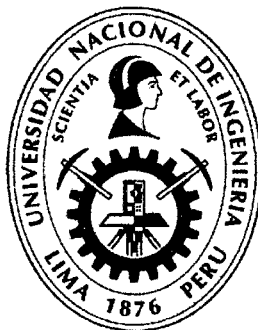


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela Profesional de Química**



Tesis para optar el Título Profesional de:

**Licenciado en Química**

Titulada:

**“Caracterización de compuestos livianos de petróleo y pesticidas  
organoclorados por cromatografía de gases”**

Presentado por:

**Zavala Inga César Humberto**

Asesor:

**Dr. Gino Picasso Escobar**

LIMA-PERÚ

**2012**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse**

## TABLA DE CONTENIDOS

	<b>Página</b>
TABLA DE CONTENIDOS.	2
RESUMEN.	5
AGRADECIMIENTOS.	6
GLOSARIO USADO EN ESTE TRABAJO.	7
I. INTRODUCCIÓN.	8
I.1 Importancia del estudio de los métodos cromatográficos.	8
I.2 Objetivos.	9
I.3 Relevancias del tema.	10
II. FUNDAMENTO TEÓRICO.	11
II.1 Consideraciones generales en cromatografía.	11
II.1.1 Teorías del proceso cromatográfico.	12
II.1.1.1 Teoría clásica o estática.	12
II.1.1.2 Teoría cinética o dinámica.	14
II.2 Cromatografía de gases.	20
II.2.1 Ventajas de la cromatografía de gases.	20
II.2.2 Desventajas de la cromatografía de gases.	21
II.3 Descripción del cromatógrafo de gases.	21
II.3.1 Fuente de gas.	23
II.3.1.1 Sistema abastecedor de gases.	24
II.3.2 Sistema de inyección o introducción de muestra.	24
II.3.2.1 Inyectores para columnas empacadas.	25
II.3.2.2 Inyectores para columnas capilares.	26
II.3.2.3 Sistema de inyección auxiliar.	29
II.3.3 Horno termostatzado.	31
II.3.3.1 Cromatografía isothermal.	31
II.3.3.2 Cromatografía con temperatura programada.	31

PARTE EXPERIMENTAL.	32
III. CONDICIONES PREVIAS PARA EL ESTUDIO CROMATOGRÁFICO.	33
III.1 El Cromatograma.	34
III.2 Análisis Cualitativo.	34
III.3 Análisis Cuantitativo.	35
III.4 El gas licuado de petróleo.	39
II.4.1 Origen.	39
II.4.2 Obtención del propano y butano.	39
II.4.3 Beneficios que presenta el gas licuado de petróleo.	40
III.5 El gas natural.	40
III.5.1 Origen.	40
III.5.2 Principales características del gas natural.	41
III.5.3 Beneficio que ofrece el gas natural.	41
III.6 El biogás.	42
III.6.1 La producción de biogás por descomposición anaeróbica.	42
III.6.2 Fuentes de origen animal y agrícola para la producción de metano.	43
III.7 Plaguicidas organoclorados.	43
III.7.1 Clasificación de los compuestos organoclorados.	43
III.8 Descripción de las configuraciones en el equipo experimental.	46
III.9 Configuraciones empleadas para el método de análisis de las muestras.	46
III.9.1 Primera configuración.	46
III.9.2 Segunda configuración.	47
III.9.3 Tercera configuración.	48
III.9.3.1 Con metanizador.	48
III.9.3.2 Sin metanizador.	48
III.9.4 Cuarta configuración.	49
III.10 Columnas disponibles para el análisis.	50
III.11 Método de lectura cromatográfica.	51
III.11.1 Cálculo de área del cromatograma.	51

IV. MUESTRAS ANALIZADAS EN ESTE TRABAJO.	52
IV.1 Descripción general de las muestras estudiadas.	52
IV.2 Muestras estudiadas.	54
IV.2.1 Análisis de gas licuado de petróleo (GLP).	54
IV.2.1.1 Primera prueba.	56
IV.2.1.2 Segunda prueba.	61
IV.2.1.3 Muestras de GLP.	68
A. GLP doméstico.	68
B. GLP del montacarga.	71
IV.3 Análisis de gas natural (GN).	74
IV.3.1 Identificando hidrocarburos en el gas natural.	75
IV.3.2 Método para el análisis de gas natural.	76
IV.4 Análisis del biogás.	78
IV.4.1 Muestras estandares.	79
IV.4.1.1 Dióxido de carbono.	79
A. Con metanizador.	80
B. Sin metanizador.	81
IV.4.1.2 Aire sintético.	81
IV.4.1.3 Sulfuro de hidrógeno.	82
IV.4.2 Muestra del biogás de estiércol de caballo.	82
IV.5 Análisis de pesticidas organoclorados.	85
IV.5.1 Muestra estándar.	85
IV.5.2 Muestra de hilos para la confección textil.	86
IV.6 Resumen de resultados.	89
VI. CONCLUSIONES.	90
VII. CITAS BIBLIOGRAFICAS.	91
VIII. ANEXOS.	94

## RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de métodos cromatográficos para análisis de gas licuado de petróleo, gas natural, biogas y muestras de pesticidas usados en la agricultura. Se han preparado procedimientos de análisis de GLP, GN, biogás y pesticidas clorados (lindano y aldrín) mediante el cromatógrafo de gases (VARIAN 450 GC) encontrando la configuración más apropiada que incluye el diseño del esquema experimental: cantidad y concentración de la muestra, las posiciones de conexión de las válvulas de 6 vías (entrada y salida de la muestra) con la columna del cromatógrafo (empacada o capilar) y finalmente el acondicionamiento de los detectores (TCD, FID y ECD) y metanizador para obtener en el menor tiempo los picos con la mayor resolución y reproducibilidad.

En el caso de GLP, se han identificado y cuantificado todos los picos con ayuda de dos procedimientos, mediante reguladores máscicos y mediante una bombilla de vidrio de recolección de gases, siendo esta última con la que se obtuvo los mejores resultados. Con el objeto de separar los picos de los isómeros: n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano.

Para el GN, se han identificado los hidrocarburos presentes con el método de lectura recomendado para el análisis de GLP. Luego, se preparó otra configuración para detectar compuestos de azufre, en especial sulfuro de hidrógeno.

En el caso del biogas, se usó el mismo método de análisis y de lectura para GN, identificándose fundamentalmente aire, metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

Para el caso de pesticidas organoclorados, el método de análisis fue más minucioso debido a que se analizó una muestra de hilos disueltos en isooctano con concentraciones a nivel de trazabilidad y usando el detector de captura electrónica (ECD) donde los resultados obtenidos han permitido identificar al lindano en presencia de isooctano que se usó como solvente.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Las personas que cito a continuación han ayudado, en algún modo, a que este trabajo llegase a su fin. A ellas va todo mi agradecimiento.

- A mis padres Humberto y Florencia que siempre han estado cerca de mi apoyándome y dándome ánimos en todo momento.
- A mi director de tesis, Dr. Gino Picasso Escobar; por su constancia, su fe en mis posibilidades y su acertada labor de dirección han hecho posible este trabajo.
- Al Ing. Enrique Neira por brindarme sus conocimientos y experiencia en los métodos cromatográficos y su apoyo en la toma de muestras de GLP.
- A Amed Zamora y Sebastián Ucharima por ser tan cordiales y serviciales, fueron de gran ayuda en la realización de esta tesis.

## **GLOSARIO USADO EN ESTE TRABAJO**

<b>GC</b>	Cromatógrafo de Gases.
<b>GN</b>	Gas Natural.
<b>GLP</b>	Gas Licuado de Petróleo.
<b>TCD</b>	Detector de Conductividad Térmica .
<b>FID</b>	Detector de Ionización de Llama.
<b>ECD</b>	Detector de Captura de Electrones.
<b>BTU</b>	British Thermal Unit.
<b>DDT</b>	Dicloro Difenil Tricloroetano.
<b>DDD</b>	Dicloro Difenil Dicloroetano.
<b>DDE</b>	Dicloro Difenil Dicloroetileno.
<b>RSD</b>	Relative standard deviation.
<b>UMA</b>	Unidad de masa atómica.
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>OSINERGMIN</b>	Organismo Supervisor de la inversión en energía y minería.

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. Importancia del estudio de los métodos cromatográficos:

El método cromatográfico de separación constituye el método analítico más frecuentemente usado para determinar la composición de mezclas de volátiles o gases. Tanto la cromatografía de gases (GC) como la cromatografía líquida (LC) son ampliamente usadas en innumerables aplicaciones en laboratorios por su versatilidad y simpleza. Ambas técnicas aunque similares en principio pero son bastante diferentes en sus aplicaciones [1]. En GC un factor importante en la separación analítica es la columna y el material de empaque pues dependiendo de su naturaleza es posible separar con éxito una mezcla tan complicada como isómeros, imposible de lograr por técnicas analíticas convencionales y en LC un factor importante en la separación es la combinación adecuada del material de columna con la composición de la fase móvil [2].

Los trabajos en cromatografía de gases están dirigidos fundamentalmente en la investigación de nuevos materiales en columnas basados en polímeros [3] o en columnas tubulares [4], en la aplicación usando nuevas técnicas para analizar mercaptanos mediante cromatografía de gases multidimensional (combinación del GC con tecnología de flujo capilar y detección por ionización de flama) [5] o en aplicación de cromatografía de gases inversa para el estudio de propiedades fisicoquímicas de algunos componentes que forman parte de la composición de la columna [6]. Las limitaciones de aplicación del GC a compuestos térmicamente estables y suficientemente volátiles han sido objeto de algunos trabajos para extender el análisis compuestos moleculares de alto peso molecular mediante tratamientos previos como pirólisis, termólisis química, entre otros [7]. Existen trabajos especiales que fusionan las técnicas cromatográficas con la espectrometría de gases para caracterizar compuestos odorantes usados en la industria vinícola y su relación con los atributos saborizantes [8], también estudios en olfatometría para analizar algunos saborizantes en comidas [9], así como la determinación de pesticidas en las plantaciones del té, considerando las medidas restrictivas de calidad que ha impuesto el gobierno de Estados Unidos y Japón a las importaciones de esta planta procedente de la China [10] o la determinación de fenoles o clorofenoles, compuestos clasificados como tóxicos prioritarios por el EPA (Environmental Protection Agency) por su persistencia, propiedades organolépticas desagradables y alto poder cancerígeno [11].



En la literatura también hay trabajos cromatográficos con mezclas de gases como propano en nitrógeno y propano en aire, este último propuesto por el NIST (National Institute of Standards and Technology) como material de referencia certificado en la manufactura de automóviles [12], para medir la cantidad de hidrocarburos en los tubos de escape así como evaluar las cantidades de nitrógeno y monóxido de carbono. Estos gases según las disposiciones ambientales del EPA, todos los autos en venta en Estados Unidos deben cumplir los límites denominados Low Emission Vehicle (LEV) que pone como SMR (standar reference material) al propano con 100 nmol/mol [13]. En el estado de California se cumplen disposiciones aun más estrictas denominadas super ultralow Low Emission Vehicle (SULEV) que se orienta a una emisión casi cero de gases de efecto invernadero.

Este trabajo es una contribución al análisis de mezclas en fase gas de GLP (gas licuado de petróleo), gas natural y de algunos pesticidas clorados usados en la agricultura. El problema consistió en el establecimiento de procedimientos cromatográficos verificables y reproducibles de mezclas reales de gases de petróleo y pesticidas que han llegado a nuestro laboratorio de diferentes empresas para la cuantificación de los componentes con ayuda de estándares internos y externos. La propuesta de los procedimientos experimentales en todos los casos ha sido compleja y ha exigido la combinación de la columna adecuada (capilar o empacada según el caso) con las válvulas de configuración y el sistema de inyección (split o splitless según el caso) con los estándares certificados que hemos obtenido en cada caso. Los procedimientos sistematizados en este trabajo apuntan a la organización de los experimentos cromatográficos con fines de certificación de algunos métodos para el análisis de GLP y GN.

## **I.2 Objetivos:**

El objetivo de este trabajo general persigue el desarrollo de métodos cromatográficos con configuraciones específicas para el análisis de gases de petróleo, biogas y pesticidas. El objetivo específico es el estudio de la composición de muestras de gas natural (GN), gas licuado de petróleo (GLP), biogás y pesticidas organoclorados mediante un cromatógrafo de gases.

### **I.3 Relevancia del tema:**

Los procesos de refinación de petróleo son importantes para obtener diferentes derivados, por ejemplo mediante refinación primaria se puede obtener diferentes destilados, entre los cuales se tienen gas húmedo, naftas o gasolinas, queroseno, gasóleos atmosféricos o diésel y gasóleos de vacío. Entre los derivados, los gases de petróleo representan un importante producto usado principalmente como combustible industrial. Gran parte de las aplicaciones del gas de petróleo depende de su composición para su uso industrial y doméstico desde el punto de vista energético y ambiental [14].

El temario de esta tesis consiste en la preparación de procedimientos de análisis de muestras reales de GLP, GN, biogas y pesticidas organoclorados mediante el cromatógrafo de gases (VARIAN GC450), equipo adquirido por la Facultad de Ciencias a través del Proyecto FYNcyT-UNI con ayuda financiera del Banco Interamericano de Desarrollo (BID) y que ha sido instalado en el laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias que dirige el Dr. Gino Picasso. Este proyecto propone metodologías de análisis mediante cromatografía de gases y el estudio de la configuración más apropiada que incluye el diseño del esquema experimental: cantidad y concentración de la muestra, las posiciones de conexión de las válvulas de 6 vías (entrada y salida de la muestra) con la columna del cromatógrafo (empacada o capilar) y finalmente el acondicionamiento de los detectores (TCD, FID y ECD ) y metanizador para obtener en el menor tiempo posible la separación de los componentes ya sea pertenecientes al GLP, GN, biogás y al pesticidas procedente de proveedores nacionales con la mayor resolución y reproducibilidad.

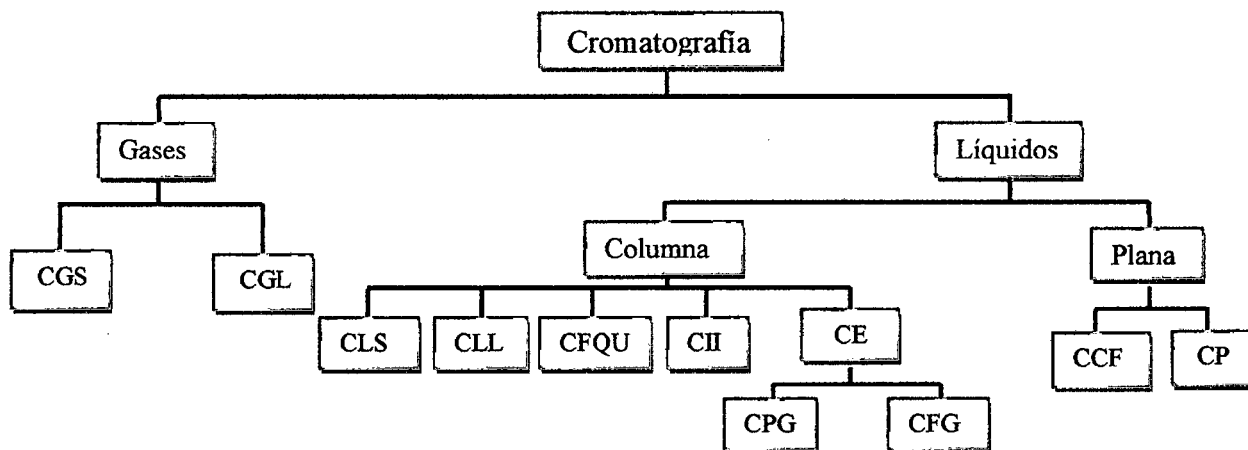
## II. FUNDAMENTO TEÓRICO

### II.1 Consideraciones generales en cromatografía:

La cromatografía es un método de separación en la cual, los componentes de la muestra, se distribuyen entre dos fases de diferente naturaleza, como consecuencia de la variación de velocidad que se establece al ser arrastrados por una fase móvil, líquida o gaseosa, a través de una fase estacionaria, sólida o líquida [15]. Las fases cromatográficas son dos:

1. **La fase móvil:** Es la que fluye a través de una fase estacionaria, arrastrando con ella a los compuestos de la mezcla.
2. **La fase estacionaria:** Es donde se retienen los componentes de la muestra, y a través de la cual fluye la fase móvil arrastrando a los mismos.

Según, Giddings [16], la cromatografía se puede clasificar por sus variantes: fase móvil, fase estacionaria, mecanismo de retención, forma de contacto entre fases, entre otros. En el siguiente esquema se muestra las diferentes variantes en cromatografía, clasificadas según la fase móvil, que es la más aceptada en la literatura [17]:



**Figura 1.** Clasificación de los métodos cromatográficos: CGS= Cromatografía de gas – sólido; CGL= Cromatografía de gas – líquido; CLS=Cromatografía de líquido – sólido; CLL= Cromatografía líquido-líquido; CFQU= Cromatografía de fase químicamente unida; CII= Cromatografía de intercambio iónico; CE= Cromatografía de Exclusión; CCF= Cromatografía de capa fina; CP= Cromatografía de papel; CPG= Cromatografía de permeación en gel; CFG= Cromatografía de filtración en gel. [17]

### II.1.1 Teorías del proceso cromatográfico:

El proceso cromatográfico es complejo pues comprende fenómenos tales como hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión. Hasta la fecha se han propuesto diferentes teorías para explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las teorías más difundidas son: La teoría clásica o estática de los platos teóricos (Martin y Synge) y la teoría dinámica o cinética (Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjenitzer) que se diferencian básicamente en el fundamento fenomenológico para explicar el comportamiento de las fases (móvil y estacionaria) ya sea desde el punto de vista termodinámico (teoría estática) o del punto de vista cinético (teoría dinámica). A continuación se explican las teorías con mayor detalle:

#### II.1.1.1 Teoría clásica o estática:

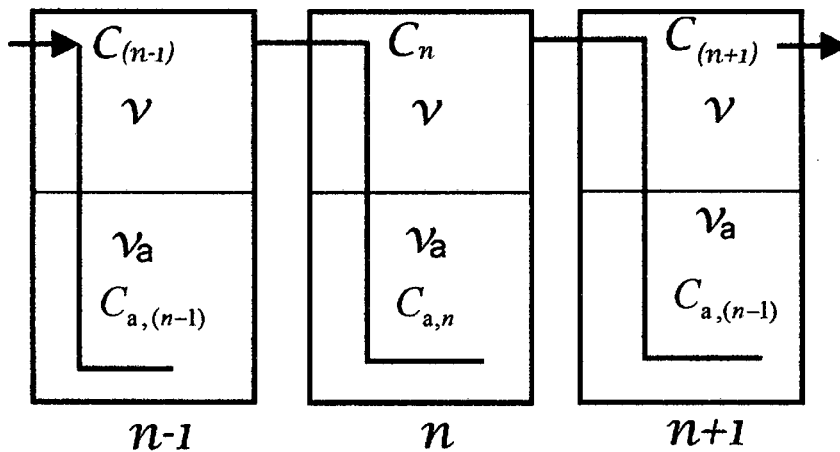
La teoría clásica fue propuesta en 1941 por Martin y Synge [18] (ambos premios nobel de química 1952 por la teoría cromatográfica de partición), en la cual se asemeja la columna cromatográfica con una columna de destilación. Se considera un sistema estático en equilibrio, en el cual el soluto recorre la columna mediante una serie de equilibrios, cada uno de los cuales se alcanza, en toda su extensión, en un segmento o porción de la columna, llamado **plato teórico**. Se supone que la columna cromatográfica está dividida en una serie de segmentos o platos teóricos, donde se producen un equilibrio de distribución del soluto entre la fase móvil y la estacionaria.

$$A_{f.móvil} \Leftrightarrow A_{f.estacionaria} \quad (1)$$

En la figura 2 vemos el balance material de un componente dado en el plato número  $n$ . En la introducción de gas de volumen  $dV$  en este plato ingresan  $C_{(n-1)} dV$  moles de este componente (donde  $C_{(n-1)}$  es su concentración en la fase gaseosa del plato  $(n-1)$  antes de la introducción (impulso) del gas). Como resultado de este impulso del gas, del plato número  $n$  entra en el plato  $(n+1)$  el mismo volumen de gas  $dV$ , que contiene  $C_n dV$  moles del componente dado. De esta manera, en el plato número  $n$ , este componente queda en exceso (positivo o negativo, según sea mayor o menor la concentración  $C_{(n-1)}$  con respecto a la concentración  $C_n$ ), siendo igual a  $(C_{(n-1)} - C_n) dV$  moles. Esta cantidad se distribuye en el plato número  $n$  entre la fase fija y la gaseosa, provocando la correspondiente variación de la concentración de la fase gaseosa en  $dC_n$

y de la fase inmóvil en  $dC_{a,n}$ , así como las variaciones de las cantidades correspondientes del componente en  $v dC_n$  y  $v_a dC_{a,n}$ , donde  $v$  y  $v_a$  son los volúmenes del gas y de la fase fija en el plato (igual para todos los platos). De esta manera:

$$(C_{n-1} - C_n)dV = v dC_n + v_a dC_{a,n} \quad (2)$$



**Figura 2.** Distribución del analito entre las fases estacionaria y móvil a través de los platos teóricos [19]

Según la Teoría de Platos, una columna cromatográfica está constituida por una serie de platos que contiene la fase estacionaria. Supone que el volumen de fase estacionaria en cada plato es constante; que el volumen de fase móvil es constante de plato a plato; y que en cada uno de ellos las dos fases están en equilibrio, y el valor del coeficiente de distribución es constante e independiente de la concentración del soluto. Según esta teoría, la separación se produce como consecuencia de estas transferencias por lo que la eficacia de la columna dependerá del número de equilibrios que tiene lugar en el interior de la columna durante la elución, es decir, depende del número de platos teóricos ( $N$ ) que tenga la columna. Cuanto más estrecho sea el plato teórico, mayor número de ellos habrá para una longitud  $L$  de columna, por tanto, la eficacia de la columna será inversamente proporcional a la altura equivalente del plato teórico (AEPT) y directamente proporcional al número de platos:  $AEPT = H = \frac{L}{N}$

La ecuación final que rige en esta teoría es:

$$N = 16(t_r/w)^2 \quad (3)$$

Donde  $t_r$  es el tiempo de retención de un analito en particular y  $w$  es el ancho efectivo de banda.

La elución implica la purificación de una especie por lavado en una columna mediante la adición continua (en GC es por la aplicación de presión) de fase móvil. Cuando los solutos viajan a través de la columna los picos se ensanchan y más aun cuanto más larga es la columna, por tanto para determinar si una separación es posible tenemos que tener en cuenta dos factores:

1. La diferencia en la velocidad de migración de los solutos, que determina la posición de los picos en el cromatograma.
2. La velocidad finita que tarda en alcanzarse el equilibrio en cada plato teórico, que traerá el ensanchamiento en las bandas del cromatograma.

La principal desventaja de la Teoría de los Platos Teóricos es la falta de conexión entre la eficiencia de la columna cromatográfica, el tamaño de la partícula, la difusión, la velocidad de flujo y la temperatura; otra desventaja es que utiliza un modelo basado en muchas suposiciones (fases inmóviles, ausencia de difusiones por desplazamiento de materia, entre otros).

La Teoría cinética considera el proceso cromatográfico en función de los factores cinéticos que intervienen en él, por lo que complementa bastante bien la teoría en la que se sustenta la eficacia del proceso de separación.

#### **II.1.1.2 Teoría cinética o dinámica:**

La teoría cinética o dinámica fue propuesta en 1956 por Van Deemter [20], que considera el proceso dinámico de la separación. La eficacia de la columna para separar los componentes de la muestra, según esta teoría, viene dada por dos factores:

1. La diferencia de la velocidad de migración de los solutos de la mezcla, que origina la separación física entre los picos.
2. La velocidad que tarda en alcanzarse el equilibrio en cada plato teórico que traerá consigo un ensanchamiento del pico cromatográfico.

El ensanchamiento de la banda depende de la velocidad de transferencia finita del soluto entre la fase móvil y la fase estacionaria en cada plato teórico. Este ensanchamiento se debe a un avance diferente de las moléculas de un mismo soluto a través de la columna. No todas las moléculas de un mismo soluto fluyen de igual forma en el mismo instante de tiempo, es decir, no presentan un comportamiento ideal. Este comportamiento no ideal se debe a tres factores:

#### **A. Difusión en remolino:**

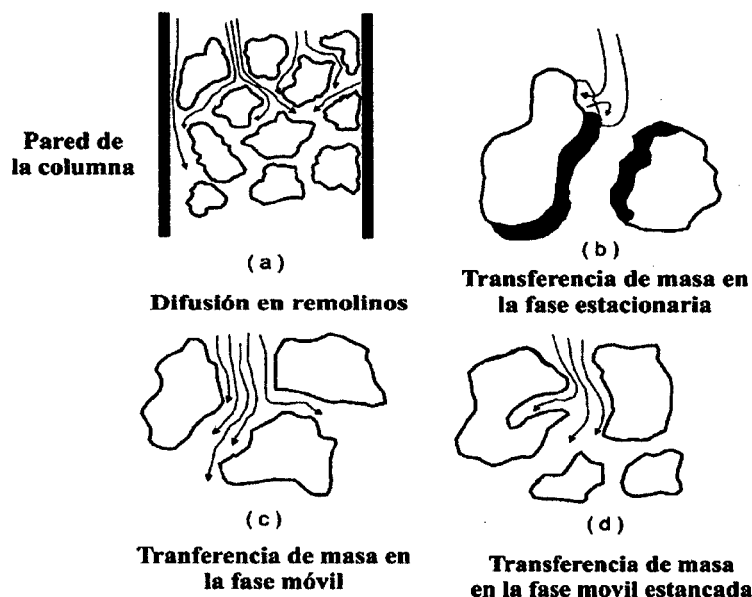
La falta de homogeneidad en las velocidades de flujo y en la longitud de los caminos alrededor de las partículas del empaque es el primero de los factores. Deben existir caminos de flujo de longitud desigual a través de cualquier empaçado que no sea perfecto (**figura 3a**). Algunas moléculas de soluto de una especie única pueden ser barridas a través de la columna cerca de la pared, donde la densidad del empaçado es comparativamente baja, en particular en columnas de diámetro pequeño. Otras moléculas del soluto pasan por el centro de la columna, con un empaçado más compacto y corresponde a menor velocidad. Las moléculas que siguen un camino más corto eluyen antes que aquellas que siguen caminos más erráticos (y largos). Esto provoca para cada soluto un ensanchamiento de la banda de elución.

Para minimizar el efecto, las partículas del empaque deben tener un diámetro promedio tan pequeño y deben ser empaçadas tan uniformemente como sea posible. Por supuesto, conforme las partículas son más pequeñas, la presión necesaria para impulsar la fase móvil a través de la columna será mayor y más difícil será empaçar la columna de manera uniforme. De todas formas, debido a la mayor eficiencia que se obtiene con partículas de menor diámetro, la longitud de la columna puede reducirse en alguna medida. Debe establecerse una relación entre el tamaño de las partículas, la longitud de la columna y la presión requerida. En cromatografía gas-líquido, cuando se utilizan películas en el interior de las columnas capilares el término es despreciable.

#### **B. Difusión longitudinal:**

La difusión longitudinal, o axial, es el movimiento molecular aleatorio dentro de la fase móvil que produce ensanchamiento del pico. Se debe a que las moléculas del soluto se mueven en distintas direcciones en la fase estacionaria debido a la porosidad de las partículas que la forman. Esto hace que algunas moléculas del soluto salgan retrasadas de la columna respecto a la

mayoría y origine ensanchamiento de columna. Este término es el más importante en cromatografía de gases.



**Figura 3.** Contribuciones difusionales al ensanchamiento de banda [20]

### C. Resistencia a la transferencia de materia:

La resistencia a la transferencia de masa del soluto en la superficie de la fase estacionaria (**figura 3b**) es otro factor que contribuye al ensanchamiento del pico. El movimiento molecular lento dentro de la fase estacionaria significa un mayor tiempo de residencia en esta fase de una molécula de soluto, mientras que otras moléculas avanzan con la fase móvil. Conforme la fase móvil se mueva más rápidamente a través de la columna y más lenta sea la transferencia de masa, más ancha será la banda del soluto que eluye de la columna. Se deben escoger líquidos no viscosos para la fase estacionaria de manera que el coeficiente de difusión no sea indebidamente pequeño. Es benéfico reducir el espesor de la fase estacionaria, aunque disminuye la capacidad de la columna. Otro término que afecta a la anchura de banda es el correspondiente a la resistencia a la transferencia de masa radialmente entre líneas de corriente de fase móvil adyacentes (**figura 3c**). Disminuir el tamaño de las partículas de la fase estacionaria siempre es útil para reducir la altura del plato. En cromatografía líquida en columna, en contraste con la cromatografía gas-líquido, las mayores diferencias provienen de:



1. La disminución en un factor de 10000 en el valor del coeficiente de difusión del soluto en la fase móvil cuando la fase móvil está constituida por un líquido en lugar de un gas.
2. La presencia de zonas de fase móvil estancada, atrapada dentro de los poros y canales de la fase estacionaria.

Las moléculas de soluto se mueven por difusión hacia dentro y hacia afuera de estos poros (**figura 3d**). Estas moléculas se retrasan en su movimiento hacia adelante, relativo a la banda principal de un soluto dado, y nuevamente se produce un aumento en la dispersión molecular. También la velocidad de la fase móvil difiere entre un punto y otro debido a las perturbaciones provocadas por las partículas de soporte.

Las líneas de corriente del líquido de la fase móvil cercanas a los límites de las partículas se mueven lentamente, mientras que las líneas de corriente cercanas al centro entre partículas se mueven más rápidamente. Por difusión lateral las moléculas de soluto se transfieren constantemente a una línea de corriente diferente. Por lo tanto, la obstrucción del camino de una molécula de soluto se debe tanto a la difusión entre líneas de corriente, como a la necesidad de viajar alrededor de las partículas de la fase estacionaria. El efecto de zonas estancadas se puede minimizar de varias formas. La estructura interna del empaque se puede hacer impenetrable; un ejemplo son los empaques peliculares con un núcleo sólido y la superficie recubierta.

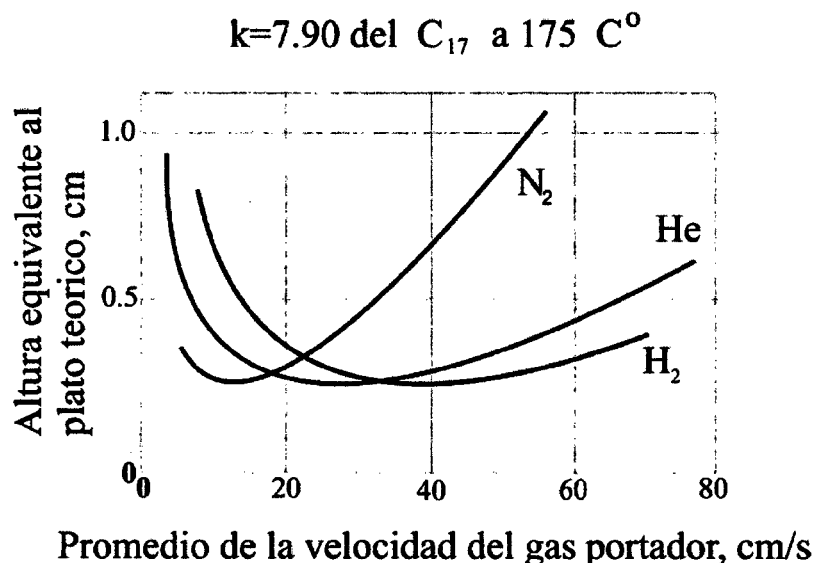
La reducción del diámetro de las partículas es muy efectiva. También se puede elegir soportes que tengan poros muy amplios, de forma que el líquido fluya fácilmente hacia dentro y hacia afuera y aun a través de los canales de los poros.

