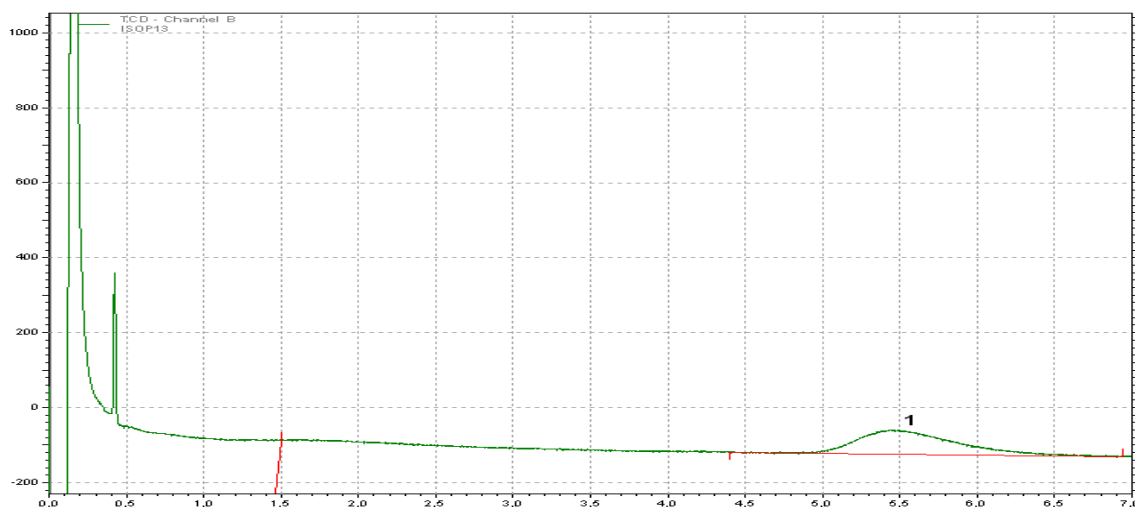


Tabla 20. Tiempos de retención y áreas integradas del alcohol Isopropílico a distintas concentraciones.

Alcohol Isopropílico		
Concentración (ppm)	Tiempos de retención (s)	Área integrada (μV)
841	5,378	1006145
652	5,3786	709928
387	5,4536	271914

Con los datos anteriores de tiempo de retención y área integrada para cada compuesto, se generaliza el método usado para poder calcular la concentración de una muestra dada. Se calcula la regresión para la cual se ajustan mejor los datos y con la ecuación característica de la curva es posible calcular la concentración de la muestra a partir del área de integración del pico. Todos estos cálculos son hechos con la ayuda de StatGraphics Plus 5.1 y se pueden observar a continuación.

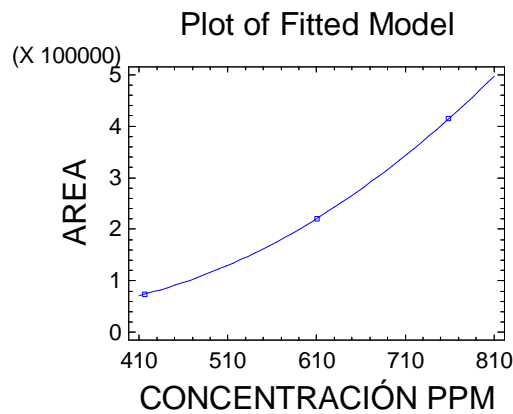
5.2.2.1. Acetona

La regresión con la que mejor se ajustan los datos obtenidos para el compuesto acetona es la polinómica de segundo grado, con un coeficiente de

regresión del 100 %, la siguiente es la ecuación arrojada por el programa con aplicación estadística:

$$\text{Área} = 164803,0 - 881,989 \cdot \text{concentración} + 15956 \cdot \text{concentración}^2 \quad (5)$$

Figura 17. Curva de calibración de la acetona.