Podemos agrupar estos efectos en una ecuación simple, que es la **ecuación de Van Deemter**:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u + C_M u \quad (4)$$

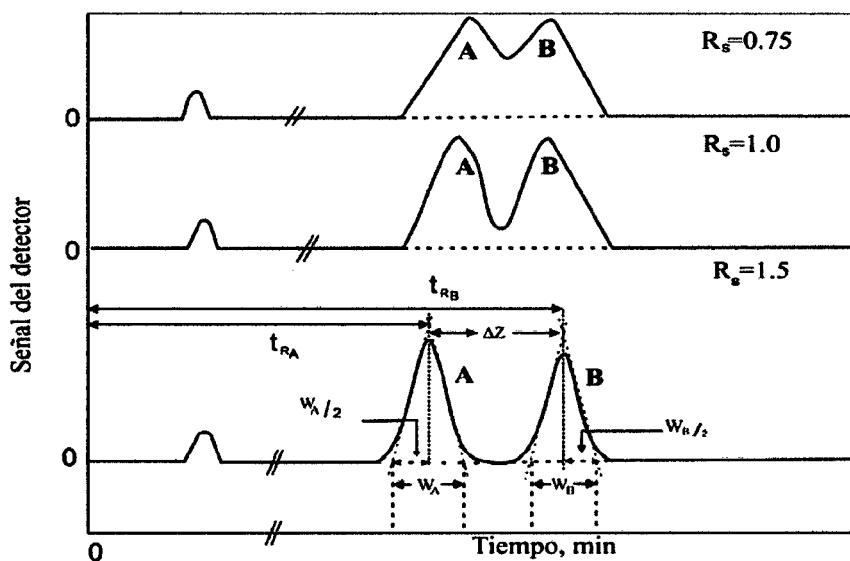
Donde  $H$  es la altura de plato expresada en centímetros y  $u$  es la velocidad lineal de la fase móvil expresada en centímetros por segundo. El término  $A$  es un coeficiente que describe los efectos de la trayectoria múltiple (difusión en remolino),  $B$  es el coeficiente de difusión longitudinal y  $C_S$  y  $C_M$  son los coeficientes de transferencia de masa para las fases estacionaria y móvil, respectivamente.

En la figura 4, se muestra la curva de Van Deemter donde se tiene 3 tipos de gases para elegir el gas portador adecuado, en donde a una velocidad aproximada de 30cm/s, el helio presenta mayor número de platos para un hidrocarburo de 17 carbonos cuya constante de distribución es de 7.9 y a una temperatura de la columna en el horno a 175°C.



**Figura 4.** La curva de Van Deemter para el nitrógeno, helio e hidrógeno [20].

En la tabla 1 se resumen los parámetros más importantes usados en la cromatografía de gases y en la tabla 2, las ecuaciones para determinarlos y las relaciones con otros parámetros.



**Figura 5.** Separación de picos a tres valores de resolución distintos. Las alturas de los picos se han ajustado para que sean aproximadamente iguales en todos los casos [21].

**Tabla 1.** Principales parámetros usados en cromatografía de gases [21].

Nombre	Símbolo del parámetro experimental	Forma de determinación
Tiempo de migración, especies no retenidas	$t_M$	Cromatograma (figura 5)
Tiempo de retención ,especie A y B	$(t_R)_A, (t_R)_B$	Cromatograma (figura 5)
Tiempo de retención ajustados para A	$(t_R')_A$	$(t_R')_A = (t_R)_A - (t_R)_B$
Anchura de picos para A y B	$W_A, W_B$	Cromatograma (figura 5)
Longitud de relleno de la columna	L	Medición directa.
Tasa de flujo volumétrico	F	Medición directa.
Velocidad de flujo lineal	u	F y dimensiones de la columna.
Volumen de la fase estacionaria	$V_S$	Datos de preparación del relleno.
Concentración del analito en la fase móvil y estacionaria.	$C_M, C_S$	Datos del análisis y de la preparación.

**Tabla 2.** Cálculo de los parámetros y cantidades derivadas importantes [21].

Nombre	Cálculo de cantidades derivadas	Relación con otros parámetros
Velocidad lineal de la fase móvil	$u = L/t_M$	
Volumen de la fase móvil	$V_M = t_M \cdot F$	
Factor de retención	$k = (t_R - t_M) / t_M$	$k = (K \cdot V_S) / V_M$
Constante de distribución	$K = (k \cdot V_M) / V_S$	$K = c_S / c_M$
Factor de selectividad	$\alpha = ((t_R)_B - t_M) / ((t_R)_A - t_M)$	$\alpha = k_B / k_A = K_B / K_A$
Resolución	$R_s = 2[(t_R)_B - (t_R)_A] / (W_A + W_B)$	$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k_B}{1 + k_B} \right)$
Número de platos	$N = 16(t_R/W)^2$	$N = 16R_s^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1 + k_B}{k_B} \right)^2$
Altura de plato	$H = L/N$	
Tiempo de retención	$N = \frac{16R_s^2 H}{u} \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k_B)^3}{(k_B)^2}$	

## II.2 Cromatografía de gases

En cromatografía de gases los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia de que se reparten entre una fase gaseosa y una fase estacionaria contenida en una columna. Al efectuar una separación cromatográfica de gases, la muestra se vaporiza (en caso de líquido volátil) y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se lleva a cabo mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte o gas portador. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es transportar este último a través de la columna. Como gas portador se utiliza mayormente helio. La resolución cromatográfica se mide por la capacidad de resolver 2 picos contiguos. En esta técnica se debe considerar un valor suficiente de resolución para poder cuantificar el área correspondiente a cada analito de forma individual, como se muestra en la figura 5.

A fin de tener en cuenta los efectos de la presión y la temperatura en cromatografía de gases, a menudo es útil usar los volúmenes de retención en vez de los tiempos de retención. La relación entre los dos se expresa mediante las ecuaciones:

$$V_R = t_R F \quad (5)$$

$$V_M = t_M F \quad (6)$$

Donde  $F$  es la tasa de flujo volumétrico promedio en el interior de la columna;  $V$  y  $t$  son los volúmenes de retención y los tiempos de retención, respectivamente y los subíndices  $R$  y  $M$  se refieren a las especies que son retenidas en la columna y a las que no lo son.

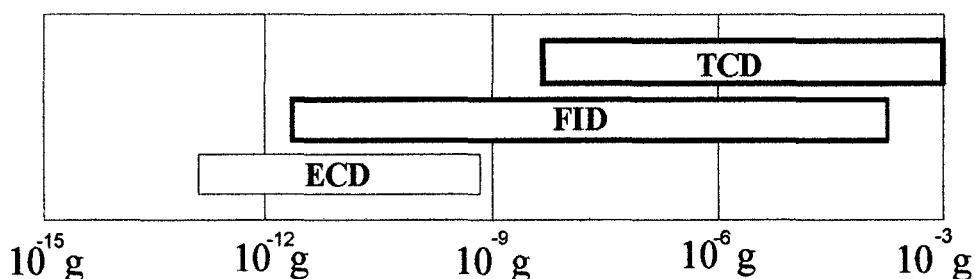
La ecuación (4) y las tablas 1 y 2 son totalmente aplicables a la cromatografía de gases, debido a que las velocidades de difusión son muchos mayores en los gases. Como se mencionó anteriormente, la difusión longitudinal ( $B/u$ ) es más importante en este caso que en otros procesos cromatográficos. Se debe tener en cuenta que esta técnica es aplicable a:

1. Gases, líquidos y sólidos disueltos.
2. Materiales orgánicos e inorgánicos volátiles.
3. Materiales con pesos moleculares desde 2 a 500 UMA.

### II.2.1 Ventajas de la cromatografía de gases:

Las ventajas principales de esta técnica son:

1. Análisis rápidos (minutos y algunas veces hasta segundos).
2. Análisis automatizados (autoinyectores y automuestreadores).
3. Pequeña cantidad de muestra ( $\mu\text{L}$  o  $\mu\text{g}$ ).
4. Alta resolución, confiable, simple y económico.
5. Métodos destructivos con el detector de ionización por llama (FID) y no destructivos como es caso del detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de captura de electrones (ECD).
6. Detectores sensibles, universales y específicos (desde ppm hasta unos cuantos ppb).
7. Mediciones de alta precisión (de 1 a 5% de RSD).



**Figura 6.** Intervalos lineales y límites de detección de los detectores en GC. [22]

### II.2.2 Desventajas de la cromatografía de gases:

Las desventajas principales son:

1. No es apropiado para muestras térmicamente lábiles.
2. Algunas muestras pueden requerir tediosas preparaciones (las muestras deben de ser solubles y no reaccionar con la columna).
3. Requieren el uso de estándares o de técnicas espectroscópicas (usualmente el espectrómetro de masas) para la identificación de los analitos de interés.
4. La técnica está limitada al análisis de compuestos volátiles (la columna limita la temperatura de uso, la presión de vapor del analito debe de tener como mínimo 60 mmHg, el analito debe de tener punto de ebullición menor de 500 °C).

### II.3 Descripción del equipo de cromatógrafo de gases:

Los componentes principales del cromatógrafo de gases usado en este trabajo (VARIAN modelo 450-GC) son: sistema de fuente de gas, sistema de inyección o introducción de muestras, horno, columna cromatográfica, sistema de detección y sistema de procesamiento de datos (figura 7).

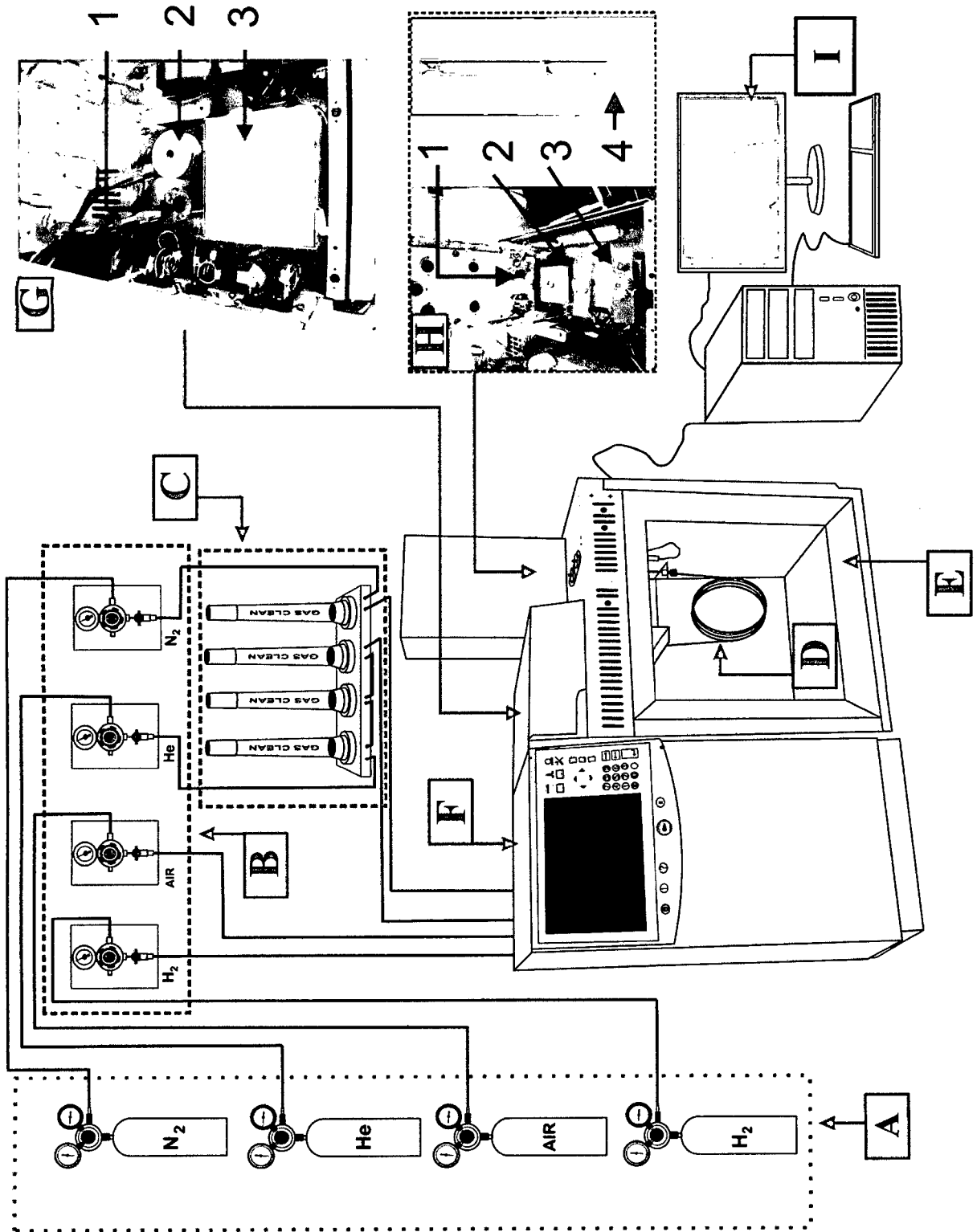


Figura7. Cromatógrafo de gases marca varian modelo 450 GC [23].

- A) Cilindros de gases.
- B) Válvulas de presión de cabeza.
- C) Filtros para evitar la contaminación de impurezas al instrumento.
- D) Columna cromatografica.
- E) Horno termostatzado.
- F) Amplificadores para amplificar y medir la señal eléctrica de los transductores provenientes de cada uno de los detectores.
- G) Detectores: Identificados en la figura 1.Detector de ionización de llama (FID), 2.Detector de captura de electrones (ECD) y 3.Detector de conductividad térmica (TCD).
- H) Sistemas de inyección: 1.Válvulas de inyección de gases, 2.Injector on column, 3.Injector split/splitless y 4.Inlet liners para el inyector split/splitless.
- I) Sistema de procesamiento de datos.

### II.3.1 Fuente de gas:

1. Debe ser químicamente inerte, de alta pureza (> 99,9%), compatible con el detector (bajo ruido y sin explosiones), seco, es necesario eliminar las trazas de impurezas que pueda contener el gas (O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O fundamentalmente) que pueden afectar al sistema cromatográfico, por medio de filtros adecuados.
2. El tipo de gas portador depende de la velocidad requerida para el análisis y el sistema de detección a emplear. Los más utilizados son helio, nitrógeno, hidrógeno o una mezcla argón con 5 % de metano.
3. Con ciertos tipos de columnas y detectores, se requiere el uso de un gas de complemento en el detector ("make-up"). El "make-up", es un gas de arrastre adicionado al efluente de la columna antes de que pase al detector.
4. El sistema del gas portador, por lo general contiene uno o varios tamices con el objeto de eliminar humedad, hidrocarburos y oxígeno.

### II.3.1.1 Sistema abastecedor de gases:

El sistema abastecedor de gases debe de proporcionar una razón de flujo exacta y precisa. Esto nos asegura que los tiempos de retención sean reproducibles y minimiza la deriva del detector. La razón de flujo depende del tipo de columna empleada y puede decrecer cuando la temperatura de la columna se incrementa (la viscosidad del gas de transporte se incrementa con la temperatura).

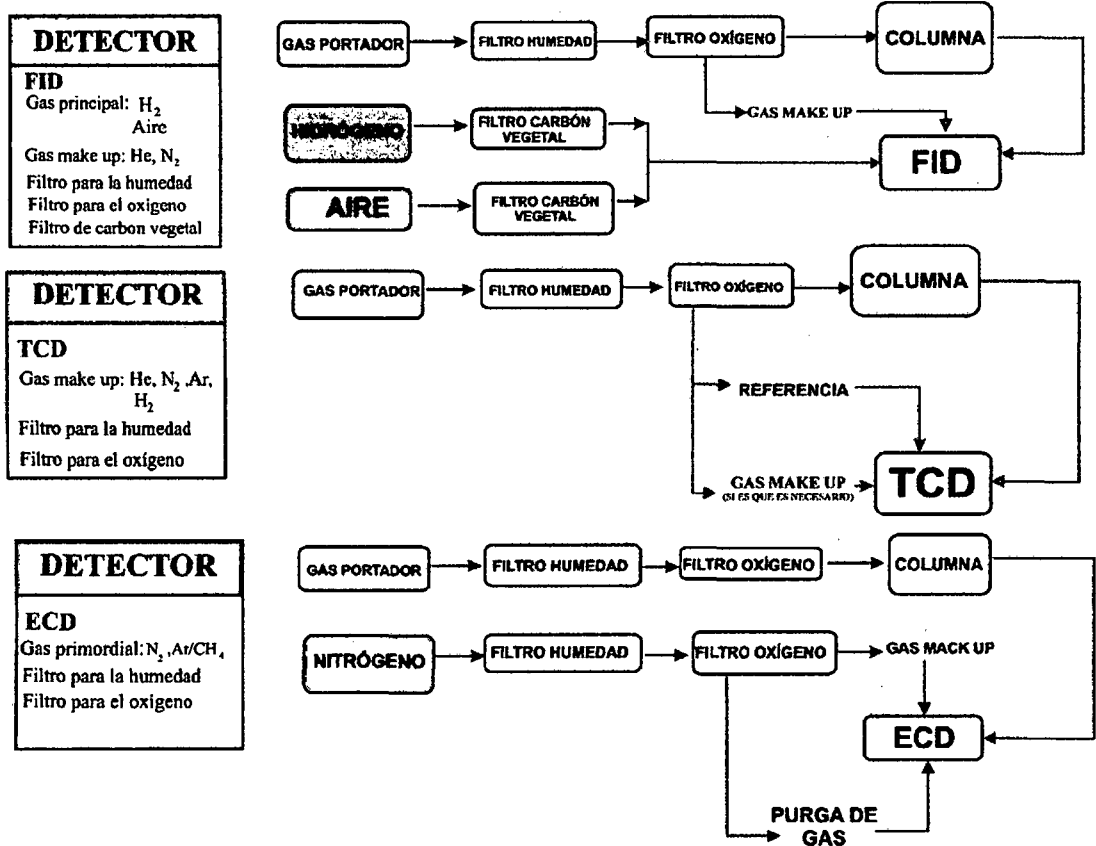


Figura 8. Línea de flujos de gases para cada uno de los detectores [24]

### II.3.2 Sistema de inyección o introducción de muestra:

El sistema de inyección de un cromatógrafo es un punto extremadamente crítico, y la utilización de una técnica de inyección inadecuada o una mala elección del sistema de inyección pueden echar a perder completamente la capacidad de separación de una columna. En esencia, los dispositivos de inyección de muestras para cromatografía de gases tienen la misión de vaporizar la muestra a analizar e incorporarla a la corriente de gas portador que se dirige hacia la columna.



La vaporización e introducción de las muestras en el sistema, debe realizarse cumpliendo una serie de requisitos:

1. La vaporización de la muestra debe ser lo más rápida posible.
2. La vaporización debe realizarse sin discriminar ningún componente de la muestra.
3. La muestra debe llegar a la columna como una banda lo más fina posible.

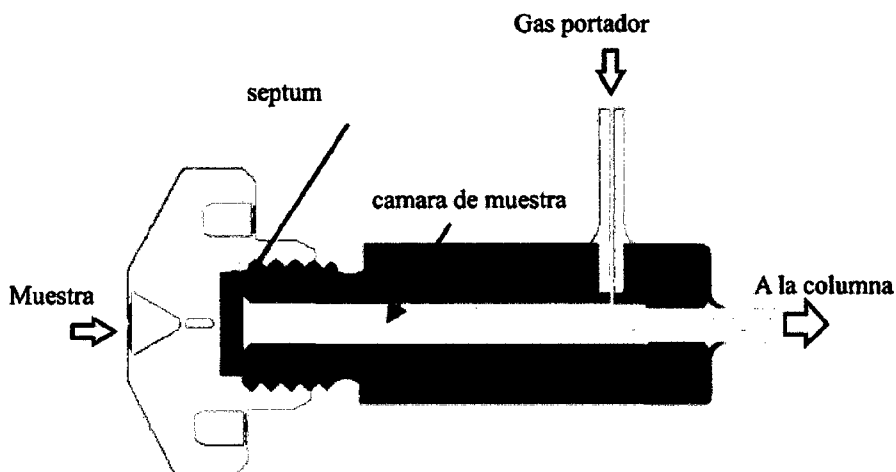
### **II.3.2.1 Inyectores para columnas empacadas:**

La inyección de muestras en columnas empacadas no presenta problemas particulares; este tipo de columnas admiten cantidades de muestra relativamente elevadas, y la inyección de unos cuantos microlitros de muestra no conduce a una pérdida apreciable de la eficacia de la columna. La mayoría de los cromatógrafos comerciales utilizan cámaras de inyección termostalizadas (**figura 9**).

Básicamente, un inyector está formado por un bloque metálico, buen conductor del calor, provisto de un sistema de calentamiento, un termostato capaz de mantener su temperatura constante y un aislamiento térmico adecuado; en el interior de este horno, se encuentra alojado el sistema de inyección. En éste, el gas portador, previamente calentado, pasa de forma continua por el sistema; la muestra es inyectada en el interior de la cámara, por medio de una microjeringa de precisión, a través de un diafragma perforable (septum) con capacidad de autosellado en el momento en que se retira la aguja; inyectada la muestra, ésta es vaporizada de forma instantánea, mezclándose con el gas portador en una cámara de mezcla ("liner") construida de un material lo más inerte posible (acero inoxidable, níquel, vidrio o cuarzo).

El volumen de la cámara ha de estar proporcionado con el tipo de columna a utilizar para evitar mezclas incompletas o bandas de muestra excesivamente anchas; en lo posible, es preciso evitar la formación de turbulencias en el paso de la cámara de inyección a la columna; se ha de evitar cuidadosamente la existencia de volúmenes muertos, no barridos por la corriente de gas portador, dentro de la cámara para evitar deformaciones de la banda de muestra; el volumen existente entre la cámara de inyección y la columna debe ser el menor posible para evitar ensanchamientos de banda; la temperatura ha de ser homogénea en toda la cámara de inyección para evitar la discriminación de alguno de los componentes de la muestra, etc. Existen algunos tipos de inyectores que permiten utilizar uno de los extremos de la columna cromatográfica como cámara de mezcla. La introducción de la muestra por medio de este tipo de inyectores (inyección en

columna), está libre de muchos de los problemas mencionados anteriormente, además de ofrecer ventajas adicionales tales como permitir la utilización de temperaturas más bajas para la vaporización.



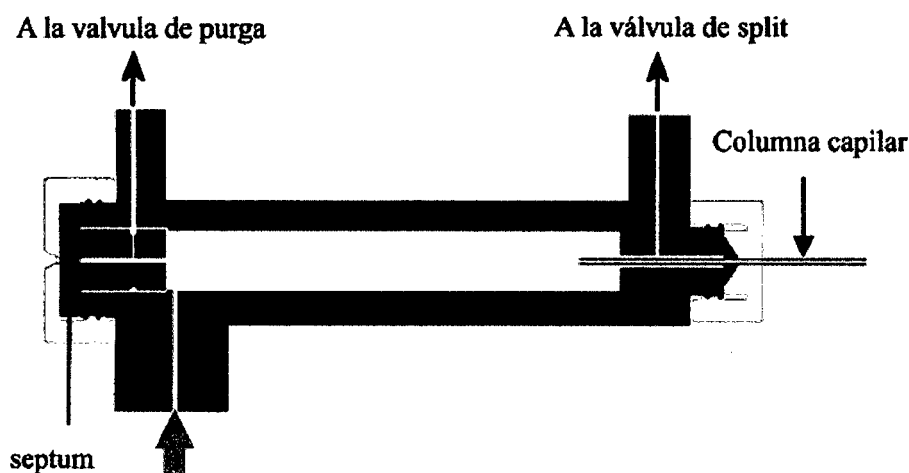
*Figura 9. Esquema de un inyector para columnas empacadas [25].*

### II.3.2.2 Inyectores para columnas capilares:

Los sistemas de introducción de muestras utilizados para trabajar con columnas capilares, están basados sobre los mismos principios de los inyectores utilizados para columnas empacadas, por lo que las consideraciones generales sobre ellos siguen siendo válidas. La diferencia fundamental entre los sistemas que utilizan columnas empacadas y los que utilizan columnas capilares, radica en que la cantidad de muestra que estas últimas pueden separar es mucho menor que en el primer caso; por otra parte, las columnas capilares son muy afectadas por los disolventes, de forma que los volúmenes que se pueden inyectar en ellas son extremadamente bajos. Dado que no existen jeringas capaces de medir con precisión volúmenes inferiores a  $0,1\mu\text{L}$ , los inyectores utilizados para trabajar con este tipo de columnas, además vaporizar la muestra y mezclarla con el gas portador, deberán ser capaces de introducir en la columna sólo una alícuota de la muestra total inyectada.

### A. Inyección con división de muestra:

Este tipo de inyección (más conocida como inyección “split”), es el más sencillo de los que se utilizan en cromatografía capilar. El inyector de “split” (**figura 10**), consta básicamente de los mismos elementos que un inyector normal, con la única adición de un sistema de división de flujo a la salida de la cámara de mezcla. Por medio de este tipo de inyector, el flujo de gas portador que pasa a través del inyector (y por lo tanto también la muestra vaporizada), se divide en dos; una parte es introducida en la columna y la otra escapa fuera del sistema a través de una válvula de aguja que permite regular la proporción de gas que es introducido en la columna.



*Figura 10. Esquema de un inyector de “split” para análisis en concentraciones altas [25].*

Dado que en este tipo de inyectores la mayor parte del caudal del gas portador se dirige hacia la atmósfera, la válvula de “split” dispone de un sistema de apertura y cierre automáticos para que únicamente permita la salida de gas hacia la atmósfera durante el proceso de inyección. El control del flujo de gas portador que pasa a través de la columna, se realiza en este tipo de sistemas manteniendo constante la presión en la cámara de inyección, lo que permite que el caudal de gas que pasa a través del inyector pueda variar en función de que la válvula de “split” esté abierta o cerrada. Los inyectores de este tipo presentan dos inconvenientes; en primer lugar la división de la muestra da lugar a que las cantidades de análisis que son separadas y llegan al detector sean muy pequeñas, por lo que los límites de detección aumentan bastante, lo que es un

gran inconveniente en el momento de realizar análisis de trazas. Por otra parte, los inyectores de “split” pueden en algunos casos dar lugar a discriminación entre los componentes de la muestra.

### **B. Inyección “splitless”:**

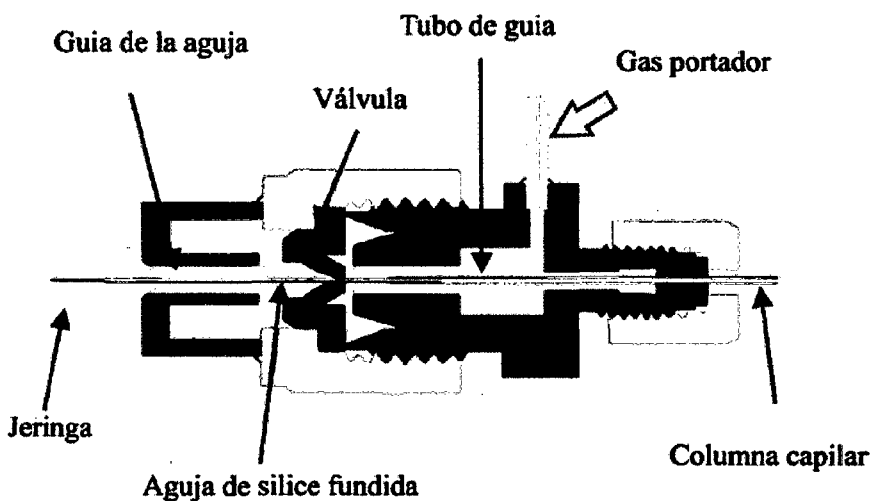
En la técnica de inyección “splitless”, la totalidad de la muestra inyectada es dirigida hacia la columna, que se mantiene durante la inyección a una temperatura inferior al punto de ebullición del componente más volátil de la muestra. La totalidad de la muestra inyectada, lógicamente condensa en la cabeza de la columna, actuando en este caso el disolvente condensado en la columna a modo de trampa donde se concentran los componentes a analizar (efecto solvente). Transcurrido un tiempo adecuado, se abre en el inyector una válvula de purga con el fin de barrer a la atmósfera el disolvente vaporizado que pudiera quedar en el inyector; al mismo tiempo, se comienza un programa de calentamiento de la columna para realizar el análisis. La utilización de la técnica de “splitless” supone dos importantes ventajas. En primer lugar, dado que no existe división de muestra, permite un aumento notable de la sensibilidad, por lo que es muy adecuada para el análisis de trazas. Por otra parte, la reconcentración de la muestra en la cabeza de la columna origina que las pérdidas de eficacia debidas a una inyección inadecuada sean de mucha menor importancia que en otras técnicas de inyección. El diseño de un inyector “splitless” es básicamente el mismo que el del inyector de “split”, pudiéndose realizar la purga del inyector bien a través de la válvula de split, bien a través de una válvula de purga adicional situada cerca del septum. La mayoría de los inyectores de “split” comerciales, están diseñados para poder trabajar también en modo “splitless”.

### **C. Inyección en columna (on column):**

Ya se ha comentado que uno de los principales problemas de los sistemas de inyección utilizados con columnas capilares, es la posibilidad de discriminación entre los componentes de la muestra durante los procesos de vaporización de la muestra y paso de la muestra vaporizada a la columna. Evidentemente, la única forma de asegurarse de que la muestra que alcanza la columna se corresponde al 100 % con la muestra inyectada, es realizar la inyección directamente en la columna.

Los sistemas de inyección en columna (normalmente conocidos por su nombre inglés de “on-column”), han sido diseñados para posibilitar la introducción de muestras directamente en el

interior de columnas capilares. Es evidente que la introducción de una muestra por medio de una jeringa directamente en el interior de una columna capilar (de 0,23 mm de diámetro interno), requiere la utilización de agujas extremadamente finas (suelen utilizarse agujas de sílice fundida de 0,15 mm de diámetro) que, en consecuencia, son incapaces de perforar un septum; la característica básica de un inyector “on-column” (**figura 11**), es la utilización de un sistema de válvulas y tubos de guía que permitan la introducción en el sistema de una aguja extremadamente fina.



*Figura 11. Esquema de un inyector “On column” [25].*

### **II.3.2.3 Sistema de inyección auxiliar:**

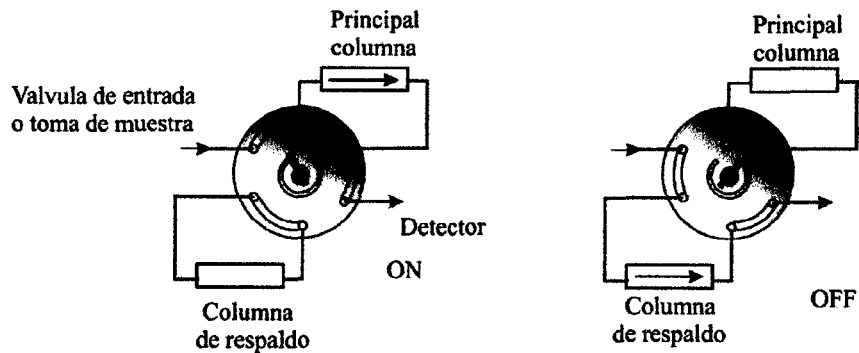
Hasta el momento, se han descrito los sistemas de inyección utilizados tradicionalmente en cromatografía de gases, utilizado fundamentalmente para la introducción de muestras en disolución. Pero en este trabajo se han usado otras formas de introducción de muestras, las cuales se consideran como inyección no convencional y tiene como objetivo optimizar la cantidad de muestra introducida. A continuación se detalla algunas válvulas usadas en la parte experimental.

#### **A. Válvulas de inyección de gases:**

La inyección por medio de válvulas, es muy utilizada para el muestreo automático de gases en sistemas dinámicos. Las válvulas muestreadoras utilizadas en cromatografía de gases son del tipo de seis vías y pueden estar provistas de bucles de carga de capacidad variable.

### A.1. Válvula simple:

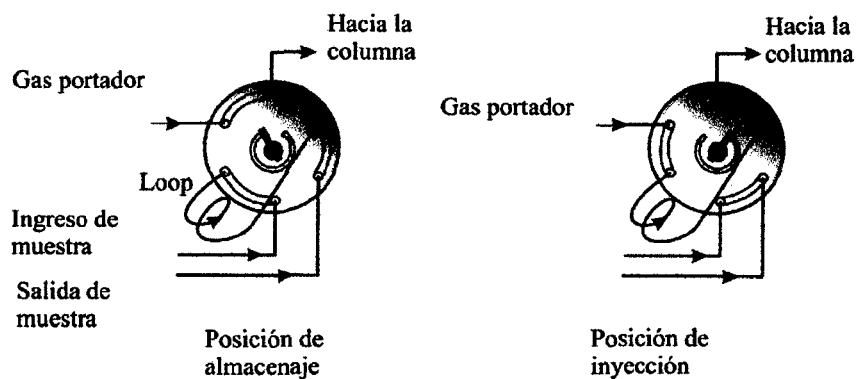
Consta de válvulas que conmutan, y selecciona 1 ó 2 columnas para análisis. No posee parámetros de configuración.



*Figura 12. Válvula simple [26].*

### A.2. Válvula de muestreo de gas:

Si la válvula está configurado como una válvula de muestreo de gas, este empieza activarse automáticamente cuando se produce una inyección.



*Figura 13. Válvula de muestreo de gas [26].*

1. **Posición de llenado:** El "loop" pasa el flujo de la muestra de gas, por las columnas pasa el flujo de gas portador .
2. **Posición de inyección:** Llenado el "loop" la muestra de gas es insertado por el flujo del gas portador hacia la columna.

### II.3.3 Horno termostatzado:

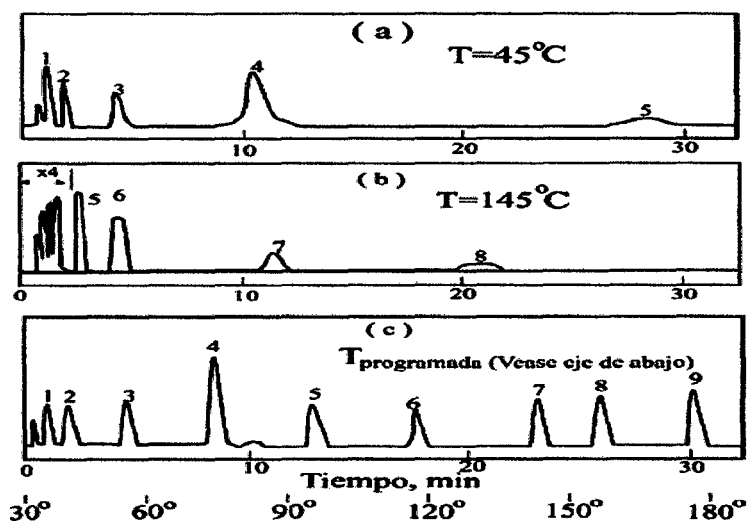
Es la parte del sistema cromatográfico que proporciona la temperatura adecuada para llevar a cabo la separación de los analitos. La temperatura del horno de columna debe de tener una precisión de  $\pm 0,1$  °C. La temperatura del horno depende del tipo de analito y de la columna que se está usando.

#### II.3.3.1 Cromatografía isoterma:

La temperatura se mantiene constante durante el proceso cromatográfico, muy sencillo y fácil de implementar, pero puede dar a lugar al problema de elusión en el cual al emplear altas temperaturas no se logran separar todos los componentes de una mezcla (si es lo que se desea ), y al bajar la temperatura tal vez se logren separar pero en un tiempo muy grande y produciendo picos anchos.

#### II.3.3.2 Cromatografía con temperatura programada:

La temperatura se varía siguiendo un programa (rampa) de calentamiento, se emplea normalmente para evitar el problema general de elusión y tratando de separar todos los componentes de una mezcla.



*Figura 14. Efecto de la temperatura en un tipo de muestra volátil. a) Isotérmica a 45°C. b) Isotérmica a 145°C. c) Programada de 30°C a 180°C [21].*

Para más detalles en fases estacionarias, columnas y detectores ver en el anexo 5.

## **PARTE EXPERIMENTAL**



### III. CONDICIONES PREVIAS PARA EL ESTUDIO CROMATOGRÁFICO:

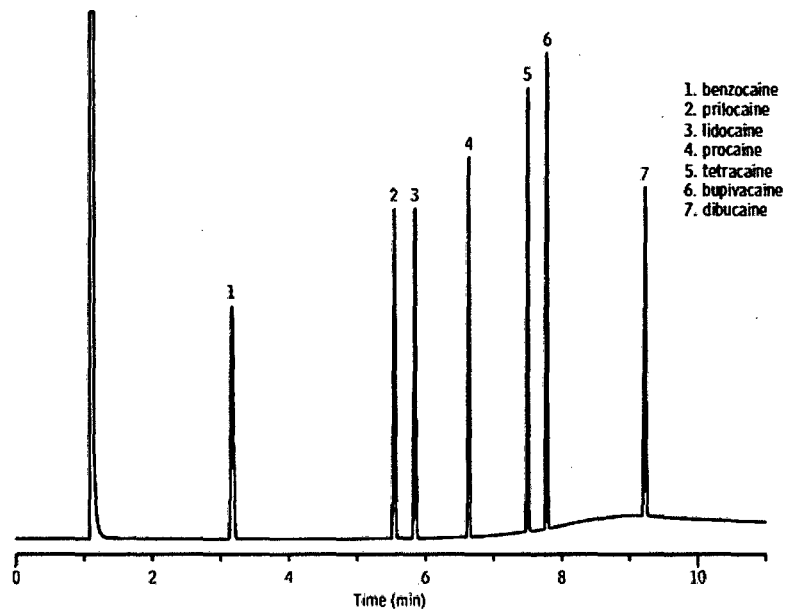
En este capítulo se detallan las condiciones experimentales del cromatógrafo para los análisis cualitativos, cuantitativos y las configuraciones empleadas aplicados para los análisis de gases y pesticidas.

#### III.1. El Cromatograma

El cromatograma es el registro visual del proceso cromatográfico en la forma de uno o más picos que representan a diferentes componentes que han sido separados de una mezcla una vez que es inyectada al cromatógrafo. Para obtener el cromatograma a la salida de la columna se coloca un sistema de detección y registro, que permite responder a una propiedad de la solución que contiene el analito o del propio analito en función del tiempo. El tiempo de retención se mide en el máximo del pico obtenido. El tiempo de retención es un parámetro de identificación referencial no absoluto, el cual puede cambiar si las condiciones de trabajo no son repetibles. Los siguientes términos son utilizados en un cromatograma típico: línea base, pico cromatográfico, base del pico, área del pico, altura del pico, ancho del pico, ancho del pico a la mitad de la altura. Las desviaciones en la línea base se pueden compensar por interpolación de esta entre el principio y el final del pico. Existen varias técnicas para la determinación del área de un pico cromatográfico, como son por ejemplo: integración manual; métodos geométricos y triangulación y por medio de integradores digitales o programas especiales para cromatografía, que son los medios más difundidos en la actualidad. En la figura 15 se presenta como ejemplo un cromatograma que corresponde a la inyección de 1 $\mu$ L de una muestra de analgésico local del grupo amida cuya lectura se realizó en las siguientes condiciones presentadas en la tabla 3. Se puede observar la buena resolución de los picos en las condiciones establecidas.

*Tabla 3. Método de lectura para el análisis del analgésico local del grupo amida [26].*

Columna	Rxi™-5ms 30m, 0.53mm ID, 1.00 $\mu$ m	
Flujo de carrier (He)	5mL/min	
Inyector	Split (10:1)	Temperatura : 250°C
Temperatura del horno	200°C ( 4 min.) a 320°C y 30°C/min. (3 min.)	
Detector FID	Temperatura: 300°C	



**Figura 15.** Cromatograma del anestésico local [26].

### III.2 Análisis Cualitativo

Un análisis cromatográfico puede dar una amplia información cualitativa si se escoge el sistema de detección adecuado para determinar y establecer la identidad de los componentes de una muestra, de hecho esto se logra fácilmente con cromatógrafos que contienen sistema de detección como el Infrarrojo (IR), el de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) o el espectrómetro de Masas (MS).

Sin embargo, estos sistemas son muy costosos, es por ello que la mayoría de los laboratorios cuentan con cromatógrafos con sistemas de detección sencillos como el detector de ionización a la llama (FID), el detector de conductividad térmica (TCD) o el detector de captura de electrones (ECD). La única información cualitativa que pueden ofrecer estos sistemas es el tiempo de retención del analito, el cual, solo puede ser usado controlando bien las condiciones cromatográficas como: flujo del gas portador, temperatura de columna, tipo de fase estacionaria, además de que se debe tener conocimiento de los posibles compuestos de la muestra y una amplia variedad de patrones para realizar comparaciones. Se puede dar el caso que dos compuestos tengan el mismo tiempo de retención en condiciones determinadas, lo que imposibilitaría su identificación. Sin embargo, empleando la columna apropiada con la fase

estacionaria conveniente a una temperatura de columna y velocidad de elusión es posible obtener una suficiente resolución de los picos cromatográficos.

### **III.3 Análisis Cuantitativo**

Para realizar el análisis cuantitativo se debe tener en cuenta las técnicas de muestreo, absorción o descomposición de la muestra en el cromatógrafo, así como el comportamiento del detector y de las técnicas de calibración (externa o interna) para cuantificar cada pico del cromatograma. El uso de una u otro término dependerá de las características del ancho de banda del pico obtenido, aunque en la actualidad con el uso de sistemas computarizados de integración, la precisión es muy alta para el cálculo de área. Para lograr un análisis cuantitativo de los componentes separados de una muestra existe una gran variedad de métodos de cálculo entre los que se pueden mencionar:

#### **III.3.1 Normalización del área:**

La normalización de área es un medio para establecer el porcentaje de cada componente en la muestra. Se calcula dividiendo el área de cada componente entre el área total y multiplicando por 100%, es decir:

$$\%A = \frac{\text{Area.del.componente}}{\text{Area.total}} * 100\% \quad (7)$$

Este término es independiente del volumen de inyección de muestra y debe cumplirse que todos los picos deben estar separados. Sin embargo, esta ecuación solo se puede aplicar para una serie homologa de compuestos de punto de ebullición muy parecidos y con similares señales de respuestas del detector; algo más acorde con la realidad es usar el factor de respuesta. Sin embargo, el factor de respuesta depende del tipo de detector utilizado siendo el cálculo más sencillo el obtenido por un detector de ionización de llama (FID).

#### **III.3.2 Factores de respuesta:**

Cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada analito, es por ello, que la composición de cada componente en la muestra no se puede relacionar directamente a menos que se unifique la respuesta del detector para cada componente. La respuesta de un detector de ionización de llama (FID) es independiente de la temperatura de la columna, del flujo de gas de

arrastre y de la velocidad de flujo. Esto hace más sencillos los cálculos, ya que se puede realizar relaciones directas de peso de muestra, lo cual contribuye a que este sea el detector ideal para el análisis cuantitativo. El cálculo de factor de respuesta se realiza experimentalmente de la siguiente forma. Se pesa una cantidad exactamente conocida del patrón del analito  $i$ , se determina su área en el cromatógrafo y luego se realiza el cálculo:

$$F_i = \frac{A_i}{m_i} \quad (8)$$

Así sucesivamente para todos los componentes en la muestra. Una vez conocido el factor de respuesta de cada componente en la muestra, se puede realizar el cálculo de normalización de área con factor de respuesta.

$$\%A_i = \frac{A_i * F_i}{\sum_{i=1}^n A_i F_i} \quad (9)$$

Es de hacer notar, que en algunos libros se utiliza el factor de corrección o la sensibilidad del detector para realizar estos cálculos, en ese caso observara las siguientes ecuaciones.

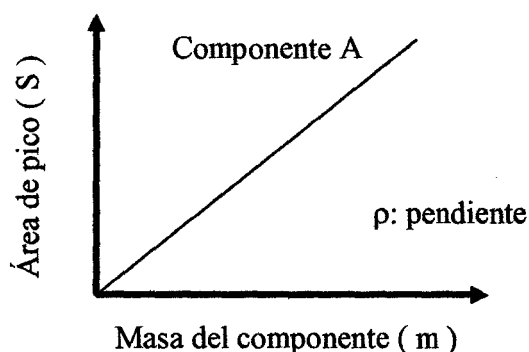
$$F_i = \frac{m_i}{A_i} \quad (10)$$

$$\%A_i = \frac{A_i / F_i}{\sum_{i=1}^n A_i / F_i} \quad (11)$$

Notar que al final, las áreas calculadas por las ecuaciones 9 y 11 son equivalentes.

### III.3.3 Estándar externo:

En un estándar externo se preparan muestras patrones de concentración conocida que se analizan y permiten construir una curva de calibración para cada componente a cuantificar. Con este método es necesario medir exactamente los volúmenes inyectados tanto de los patrones como de la muestra problema.



**Figura 16.** Curva de calibración del estándar externo [28].

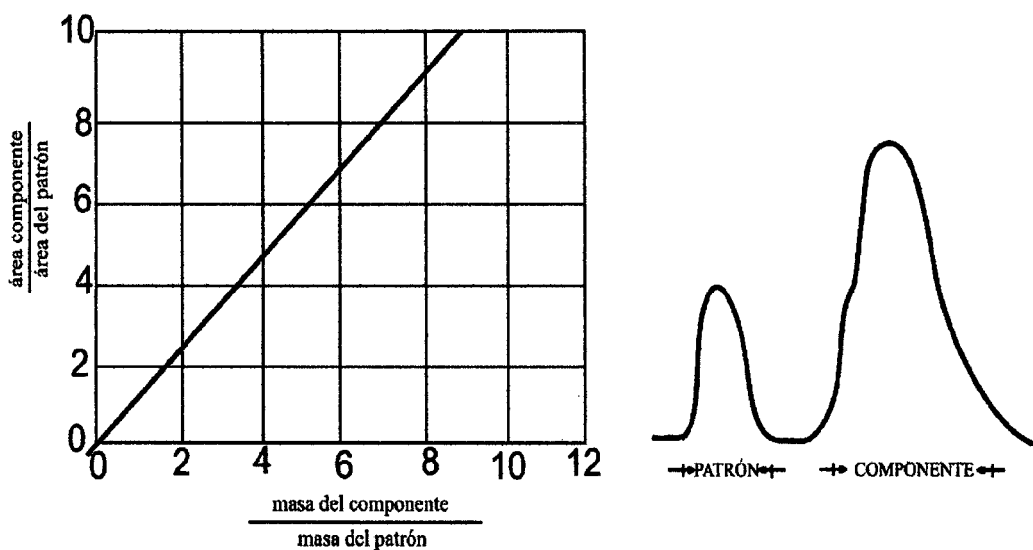
La ecuación de esta curva estará expresada como  $S = \rho \cdot m$ . Entonces se inyecta una masa exacta de la muestra o estándar ( $m_{A_{std}}$ ) y se determina el área del componente a analizar, por ejemplo el componente A, de la curva extrapolando la masa de A por  $m_A = \frac{S_A}{\rho_A}$  y después se aplica la siguiente ecuación:

$$m_{A_{problema}} = \frac{S_{A_{problema}}}{S_{A_{std}}} m_{A_{std}} \quad (12)$$

La desventaja de este método de análisis es la necesidad de una buena reproducibilidad en la inyección de la muestra y las condiciones del sistema no deben cambiar de una inyección a la otra. Las inyecciones reproducibles se logran más con un sistema automatizado de inyección o con el uso de válvulas de inyección manuales con lazo de volúmenes exactos (loops).

### III.3.4 Estándar interno:

En este caso se agrega a la muestra problema una cantidad conocida de un compuesto que no está presente originalmente. En este caso, la calibración se realiza analizando patrones de concentración conocida para cada componente a cuantificar a los cuales se le agrega la misma cantidad del estándar interno que a la muestra problema. La curva de calibración se construye graficando el cociente entre la señal del analito problema y el estándar interno en función de la concentración del analito problema. Este método elimina el error cometido por la falta de reproducibilidad en el volumen inyectado.



**Figura 17.** Curva calibración del estándar interno [22].

Ejemplo: A una muestra problema de 5mL se le añaden 5mL de una disolución que contiene el patrón interno cuya concentración es  $100\mu\text{g/mL}$ . Después de efectuar la cromatografía de la muestra, se observa que la relación de las áreas es 8; por lo tanto, la relación en masa es 7 (**figura 17**). Si se sabe que la concentración del patrón es  $100\mu\text{g/mL}$ , entonces la concentración del componente es  $7 \times 100\mu\text{g/mL}$ . Por haberse agregado 5mL de la disolución estándar, entonces la cantidad total de la sustancia desconocida es  $5\text{mL} \times 700\mu\text{g/mL} = 3500\mu\text{g}$  o 3,5mg del volumen de la muestra original.

Este método tiene la ventaja de que no es necesario medir exactamente las cantidades inyectadas ni conocer la respuesta del detector y que ésta permanezca constante, ya que ningún cambio en la respuesta alterará la relación de áreas.

Requerimientos para un buen estándar interno:

1. Debe separarse bien de los otros picos.
2. Debe eluirse muy cerca de los picos que interesan.
3. Debe usarse una concentración similar al pico de interés.
4. Debe ser de las mismas características estructurales del analito que se determina.

A continuación describiremos las características de las muestras estudiadas en este trabajo.

### **III.4 El gas licuado de petróleo**

#### **III.4.1 Origen:**

El gas licuado de petróleo ( GLP ) tiene su origen entre el año 1900 y 1912 en Estados Unidos, al comprobarse que la gasolina natural sin refinar tenía mucha tendencia a evaporarse debido a la presencia de compuestos volátiles en el combustible. Estos compuestos volátiles se evaporaban a presión atmosférica y no podían ser obtenidos en estado líquido. Como estos gases eran altamente inflamables y no tenían utilidad práctica, se perdían en la atmósfera o se quemaban [27]. En 1911, el químico norteamericano Walter Snelling demostró que la evaporación se debía a la presencia de propano y butano presentes en la gasolina, los cuales podían ser licuados a presiones superiores a la atmosférica y que se vaporizaban fácilmente cuando se reducía la presión. Hoy en día los hidrocarburos derivados del petróleo o del gas natural que posean más de 3 y 4 carbonos (C3 y C4) son considerados como GLP. Hay dos tipos comúnmente llamados butano comercial y el propano comercial.

**El propano comercial** es una mezcla de propano, propileno y otros compuestos minoritarios (etano, un máximo de 30% de butano, etc.). **El butano comercial** es una mezcla de butano, butilenos y otros compuestos minoritarios (un máximo de 50% de propano, pentanos, etc.).

#### **III.4.2 Obtención del propano y butano:**

Para obtener líquido a presión atmosférica, la temperatura del butano debe ser inferior a  $-0,5^{\circ}\text{C}$  y la del propano a  $-42,2^{\circ}\text{C}$ . En cambio, para obtener líquido a temperatura ambiente, se debe someter al GLP a presión. Para el butano, la presión debe ser de más de 2 atmósferas. Para el propano, la presión debe ser de más de 8 atmósferas. Un litro de líquido se transforma en 272,6 litros de gas para el propano y 237,8 litros de gas para el butano. Al aumentar la temperatura del GLP que se encuentra dentro de un tanque cerrado, aumenta su presión. Esto es debido a que aumenta la presión de vapor y, además, el líquido se expande. Por lo tanto, nunca se debe calentar un recipiente que contiene GLP y tampoco se debe llenar totalmente un recipiente con GLP líquido, sino que se debe dejar un espacio de por lo menos el 15% del volumen total del recipiente para la dilatación del líquido.

### **III.4.3 Beneficios que presenta el gas licuado de petróleo:**

1. Presenta un alto rendimiento térmico, lo que de la una ventaja económica frente a los demás combustibles.
2. Es fácil y seguro de utilizar.
3. No genera corrosión ni abrasión.
4. La combustión que presenta este gas es no contaminante, la cual se encuentra exenta de residuos.
5. Proporcionan un calentamiento preciso y homogéneo, debido a la constancia de su poder calorífico.

Las ventajas en el uso del gas licuado de petróleo permite alcanzar niveles de emisiones contaminantes muy reducidos. Se reduce muy por debajo de las reglamentaciones más estrictas en las contaminantes reguladas (NO<sub>x</sub>, CO, HC y partículas), causantes de graves problemas para la salud humana, nieblas contaminantes y lluvia ácida. Debido a la composición química del GLP, las emisiones del CO<sub>2</sub> pueden ser hasta un 10% inferior a la de los vehículos diesel [27].

### **III.5 El gas natural**

#### **III.5.1 Origen.**

El gas natural se formó hace millones de años cuando las plantas y los pequeños animales de mar fueron enterrados por arena y roca y se produjo la descomposición anaeróbica. Las capas de barro, arena, rocas, plantas y materia animal se fueron acumulando hasta que la presión y el calor de la tierra los convirtieron en gas natural que genera calor cuando las moléculas de hidrocarburo se queman en el aire. Dependiendo de su origen se clasifica en:

1. **El gas asociado** es el que se extrae junto con el petróleo crudo y contiene grandes cantidades de hidrocarburos como etano, propano, butano y naftas.
2. **El gas no asociado** es el que se encuentra en depósitos que contienen únicamente gas natural.

La naturaleza de la mezcla de hidrocarburos ligeros compuesto principalmente de metano, etano, propano, butanos y pentanos y otros componentes tales como el CO<sub>2</sub>, el helio, el sulfuro de hidrógeno y el nitrógeno se encuentran también en el gas natural. La composición del gas natural nunca es igual, sin embargo, se puede decir que su componente principal es el metano (como mínimo 90%).



*Tabla 4. Los principales componentes del gas natural de Camisea [28]*

COMPONENTE	FORMULA	PORCENTAJE (%)	ESTADO NATURAL
Metano	CH <sub>4</sub>	95.08	Gas
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.14	Gas
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.29	Gas licuado
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.11	Gas licuado
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.04	Liquido
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.01	Liquido
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1.94	Gas
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	0.39	Gas

### III.5.2 Principales características del gas natural:

1. Es un combustible fósil.
2. Es incoloro e inodoro.
3. No tiene sabor.
4. Es menos contaminante a comparación al gas licuado, ya que tiene un alto ratio H/C, por lo tanto la salida de CO<sub>2</sub> es baja.
5. Es limpio.
6. Es beneficioso tanto para la industria como para el uso doméstico, por su capacidad de ser usado como combustible.
7. Es un gas liviano, es más ligero que el aire siendo su densidad relativa 0,60.
8. Es un gas seco, comprimible e inflamable.
9. No contiene monóxido de carbono (CO), por lo tanto no es tóxico.

### III.5.3 Beneficios que ofrece el gas natural:

El potencial de energía del gas natural es variable y depende de su composición, cuanto mayor sea la cantidad de gases no combustibles que contenga, menor será el valor del poder calórico (medido en BTU); además, la masa volumétrica de los diferentes gases combustibles influye sobre el valor del poder calórico, cuanto mayor sea la masa, mayor será la cantidad de átomos de carbono para el gas considerado y por consiguiente, mayor será su valor de poder calórico.

La combustión del gas natural produce de un 40% a un 45% menos dióxido de carbono que el carbón y de un 20% a un 30% menos que los productos derivados del petróleo. Otra de las características de la combustión de esta fuente de energía es que no emite partículas sólidas ni

cenizas y las emisiones de óxidos de nitrógeno son inferiores a las del carbón y productos petrolíferos. Asimismo, las emisiones de dióxido de azufre son insignificantes [27].

El gas natural no requiere de plantas de refinación para procesarlo a diferencia del petróleo; una de sus principales características es que la extracción tiene un impacto mínimo en la calidad del aire local debido a su menor emisión de gases tóxicos y nocivos; se extrae de los reservorios que se encuentran bajo tierra y una vez extraído se somete a un proceso de separación en el cual se obtiene gas natural seco. El gas seco se transporta por gasoductos a los centros de consumo. Asimismo los líquidos de gas natural (propano, butano, pentano y más pesados) pasan por un proceso de fraccionamiento para separar los líquidos en gas licuado de petróleo (GLP) y gasolina natural.

En la actualidad el gas natural representa la alternativa energética con mayor sostenibilidad en nuestro país debido a sus beneficios ambientales, por ser un combustible más limpio que emite mínimas cantidades de dióxido de carbono a diferencia del petróleo y sobre todo por sus beneficios económicos, ya que genera un ahorro significativo como lo demuestran las diferentes industrias que lo vienen utilizando. Cálidda (empresa distribuidora de gas natural en Lima) estima que, para 2013, el gas natural permitirá ahorros de US\$909 millones para las familias limeñas. (USI) [29].

### **III.6 El biogás**

El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos (bacterias metanogénicas, etc.) y otros factores, en ausencia de oxígeno (esto es, en un ambiente anaeróbico). Este gas es llamado **gas de los pantanos**, puesto que en ellos se produce una biodegradación de residuos vegetales semejante a la descrita [30].

#### **III.6.1 La producción de biogás por descomposición anaeróbica**

La producción de biogás por descomposición anaeróbica es un modo considerado útil para tratar residuos biodegradables, ya que produce un combustible de valor además de generar un efluente que puede aplicarse como acondicionador de suelo o abono genérico.

El resultado es una mezcla constituida por metano (CH<sub>4</sub>) en una proporción que oscila entre un 40% y un 70%, y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), conteniendo pequeñas proporciones de otros gases como hidrógeno (H<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) [31]. Este gas se puede utilizar para producir energía eléctrica mediante turbinas o plantas generadoras de biogas en pequeña escala, en hornos, estufas, secadores, calderas u otros sistemas de combustión a gas, debidamente adaptados para tal efecto.

### III.6.2 Fuentes de origen animal y agrícola para la producción de metano [31].

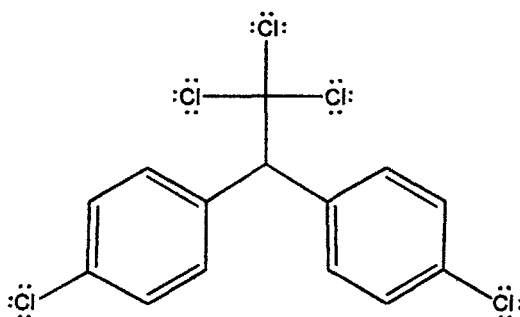
1. Desechos Animales: Estiércoles, cama, desechos alimenticios, orina, etc.
2. Residuos Agrícolas: Semillas, pajas, corteza de caña, etc.
3. Residuos Agroindustriales: Aserrín, cascarilla de arroz, desechos de frutas y vegetales.
4. Residuos Forestales: Ramas, hojas, cortezas, etc.

### III.7 Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados son de bajo costo y amplio espectro, su persistencia va desde moderada a muy persistentes, y sus residuos se encuentran en el ambiente y en los seres vivos. Son liposolubles, solubles en compuestos orgánicos de baja polaridad. Se acumulan en el tejido graso y se metabolizan lentamente. Son estables química y bioquímicamente. Se caracterizan por tener una estructura cíclica y átomos de cloro; dependiendo de dicha estructura, dentro del grupo de organoclorados pueden distinguirse cuatro grupos principales [32].

#### III.7.1 Clasificación de los compuestos organoclorados:

**A. Derivados de hidrocarburos aromáticos:** DDT y compuestos análogos, tales como DDE, DDD, dicofol, metoxicloro y clorobencilato.

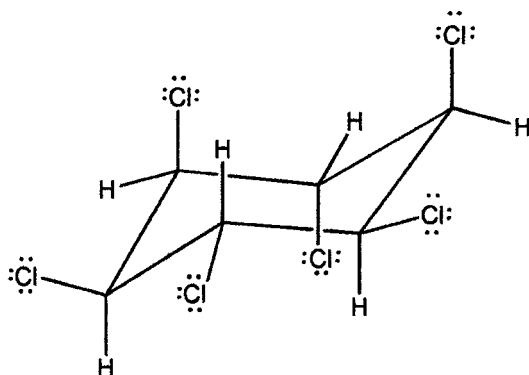


**Figura 18.** Estructura molecular del DDT [32].

## B. Derivados de hidrocarburos alicíclicos (cicloalcanos clorados):

Tenemos como hidrocarburo alicíclico a los isómeros de hexaclorociclohexano, dentro de los cuales el más conocido es el lindano (isómero gamma) de la figura 19. El lindano es moderadamente tóxico y peligroso para los seres humanos si se manipula incorrectamente o sin precaución. Es bastante persistente en el medio ambiente. Es por tanto esencial que se observen las correctas precauciones durante su manipulación y uso.

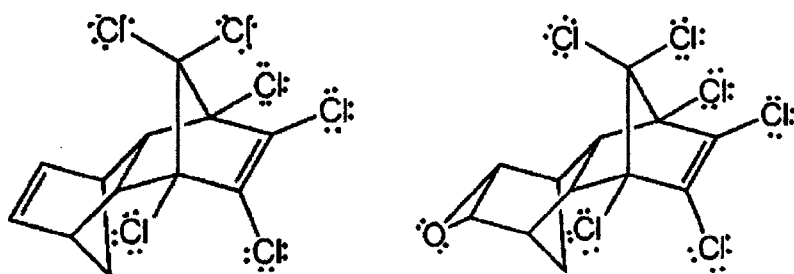
Las sintomatologías presentadas por intoxicación con lindano son: náusea, inquietud, dolor de cabeza, vómito, temblor. A un nivel de dosis de aproximadamente 1,0 mg/kg peso corpóreo, no induce envenenamiento, pero a un nivel de dosis de 15-17 mg/Kg peso corpóreo dará lugar a síntomas de intoxicación grave. Aproximadamente el 10% de una dosis aplicada vía dérmica se absorbe a través de la piel humana, pero la absorción aumenta si la piel está dañada.