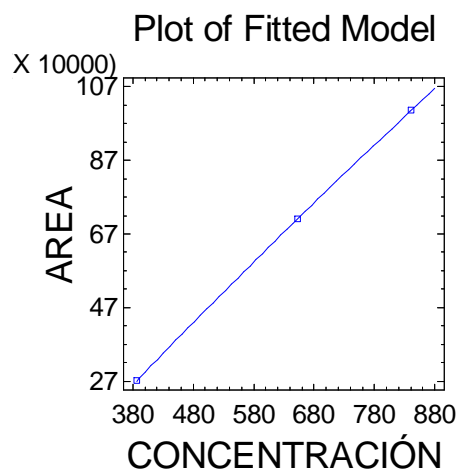


5.2.2.2. Alcohol Isopropílico

La regresión con la que mejor se ajustan los datos obtenidos para el alcohol Isopropílico es la polinómica de segundo grado, con un coeficiente de regresión del 100 %, la siguiente es la ecuación arrojada por el programa con aplicación estadística:

$$\text{Área} = -415325,0 + 1848,78 \cdot \text{concentración} - 0,18854 \cdot \text{concentración}^2 \quad (6)$$

Figura 18. Curva de calibración del alcohol Isopropílico.



Se usan las ecuaciones 5 y 6 para calcular la concentración de los dos VOC's usados en los experimentos a partir de recolecciones tomadas por el cilindro toma muestras. Después de hacer pasar las muestras por el micro GC se encuentran los siguientes cromatogramas que serán analizados:

Figura 19A. Cromatograma de acetona en cilindro toma muestra a una concentración desconocida.

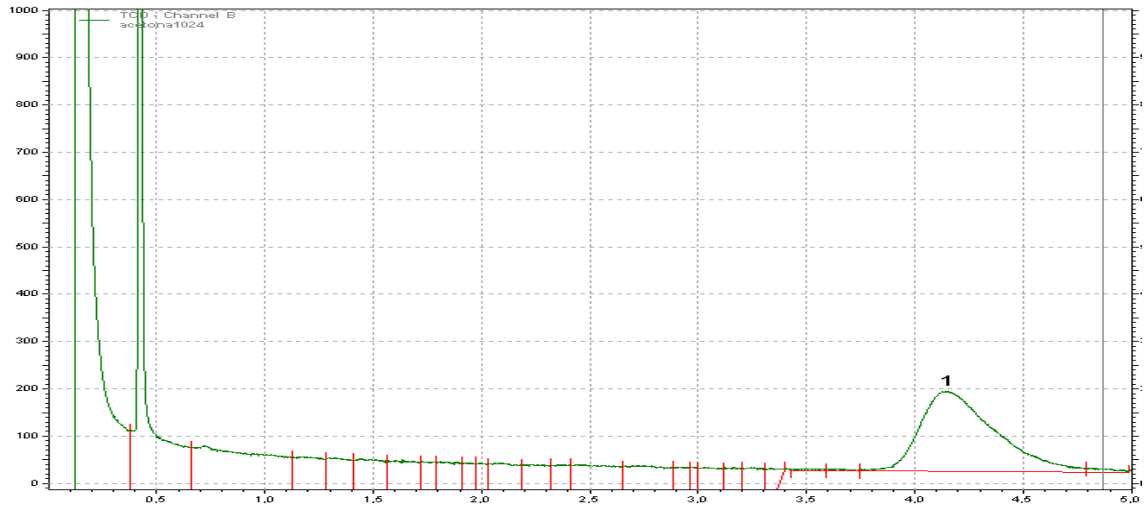
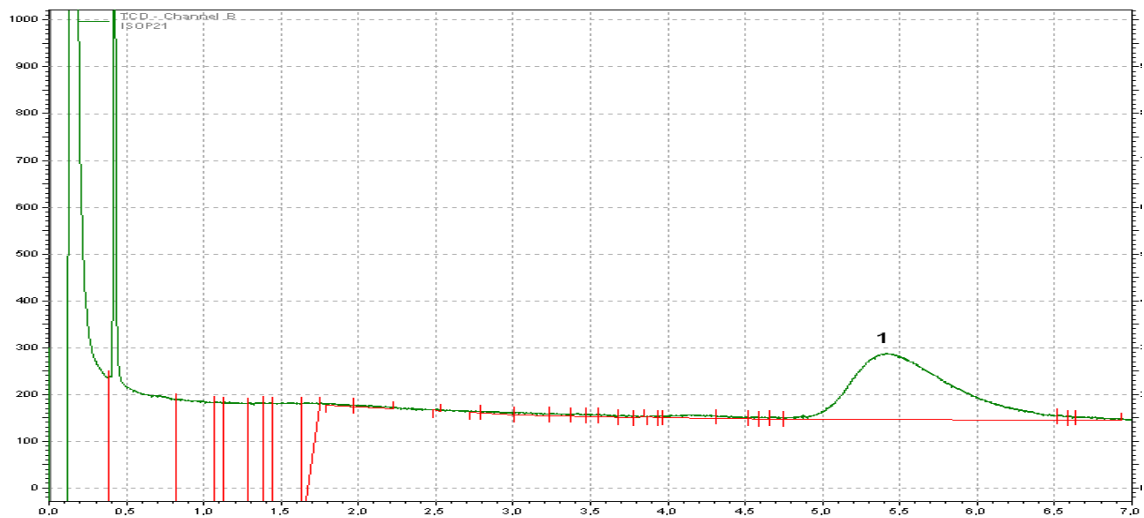