*Figura 19. Estructura molecular del lindano [32].*

## C. Derivados de hidrocarburos ciclodiénicos (ciclodienos clorados):

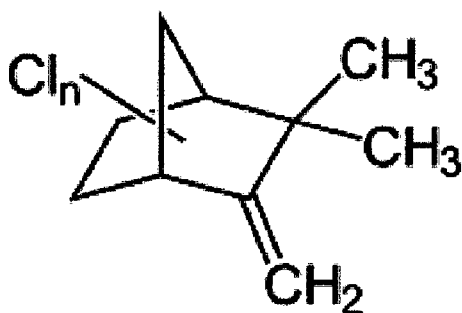
Como hidrocarburos ciclodiénicos tenemos al endosulfán, mirex, clordano, heptacloro, aldrín y el dieldrín. El aldrín se evapora más rápidamente que el dieldrín y se puede encontrar aldrín y dieldrín en el suelo, el agua o en viviendas donde se usaron estos compuestos para matar termitas. Las dos sustancias químicas se tratan juntas porque el aldrín se transforma en dieldrín cuando entra al ambiente o a su cuerpo. El aldrín no es tóxico a los insectos, hasta que lo oxidan los insectos a la forma dieldrín que es el compuesto activo. También podemos mencionar al endosulfán, mirex, clordano y heptacloro como hidrocarburos ciclodiénicos.



**Figura 20.** Estructura molecular del Aldrín (izquierda) y dieldrín (derecha) [32].

#### **D. Derivados de hidrocarburos terpénicos (terpenos clorados):**

Estos productos se presentan en forma de concentrados emulsionables, polvos humectables o polvos y gránulos, en concentraciones variables. A algunos de ellos se les agrega estabilizantes, tales como epiclorhidrina y úrea. Así como el toxafeno que es un insecticida que contiene más de 670 productos químicos. Generalmente se encuentra en forma de sólido o gas y en su forma natural es un sólido ceroso de color amarillo a ámbar que huele a trementina. No se enciende ni se evapora cuando está en forma sólida o cuando se mezcla con líquidos. El toxafeno también se conoce como canfeclor, clorocanfeno, policlorocanfeno y canfeno clorado.



**Figura 21.** Isómeros del toxafeno [32].

### III.8 Descripción de las configuraciones en el equipo experimental:

El equipo cromatográfico usado en este trabajo (figura 7) ha usado para su funcionamiento 4 tipos de gases con alto nivel de pureza cuyas calidades se describen en la tabla 5, así como filtros (Gas Clean) tanto para el carrier (He) y el nitrógeno, los cuales son necesarios para el detector de captura de electrones (ECD) para eliminar impurezas como polvo almacenado en las tuberías u otros tipos de gases. La presión que ingresa al cromatógrafo es regulado por las válvulas de presión de cabeza (< 6 bar). El horno termostaticado de la columna cromatográfica debe de ser programado hasta la temperatura máxima que soporta según el tipo de columna empleada. Las válvulas de 6 vías (bypass automático) y de 4 vías (bypass manual) están sujetas a un calentador que puede ser programable manualmente hasta una temperatura máxima de 200°C y esto es para vaporizar los compuestos volátiles que se encuentren en la muestra.

*Tabla 5. Descripción de la calidad de los gases usados en el cromatógrafo*

Gases	Presión típica de ingreso de gas (bar)	Pureza de gas (%)	Tipo de filtro
Helio	5.5	99.999	Gas clean charcoal (CP 17972) Gas clean moisture (CP 17971) Gas clean oxigen (CP 17970)
Hidrógeno	2.5	99.999	-----
Nitrógeno	5.75	99.999	Gas clean charcoal (CP 17971)
Aire sintético (21% O <sub>2</sub> , 79%N <sub>2</sub> )	4	-----	-----

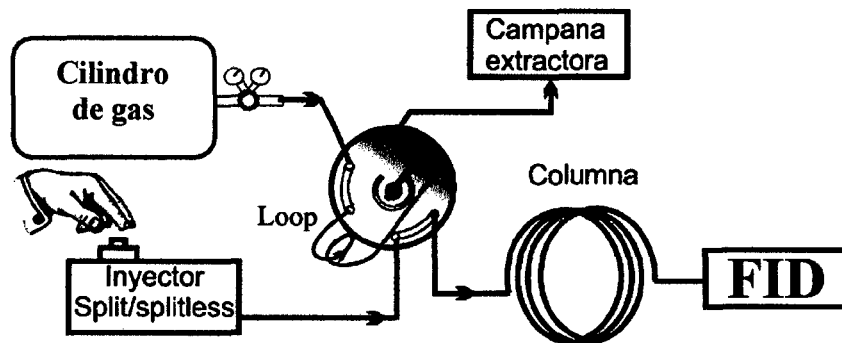
### III.9 Configuraciones cromatográficas para la aplicación del método de análisis:

Las configuraciones en cromatografía corresponden a los sistemas de detección e inyección para el tipo de análisis de un determinado analito.

#### III.9.1 Primera configuración cromatográfica:

En esta primera configuración la muestra se conecta a la válvula de 6 vías por medio de tuberías de acero inoxidable y reguladores de presión, la válvula se encuentra a una determinada temperatura y en ella se encuentra un lazo o "loop" que tiene un volumen de 74µL. Cuando el

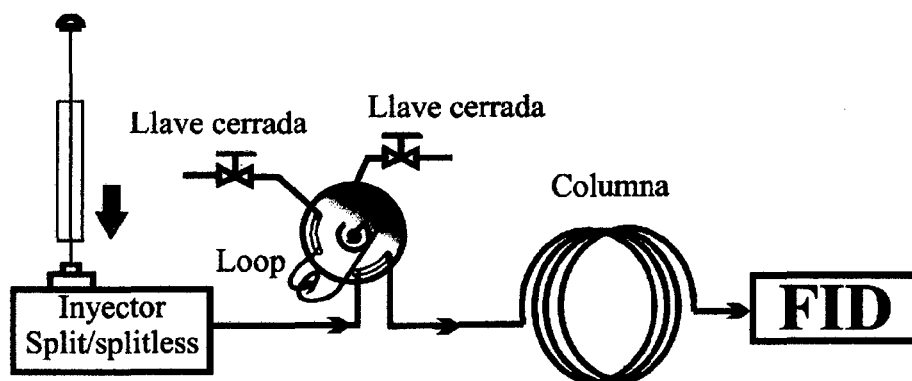
inyector ha sido activado manualmente, la válvula realiza un bypass, de tal forma que la muestra almacenada en el loop es arrastrada por el gas carrier (He) dirigiéndolo a la columna hasta llegar a ser detectado por el FID. Esta configuración también es usada para analitos que se encuentran en trazas debido al volumen del loop utilizado. Si deseamos medir un analito que se encuentra muy concentrado tan solo cambiaríamos el volumen del loop a uno más pequeño, por ejemplo de 1 a 5 $\mu$ L.



*Figura 22. Primera configuración cromatográfica.*

### III.9.2 Segunda configuración cromatográfica:

En esta segunda configuración la muestra es tomada por medio de una jeringa para gases, que a su vez es ingresada al inyector split/splitless en donde se vaporizará la muestra, y cuando se active el inyector será arrastrada por el gas carrier (He) pasando por la válvula de 6 vías pero sin pasar por el loop (sin bypass) hasta llegar a la columna para luego ser detectada por el FID. Se utiliza esta configuración cuando los analitos de la muestra están bien concentrados.



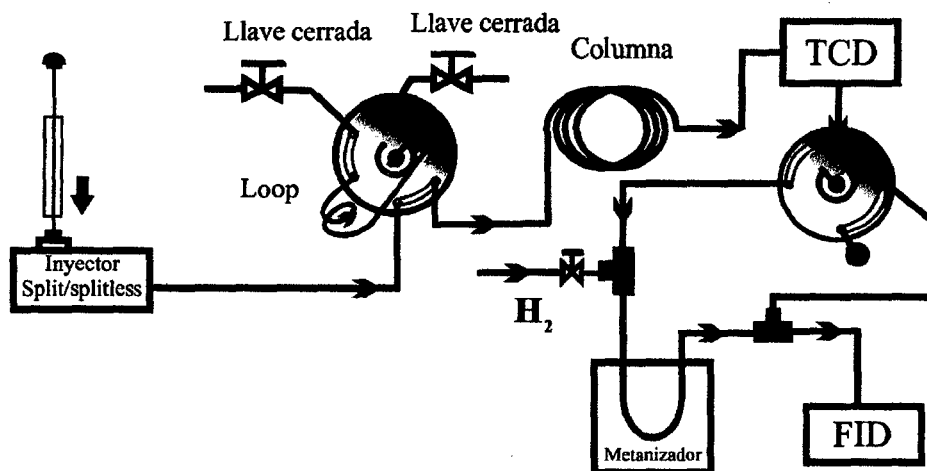
*Figura 23. Segunda configuración cromatográfica.*

### III.9.3 Tercera configuración cromatográfica:

En caso que la muestra tenga CO y CO<sub>2</sub> con volátiles se emplea la tercera configuración, donde la muestra es inyectada por medio de una jeringa para gases, y al ingresar al inyector split/splitless, el flujo del gas carrier lo arrastrara pasando por la válvula de 6 vías, dirigiéndolo hacia la columna y siendo detectada primero por el TCD, luego a partir de aquí se toma 2 posibles variantes:

#### III.9.3.1 Con metanizador:

Cuando la muestra tenga presencia de CO y CO<sub>2</sub> es enviada al metanizador a una temperatura de 400°C donde el compuesto catalítico formado por níquel Raney se encuentra constantemente con un flujo de hidrogeno de 20mL/min, que permiten metanizar al CO y CO<sub>2</sub> y poder ser detectados por el FID como CH<sub>4</sub>.



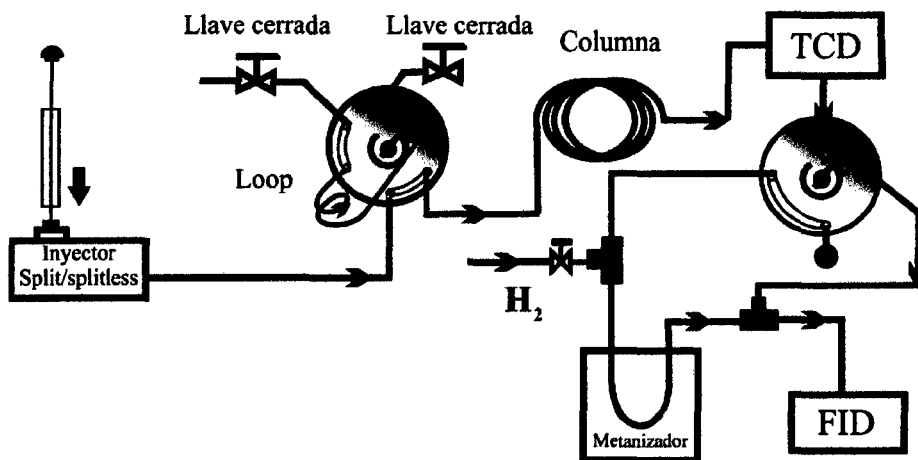
*Figura 24. Tercera configuración cromatográfica con metanizador.*

#### III.9.3.2 Sin metanizador:

En esta configuración solo es usada cuando la muestra presente compuestos de azufre en alta concentración, que podrían envenenar el compuesto catalítico (níquel Raney) y desactivarlo irreversiblemente, por lo que en esta configuración el gas carrier arrastra la muestra directamente al FID, soslayando al metanizador.



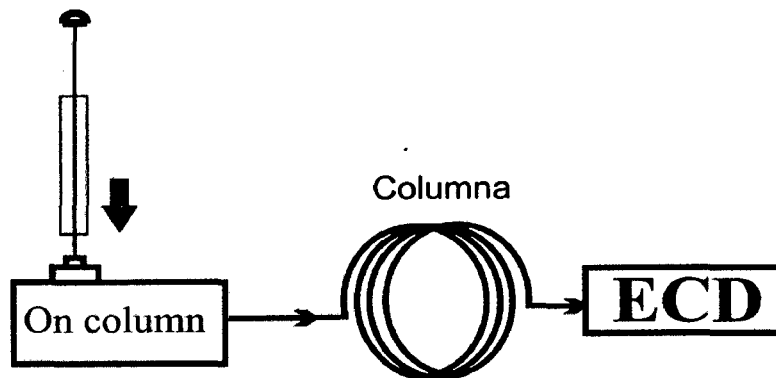
En ciertos casos durante el análisis de lectura de la muestra se puede trabajar primero con metanizador hasta que en el TCD verifique que ha detectado el paso de CO y CO<sub>2</sub> y luego a un determinado tiempo (aproximadamente 5 minutos) se realiza un bypass manualmente (de la válvula de 3 vías que une la columna con el metanizador) a la válvula de 4 vías, desviando a los demás gases de la muestra para que pasen directamente hacia el FID.



*Figura 25. Tercera configuración cromatográfica sin metanizador.*

#### III.9.4 Cuarta configuración cromatográfica:

Esta última configuración se usa exclusivamente para compuestos que contengan grupos funcionales electronegativos, es decir, que tiendan a captar electrones, por ejemplo los compuestos organoclorados. La muestra es introducida al inyector on column y al activarse es arrastrada directamente hacia la columna y por ultimo detectada por el ECD.



*Figura 26. Cuarta configuración cromatográfica.*

### **III.10 Columnas disponibles para el análisis:**

De acuerdo al analito que se va analizar se han usado en este trabajo las siguientes columnas [33]:

#### **A. Columna Porapak N:**

Es una columna empacada de 80 -100 mesh (mallas) cuya dimensión es de 2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, con un relleno que consiste de un monómero polar cuya área superficial está entre 225-350 m<sup>2</sup>/g y reacciona con agentes oxidantes fuertes siendo estable hasta 190°C. Fue diseñada para el análisis de hidrocarburos a partir de C1 a C4 ( un solo átomo de carbono a 4 átomos de carbono), alcoholes con punto de ebullición alto, glicoles de polietileno, dioles, fenoles, aminas, aldehidos, cetonas y compuestos aromáticos clorados.

#### **B. Rt<sup>®</sup> Alumina BOND/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :**

Es una columna capilar PLOT cuya dimensión es de 30 m de longitud y 530 μm de diámetro interno, cuya fase estacionaria es medianamente apolar y está compuesto por oxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), siendo estable hasta 200°C además tiene alta selectividad para separar isómeros de hidrocarburos C1-C10 (un solo átomo de carbono a 10 átomos de carbono), benceno, tolueno, y los xilenos.

#### **C. Petrocol DH:**

Es una columna capilar cuya dimensión es de 100 m de longitud y 250 μm de diámetro interno cuya fase estacionaria no polar está compuesto por poli (dimetilsilicona) y su estabilidad es hasta los 320°C y fue diseñada para análisis detallado de productos derivados del petróleo y análisis tipo PIANO (Parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos, olefinas).

#### **D. CP-Sil 5 CB:**

Es una columna capilar cuya dimensión es de 15 m de longitud y 250 μm de diámetro interno cuya fase estacionaria que está compuesta por 100% dimetilpolisilicona y su estabilidad es hasta los 320°C y fue diseñada para alcoholes, aminas, hidrocarburos aromáticos, ácidos grasos, ésteres, hidrocarburos halogenados, pesticidas, glicoles, ácidos orgánicos, compuestos sulfurados y esteroides.

### III.11 Método de lectura cromatográfica:

El método de lectura en cromatografía de gases permite obtener las condiciones cromatográficas para que una configuración determinada sea eficaz, tales como por ejemplo el flujo del carrier, el flujo de los gases para los detectores, la temperatura para los detectores, la temperatura de los inyectores y válvulas, y la temperatura del horno donde estará la columna.

#### III.11.1 Cálculo de área del cromatograma:

El cálculo de área de cada uno de los picos se realiza por medio de una integración que es ayudado por el software Galaxie. En el cromatograma de la figura 27 se presenta como ejemplo la integración de 5 picos correspondiente a 5 compuestos volátiles cuyo solvente es metanol, identificados en una muestra estándar para el análisis de un thinner comercial.

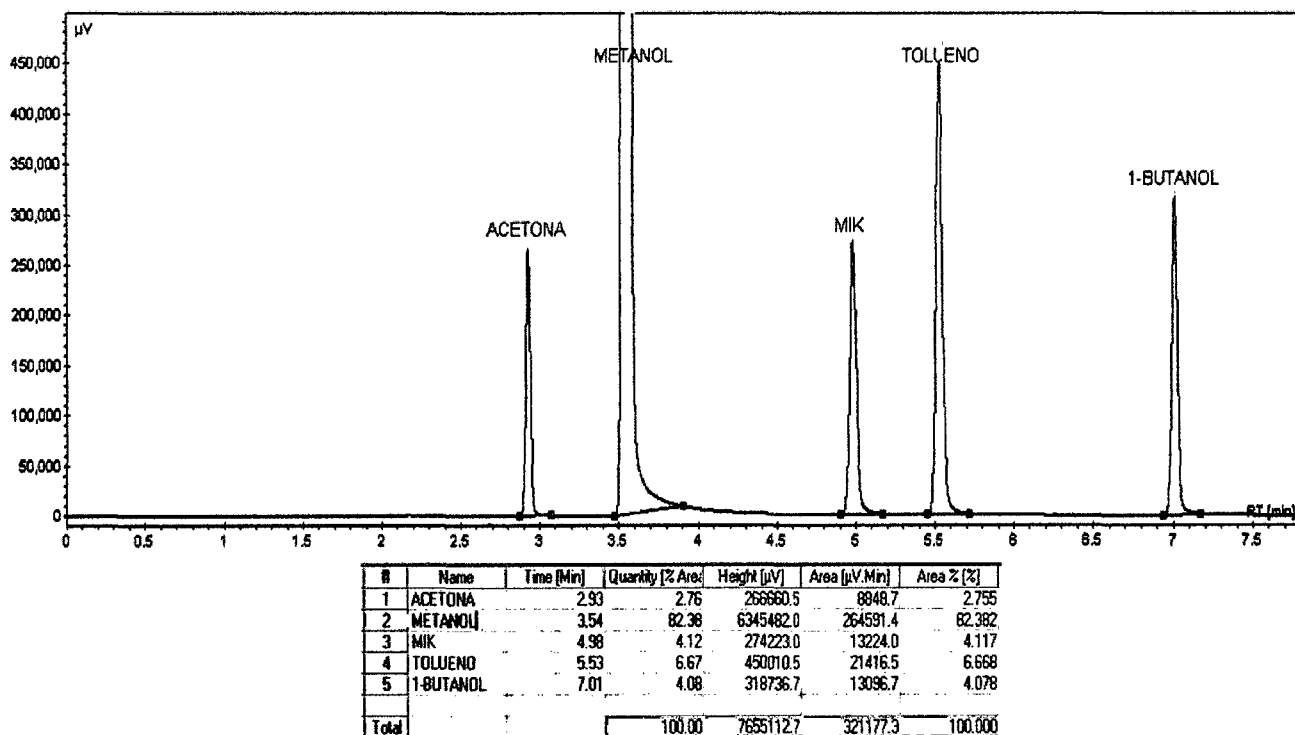


Figura 27. Datos obtenidos del cromatograma para el análisis de un thinner comercial.

#### IV. MUESTRAS ANALIZADAS EN ESTE TRABAJO:

En este trabajo se han analizado muestras de GLP, GN, biogás y pesticidas. A continuación se exponen los detalles de los análisis.

##### IV.1 Descripción general de las muestras estudiadas:

A continuación se describe de manera general los métodos de lectura para cada uno de los siguientes análisis.

##### IV.1.1 Análisis de gas licuado de petróleo (GLP):

En el análisis del gas licuado de petróleo el cálculo se realizó por normalización de área, por lo tanto, no depende del volumen de inyección de la muestra, mientras se presente una buena separación de los picos.

*Tabla 6. Métodos de lectura para el propano y butano comercial.*

Método de lectura	Configuración	Descripción
Método 1	Primera	Separación de los picos del propano comercial.
Método 2	Primera	Separación de los picos del butanol comercial aumentando el flujo del carrier.
Método 3	Segunda	Separación de los picos del butano comercial disminuyendo el volumen de inyección y cuya temperatura del horno se mantiene constante.
Método 4	Segunda	Separación de los picos del butano y propano comercial haciendo rampas en la temperatura para que los hidrocarburos más pesados puedan salir más rápidos.

A continuación se presentan las muestras analizadas.

**Tabla 7. Método de lectura recomendada para el análisis de GLP.**

<b>Método de lectura</b>	<b>Configuración</b>	<b>Muestras</b>	<b>Descripción</b>
Método 4	Segunda	GPL doméstico	El volumen de inyección es de 150µL y se presenta 18 picos.
	Segunda	GLP de montacarga	El volumen de inyección es de 200 µL y se presenta 11 picos.

#### **IV.1.2 Análisis de gas natural (GN):**

En el análisis de gas natural lo primero que se trata de identificar son los hidrocarburos presentes en el gas natural por medio del método 4, y por medio del método 5 identificar algún compuesto de azufre.

**Tabla 8. Método de lectura para el gas natural.**

<b>Método de lectura</b>	<b>Configuración</b>	<b>Descripción</b>
Método 4	Segunda	Identificación de los picos de hidrocarburos y cálculo por normalización de área.
Método 5	Tercera	Se usa el metanizador para detectar alguna presencia de CO <sub>2</sub> y alguna presencia de compuestos de azufre donde este último es confirmado durante el análisis del biogás.

#### **IV.1.3 Análisis del biogás:**

En el análisis del biogás los picos presentes en el cromatograma de la muestra problema se identifican y cuantifican por medio de los estándares de referencia realizados según la tabla 9.

**Tabla 9. Método de lectura para el análisis de biogás.**

<b>Método de lectura</b>	<b>Configuración</b>	<b>Descripción</b>
Método 5	Tercera	Con el TCD se identifican los picos de aire, dióxido de carbono (con y sin metanizador), y sulfuro de hidrogeno. El FID no tiene sensibilidad para el aire ni para el sulfuro de hidrogeno.

**Tabla 10. Método de lectura para la muestra**

<b>Método de lectura</b>	<b>Muestra</b>	<b>Configuración</b>	<b>Descripción</b>
Método 5	Biogás de estiércol de caballo	Cuarta	Se hace uso del metanizador; y para la cuantificación del metano, se compara el área del pico del metano detectado por el TCD en el análisis del gas natural.

#### **IV.1.4 Análisis de pesticidas organoclorados:**

Para el análisis de pesticidas se realiza un método de lectura para la detección de analitos en trazas.

**Tabla 11. Método de lectura para el análisis de pesticidas organoclorados.**

<b>Método de lectura</b>	<b>Configuración</b>	<b>Descripción</b>
Método 6	Cuarta	Con el ECD se identifican los picos de los estándares de aldrín y lindano.

**Tabla 12. Método de lectura para la muestra.**

<b>Método de lectura</b>	<b>Muestra</b>	<b>Descripción</b>
Método 6	Hilos para la confección textil	El cromatograma presenta 7 picos donde solo se identifico el pico del lindano.

#### **IV.2 Muestras estudiadas:**

A continuación se muestran las aplicaciones estudiadas en este trabajo.

##### **IV.2.1 Análisis de gas licuado de petróleo (GLP):**

En la tabla 13 se presenta las muestras de referencia y las muestras problema para este tipo de análisis.

**Tabla 13. Muestras usadas para el análisis de gas licuado de petróleo.**

<b>Muestras</b>	<b>Descripción</b>
Propano comercial*	Almacenado a 115 PSI.
Butano comercial *	Almacenado a 25 PSI.
Muestra de GLP doméstico**	Almacenado a 72.5 PSI.
Muestra de GLP de montacarga**	Almacenado a 101 PSI.

\*Proporcionado por la empresa Inspectorate SAC

\*\*proporcionado por la empresa Repsol.

En la tabla 14 se presenta los accesorios para las configuraciones.

**Tabla 14. Accesorios utilizados para el método de análisis.**

<b>Materiales y accesorios</b>	<b>Descripción</b>
Jeringa gastight	250 $\mu$ L marca SGE
Controladores de flujo másico	Marca Alicat scientific serie 16
Llaves de todo o nada	Conexión de 1/8' Marca Hoke
Tuberías de acero	1/8' para instalación
Bomba de vacío	Presión máxima de 100kPa marca Kosodo modelo R-300
Mangueras de silicona y de látex	Marca Linatex
Válvulas con manómetro	0 - 200 PSI
Bombilla para recolección de gases	544mL con septo (Thermogreen cilíndrico) de tapón en ombligo y con llaves a los extremos

Para analizar el GLP se debe de tener en cuenta que resulta de la formulación de propano comercial y butano comercial y que los certificados de referencia ayudan a identificar los picos característicos del GLP. Las pruebas y configuraciones para el análisis de GLP son métodos de análisis y métodos de lectura para detectar el mayor número de picos presentes en la muestra y que estos se encuentren bien separados. Los cálculos para la determinación cuantitativa de cada componente se realizaron por normalización de área por lo que es independiente del volumen de inyección. El método de lectura se acondicionó para obtener los picos bien separados.

#### IV.2.1.1 Primera prueba:

Como primera prueba para el primer método de lectura del gas licuado de petróleo se toma la primera configuración, para este único caso se usaron controladores másicos por el cual van a controlar el flujo de ingreso de la muestra al cromatógrafo.

El método de análisis para esta configuración fue conectar los cilindros de propano y butano comercial por medio de conexiones de tubos de acero, al momento de abrir la válvula de uno de los cilindros, el flujo de gas es manipulado por los controladores de flujo másico, la cual está diseñado para permitir el control rápido y muy exacto de cada uno de los gases por analizar.

El flujo de ingreso del butano y propano comercial a la válvula de 6 vías del GC se mantiene a 40mL/min por medio del controlador másico y se verifica por medio del burbujeador ubicado en la purga de la válvula de 6 vías.

En la figura 28 se observa que las conexiones de acero convergen justo después de las válvulas de todo o nada, pero solo se debe abrir una llave, la otra se mantiene cerrada; se diseño de esta manera para que en el futuro se pueda mezclar gases y medir su concentración y realizar curvas de calibración.

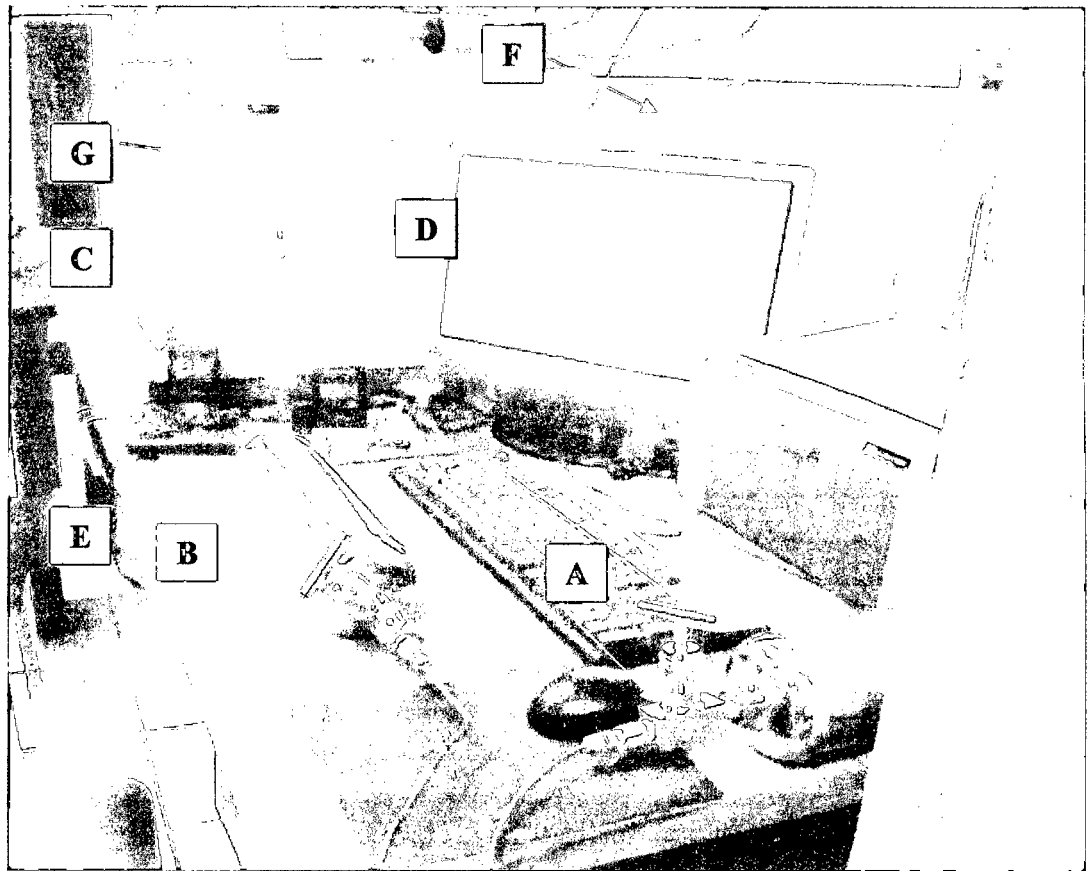
Se debe tener en cuenta que la tubería ubicada a partir de la válvula de todo nada hasta la purga de la válvula de 6 vías se encuentran remanentes de gas de la otra muestra analizada, por eso para analizar el gas siguiente se ha lavado esta tubería por un lapso de 15 minutos.

En la tabla 15 se dispone del primer método de lectura para esta configuración para el análisis de gas licuado de petróleo.

**Tabla 15.** Método 1 para análisis de GLP.

Columna	Rt <sup>®</sup> Alumina BOND/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Flujo de carrier (He)	1mL/min	
Válvula de 6 vías	100°C	
Temperatura del horno	60°C hasta 200°C a 10°C/min.	
Detector FID	Temperatura	250°C
	Flujo de Helio (Make up)	25mL/min.
	Flujo de aire	300mL/min.
	Flujo de hidrógeno	30mL/min.





**Figura 28.** Método de análisis para los cilindros de butano y propano comercial.

**A)** Muestra de propano comercial.

**B)** Muestra de butano comercial.

**C)** Controladores de flujo másico.

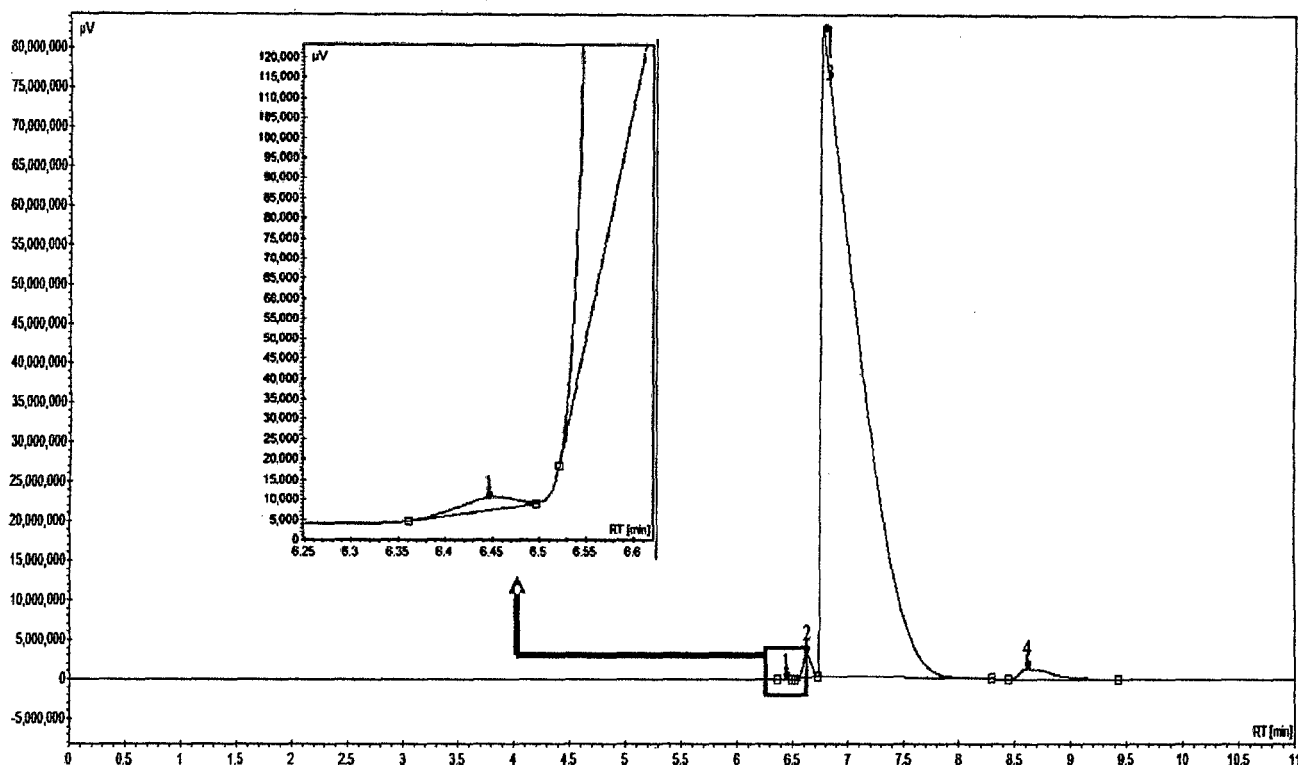
**D)** Llaves de todo o nada justo en la salida de los controladores másicos hacia la entrada al cromatógrafo.

**E)** Tuberías de acero.

**F)** Purga con Burbujeador para verificar y eliminar los gases hacia la campana extractora

**G)** Ingreso de los gases al cromatógrafo.

Del primer método de lectura se obtiene el cromatograma del propano comercial como se puede apreciar en la figura 29.



**Figura 29.** Cromatograma del propano comercial.

En el cromatograma del propano comercial (**figura 29**) se observa que los picos 1, 2 y 3 se encuentran muy juntos y esto se debe al flujo del carrier, además la señal detectada es muy intensa debido a la toma de mucha muestra recogida por el loop al realizar el bypass de la válvula de 6 vías.

**Tabla 16.** Datos obtenidos del método 1 para el análisis de GLP.

Número	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	6.45	2935.8	198.1	0.001
2	Etano	6.63	3103006.3	277032.8	0.828
3	Propano	6.77	82666843.8	32771564.3	97.980
4	Isómeros del butano	8.62	1276019.5	398248.0	1.191
Total			87048805.4	33447043.2	100.000

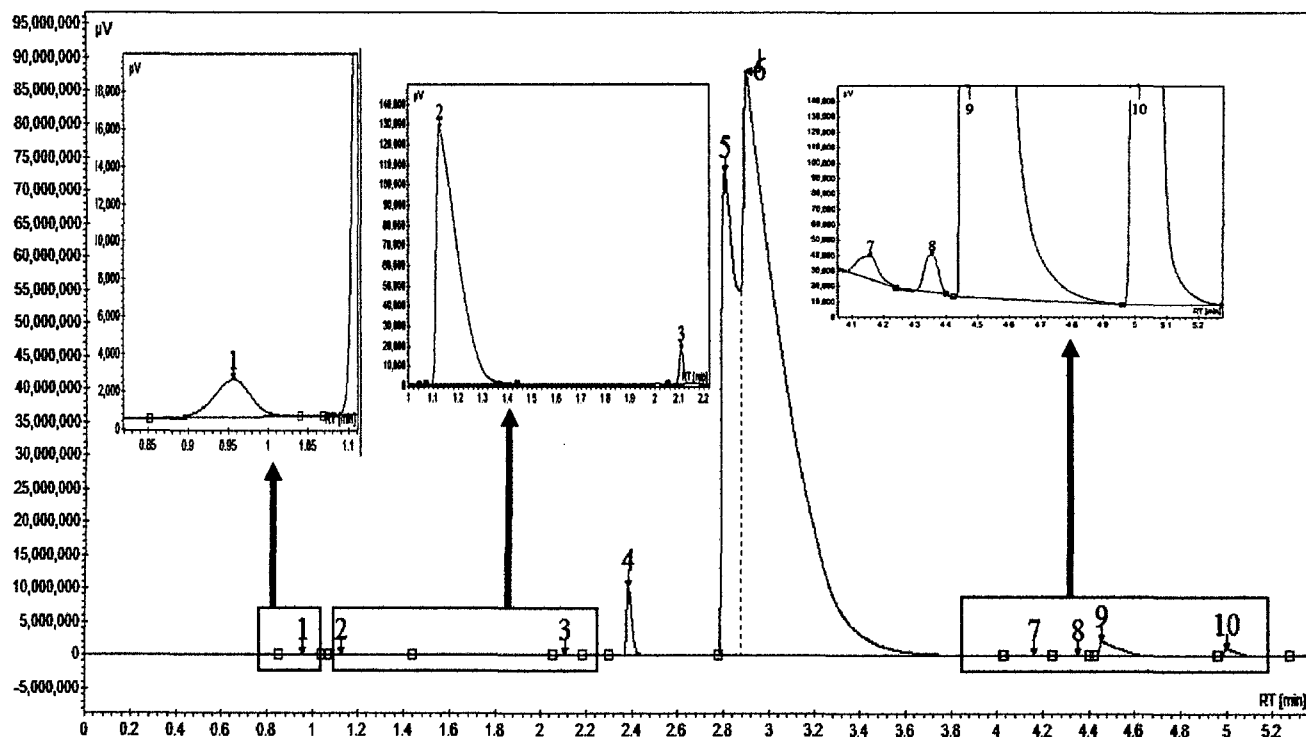
Cuando se realizó la integración de los picos como se observa en la tabla 16, el pico 3 representa al propano según análisis previos obtenidos en el certificado de referencia (**anexo 1**). El pico 4 podríamos decir que representa a los isómeros del butano que se han traslapado. Es probable que el pico 1 tanto como el pico 2 pueda ser metano y etano respectivamente.

A partir del cromatograma de la figura 29 se pudo realizar cambios en el método para el análisis del butano comercial, el cual presenta la mayor cantidad de isómeros, y, por lo tanto, permitir mejorar la separación de los picos, y así por medio de esta primera configuración poder integrar cada uno de ellos de una manera sencilla y realizar la normalización correspondiente del área. En la tabla 17 se muestra el método 2 para análisis de GLP, en el cual se ha modificado el flujo del gas carrier.

*Tabla 17. Método 2 para análisis de GLP.*

Columna	Rt <sup>®</sup> Alumina BOND/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Flujo de carrier (He)	4mL/min	
Válvula de 6 vías	100°C	
Temperatura del horno	60°C hasta 200°C a 10°C/min.	
Detector FID	Temperatura	250°C
	Flujo de Helio (Make up)	25mL/min.
	Flujo de aire (comburente)	300mL/min.
	Flujo de hidrógeno (combustible)	30mL/min.

En el cromatograma del butano comercial (**figura 30**) se observa que al aumentar 4 veces el flujo del carrier del método 1, las moléculas son menos retenidas por la fase estacionaria que es medianamente apolar; por lo tanto, si se trata de un hidrocarburo que presenta isómeros entonces el más polar sale primero, y este es el caso del pico 5 que representa al isobutano y el pico 6 representa al n-butano. Las composiciones porcentuales en la integración de los picos obtenidos en la tabla 18 se comparan con el certificado de referencia (**anexo 2**), lo cual no representa una normalización de área debido a que se encuentra traslapado los picos y esto es debido a mucha muestra que ha entrado al loop.



**Figura 31.** Cromatograma del butano comercial.

En el cromatograma de la figura 31, el pico 1 es posible que sea el metano, el pico 2 representa al etano y el pico 4 al propano de acuerdo al certificado de referencia (**anexo2**). Los picos a partir del 7 al 10 se encuentra casi juntos pero los datos obtenidos de la integración de cada uno de ellos, se reporta que es posible que el pico 9 represente al isopentano y pueda ser posible que el pico 10 represente al n-pentano.

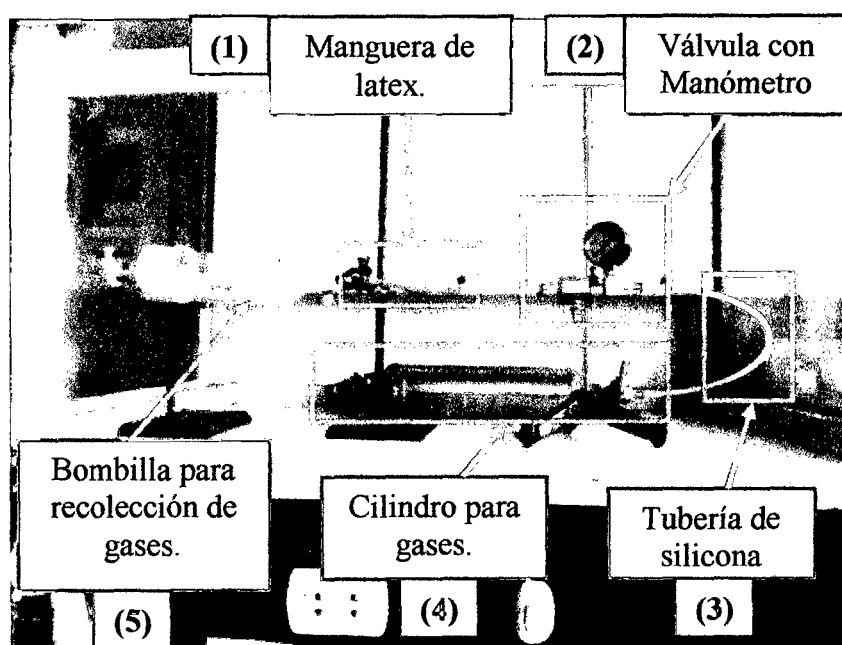
**Tabla 18.** Datos obtenidos del método 2 para el análisis de GLP.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	0.96	1975.8	106.4	0.000
2	Etano	1.13	127333.2	12630.2	0.052
3	Desconocido	2.11	17381.7	344.8	0.001
4	Propano	2.39	10352579.9	279269.5	1.144
5	Isobutano	2.80	72712145.8	5442452.7	22.296
6	N-butano	2.90	87935210.6	18412600.9	75.431
7	Desconocido	4.16	14677.8	1062.0	0.004
8	Desconocido	4.36	24056.2	1168.2	0.005
9	Isopentano	4.46	2057294.3	194354.5	0.796
10	n-pentano	5.00	1029506.7	65859.8	0.270
Total			174272162.0	24409849.0	100.000

En este método se observa que para poder separar los picos no solo depende del cambio de flujo del gas carrier sino también de la cantidad de muestra que es ingresada a la columna y de la temperatura programada del horno. También cabe recalcar que un gas que ha ingresado al loop puede representar la fase líquida (mayor composición) o gaseosa (menor composición) de la muestra, pero se sabe que en el cálculo de la normalización de área para el análisis de GLP de estas fases no existe mucha diferencia.

#### IV.2.1.2 Segunda prueba:

Como los picos de isobutano y n-butano salen juntos y no separables. Por ello, se realizó una segunda prueba donde se cambió el método de análisis y el método de lectura. Se presenta el método de análisis para la toma de muestra a partir del cilindro de propano y butano comercial (**figura 32**). Para controlar la salida de presión de la muestra de gas se dispone de tuberías de silicona (3) con una válvula con manómetro (2). Cuando la llave del cilindro para gases (4) se encuentre abierto, la válvula con manómetro se mantiene cerrada. Anticipadamente, la bombilla de recolección de gases (5) debe ser purgado con la misma muestra durante 3 minutos. Luego se ha llenado la bombilla de recolección hasta obtener una presión de 10PSI (a mayor presión se desconectaría la manguera de látex (1) debido a la presión retenida), luego del cual se cerraron las llaves.



**Figura 32.** Esquema de la toma de muestra del cilindro de propano y butano comercial.

Una vez almacenado el gas en la bombilla de recolección de gases se empieza a realizar la extracción del gas de la fase gaseosa de la muestra mediante una jeringa para gases como se puede observar en la siguiente figura 32.



**Figura 32.** Toma de la muestra (lado izquierdo) y la introducción de la muestra al inyector split (lado derecho).

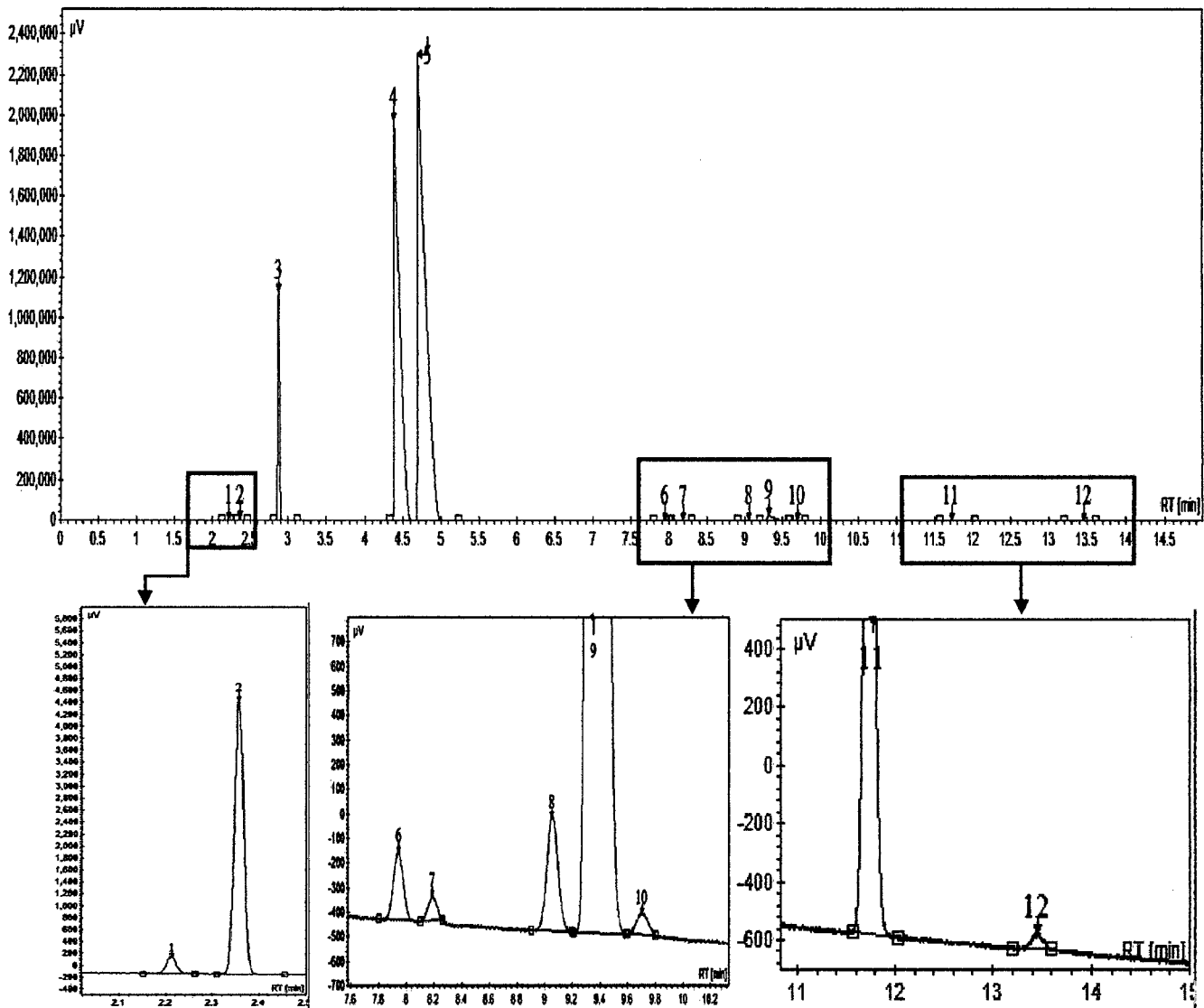
Primero se ha realizado el análisis del butano comercial, cuya muestra de referencia certificado proviene del shore TKBJ 13010 (anexo 3) y poder realizar la comparación de resultados. En la siguiente tabla 24 se tiene el tercer método trabajando con la segunda configuración.

**Tabla 19.** Método 3 para análisis de GLP.

Volumen de inyección	100-200 $\mu$ L	
Válvula de 6 vías	100 $^{\circ}$ C	
Columna	Rt <sup>®</sup> Alumina BOND/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Flujo de carrier (He)	4mL/min	
Inyector	Temperatura	200 $^{\circ}$ C
	split	40:1
Temperatura del horno	60 $^{\circ}$ C (constante)	
Detector FID	Temperatura	220 $^{\circ}$ C
	Flujo de Helio (Make up)	25mL/min.
	Flujo de aire (comburente)	300mL/min.
	Flujo de hidrógeno (combustible)	30mL/min.

A una temperatura isothermal del horno y a un volumen de inyección de 150 $\mu$ L con split de 40/1 (entra al inyector 40 partes de volumen y solo entra 1 parte del volumen a la columna) y a una temperatura de 200 $^{\circ}$ C la detección de cada componente del GLP en el cromatograma muestra

que los picos de hidrocarburos no se traslapan y están bien separados como se observa para los isómeros del butano y otros isómeros presentes como la del pentano.



*Figura 33. Cromatograma del butano comercial.*

Una vez separado los picos se cuantifican por normalización de áreas, por medio de la integración de los picos y obteniendo la composición porcentual de cada pico respecto al total de picos encontrados (tabla 20). Como se puede observar en mayor porcentaje se encuentran el n-butano y su isómero isobutano.

**Tabla 20.** Datos obtenidos del método 3 para el análisis de GLP.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	2.21	278.1	6.8	0.001
2	Etano	2.36	4595.2	106.6	0.022
3	Propano	2.87	1125850.9	29746.5	6.180
4	Isobutano	4.39	1975553.2	174797.6	36.312
5	N-butano	4.70	2300679.3	273930.7	56.906
6	Desconocido	7.95	222.4	15.2	0.003
7	Desconocido	8.19	104.0	7.0	0.001
8	Desconocido	9.05	463.8	43.5	0.009
9	Isopentano	9.33	23065.3	2386.4	0.496
10	Desconocido	9.71	84.4	8.2	0.002
11	N-pentano	11.73	2517.5	316.8	0.066
12	Desconocido	13.45	51.0	6.8	0.001
Total			5433464.9	481372.0	100.000

Para mejorar la separación de los picos de los componentes pesados (mayores que el butano) se ha realizado un cambio, haciendo una rampa en la temperatura del horno con respecto al de la tabla 19. Al realizar este último cambio se tendría el cuarto método de lectura recomendada para el análisis de GLP. La muestra de referencia certificada del butano comercial proviene del shore TKBJ 3010 (anexo 4).

**Tabla 21.** Método 4 para análisis de GLP.

Volumen de inyección	100-200 $\mu$ L	
Válvula de 6 vías	100°C	
Columna	Rt <sup>®</sup> Alumina BOND/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Flujo de carrier (He)	4mL/min	
Inyector	Temperatura	200°C
	split	40:1
Temperatura del horno	60°C ( durante 6 min.) hasta 100°C (durante 2 min.) a 30°C/min	
Detector FID	Temperatura	220°C
	Flujo de Helio (Make up)	25mL/min.
	Flujo de aire (comburente)	300mL/min.
	Flujo de hidrógeno (combustible)	30mL/min.

El volumen inyectado es de 150 $\mu$ L de butano comercial, y lo que se observa en el cromatograma de la figura 34, es que los picos a partir del 6 al 9 se encuentran muy bien separados y sus tiempo de retención han variado, es decir es menos retenida por la fase estacionaria de la columna y por



lo tanto pasa más rápidamente, comparada con el cromatograma de la figura 33 donde las moléculas con mayor masa molecular son más retenidas por la fase estacionaria.

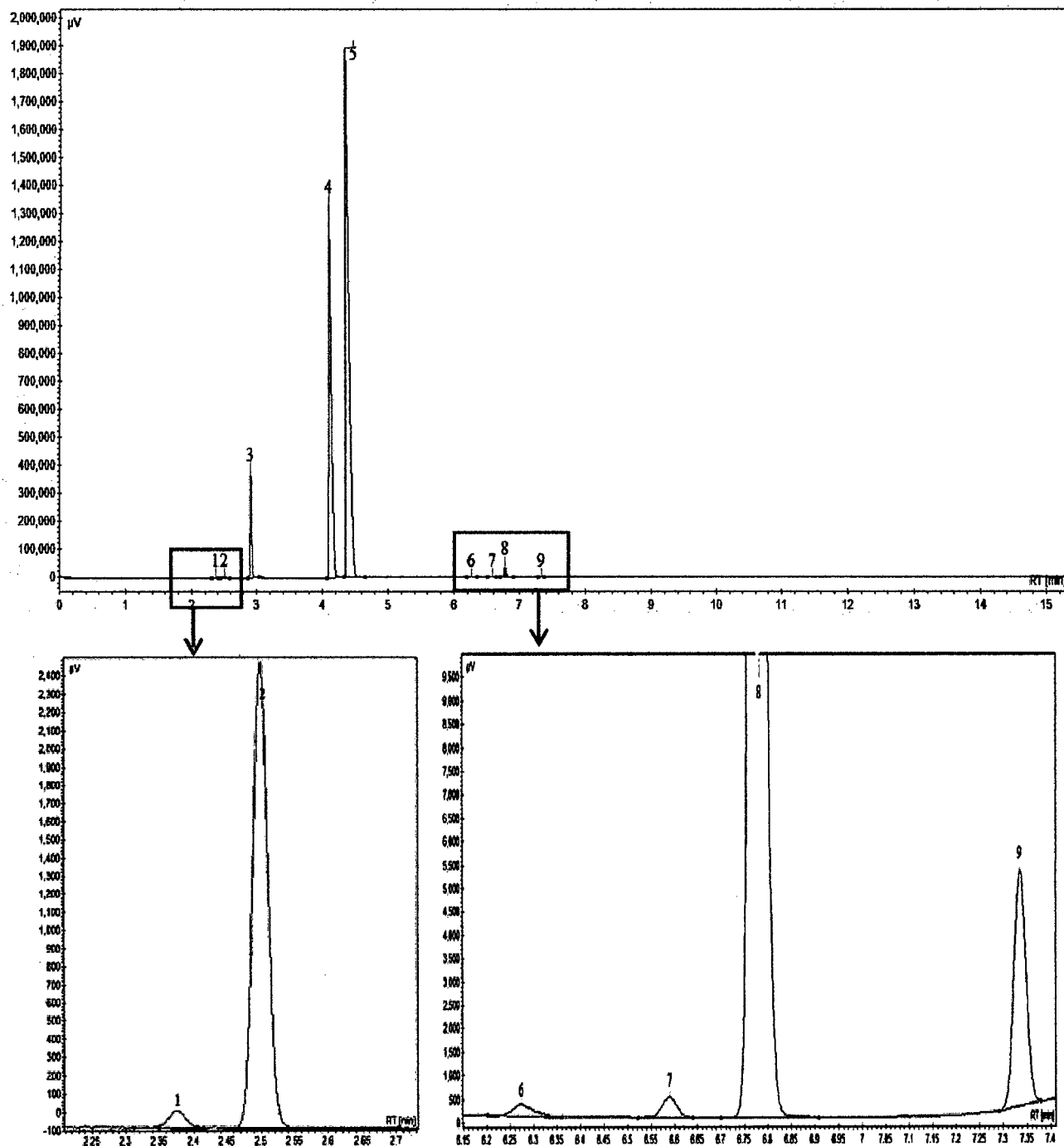


Figura 34. Cromatograma del butano comercial.

**Tabla 22.** Datos obtenidos del método 4 para el análisis de GLP.

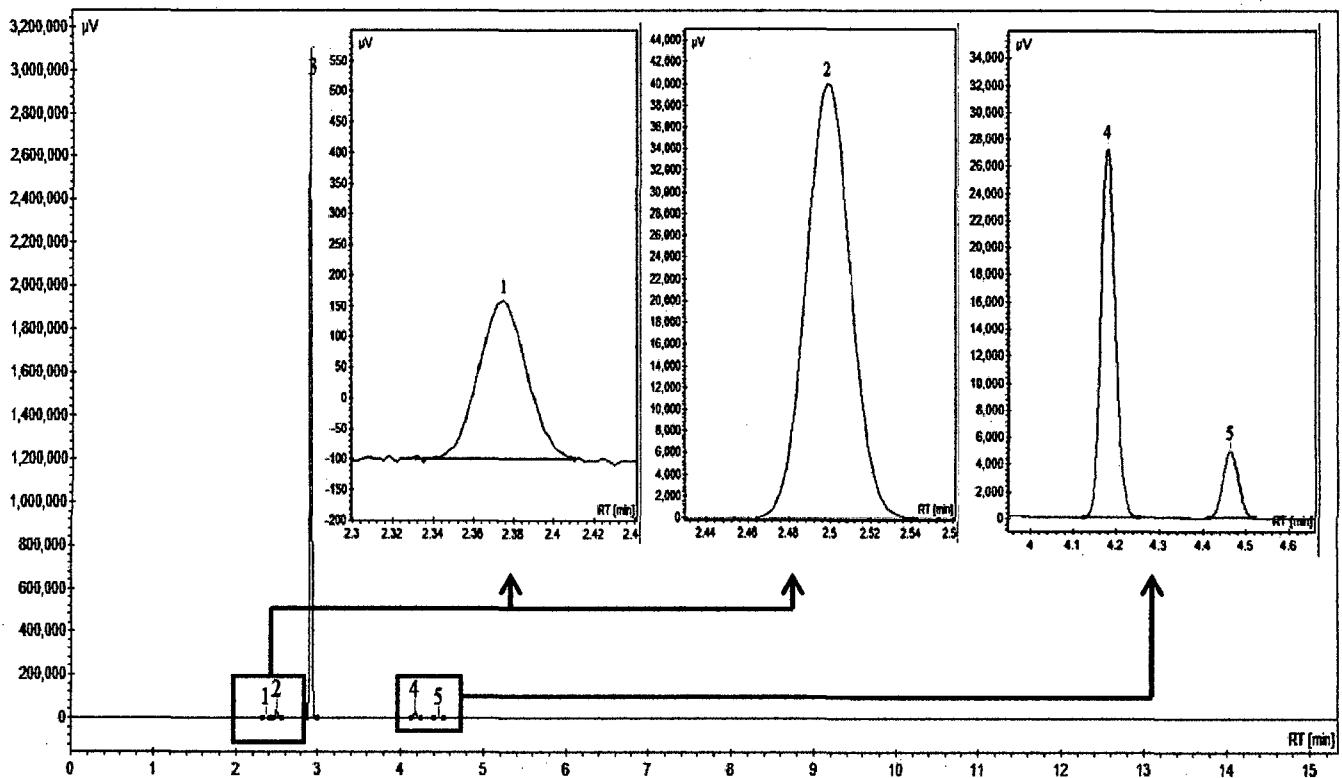
Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	2.38	91.3	2.8	0.002
2	Etano	2.50	2570.0	65.7	0.035
3	Propano	2.92	365244.9	9822.4	5.264
4	Isobutano	4.10	1330782.6	59621.2	31.953
5	N-butano	4.35	1894266.3	115622.4	61.966
6	Desconocido	6.27	239.3	12.4	0.007
7	Desconocido	6.59	427.0	15.4	0.008
8	Isopentano	6.78	38408.6	1278.6	0.685
9	N-pentano	7.34	5062.6	150.6	0.081
Total			3637092.5	186591.5	100

La normalización de áreas demuestra que los valores que representa mayor composición se encuentran muy cercanos a los valores de la muestra de referencia certificada del butano comercial que proviene del shore TKBJ 3010 (**anexo 4**). En la tabla 23 se muestra la diferencia de tiempo de retención de los picos identificados con el propósito de facilitar la detección de los picos en la muestra problema.

**Tabla 23.** Diferencia del tiempo de retención de los picos en el butano comercial.

Comparación de picos	$\Delta t_r$ (minutos)
Etano - metano	0.12
Propano – etano	0.42
Isobutano - propano	1.18
N-butano- Isobutano	0.25
N-pentano - Isopentano	0.56
Isopentano -n-butano	2.43
N-pentano – n-butano	2.99

Para poder estudiar el GLP se debe tener en cuenta que el propano se encuentra en mayor porcentaje, por eso se toma un volumen de inyección de 150 $\mu$ L de la muestra de referencia certificada de propano comercial proveniente del shore TKBJ 23005 (**anexo 4**).



**Figura 35.** Cromatograma del propano comercial.

En el cromatograma de la figura 35 se observa que los picos 1, 2, 4 y 5 representan al metano, etano, isobutano y n-butano respectivamente también se aprecia que los isómeros del butano se encuentra bien separados y siendo detectado por el FID a menor composición.

**Tabla 24.** Datos obtenidos del método 4 para el análisis de GLP.

Numero	Nombre	$T_r$ (Minutos)	Señal ( $\mu\text{V}$ )	Área ( $\mu\text{V}\times\text{Minuto}$ )	% Área (%)
1	Metano	2.38	258.8	7.1	0.008
2	Etano	2.50	40089.5	1023.8	1.152
3	Propano	2.91	3107533.8	86525.2	97.397
4	Isobutano	4.18	27223.2	1074.0	1.209
5	N-butano	4.46	4960.4	208.0	0.234
Total			3180065.7	88838.1	100.000

*Tabla 25. Diferencia del tiempo de retención en el propano comercial.*

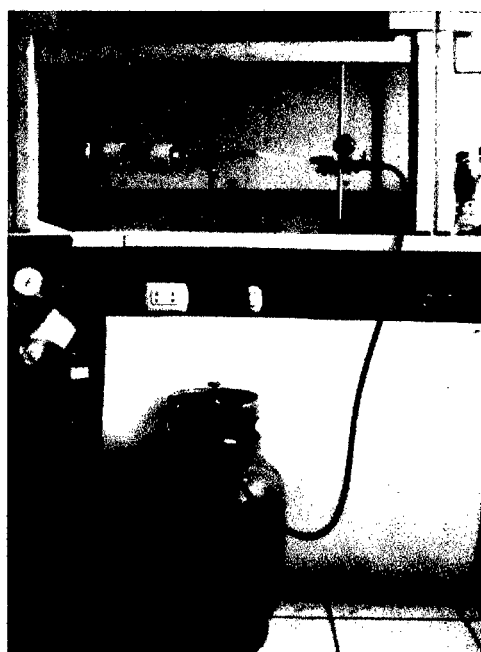
<b>Comparación de picos</b>	<b><math>\Delta t_r</math> (minutos)</b>
Etano – metano	0.12
Propano - etano	0.41
Isobutano - propano	1.27
N-butano - isobutano	0.28

#### **IV.2.1.3 Muestras de GLP:**

Las muestras se analizaron por medio del método 4 como se observa a continuación.