Figura 19B. Cromatograma de alcohol Isopropílico en cilindro toma muestra a una concentración desconocida.



Cada experimento realizado a partir de recolecciones tomadas por el cilindro toma muestras es replicado tres veces, en la siguiente tabla podemos apreciar los resultados obtenidos de estas repeticiones.

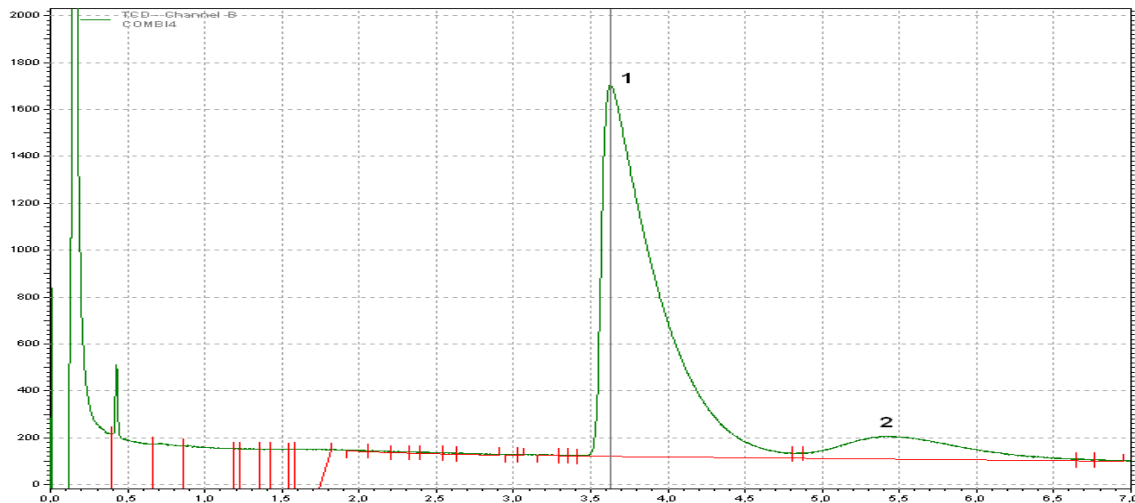
Tabla 21. Concentración de VOC`s a partir de recolecciones en cilindro toma muestra.

19A (1) Cilindro toma muestra con acetona		19B (1) Cilindro toma muestra con alcohol Isopropílico	
área	concentración (ppm)	área	concentración (ppm)
406822	754	637960	607
561444	846	675244	630
784221	958	598260	583

5.2.2.3. Mezcla Acetona/Alcohol Isopropílico.

Después de hacer pasar la muestra de la mezcla Acetona/Alcohol Isopropílico de concentración desconocida por el micro GC se encuentra el siguiente cromatograma:

Figura 20. Cromatograma de la mezcla de Acetona/Alcohol Isopropílico de concentración desconocida.



Se hizo una mezcla de Acetona y alcohol Isopropílico en el saturador a 6,5 °C, y con una rata de flujo de 100 ml/min, de esta manera se busca obtener la concentración de estos compuestos en una mezcla a partir de las ecuaciones (5) y (6) que corresponden a la curva de calibración generadas para ambos compuestos a partir del software estadístico ([Ver Anexo 2](#)).

Tabla 22. Concentración de Acetona y Alcohol Isopropílico en la mezcla a partir de área de integración obtenida.

(1) Acetona			(2) Alcohol Isopropílico		
Área	Concentración (ppm)	Tiempo de retención (s)	Área	Concentración (ppm)	Tiempo de retención (s)
3808358	1813	3,630	541430	548	5,426
3888963	1829	3,623	567746	564	5,429
3904203	1832	3,628	562567	561	5,479

6. CONCLUSIONES

Se hizo una modificación al emplear el método de referencia US EPA 18 donde se utilizan bolsas Tedlar para la captura de muestras de compuestos orgánicos volátiles en fuentes fijas y se cambió por un cilindro toma muestras de doble entrada. Se evidencia que es posible medir las concentraciones de acetona y alcohol Isopropílico generados a partir de un estándar y capturados con esta nueva modificación al método de referencia.

En cada experimento se optimiza el tiempo de análisis hasta 5 minutos, encontrando tiempos de retención de compuesto orgánicos volátiles más rápido que en otros cromatógrafos, por esta razón la cromatografía trabajada es de alta velocidad. Para analizar una mezcla gaseosa que contenga acetona y alcohol Isopropílico por cromatografía de alta velocidad es necesario seguir el protocolo de medición para el muestreo y el análisis descrito anteriormente ([ver protocolo](#)).

Existe un límite de detección del micro GC Agilent 3000 donde la concentración del compuesto es tan pequeña, que no es detectada adecuadamente y se genera un ruido que puede llegar a ser hasta el 10 por ciento del pico del compuesto en el cromatograma.

Se realizó una curva de calibración para acetona y alcohol Isopropílico donde se identificó el área de integración de estos compuestos en el cromatograma a partir de concentraciones conocidas entre 1000 y 300 ppm. Con esta curva se calcularon ecuaciones (5) y (6) que describen el comportamiento del área de integración de los compuestos orgánicos volátiles a distintas concentraciones. Se observa que hay una disminución del área de integración en los cromatogramas de acetona y alcohol Isopropílico a medida que disminuye la concentración del mismo, lo que muestra que son directamente proporcionales. Se concluye que se puede cuantificar la concentración de un compuesto orgánico volátil en un micro GC dependiendo del área de integración del mismo y con una curva de calibración conocida de antemano.

Los intervalos de confianza con un 95% de confianza apreciados en el [anexo 2](#), garantizan que las medidas tomadas con este protocolo de medición y muestreo de VOC's tendrán buena precisión en experimentos futuros.

7. RECOMENDACIONES

Se debe tener especial cuidado con el micro GC, este siempre debe estar conectado a una fuente de Helio, o de gas de arrastre utilizado. Tener presente que en cada corrida el cilindro de gas de arrastre este abierta y a la presión adecuada.

Son necesarias las pruebas de fuga en la red de tuberías para evitar errores en los cálculos de las concentraciones de las muestras. Así también se evita perder presión y lecturas erróneas de caudales.

Se debe calibrar el flujómetro con el gas utilizado para el saturador (N_2) a la presión que se desea trabajar. Es importante notar que a cada presión la sensibilidad del flujómetro y el caudal son diferentes. Además, se debe tener un control riguroso de temperatura en el saturador, ya que es la variable primaria o variable fundamental que nos determina la concentración del compuesto orgánico volátil, debido a que se trabaja con la ecuación de Antoine.

Inicialmente se debe calibrar el cromatógrafo de gases con una mezcla de gases de concentración conocida y el cromatograma con los tiempos de retención típicos suministrados por AGILENT. Los nuevos cromatogramas obtenidos deben tener tantos picos como muestra el cromatograma suministrado por la firma del equipo, y tiempos de retención similares. Después de calibrado el equipo se puede identificar o estimar en que tiempos de retención aparecerán los compuestos orgánicos a analizar.

Es de vital importancia manipular los parámetros en el método de análisis, para obtener la mejor elución, definición e identificación del compuesto en el cromatograma. Tener en cuenta que la temperatura, presión en la columna y el tiempo de inyección, son variables importantes al momento de identificar un compuesto en el cromatógrafo de gases.

Al momento de analizar la muestra recolectada a sobrepresión en el cilindro toma muestras, se debe tener en cuenta el control de la temperatura de la muestra, ya que es una variable principal para la determinación de la concentración del compuesto en el cromatógrafo de gases.