##### **A. GLP doméstico:**

En la figura 36 se muestra el método de análisis para almacenar el GLP doméstico en la bombilla de recolección de gases. El volumen de inyección es de 150 $\mu$ L donde el cromatograma obtenido se muestra en la figura 37.



*Figura 36. Toma de muestra del GLP doméstico.*

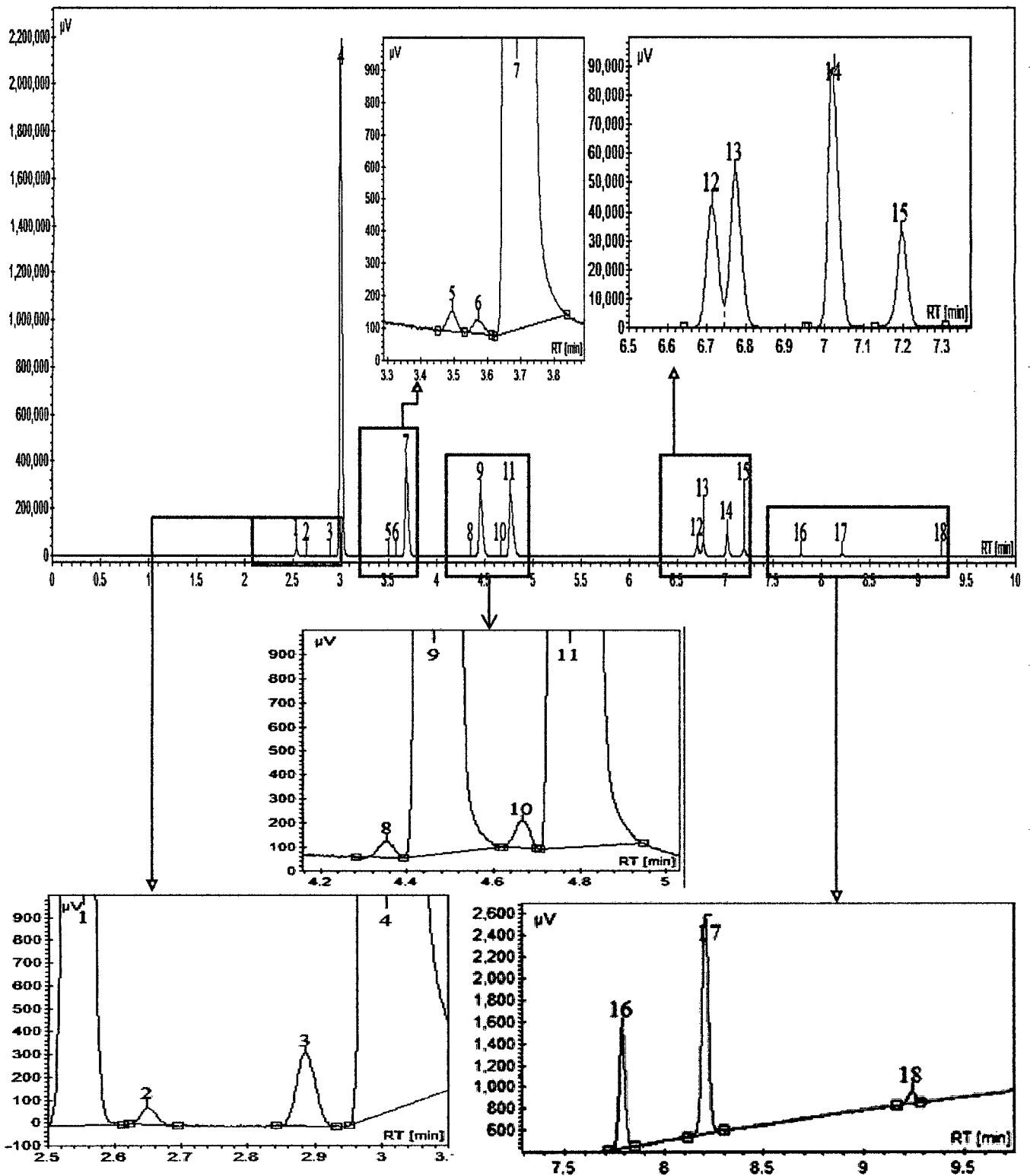


Figura 37. Cromatograma del GLP doméstico.

En el cromatograma se aprecia 18 picos las cuales son comparadas y reconocido con los picos del cromatograma del butano y propano comercial. En la tabla 26 que resulta de la integración de los picos, se realiza la normalización de área ya que los picos se encuentran separados. Además si sumamos el porcentaje de los isómeros del butano se tiene el 21,7% y la del propano a 57,9% en la muestra de GLP domestico.

Para identificar los picos en el cromatograma previamente se realizó una comparación de picos de acuerdo a la tabla 23 y 25, donde se puede observar que la diferencia del tiempo de retención del isobutano con el propano, propano con el etano o el n-butano con el isobutano es exclusivamente un fenómeno de polaridad tanto con la fase estacionaria de la columna y también con la interacción de los compuestos desconocidos dentro de la muestra durante su separación dentro de la columna.

*Tabla 26. Datos obtenidos del cromatograma para GLP doméstico.*

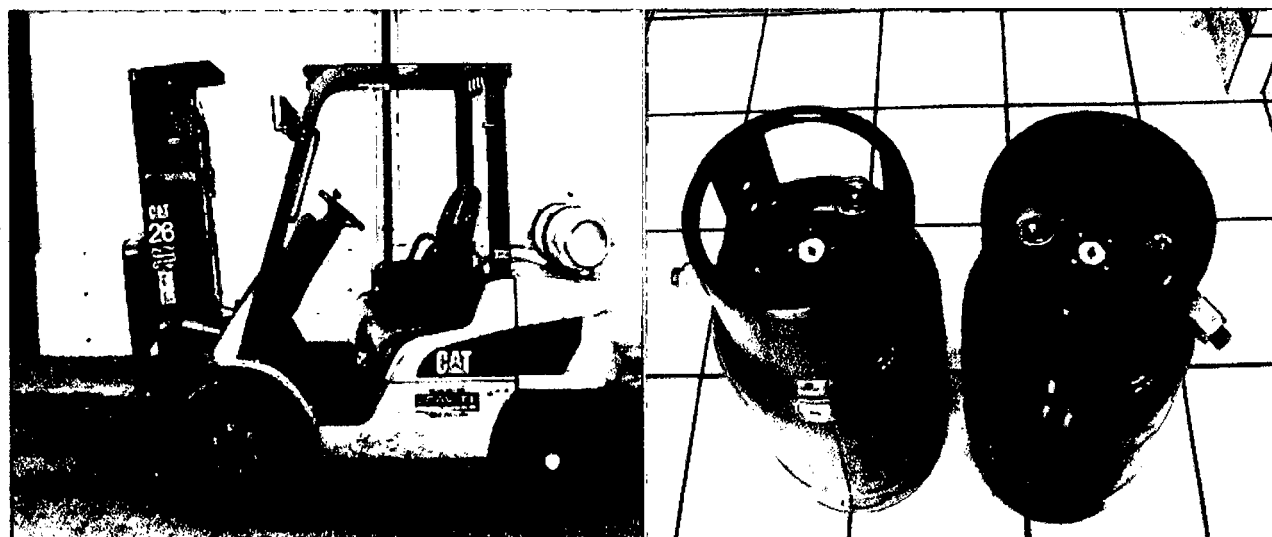
Número	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	2.54	28639.4	755.5	0.716
2	Etano	2.65	74.7	2.0	0.002
3	Desconocido	2.89	319.1	10.4	0.010
4	Propano	3.00	2111849.1	61066.1	57.855
5	Desconocido	3.50	61.1	2.1	0.002
6	Desconocido	3.57	42.0	1.7	0.002
7	Desconocido	3.69	375277.8	13585.6	12.871
8	Desconocido	4.35	67.2	2.7	0.003
9	Isobutano	4.45	261579.0	10949.2	10.373
10	Desconocido	4.67	110.0	4.3	0.004
11	N-butano	4.77	257090.9	11982.8	11.353
12	Desconocido	6.71	42174.4	1465.0	1.388
13	Desconocido	6.77	53693.4	1790.5	1.696
14	Desconocido	7.02	89336.8	2788.5	2.642
15	Isopentano	7.20	32689.7	1021.1	0.967
16	N-pentano	7.79	1114.5	40.1	0.038
17	Desconocido	8.21	2031.1	78.2	0.074
18	Desconocido	9.24	101.8	4.5	0.004
Total			3256252.0	105550.3	100.000

*Tabla 27. Comparación de picos del GLP doméstico con las muestra de referencia certificadas.*

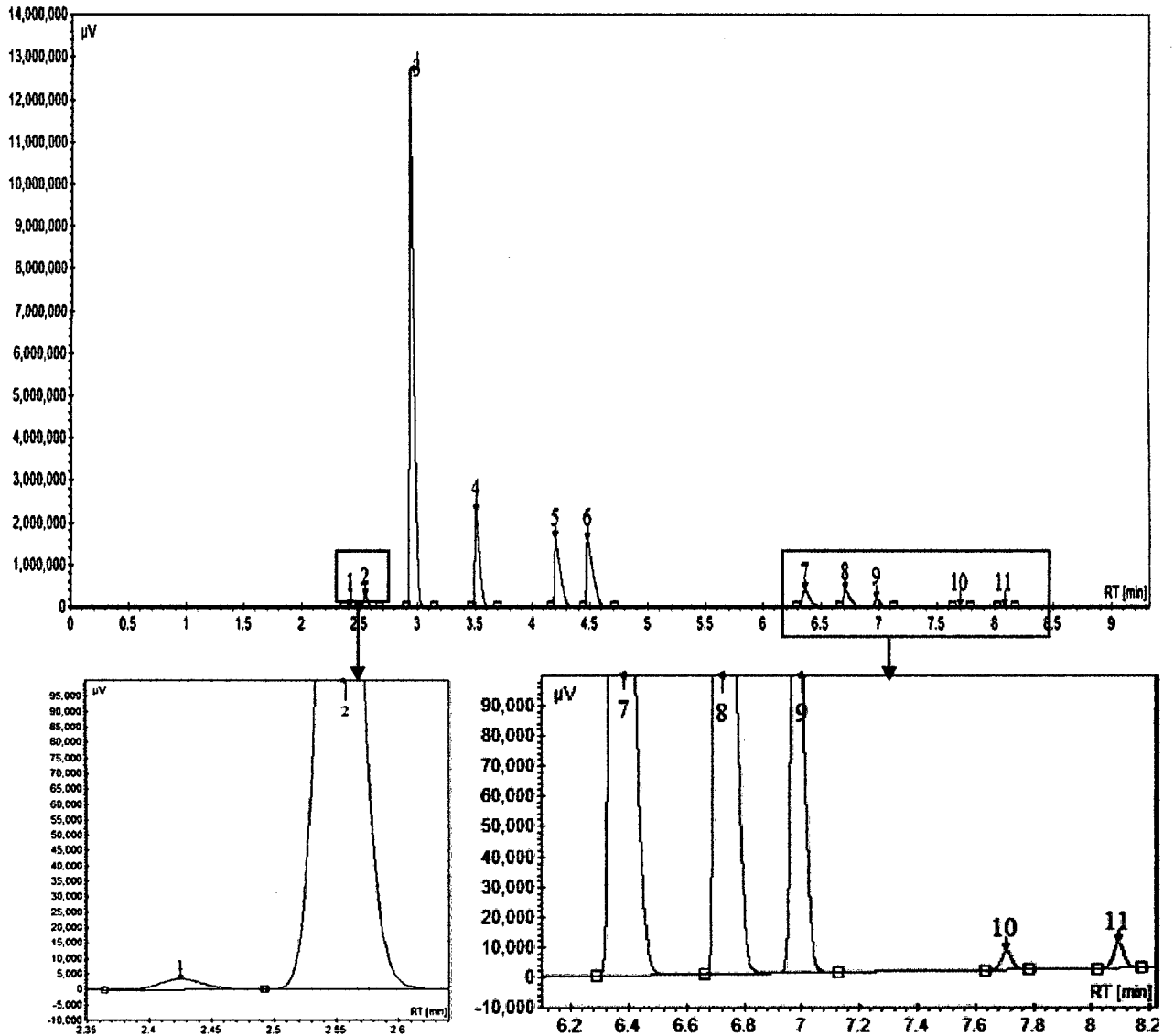
Muestra de GLP domestico		Muestra de referencia	
Comparación de picos	Tabla 26	Tabla 23	Tabla 25
	$\Delta t_r$ (minutos)	$\Delta t_r$ (minutos)	$\Delta t_r$ (minutos)
Etano - metano	0.11	0.12	0.12
Propano - etano	0.35	0.42	0.41
Isobutano - propano	1.45	1.18	1.27
N-butano - isobutano	0.32	0.25	0.28
N-pentano - isopentano	0.59	0.56	-----
Isopentano - n-butano	2.43	2.43	----
N-pentano - n-butano	3.02	2.99	-----

### **B. GLP del montacarga:**

En la figura 38 se muestra los cilindros del GLP del montacarga cuya composición es la misma que se usa en los automóviles, por lo que se realizó su análisis de forma similar al realizado en la figura 36. Cuando se ha almacenado el gas en la bombilla de recolección de gases, se tomó un volumen de inyección de 200  $\mu\text{L}$ .



*Figura 38. Montacarga (lado izquierdo) y los cilindros de GLP (lado derecho).*



*Figura 39. Cromatograma del GLP de montacarga.*

En el cromatograma de la figura 39 se observa que la intensidad del pico 3 que representa al propano, es más intenso que en la anterior muestra de GLP domestico, y esto se debe a 2 causas, una de ellas es que la presión almacenada en el cilindro del GLP del montacarga la cual empuja mayor contenido de muestra a la bombilla de recolección y lo otro es el volumen de inyección.

Al tener picos separados podemos realizar el cálculo de normalización de área por medio de la integración de cada pico y cuyos valores se presentan en la tabla 28. Al sumar el porcentaje a los isómeros del butano se tiene 21,3% y de propano se tiene 59.3%.



**Tabla 28.** Datos obtenidos del cromatograma del GLP de montacarga.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	2.43	3306.8	133.4	0.015
2	Etano	2.55	271708.6	9534.5	1.062
3	Propano	2.94	12736970.1	532629.8	59.312
4	Desconocido	3.51	2250668.6	104186.0	11.602
5	Isobutano	4.20	1606395.9	91508.5	10.190
6	N-butano	4.48	1571470.0	100162.8	11.154
7	Desconocido	6.37	391917.2	27414.9	3.053
8	Desconocido	6.71	397659.3	23555.3	2.623
9	Isopentano	6.98	177124.4	8279.8	0.922
10	Desconocido	7.71	6313.2	260.4	0.029
11	Desconocido	8.09	8599.7	352.2	0.039
Total			19422133.8	898017.7	100.000

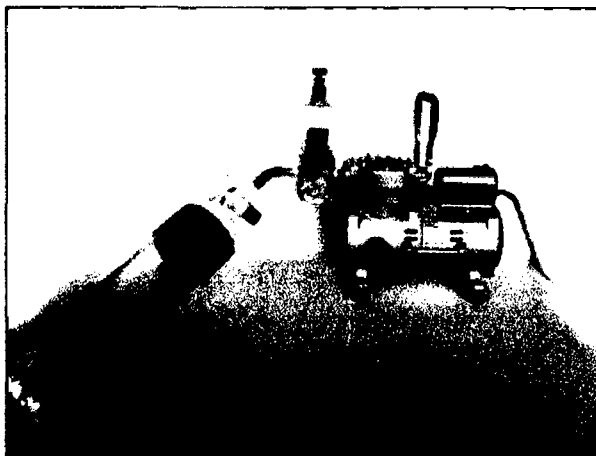
Para la identificación y comparación de cada pico con las muestras de referencia se realizó de la misma manera como en la muestra de GLP doméstico obteniendo la siguiente tabla 29.

**Tabla 29.** Comparación de picos del GLP del montacarga con las muestra de referencia certificadas.

Comparación de picos	Muestra de referencia		
	Muestra de GLP de montacarga Tabla 28 $\Delta t_r$ (minutos)	Tabla 23 $\Delta t_r$ (minutos)	Tabla 25 $\Delta t_r$ (minutos)
Etano - metano	0.12	0.12	0.12
Propano – etano	0.39	0.42	0.41
Isobutano - propano	1.26	1.18	1.27
N-butano- Isobutano	0.28	0.25	0.28
N-pentamo - Isopentano	-----	0.56	-----
Isopentano -n-butano	2.50	2.43	----
N-pentano – n-butano	-----	2.99	-----

### IV.3 Análisis de gas natural (GN):

Para el análisis de gas natural solo se necesitó tener los accesorios de la tabla 31, en donde la toma de muestra se realizó por medio de la bombilla de recolección de gases como se puede ver en la figura 40. Se succionó todo el aire con la bomba de vacío y de este modo poder almacenar el gas natural proveniente de una de la redes del gas de Camisea.



*Figura 40. Haciendo vacío en la bombilla de recolección de gases para almacenamiento del GN.*

*Tabla 30. Muestra de gas natural tomada en una de las redes del gas de Camisea.*

Muestra	Descripción
Gas natural*	Presencia de metano al 98%

\*Proporcionado por la empresa Tecnogas.

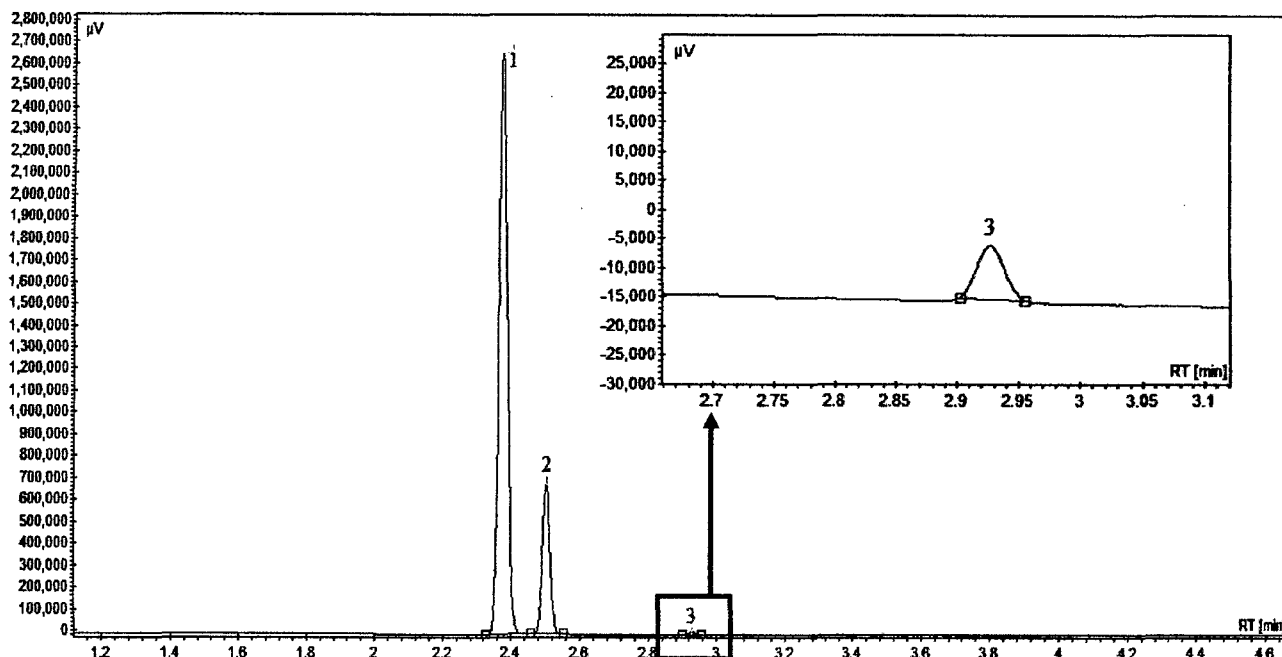
En la tabla 31 se presenta los accesorios para las configuraciones propuestas.

*Tabla 31. Accesorios para el análisis del gas natural.*

Accesorios	Descripción
Jeringa gastight	250 $\mu$ L marca SGE
Bombilla para recolección de gases	544mL con septo (Thermogreen cilíndrico) de tapón y con llaves a los extremos
Bomba de vacío	Presión máxima de 100kPa marca kosodo modelo R-300

### IV.3.1 Identificando hidrocarburos en el gas natural:

Para identificar algunos hidrocarburos presentes en el gas natural se usó el método 4, similar al empleado en el análisis de GLP, el volumen de inyección fue de 150 $\mu$ L de la muestra.



**Figura 41.** Cromatograma del gas natural con el método 4.

En el cromatograma de la figura 41 se observó que el pico 1, 2 y 3 representa al metano, etano y propano respectivamente y la identificación de estos picos se debe a la comparación de la diferencia de tiempo de retención como se puede ver en la tabla 33, por lo que en la tabla 32 se da a conocer la normalización de área de cada pico, en este caso por ser de la misma familia de hidrocarburos.

**Tabla 32.** Datos obtenidos del cromatograma del gas natural.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	2.38	2662629.3	76530.7	81.124
2	Etano	2.50	680931.7	17573.9	18.629
3	Propano	2.93	9125.2	232.9	0.247
Total			3352686.1	94337.5	100.000

**Tabla 33. Comparación de picos del GN con las muestra de referencia certificadas**

Muestra de gas natural		Muestra de referencia	
Comparación de picos	Tabla 32 $\Delta t_r$ (minutos)	Tabla 23 $\Delta t_r$ (minutos)	Tabla 25 $\Delta t_r$ (minutos)
Etano - metano	0.12	0.12	0.12
Propano – etano	0.43	0.42	0.41

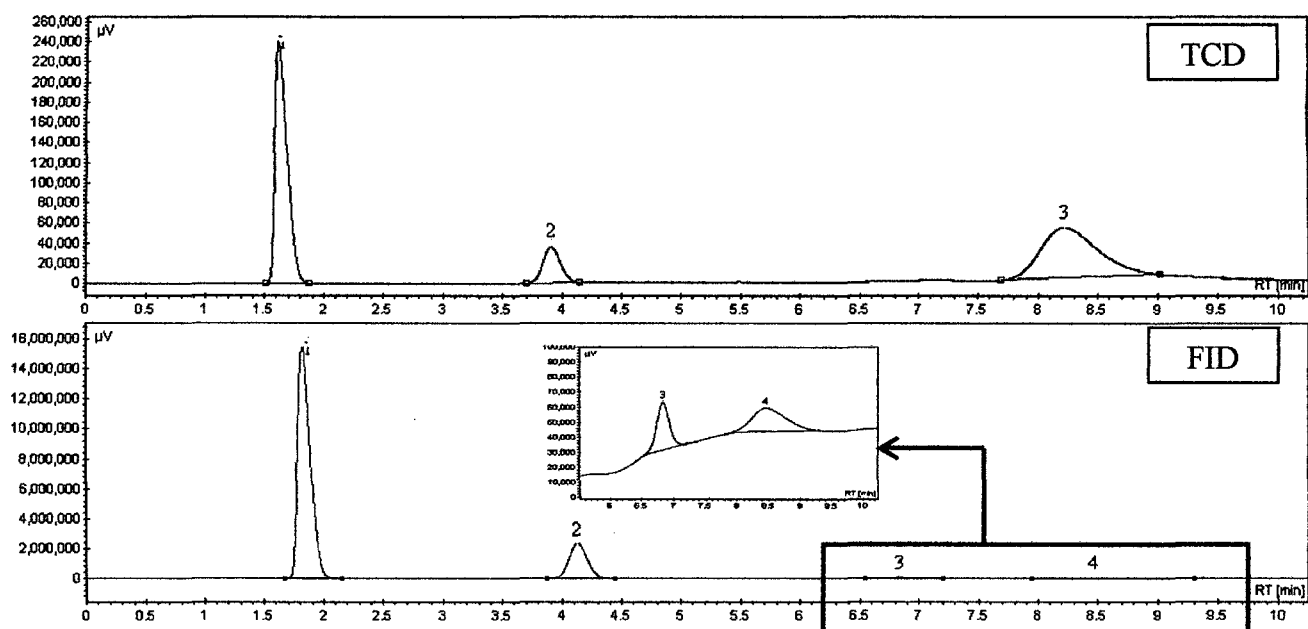
#### IV.3.2 Método para el análisis de gas natural:

En este quinto método se usó la tercera configuración con metanizador y cuyo volumen de inyección es de 150 $\mu$ L pero con un split de 10:1 lo que indica que ingresara un poco más de muestra a la columna con respecto al método 4 (a un mismo volumen de inyección) y representará mayor señal de los analitos. El uso del metanizador es para detectar presencia de CO<sub>2</sub> ó CO, pero en esta experiencia no se detectó dichos analitos. A continuación se presenta el método en la tabla 34.

**Tabla 34. Método 5 para el análisis de gas natural.**

Volumen de inyección	150 $\mu$ L	
Válvulas (6 vías y 4vías)	100°C	
Columna	Porapak N	
Presión del carrier (He)	10 PSI	
Inyector	Temperatura	200°C
	split	10:1
Temperatura del horno	60°C hasta 185°C (durante 4 min) a 20°C/min	
Detector FID	Temperatura	220°C
	Flujo de helio (make up)	20mL/min.
	Flujo de aire (comburente)	300mL/min.
	Flujo de hidrógeno (combustible)	30mL/min.
Detector TCD	Temperatura	200°C
	Flujo de helio (referencia)	15mL/min.
	Flujo de helio (make up)	0mL/min.
Reactor catalítico	Temperatura	300°C
	Flujo de hidrógeno	20mL/min.

En el cromatograma de la figura 42 se observa que los picos se encuentran bien separados y son comparados con los analitos presentes según en el cromatograma de la figura 41. Con el TCD se observó que en la muestra de gas natural se detecta 3 picos, cuyo pico 1, 2 y 3 representa al metano, etano y sulfuro de hidrogeno respectivamente, este ultimo analito se confirma en el cromatograma de la figura 46. Con el detector FID se observó 4 picos identificados, donde el pico 3 representa al propano que no es detectado por el TCD.



**Figura 42.** Cromatograma del gas natural con el método 5.

La integración de cada pico con el TCD se aprecia en la tabla 35, donde no se aplica la normalización por área debido al pico 3 que no representa a una seria homologa de los hidrocarburos.

**Tabla 35.** Datos obtenidos con el detector TCD.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)
1	Metano	1.62	240669.8	28465.9
2	Etano	3.91	34998.0	5879.2
3	Sulfuro de hidrogeno	8.21	50022.2	27781.1

La comparación de las áreas correspondientes al metano obtenido tanto del TCD como del FID (relación aproximada 1:100) nos demuestra la sensibilidad que tiene cada detector (tablas 35 y 36). Este pico nos sirvió como estándar de referencia para el siguiente análisis de biogás.

**Tabla 36. Datos obtenidos con el FID.**

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)	% Área (%)
1	Metano	1.81	15508451.1	1916303.3	81.758
2	Etano	4.13	2334047.1	411362.2	17.551
3	Propano	6.83	28684.1	6079.4	0.259
4	Sulfuro de hidrogeno	8.46	15855.0	10116.0	0.432
Total			17887037.3	2343860.9	100.000

Los porcentajes de los analitos en la tabla 36 son parecidos a los obtenidos en la tabla 32 con la diferencia que en este método aparece la señal de sulfuro de hidrogeno.

#### IV.4 Análisis del biogás:

Para el análisis de biogás se usó el método 5, que fue empleado en el análisis del gas natural. Los volúmenes de inyección fueron de 150 $\mu$ L tanto para la muestra problema y los estándares. En la tabla 37 se presenta los estándares y la muestra problema.

**Tabla 37. Muestras estandares y muestra problema para análisis de biogás.**

Muestra	Descripción
Estándar de dióxido de carbono*	99,8%
Estándar de sulfuro de hidrogeno**	5.3%
Estándar de aire sintético	21% O <sub>2</sub> y 79% N <sub>2</sub> marca AGA
Biogás de estiércol de caballo	La muestra fue recogida en el hipódromo de Monterrico.

\*Proporcionado por la empresa Tecnogas.

\*\* Proporcionado por el Ingeniero Enrique Neira.

En la tabla 38 se presenta los accesorios para las configuraciones requeridas.

**Tabla 38.** Accesorios usados para el método de análisis.

Accesorios	Descripción
Jeringa gastight	Volumen de 250 $\mu$ L marca SGE
Bombilla para recolección de gases	Volumen de 544mL con septo (Thermogreen cilíndrico) de tapón y con llaves a los extremos
Bomba de vacío	Presión máxima de 100kPa marca kosodo modelo R-300
Bolsa de tedlar	Fabricadas con film de polivinil fluoruro(PVF) con espesor de 80mm con válvula polipropileno

#### IV.4.1 Muestras estándares:

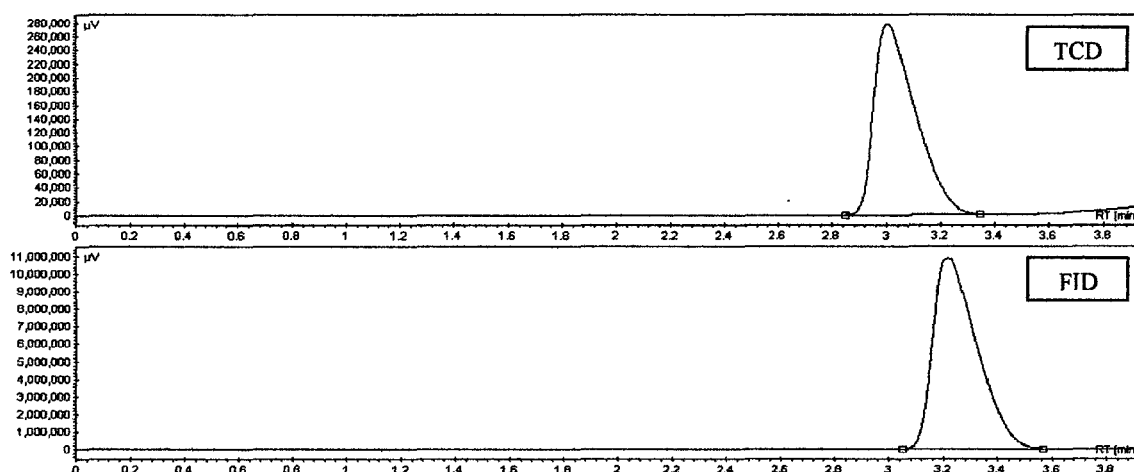
Se tienen los siguientes estándares para la identificación y cuantificación de los picos en el cromatograma de la muestra problema.