8. REFERENCIAS

1. <http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net>
2. RESOLUCIÓN 361 del 2001 Departamento técnico administrativo del medio ambiente. DAMA.
3. Principios De Análisis Instrumental, Skoog-Holler-Nieman, Quinta Edición, Sección V.
4. Method 18 - measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography, U.S EPA.
5. Using the Agilent 6890 GC and Agilent 5973 MS system for EPA method 524.2 (Application), U.S EPA.
6. Adsorption of different VOC onto soil mineral from gas phase: influence of mineral. Type of VOC, and air humidity.
7. Novel aqueous foams for suppressing VOC emission.
8. Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings.
9. Standard Test Method for Specification of the Volatile Organic Compounds (VOC's) in Low VOC Content Waterborne Air-Dry Coatings by Gas Chromatography.
10. Standard Test Method for Determining the Amount of Volatile Organic Compound (VOC) Released From Waterborne Automotive Coatings and Available for Removal in a VOC Control Device (Abatement).
11. Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Compound (VOC) Content of Electrical Insulating Varnishes.
12. Standard Specification for Low Volatile Organic Compound (VOC) Corrosion-Inhibiting Adhesive Primer for Aluminum Alloys to be Adhesively Bonded.
13. Quantifying Volatile Organic Compounds in Porous Media.

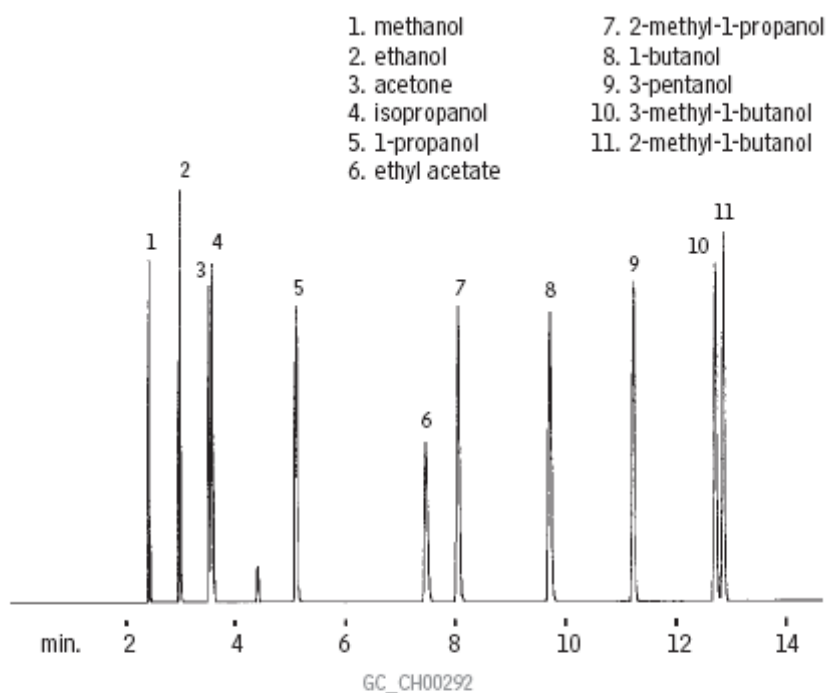
14. <http://www.chem.agilent.com/>
15. Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. Industria grafica. Comisión nacional del medio ambiente, Santiago de Chile, agosto 1999.
16. http://www.swagelok.com/search/find_resources_results.aspx?DTYPE=CA
17. POLING, BRUCE; PRAUSNITZ, JOHN & O'CONNELL, JOHN. "The Properties of Gases and Liquids". 5th edition. McGraw Hill. New York. 2001.
18. Metal orifice assemblies. O'KEEFE CONTROLS CO. www.okcc.com

9. ANEXOS

9.1. ANEXO 1

Cromatogramas donde se detecta acetona y alcohol Isopropílico, con rampas de temperaturas, otras columnas con distintas dimensiones a la utilizada en el análisis (PLOT U) y otros detectores.

Figura 21. Cromatograma acetona/alcohol Isopropílico con detector tipo FID.



60m, 0.32mm ID, 1.0 μ m Rtx®-5 (cat.# 10257)
0.03 μ L split injection of a neat alcohols mix

Oven temp.: 25°C (hold 4 min.) to 80°C @
8°C/min. (hold 5 min.)
Inj. & det. temp.: 200°C
Carrier gas: hydrogen
Linear velocity: 40cm/sec. (flow rate: 3.2cc/min.)
FID sensitivity: 128 x 10⁻¹¹ AFS
Split ratio: 40:1

Figura 22. Cromatograma acetona con detector TCD.

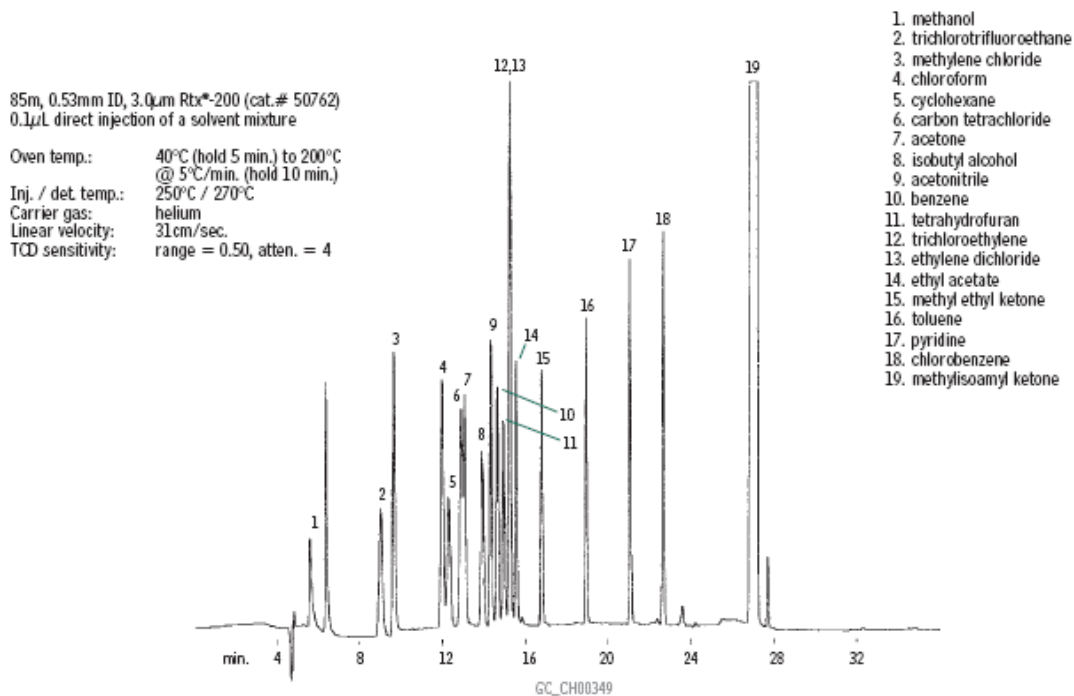
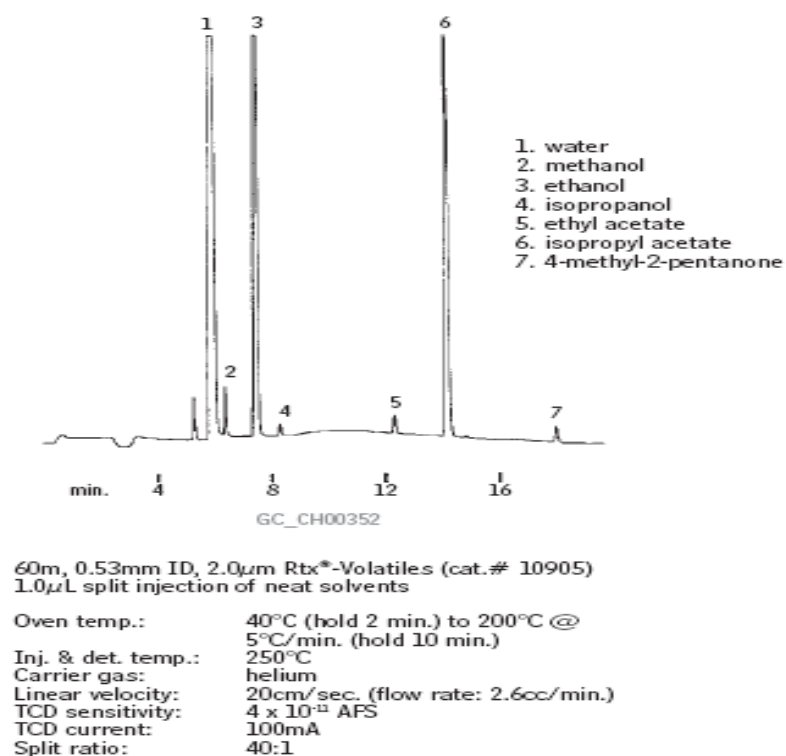