##### IV.4.1.1 Dióxido de carbono:

Se cogió 150 $\mu$ L del estándar de dióxido de carbono almacenado en la bombillas de recolección de gases, para ello previamente se succiono todo el aire con la bomba de vacío. A continuación se realizó pruebas con y sin metanizador.

##### A. Con metanizador:

Al hacer el análisis de dióxido de carbono por metanizador, se observa en el cromatograma de la figura 43 que la señal de CO<sub>2</sub> fue metanizado y se verifica al ser detectado por el FID, en donde la señal se es incrementada como se puede observar en el cromatograma y en los datos obtenido en las tablas 39 y 40.



**Figura 43.** Cromatograma de dióxido de carbono con metanizador.

*Tabla 39. Datos obtenidos con el TCD.*

Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu\text{V}$ )	Área ( $\mu\text{V}\times\text{Minuto}$ )
CO <sub>2</sub>	3.00	277993.2	49150.7

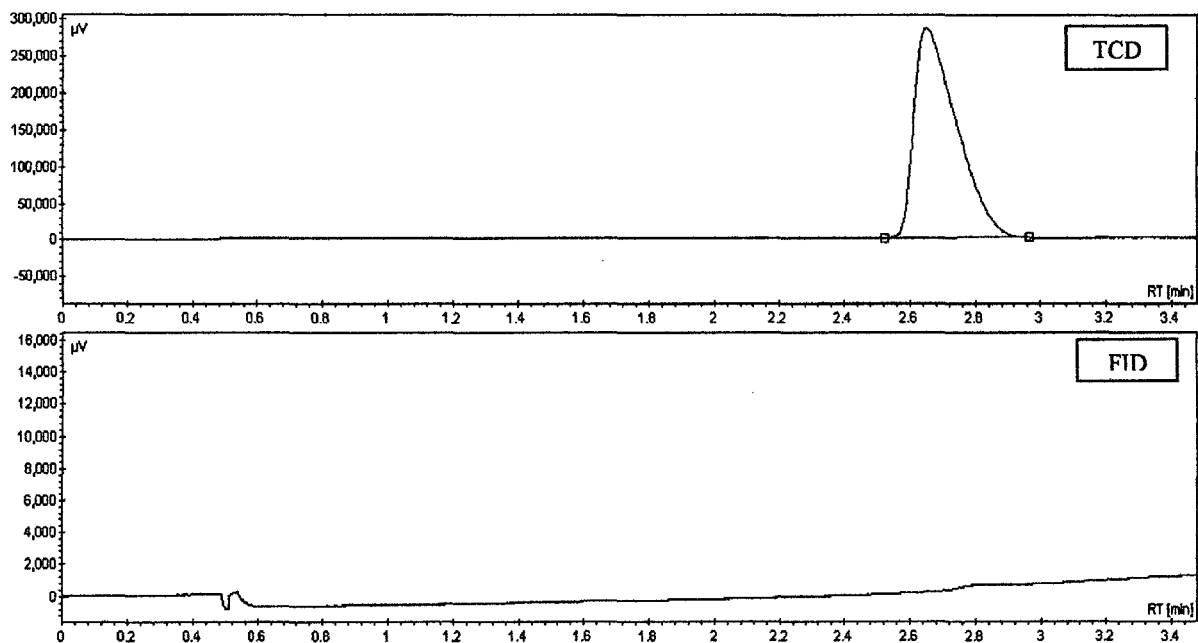
*Tabla 40. Datos obtenidos con el FID.*

Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu\text{V}$ )	Área ( $\mu\text{V}\times\text{Minuto}$ )
CO <sub>2</sub>	3.22	10995090.5	2036384.9

El tiempo de retención del CO<sub>2</sub> es diferente en ambos detectores, y esto se debe al tiempo que demora la muestra en salir del TCD y llegar a ser detectado por el FID durante el recorrido de la muestra (figura 43).

### **B. Sin metanizador:**

En esta configuración se observa que el CO<sub>2</sub> no se ha metanizado, debido a que la válvula de 4 vías ha realizado un bypass de tal manera que el CO<sub>2</sub> es desviado sin pasar por el metanizador, y al pasar por el FID no lo detecta.



*Figura 44. Cromatograma de dióxido de carbono sin metanizador.*



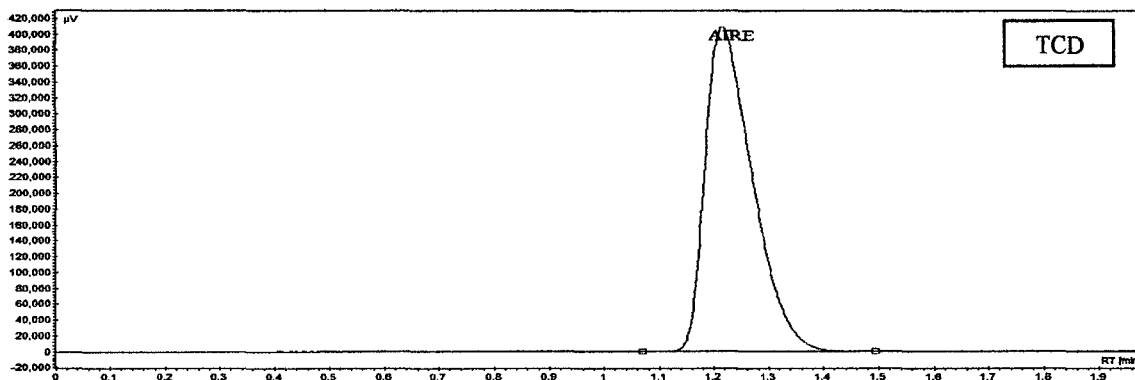
En tiempo de retención mostrada en la tabla 39 es distinta a la tabla 41 y esto se debido a la configuración, cuyo recorrido es más corto e incrementando la variación de flujo a medida que se incrementa la temperatura.

**Tabla 41.** Datos obtenidos con el detector TCD.

Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)
CO <sub>2</sub>	2.65	285150.1	43163.2

#### IV.4.1.2 Aire sintético:

Se cogió 150 $\mu$ L del estándar de aire sintético almacenado en la bombillas de recolección de gases, para ello previamente se succiona todo el aire contenido en la bombilla. En el cromatograma el nitrógeno y oxígeno se encuentran traslapado por lo que se considera el pico como aire. Se utiliza la configuración con metanizador que corresponderá a las mismas condiciones de la muestra problema y además no es detectado por el FID.



**Figura 45.** Cromatograma del aire sintético con metanizador.

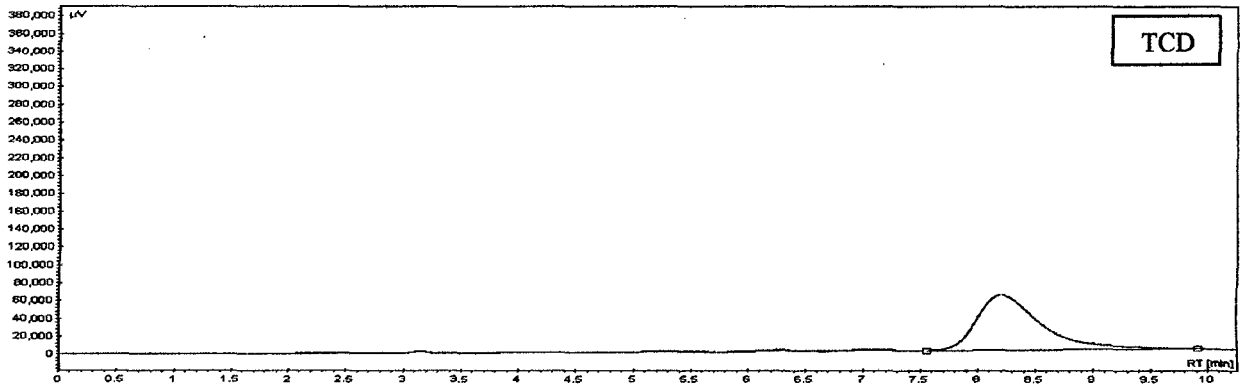
**Tabla 42.** Datos obtenidos con el detector TCD.

Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal ( $\mu$ V)	Área ( $\mu$ VxMinuto)
Aire	1.21	408969.6	40858.9

#### IV.4.1.3 Sulfuro de hidrógeno:

Se cogió 150 $\mu$ L del estándar de sulfuro de hidrogeno almacenado en la bombillas de recolección de gases, para ello previamente se succiono todo el aire con la bomba de vacío. El FID no es muy sensible a este tipo de analitos por lo que se muestra a continuación el analito detectado por

el TCD. Se debe tener presente que el compuesto catalítico se pasiva con este analito es por ello que solo para este estándar se utiliza la configuración sin metanizador.



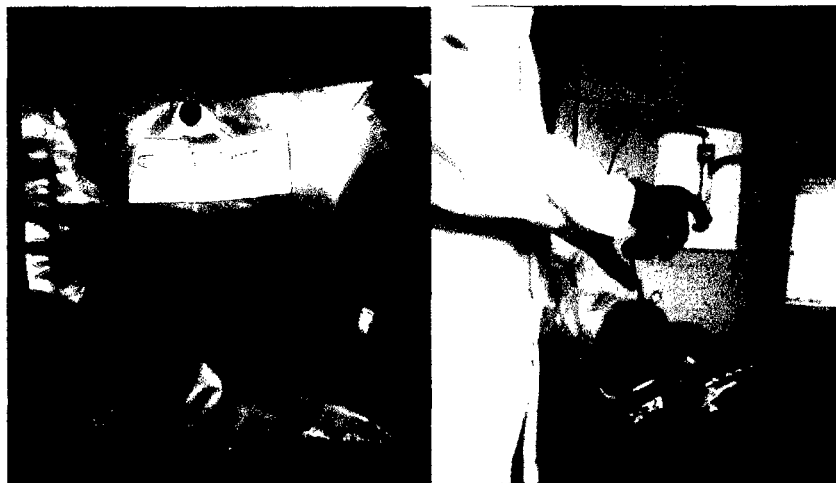
*Figura 46. Cromatograma del sulfuro de hidrogeno sin metanizador.*

*Tabla 43. Datos obtenidos con el detector TCD.*

Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Area (µVxMinuto)
H <sub>2</sub> S	8.21	62071.5	40283.1

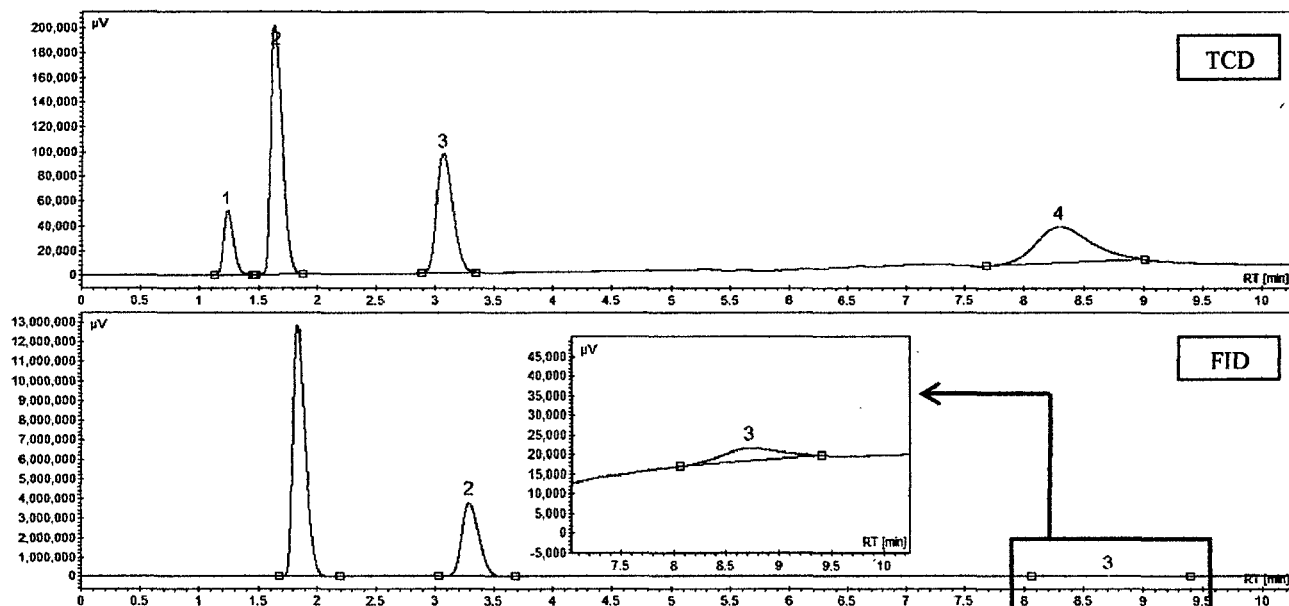
#### IV.4.2 Muestra del biogás de estiércol de caballo:

La muestra se almacenó en una bolsa de Tedlar, y para extraerla se usó la jeringa para gases, como se puede ver en la figura 47. El análisis se realizó con metanizador para detectar el CO<sub>2</sub> en el FID.



*Figura 47. Bolsa de tedlar (derecha) y extracción del biogás del estiércol de caballo con la jeringa gastight (izquierda).*

El cromatograma de la figura 48 se observa que en el TCD se presenta 4 picos los cuales son identificadas y comparadas con los picos obtenidos por los estándares, y como era de esperarse en el FID no se detecta el aire.



**Figura 48.** Cromatograma de biogás de estiércol de caballo.

**Tabla 44.** Datos obtenidos con el detector TCD.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)
1	Aire	1.24	51993.7	4978.5
2	Metano	1.64	202461.5	23248.6
3	Dióxido de carbono	3.08	96973.7	15487.3
4	Sulfuro de hidrógeno	8.30	29582.9	15987.1

**Tabla 45.** Datos obtenidos con el detector FID.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)
1	Metano	1.84	12879783.6	1549309.0
2	Dióxido de carbono	3.29	3754055.2	631529.9
3	Sulfuro de hidrógeno	8.71	3352.7	2140.1

Para calcular la composición de la muestra primero se tomó los datos de la tabla 44 como referencia por presentar el mayor número de picos detectados e identificados. Ahora por medio de los estándares, y de la muestra de gas natural que contiene metano se realizó la cuantificación del mismo como se presenta en la tabla 51. Primero se calculó el contenido de metano en la muestra, por lo que se usó el método del área del pico en donde:

$$\text{Composición} = (A_s / A_o) \times S \quad (13)$$

$A_s$  : Área de pico de componente en la muestra.

$A_o$  : Área de pico del componente estándar.

$S$  : Composición.

Por lo tanto:

$$\text{Composición de metano} = (23248.6 / 28465.9) \times 98\% = 80.0\%$$

**Tabla 46.** Cálculos obtenidos para la muestra del biogas de estiércol de caballo.

Muestra estándar de referencia			Muestra del biogas de estiércol de caballo	
Nombre	Área del pico	Concentración	Área del pico	Composición
Aire	40858.9	100%	4978.5	12.2%
Metano	28465.9	98%	23248.6	80.0%
Dióxido de carbono	49150.7	99.8%	15487.3	31.5%
Sulfuro de hidrogeno	40283.1	5.3%	15987.1	2.1%

**Tabla 47.** Normalización de área de todos los picos identificados en la muestra.

Nombre	Composición	Normalización de área
Aire	12.2%	9.7%
Metano	80.0%	63.6%
Dióxido de carbono	31.5%	25.0%
Sulfuro de carbono	2.1%	1.7%
Total	125.8%	100%

Por lo tanto, el metano en la muestra de biogás se encuentra en un porcentaje igual a 63.6%.

#### IV.5 Análisis de pesticidas organoclorados:

En la tabla 48 se presenta la muestra estándar y la muestra problema para este tipo de análisis.

*Tabla 48. Muestras usadas para el análisis de pesticidas organoclorados.*

Muestras	Descripción
Muestras estándar de isooctano	Al 99,5% marca Merk
Muestra estándar de lindano con aldrín	Cada uno a un concentración de 33pg/ $\mu$ L en isooctano.
Muestras de hilos para la confección textil*	Incautadas por las aduanas cuya procedencias es China .

\*Proporcionado por el laboratorio 12 donde se realiza servicios de análisis.

En la tabla 49 se presenta los accesorios para las configuraciones requeridas.

*Tabla 49. Accesorios usados para el análisis del pesticida organoclorado.*

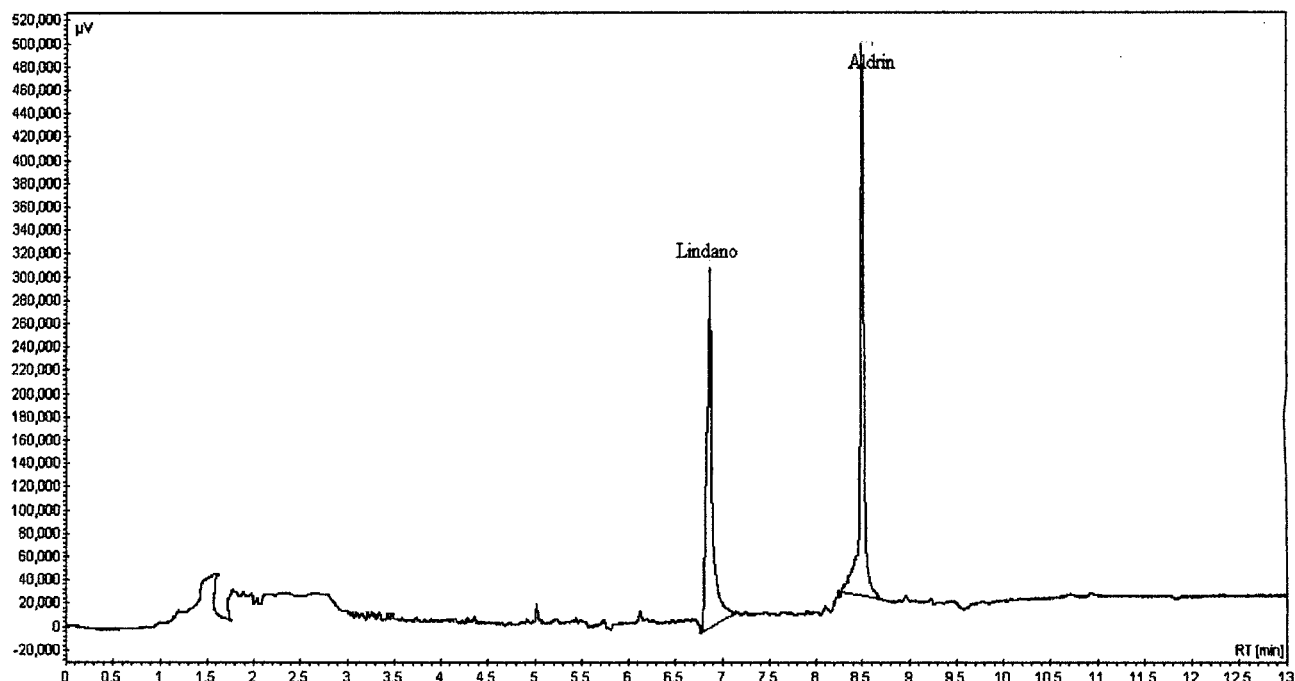
Accesorios	Descripción
Jeringa para líquidos	5 $\mu$ L marca SGE
Restek Q-sep <sup>TM</sup>	Tubos para la preparación de análisis de multiresiduos de pesticidas

#### IV.5.1 Muestra estándar:

La muestra estándar es una mezcla de lindano y aldrín que fue obtenida en una ampolla y que depositada en un tubo Restek Q-sep<sup>TM</sup>, conservado en frío aproximadamente entre 10-15 °C. Luego se inyecta el estándar con la jeringa para líquidos al inyector on column, con las condiciones cromatográficas según el sexto método mostrada en la tabla 50 para el análisis de pesticidas organoclorados.

*Tabla 50. Método 6 para el análisis de lindano y aldrín.*

Volumen de inyección	2 $\mu$ L	
Columna	CP-Sil 5CB	
Flujo de carrier (He)	1.5mL/min	
Inyector	Temperatura	200°C
	On column	
Temperatura del horno	60°C hasta 200°C (durante 6 min) a 20°C/min	
Detector ECD	Temperatura	200°C
	Flujo de nitrógeno	30mL/min.



**Figura 49.** Cromatograma de los estándares de lindano y aldrín.

**Tabla 51.** Datos obtenidos con el detector ECD.

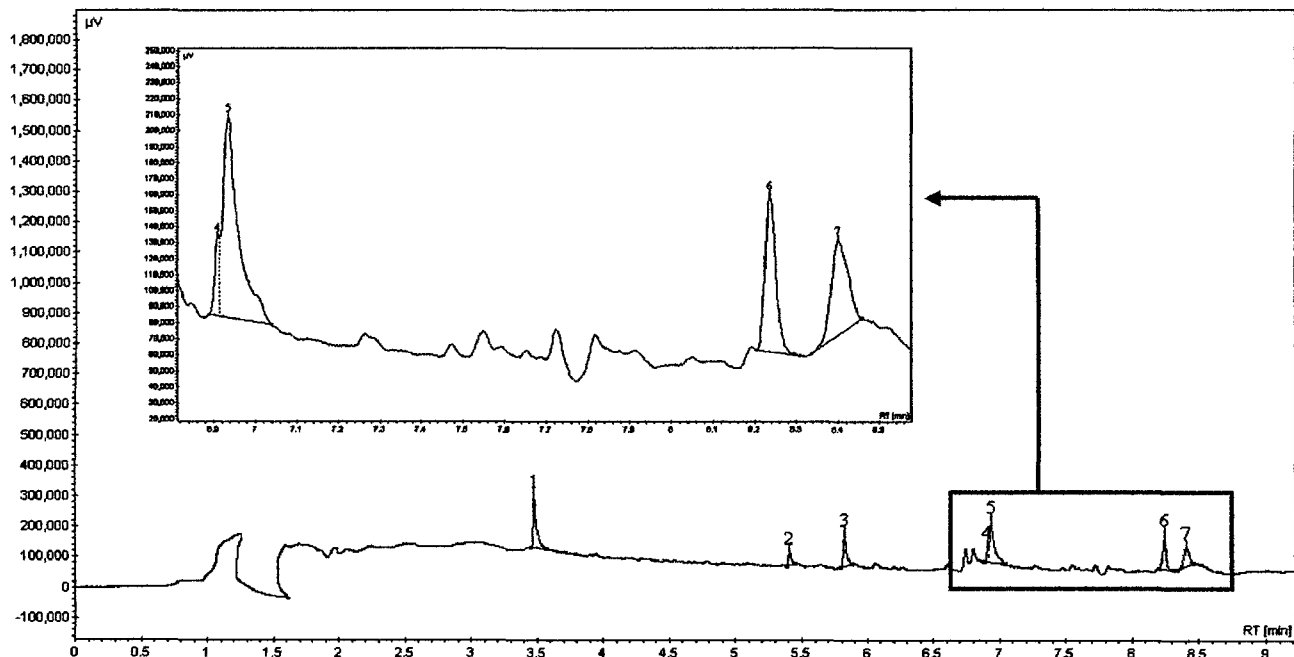
Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (μV)	Área (μVxMinuto)
Lindano	6.87	308826.8	19778.6
Aldrín	8.50	452294.4	16279.7

En el cromatograma de la figura 49 se observó que el solvente de isooctano no es detectado por el ECD, lo que se detecta es un ruido desde el tiempo 1 minuto hasta el tiempo 3 minutos.

#### IV.5.2 Muestra de hilos para la confección textil:

##### IV.5.2.1 Procedimiento para el tratamiento de la muestra:

El tratamiento de la muestra se realiza cortando y pesando hasta 1,20 g de hilo luego se dejó por 5 días que se desorba en 5 mL de isooctano en una congeladora entre 10-15 °C, y siendo agitado por un lapso de 15 min cada día. Luego se cogió 2 mL de la muestra problema a un tubo Restek Q-sep<sup>TM</sup>, después se extrajo con la jeringa para líquidos un volumen de 2μL de esta muestra para la inyección al cromatógrafo.



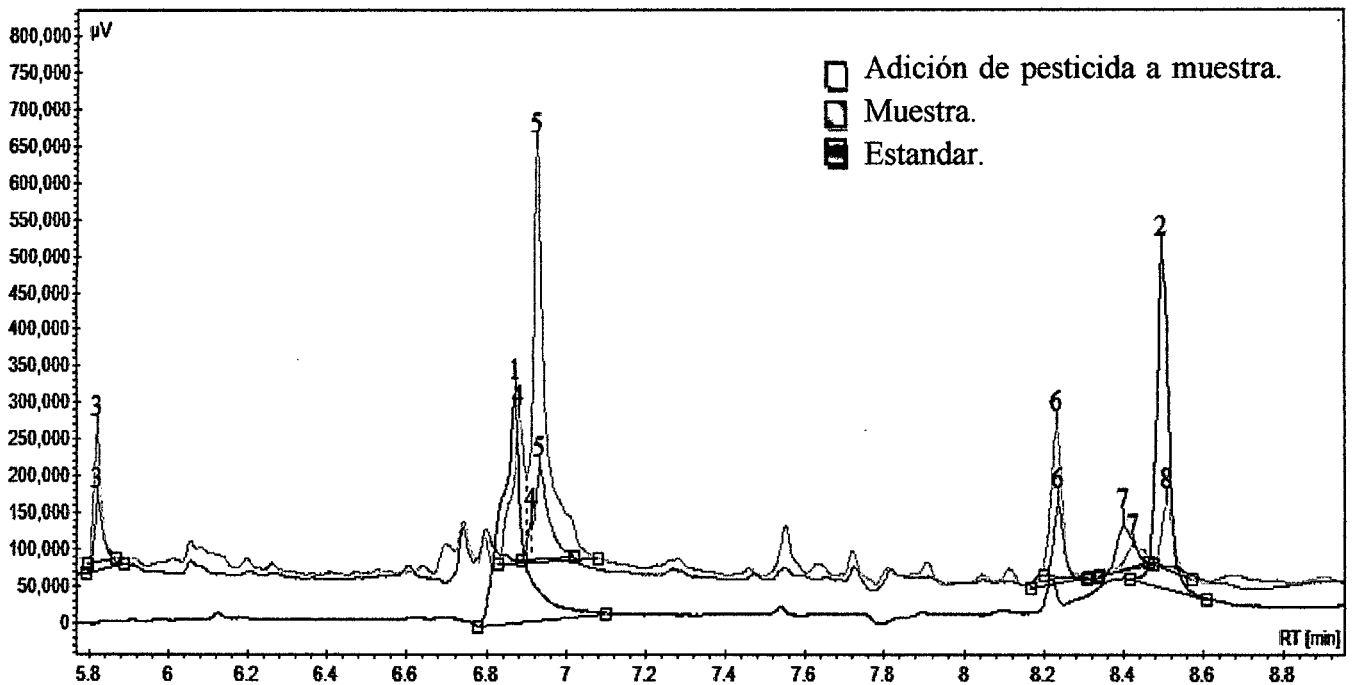
**Figura 50.** Cromatograma de la muestra problema de pesticidas

En el cromatograma de la figura 50 se observa un ruido muy intenso entre el tiempo 1 minuto hasta el tiempo 2 minutos característicos del isooctano, luego se aprecia 7 picos en donde solo se realiza una ampliación en los picos 4 al 7, al momento de realizar la integración el pico 4 se observa que se traslapa con el pico 5. Luego se realizó una comparación con el cromatograma de la figura 49 y los datos obtenidos en la tabla 52 para identificar los picos de interés, pero como no se aprecia tal diferencia, a la muestra problema que contiene un volumen 2mL se le adiciona 0.5µL del estándar y se realizó un traslape en los cromatogramas mostrados en la figura 51, donde se incremento la señal del lindano, confirmando su presencia.

**Tabla 52.** Datos obtenidos de la muestra problema con el detector ECD.

Numero	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)
1	Desconocido 1	3.48	160096.8	4842.5
2	Desconocido 2	5.41	42339.4	1007.0
3	Desconocido 3	5.82	92448.7	2734.7
4	Desconocido 4	6.91	48883.4	616.2
5	Lindano	6.94	122366.3	4852.3
6	Desconocido 5	8.24	97723.5	2970.7
7	Desconocido 6	8.40	59414.7	2849.4

En la tabla 52 con respecto a la tabla 53 se aprecia el incremento de la señal y el área del pico correspondiente al lindano.



**Figura 51.** Comparación de cromatogramas.

**Tabla 53.** Datos obtenidos de la adición del estándar a la muestra con el detector ECD.

Número	Nombre	T <sub>r</sub> (Minutos)	Señal (µV)	Área (µVxMinuto)
1	Desconocido 1	3.48	180296.8	4942.5
2	Desconocido 2	5.40	42339.3	1107.0
3	Desconocido 3	5.82	98448.5	2834.7
4	Desconocido 4	6.88	48883.4	616.2
5	Lindano	6.93	362851.8	10761.1
6	Desconocido 5	8.23	110724.5	3071.7
7	Desconocido 6	8.42	70434.5	2349.5
8	Aldrín	8.51	90442.0	3121.9

A partir del área del pico del estándar de lindano y el área del pico de la muestra problema se calcula la composición de lindano de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\text{Composición de lindano} = \left( \frac{A_s}{A_0} \right) (S) \left( \frac{V}{m} \right) \quad (14)$$



$A_s$  : Área de pico de componente en la muestra.

$A_o$  : Área de pico del componente estándar.

$S$  : Composición del estándar.

$V$  : Volumen desorbido del hilo.

$m$  : Masa del hilo en Kg.

**Remplazando en la ecuación todos los datos tenemos el siguiente resultado :**

$$\begin{aligned} \text{Composición de lindano} &= (4852.3/19778.6) \times (33 \text{ pg}/\mu\text{L}) \times (5 \text{ mL}/1.2 \times 10^{-3} \text{ Kg}) \\ &= 33.7 \mu\text{g}/\text{Kg de hilo} \end{aligned}$$

Por lo tanto, el lindano en la muestra problema representa una composición del 33.7  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de hilo.

#### IV.6 Resumen de resultados:

A continuación se muestra el resumen de los métodos cromatográficos de lectura empleados en este trabajo:

*Tabla 54. Resumen de métodos cromatográficos de lectura.*

Método de lectura	Configuración cromatografica	Descripción
Método 1	Primera	Separación de los picos del propano comercial.
Método 2	Primera	Separación de los picos del butanol comercial aumentando el flujo del carrier.
Método 3	Segunda	Separación de los picos del butano comercial disminuyendo el volumen de inyección y cuya temperatura del horno se mantiene constante.
Método 4	Segunda	Separación de los picos del butano y propano comercial haciendo rampas en la temperatura para que los hidrocarburos más pesados puedan salir más rápidos.
Método 5	Tercera	Se usa el metanizador para detectar alguna presencia de $\text{CO}_2$ y alguna presencia de compuestos de azufre donde este último es confirmado durante el análisis del biogás.
Método 6	Cuarta	Con el ECD se identifican los picos de los estándares de aldrín y lindano.