Figura 23. Cromatograma alcohol Isopropílico con detector TCD.



9.2. ANEXO 2

Tablas StatGraphics Plus 5.1

Tabla 23. Parámetros estadísticos para la acetona a 759 ppm.

ACETONA A 759 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	414569	4,04433
Mediana	418820	4,037
Desviación estándar	12060,1	0,0172143
Mínimo	400959	4,032
Máximo	423928	4,064
Media	414569 +/- 29959,1	4,04433 +/- 0,04276
Intervalo confianza 95%	[384610;444528]	[4,00157;4,0871]

Tabla 24. Parámetros estadísticos para la acetona a 610 ppm.

ACETONA A 610 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	220513	4,15667
Mediana	216415	4,155
Desviación estándar	20651,8	0,012583
Mínimo	202218	4,145
Máximo	242907	4,170
Media	220513 +/- 51301,9	4,15667 +/- 0,03125
Intervalo confianza 95%	[169211;271815]	[4,12541;4,18792]

Tabla 25. Parámetros estadísticos para la acetona a 416 ppm.

ACETONA A 416 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	74024	4,26733
Mediana	76395	4,269
Desviación estándar	5389,02	0,007637
Mínimo	67856	4,259
Máximo	77821	4,274
Media	72024 +/- 13387,1	4,26733 +/- 0,01897
Intervalo confianza 95%	[60636,9;87411,1]	[4,2483;4,2863]

Tabla 26. Parámetros estadísticos para alcohol Isopropílico a 841 ppm.

ALCOHOL ISOPROPÍLICO A 841 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	1006145	5,378

Mediana	1024066	5,386
Desviación estándar	42541,2	0,025942
Mínimo	957575	5,349
Máximo	1036793	5,399
Media	1006145 +/- 105678	5,378 +/- 0,0644
Intervalo confianza 95%	[900466;1111823]	[5,3135;5,4424]

Tabla 27. Parámetros estadísticos para alcohol Isopropílico a 652 ppm.

ALCOHOL ISOPROPÍLICO A 652 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	709928	5,3786
Mediana	705370	5,368
Desviación estándar	12652,5	0,02665
Mínimo	700186	5,359
Máximo	724228	5,409
Media	709928 +/- 31430,6	5,3786 +/- 0,066207
Intervalo confianza 95%	[678497;741359]	[5,3124;5,4448]

Tabla 28. Parámetros estadísticos para alcohol Isopropílico a 387 ppm.

ALCOHOL ISOPROPÍLICO A 387 PPM		
Parámetro estadístico	área	Tiempo retención (min)
Promedio	271914	5,45367
Mediana	277572	5,445
Desviación estándar	9860,92	0,028023
Mínimo	260528	5,431
Máximo	277643	5,485
Media	271914 +/- 24495,9	5,45367 +/- 0,06961
Intervalo confianza 95%	[247418;296410]	[5,3840;5,5232]

1.3. ANEXO 3

Tabla 29. Porcentaje de Pureza de la acetona y el alcohol Isopropílico.

Pureza de compuestos			
Alcohol isopropílico		Acetona	
Pureza	99,8 %	Pureza	99,8 %
Cloro	300 ppb	Ciclohexano	0,1 %
NO _x Nitrato	300 ppb	Diacetano	0,02 %
PO ₄	500 ppb	Etanol	0,01 %
SO ₄	1000 ppb	Metanol	0,05 %
Acetona	0,01 %	2-Propanol	0,05%
Etanol	0,01 %		
Isopropil eter	0,01 %		
Metanol	0,01 %		
1-Propil alcohol	0,1 %		