## VI. CONCLUSIONES

- 1.- En esta trabajo se ha desarrollado métodos cromatográficos con configuraciones específicas para el análisis de gases de petróleo, biogas y pesticidas así como métodos de lectura para cada caso en la se especifican las condiciones experimentales de los parámetros cromatográficos.
- 2.- Se ha analizado muestras de GLP doméstico y GLP del montacarga, encontrándose diferentes composiciones de gases, en particular el GLP doméstico presentó 18 picos entre C4 y C6 mientras que el GLP del montacarga presentó solo 11 picos.
- 3.- Se ha identificado hidrocarburos del GN procedente de una de las redes de gas de Camisea, encontrándose fundamentalmente metano, etano y propano con ausencia de hidrocarburos más pesados ( $>C_3$ ). Además, se han identificado muestras de azufre, fundamentalmente  $H_2S$  y  $CO_2$ , éste último indeseable en los estándares de calidad según OSINERGMIN.
- 4.- Se ha analizado biogás procedente de estiércol de caballo (del Hipódromo de Monterrico) encontrándose que el contenido de metano fue de 63,6 % . En efecto, el hipódromo utiliza esta fuente de biogás para sus generadores de corriente y usarlos en iluminación para abaratar costos de energía eléctrica con poca presencia de contaminantes. En la UNI, en un futuro cercano se podría proponer una fuente similar de energía para abaratar costos energéticos.
- 5.- Se han analizado un pesticida organoclorado procedente de una fábrica textil de China encontrándose que este presentó lindano que es un hidrocarburo alicíclico a los isómeros de hexaclorociclohexano (isómero  $\gamma$ ). La cantidad detectada de lindano en la muestra problema fue de  $33.7\mu g/Kg$  de hilo, que según los estándares está en un nivel de dosis tolerable a la salud humana.

## VII. CITAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Krupcic J., Mydlova J., Majek P., Simon P., Armstrong D.W., Review: Methods for studying reaction kinetics in gas chromatography, exemplified by using the 1-chloro-2,2-dimethylaziridine interconversion reaction, *J. Chromatography A*, 1186, p. 144–160 (2008).
2. Rykowska I., Wasiak W., Review: Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions, *J. Chromatography A*, 1216, 1713–1722 (2009).
3. Svec F., Kurganov A., Review: Less common applications of monoliths III. Gas chromatography, *J. Chromatography A*, 1184, 281–295 (2008).
4. Pool C.F., Poole S.K., Review: Separation characteristics of wall-coated open-tubular columns for gas chromatography, *J. Chromatography A*, 1184, 254–280 (2008).
5. Gras R., Luong J., Carter V., Sieben L., Cortes H., Practical method for the measurement of Alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection, *J. Chromatography A*, 1216, p. 2776–2782 (2009).
6. Voelkel A., Strzemiecka B., Katarzyna A., Milczewska K., Review; Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, *J. Chromatography A*, 1216, 1551-1566, (2009).
7. Kaal K., Janssen H.G., Review: Extending the molecular application range of gas chromatography, *J. Chromatography A*, 1184, p. 43-60 (2008).
8. Yunwei Niua, Xiaoming Zhang, Zuobing Xiao, Shiqing Song, Karangwa Eric, Chengsheng Jia, Haiyan Yu, Jiancai Zhu, Characterization of odor-active compounds of various cherry wines by gas chromatography–mass spectrometry, gas chromatography–olfactometry and their correlation with sensory attributes, *J. Chromatography B*, 879 p. 2287-2293 (2011).
9. D'Acampora B., Dugo P., Dugo G., Mondello L., Gas chromatography–olfactometry in food flavour analysis, *J. Chromatography A*, 1186, p. 123-143 (2008).
10. Hu Beizhen\*, Song Weihua, Xie Liping, Shao Tiefeng, Determination of pesticides in tea using accelerated solvent extraction/gel permeation chromatography and solid phase

extraction /gas chromatography-mass spectrometry, Chinese J. Chromatography, V. 26, Issue 1 (2008).




11. Kovacs A., Kendea A., Mortl M., Volk G., Rikker T., Torkos K., Determination of phenols and chlorophenols as trimethylsilyl derivatives using gas chromatography–mass spectrometry, J. Chromatography A, 1194, p. 139-142 (2008).
12. Rhoderick G.C., Anal. Bioanal. Chem. 387, p. 2425 (2007).
13. Rhoderick G.C., Differences between propane in nitrogen versus air matrix analyzed using gas chromatography with flame-ionization detection, J. Chromatography A, 1187, p. 226–231 (2008).
14. Gregory Ian Ball, Li Xu, Ann P. McNichol, Lihini I. Aluwihare, A two-dimensional, heart-cutting preparative gas chromatograph facilitates highly resolved single-compound isolations with utility towards compound-specific natural abundance radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) analyses, J. Chromatography A, V. 1220, p. 122-131 (2012).
15. Bielecki P, Wasiak W., Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography, J.Chromatography A, 1217, p. 4648–4654 (2010).
16. Giddins, J. C. Unified Separation Science, New York, Wiley, p. 94-96 (1991).
17. Foley J.P., Dorsey J.G., J. Chromatograph Sci. v. 22, p. 40 (1984).
18. Martin A.J.P., Synge R.L.M., Biochem. J. v. 35, p. 1358 (1941).
19. Guerasimov Y., Química Física, segunda edición, Reverte: México, p. 553-597(1977).
20. Van Deemter JJ, Zuiderweg FJ and Klinkenberg A. "Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of non ideality in chromatography". Chem. Eng. Sc. 5: 271–289 (1956).
21. Skoog D. ,Principios de analisis instrumental, México: Cengage learning, capitulo 27 (2008).
22. [http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es\\_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia\\_de\\_gases.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf), citado el 26 de setiembre del 2011.
23. Manual de requerimientos de filtros de gas para el instrumento, Varian 450 GC Gas chromatograph. Numero de serie: GC 09075060. Merk Peruana.
24. [http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es\\_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia\\_de\\_gases.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf), citado el 26 de setiembre del 2011.


25. Dean R., A practical guide to the care, maintenance and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems, segunda edición, Alemania: Heidelberg, (1995).
26. <http://www.restek.com/catalog/view/6729>, Citado el: 10 de octubre del 2011.
27. Silva W., Propuesta de conversión del parque automotor de Lima y Callao para el uso de gas natural, Pontificia Universidad Católica del Perú, p. 47-50, tesis, (2010).
28. <http://www.osinerg.gob.pe/newweb/pages/GFH/1140.htm>., citado el: 2 de setiembre del 2011.
29. [http://www.bnamericas.com/company-profile/es/Gas\\_Natural\\_de\\_Lima\\_y\\_Callao\\_S,A,-Calidda](http://www.bnamericas.com/company-profile/es/Gas_Natural_de_Lima_y_Callao_S,A,-Calidda), citado el 17 de enero de 2012.
30. Botero R. y Preston R, Biodigestor de bajo costo para la producción de combustibles y fertilizantes a partir de excretas, Escuela de Agricultura de la Región Tropical Húmeda – Universidad EARTH (1987).
31. Herrero M, Experiencia de transferencia tecnológica de biodigestores familiares en Bolivia, V. 19, Artículo #192 (2007).
32. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs21.html> Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Managing Hazardous Material Incidents (2003), Citado el : 20 de noviembre de 2011.
33. Manual de MERCK proveedor.

## VIII. ANEXOS



## ANEXO 2: Composición de butano comercial usado para el método 2.

		<b>PLUSPETROL PERÚ CORPORATION S.A.</b> LABORATORIO - PISCO Carretera Pisco Paracas Km. 13.5 INFORME DE ENSAYO N° 06 AGO 11 B 713 PRODUCTO BUTANO COMERCIAL		UN 1075 NFPA 1,4,0	
				Muestra N° 12695	
Fecha de Emisión del Informe: 05 Agosto 2011					
Nombre ó Razon Social del Cliente: AREA DE PRODUCCIÓN - PISCO					
Dirección del Cliente : Carretera Pisco Paracas Km. 13.5					
Fecha de muestreo: 05/08/2011		Fecha de recepción: 05/08/2011 22:50 Hrs		Fecha de análisis: 05/08/2011	
Procedencia de la muestra: C4 3P/S B/G "BRUGGE VENTURE"			Muestreado por: Inspectorate		
Método de muestreo: ASTM D-1265			Tipo de muestra: Pruebas Completas		
Presentación: Cilindro Metálico			Estado y condición: Líquido Refrigerado		
Volúmen del lote: N.A.			Destino del Producto:		
PROPIEDADES		METODO ENSAYO	RESULTADOS	ESPECIFICACIONES	
ATILIDAD				MIN	MAX
Temperatura del 95% de Evaporado. °C		NTP 321.036	-1.0		2.2
Presión de vapor a 37,8°C kPa(Psig)		NTP 321.100 NTP 321.098(c)	62		485 (70)
Densidad Relativa a 15.6/15.6°C		NTP 321.098(c)	0.576	Indicar	
MATERIAL RESIDUAL					
Residuo de Evaporación de 100 ml. ml		NTP 321.096	0		0.05
Prueba de la mancha de Aceite		NTP 321.096	Pasa	Pasa	
COMPOSICION					
Pentano y mas pesados. % mol		NTP ISO 7941	0.14		2
Contenido de dienos (como 1,3 butadieno), % mol		NTP ISO 7941	0.0		0.5
CORROSIVIDAD					
Azufre Total, ppm		NTP 321.099			140
Corrosión lamina de Cobre 1hr. A 37.8°C, N°		NTP 321.101	1		1
Sulfuro de Hidrogeno		NTP 321.097	Pasa	Pasa	
CONTAMINANTES					
Agua libre		Visual	Nulo	Nulo	
Olor			Característico	Característico	
Humedad		NTP 321.094			
Observaciones: Informe de Ensayo según NTP 321.007-02					
CLIENTE COMERCIAL: ZETA GAS ANDINO S.A., Repsol YPF Comercial del Perú S.A.					
Composición Cromatografica ASTM D 2163-91					
C2 = 0.00 % Vol		IC4 = 31.19 % Vol		IC5 = 0.16 % Vol	
C3 = 3.06 % Vol		NC4 = 65.59 % Vol		NC5 = 0.00 % Vol	
Los análisis se realizaron en presencia del Inspector Sr. Edsen Flores de Inspectorate Services Perú S.A.C.					
Original : Operaciones		ANALISTA	REVISADO POR	APROBADO POR	
Copia 1 : Ventas					
Copia 2 : Control de Calidad		César Wong	Dr. Ing. E. Castellanos CIP 21077	Dr. Ing. E. Castellanos CIP 21077	
Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin aprobación de Pluspetrol Peru Corporation S.A.					

  
**EDSEN FLORES I. / Surveyor**  
**INSPECTORATE SERVICES PERU**  
 A Equinox Veritas Group Company



**ANEXO 3: Composición de propano y butano comercial usado para el método 3.**

OUR REF. ISP-HID-11-064

Page 2 / 3



**QUALITY**

TEST	RESULTS					
	Propane			Butane		
	Shore	Vessel		↓ Shore	Vessel	
	TKBJ 23005	Tk 1 P&S	Tk 2 C	TKBJ 3010	TKBJ 23010	Tk 3 P/S
<b>VOLATILITY</b>						
Temp. at 95% Evaporated	-39.6	-40.2	-40.2	-1.0	--	-0.6
Vapor Pressure at 100 FD	193	191	188	61	---	59
Relative Density 60FD/60FD	0.506	0.507	0.508	0.576	--	0.577
<b>RESIDUAL MATTER</b>						
Residue on Evaporation of 100ml.	0	0	0	--	--	--
Oil Stain Observation	Pass	Pass	Pass	--	--	--
<b>COMPOSITION</b>						
Methane	0.00	0.00	0.00	--	--	--
Ethane	1.48	1.02	0.43	0.00	--	0.00
Propane	97.00	97.23	97.28	2.40	--	1.21
Isobutane	1.35	1.52	2.00	31.46	--	28.70
N-Butane	0.17	0.23	0.29	65.88	--	69.36
Butane and Heavier	1.52	1.75	2.29	--	--	--
Isopentane	--	--	--	0.26	--	0.73
N-Pentane	--	--	--	0.00	--	0.00
Pentane and Heavier	--	--	--	0.26	--	0.73
Olefins	0.00	0.00	0.00	0.00	--	0.00
<b>CORROSIVITY</b>						
Sulfur content	N/A	N/A	N/A	N/A	--	N/A
Cooper Strip Corrosion 1Hr.100FD	1	1	1	1	--	1
Sulfur content	Pass	Pass	Pass	Pass	--	Pass
<b>CONTAMINANTS</b>						
Free Water Content	Nil	Nil	Nil	NIL	---	NIL
Odor	Characteristic	Characteristic	Characteristic	Characteristic	--	Characteristic
Dryness of Propane	Pass	Pass	Pass	--	--	--

**ANEXO 4: Composición de propano y butano comercial usado para el método 4**

\* QUALITY

TEST	RESULTS					
	Propane			Butane		
	Shore	Vessel		↓ Shore	Vessel	
	TKBJ 23005	Tk 2 C	Tk 3 P/S	TKBJ 13010	TKBJ 23010	Tk 1 P/S
<b>VOLATILITY</b>						
Temp. at 95% Evaporated	-39.8	-39.6	-39.8	-0.8	--	-0.6
Vapor Pressure at 100 FD	188	190	188	60	--	61
Relative Density 60FD/60FD	0.508	0.507	0.508	0.577	--	0.576
<b>RESIDUAL MATTER</b>						
Residue on Evaporation of 100ml.	0	0	0	--	--	--
Oil Stain Observation	Pass	Pass	Pass	--	--	--
<b>COMPOSITION</b>						
Methane	0.00	0.00	0.00	--	--	--
Ethane	0.43	0.77	0.44	0.00	--	0.00
Propane	97.64	97.73	97.73	1.26	--	2.23
Isobutane	1.73	1.36	1.65	29.70	--	32.15
N-Butane	0.20	0.14	0.18	68.86	--	65.52
Butane and Heavier	1.63	1.28	1.55	--	--	--
Isopentane	--	--	--	0.18	--	0.10
N-Pentane	--	--	--	0.00	--	0.00
Pentane and Heavier	--	--	--	0.15	--	0.08
Olefins	0.00	0.00	0.00	0.00	--	0.00
<b>CORROSIVITY</b>						
Sulfur content	N/A	N/A	N/A	N/A	--	N/A
Cooper Strip Corrosion 1Hr. 100FD	1	1	1	1	--	1
Sulfur content	Pass	Pass	Pass	Pass	--	Pass
<b>CONTAMINANTS</b>						
Free Water Content	NIL	Nil	Nil	NIL	--	NIL
Odor	Characteristic	Characteristic	Characteristic	Characteristic	--	Characteristic
Dryness of Propane	Pass	Pass	Pass	--	--	--

**REMARK:** The analysis were performed at Pluspetrol Pisco Camisea's Laboratory by their technicians and witnessed by our surveyors.

## **ANEXO 5: Detalles de fases estacionarias, columnas y detectores más comunes en GC**

### **I. Fases estacionarias:**

La fase estacionaria tiene en cromatografía de gases un papel fundamental, ya que la fase móvil es cromatográficamente inerte y las separaciones son debidas exclusivamente a las interacciones específicas que se dan entre los componentes de la muestra y la fase estacionaria. Como en casi todos los casos, las propiedades deseables de una fase estacionaria son con frecuencia contradictorias, por lo que no existe la fase estacionaria ideal. Las propiedades que debería cumplir una fase estacionaria son [22]:

- 1.- Tener un rango de temperaturas de utilización lo más amplio posible (idealmente entre  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- 2.- Tener una presión de vapor lo más baja posible.
- 3.- Ser térmicamente estable.
- 4.- Ser químicamente inerte.
- 5.- Tener baja viscosidad en las condiciones de trabajo.
- 6.- Mojar bien el soporte, presentando además una adherencia suficiente como para que no sea arrastrada por la fase móvil.

Además de cumplir estos requisitos generales, la fase estacionaria debe ser selectiva frente a los compuestos a separar. Evidentemente, no existe ninguna fase estacionaria que cumpla todos los requisitos anteriores, aunque para realizar separaciones a temperaturas elevadas, la utilización de polímeros “líquidos” de elevado peso molecular ofrece resultados bastante buenos. A nivel molecular, la retención de un soluto por parte de la fase estacionaria puede ser debida a cualquier tipo de fuerzas intermoleculares:

**A. Fuerzas de dispersión (fuerzas de London):** Este tipo de fuerzas son debidas a los campos eléctricos producidas por dipolos instantáneos debidos al movimiento relativo de núcleos y electrones. Las fuerzas de dispersión son las únicas que actúan entre fases estacionarias y solutos no polares.

**B. Fuerzas de inducción (fuerzas de Debye):** Este tipo de fuerzas son debidas a la interacción electrostática que se produce entre dipolos permanentes y dipolos instantáneos, formados en moléculas no polares aunque polarizables, inducidos por los primeros.

**C. Fuerzas de orientación (fuerzas de Keesom ):** Son debidas a la interacción entre dipolos permanentes, tanto de la fase estacionaria como del soluto.

**D. Fuerzas donador-aceptor:** Son debidas a interacciones químicas de carácter débil (un ejemplo puede ser el enlace de hidrógeno), en las que se produce una transferencia no completa de electrones por parte del donador hacia el aceptor.

Para compuestos no polares, las únicas fuerzas de interacción entre el soluto y la fase estacionaria son las dispersivas; este tipo de fuerzas no son selectivas, y en las separaciones basadas en este tipo de fuerzas los solutos emergen de la columna, por lo general, en orden correspondiente a sus puntos de ebullición. Para compuestos polares, las interacciones de mayor importancia son las debidas a fuerzas de inducción y orientación y en algunos casos a interacciones electrónicas específicas de tipo donador aceptor; este tipo de fuerzas dependen del momento dipolar y de las polarizabilidades tanto de la fase estacionaria como del soluto.

La suma de todas las interacciones entre un soluto y una fase estacionaria es una medida de la “polaridad” de la fase respecto al soluto, que marca las características generales de retención, mientras que la magnitud de cada uno de los tipos de interacciones particulares marcará la selectividad de la fase estacionaria, de gran importancia ya que puede permitir separar en una fase estacionaria concreta solutos de igual polaridad.

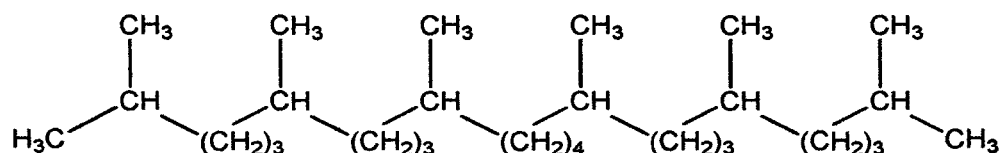
### **I.1 Tipos de fases estacionarias:**

En cromatografía de gases, pueden llevarse a cabo la mayoría de las separaciones utilizando unos cuantos tipos de fases estacionarias de uso frecuente, sintetizadas específicamente para este uso. Así se tiene algunos tipos de fases estacionarias de uso común:

#### **1.- Hidrocarburos:**

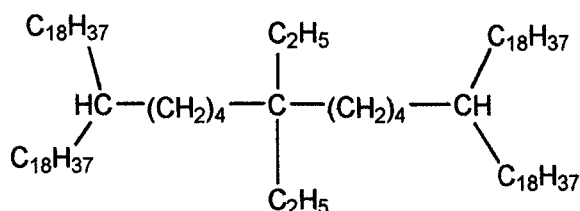
Desde los principios de la cromatografía de gases, se han utilizado como fases estacionarias hidrocarburos apolares de elevado peso molecular (escualano, grasas de apiezón, etc.). Las únicas fuerzas de interacción que operan en este tipo de fases son las de dispersión, por lo que los compuestos analizados en la columna cromatográfica eluirán fundamentalmente en orden de volatilidad, y en el caso de algunos compuestos muy polares, en orden inverso a su hidrofobicidad.

Este tipo de fases estacionarias es muy utilizado como referencia para la caracterización de otras fases estacionarias, utilizándose fundamentalmente con este fin el escualeno.



*Figura 52. Estructura molecular del escualeno [22].*

El escualeno presenta el inconveniente de tener una temperatura máxima de trabajo muy baja (120 °C), por lo que en ocasiones se ha propuesto la sustitución por el apiezón MH o por el hidrocarburo de Kovats o apolano-87.

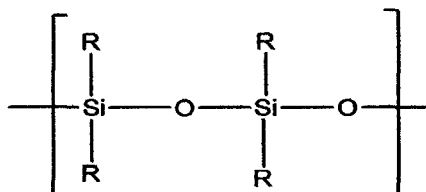


*Figura 52. Estructura molecular del apolano -87 [22].*

El principal inconveniente de este tipo de fases estacionarias es su facilidad de oxidación, que lleva normalmente a una alteración de sus características de retención y, en casos extremos, a un elevado sangrado por fragmentación de las cadenas hidrocarbonadas.

## 2.- Polisiliconas:

Los polisiliconas o polisiloxanos son fases estacionarias de más amplia utilización debido a su elevada estabilidad térmica y a la posibilidad de modificar químicamente la estructura de base para obtener fases con diferentes polaridades y selectividades.

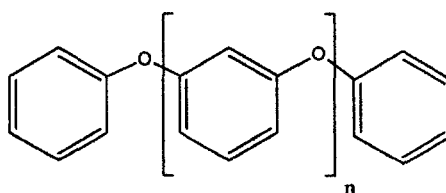


*Figura 53. Base estructural de los polisiliconas [22].*

Donde R puede corresponder a grupos metilo, vinilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, cianoetilo, etc., pudiendo estar toda la estructura substituida por un único grupo o por mezclas de cualquiera de los citados en cualquier proporción. Los materiales de este tipo de utilización en cromatografía de gases deben ser extraordinariamente puros, no debiendo contener restos del catalizador de polimerización o de oligómeros; por otra parte los grupos terminales de los polímeros deben ser bloqueados cuidadosamente para maximizar la estabilidad térmica. Aparte de estos requerimientos, los polisiloxanos presentan una excepcional inercia, tanto térmica como química. Las grandes posibilidades de variación estructural que tienen estos compuestos hacen que sea posible obtener fases estacionarias enormemente selectivas. En este sentido, los fenil, cianopropil y trifluoropropil polisiloxanos presentan muy buenas características de selectividad.

### 3.- Polifeniléteres:

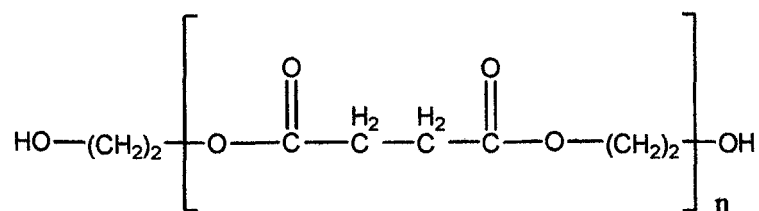
Son fases estacionarias moderadamente polares, químicamente bien caracterizadas y de utilidad para realizar muchas separaciones. Su volatilidad es extraordinariamente baja dado su pequeño peso molecular (para valores de  $n = 2$  y  $3$ , son estables hasta  $200$  y  $250^{\circ}\text{C}$  respectivamente), por lo que los polímeros de este tipo que presentan un valor promedio de  $20$  anillos tienen gran utilidad para realizar separaciones a elevadas temperaturas (hasta  $400^{\circ}\text{C}$ ).



*Figura 54. Estructura base de los polifeniléteres [22].*

### 4.- Poliésteres:

Los poliésteres son un grupo de polímeros resinosos formados por policondensación de un ácido con un polialcohol. Los poliésteres utilizados con más frecuencia como fases estacionarias son los adipatos y succinatos de etilenglicol, dietilenglicol y butanodiol; particularmente, es muy utilizado el polietilenglicol succinato (PEGS).

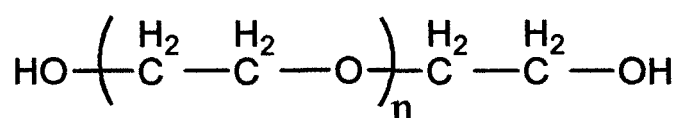


**Figura 55.** Estructura base del polietilenglicol succinato [22].

Los poliésteres son fases estacionarias moderadamente polares. Las columnas preparadas con este tipo de fases presentan el problema de su escasa estabilidad ya que los poliésteres son fácilmente hidrolizables, pueden reaccionar con algunos componentes de las muestras (por ejemplo aminas) y son muy sensibles a la oxidación; por estos motivos, la utilización de poliésteres como fase estacionaria ha disminuido bastante.

### 5.- Polietilenglicoles:

Los polietilenglicoles son fases estacionarias muy útiles para la separación de compuestos polares y con posibilidades de formación de enlaces de hidrógeno. Este tipo de fases estacionarias se preparan por polimerización del óxido de etileno.



**Figura 56.** Estructura base de los polietilenglicoles [22].

Los polímeros así formados se separan en fracciones de diferente peso molecular promedio, lo que da lugar a todo el rango de fases estacionarias de este tipo. El factor fundamental que marca las características de retención de este tipo de fases es la concentración de grupos hidroxilo, y en mucho menor grado, el masa molecular promedio de la fase. Este último factor si tiene por el contrario una gran influencia sobre la estabilidad térmica de la fase; así, el Carbowax 20M, con una masa molecular promedio de 14000g/mol, tiene una temperatura máxima de utilización de 225°C, mientras que el Superox-4, con un peso molecular promedio de 4 millones, es utilizable a temperaturas de hasta 300°C. El principal inconveniente que presenta este tipo de fases estacionarias es su facilidad de oxidación.

## **I.2 Características de las fases estacionarias:**

Las características de mayor interés al momento de seleccionar una fase estacionaria concreta son el rango de temperaturas de trabajo, la viscosidad de la fase dentro de este rango y su capacidad para interactuar de forma selectiva con diferentes analitos. Como norma general, la temperatura más baja de utilización de una fase estacionaria corresponde a su temperatura de fusión. El límite superior de temperatura de una fase estacionaria es la temperatura más elevada a la que puede mantenerse sin que se produzcan descomposiciones. Muchas fases estacionarias poliméricas presentan una dispersión importante en su rango de pesos moleculares, por lo que los oligómeros que puedan contener se evaporarán dejando la columna con una proporción de fase estacionaria mucho menor de lo previsto; en estos casos, la máxima temperatura de uso se define como aquella a la que se puede mantener la fase estacionaria durante 24 horas sin cambios apreciables en las características de retención de la columna.

Las características de retención de una fase estacionaria (polaridad y selectividad) se determinan mediante el método de McReynolds. El sistema de Rohrschneider/ McReynolds está basado en la aditividad de las fuerzas de atracción intermoleculares, que pueden ser evaluadas a partir de las diferencias de los índices de retención de una serie de compuestos de prueba en la fase estacionaria que se trata de caracterizar y en escualano (una fase apolar de referencia).

Las constantes de caracterización propuestas inicialmente por Rohrschneider ( $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ ,  $U'$  y  $S'$ ), se calculaban en base a la retención de benceno, etanol, 2-butanona, nitrometano y piridina. En el método sugerido por McReynolds se utilizan 10 compuestos de prueba, aunque para la caracterización rutinaria se utilizan únicamente las cinco primeras constantes de  $X'$  a  $S'$  (**Tabla 55**). La determinación práctica de las constantes de Mc Reynolds se realiza midiendo para cada uno de los compuestos de prueba el índice de retención de Kovats en la fase que se trata de caracterizar y en escualano. El índice de retención de Kovats se define por medio de la ecuación:

$$I = 100z + 100n \left( \frac{\log t'_R(x) - \log t'_R(z)}{\log t'_R(z+n) - \log t'_R(z)} \right) \quad (15)$$

$I$ : índice de retención de la sustancia  $x$ .

$t'_R(x)$ : tiempo de retención corregido de la sustancia  $x$ .



$z$ : número de átomos de carbono de un  $n$ -alcano que eluye de la columna antes que la sustancia  $x$ .

$z+n$ : número de carbonos de un  $n$ -alcano que eluye después de la sustancia  $x$ .

$t'_R(z)$  y  $t'_R(z+n)$ : tiempos de retención corregidos de los dos  $n$ -alcanos.

**Tabla 55.** Compuestos utilizados y significado de las constantes de Mc Reynolds [22].

Símbolo	Compuesto de prueba	Interacción medida	Grupo funcional implicado
X'	benceno	Fuerza de dispersión y propiedades débiles de aceptor de protones	Aromáticos y olefinas
Y'	1-butanol	Fuerzas de orientación y capacidad de donar y aceptar protones	Alcoholes, nitrilos y ácidos
Z'	2-pentanona	Fuerzas de orientación y capacidad de aceptar protones	Cetonas, éteres, aldehídos, ésteres, epóxidos, dimetilaminoderivados
U'	Nitropropano	Fuerzas de orientación	Nitrilos y nitroderivados
S'	Piridina	Fuerzas de orientación débiles y capacidad aceptora de protones	Bases aromáticas

A partir de los índices de retención, cada constante de la fase estacionaria se determinará por diferencia entre el índice de retención del compuesto de prueba en ella y en escualano; así, por ejemplo, la constante X' de una fase estacionaria se calcula por medio de la ecuación:

$$X' = \Delta I_{(benceno)} = I_{fase} - I_{escualeno} \quad (16)$$

La determinación de las constantes de McReynolds se realiza normalmente con una temperatura de columna de 100 - 120 °C y con un recubrimiento de fase estacionaria de 10 - 20 %. Las constantes de McReynolds pueden utilizarse no solamente para caracterizar las fases estacionarias, sino también como guía de selección de la fase a utilizar para la separación de un compuesto determinado atendiendo a su funcionalidad.

#### A. Fases mixtas:

Un sistema de conseguir selectividades muy elevadas en cromatografía de gases es la utilización de mezclas de dos o más fases estacionarias. La preparación de fases mixtas puede realizarse de diferentes formas:

- a) Fragmentos de empaquetado, cada uno con una fase estacionaria diferente, dispuestos en serie a lo largo de la columna.
- b) Columnas de lecho mixto, en las que cada una de las fases estacionarias, ya depositadas sobre un soporte adecuado, se mezclan en proporciones apropiadas.
- c) Rellenos propiamente de fase mixta, en los que las fases estacionarias son mezcladas antes de depositarlas sobre el soporte sólido.

La utilización de fases mixtas adecuadas permite conseguir una enorme variedad de propiedades de retención. En general las fases mixtas presentan unas propiedades de retención que son intermedias entre las de las fases que componen la mezcla (existen métodos de cálculo teórico para predecir el comportamiento de una fase mixta a partir de los datos de retención de una mezcla en cada una de las fases estacionarias individuales), por lo que la utilización de fases mixtas es muy utilizada para conseguir un “ajuste fino” de las propiedades de retención de una fase estacionaria; no obstante, y tal vez sea este el caso más interesante, cuando se realiza una mezcla de fases de polaridades muy diferentes, el comportamiento de la fase mixta es absolutamente diferente del que muestran por separado cada uno de sus componentes (comportamiento no ideal)

**Tabla 56.** Fases mixtas ordenadas de acuerdo al incremento de su polaridad de arriba hacia abajo [22].

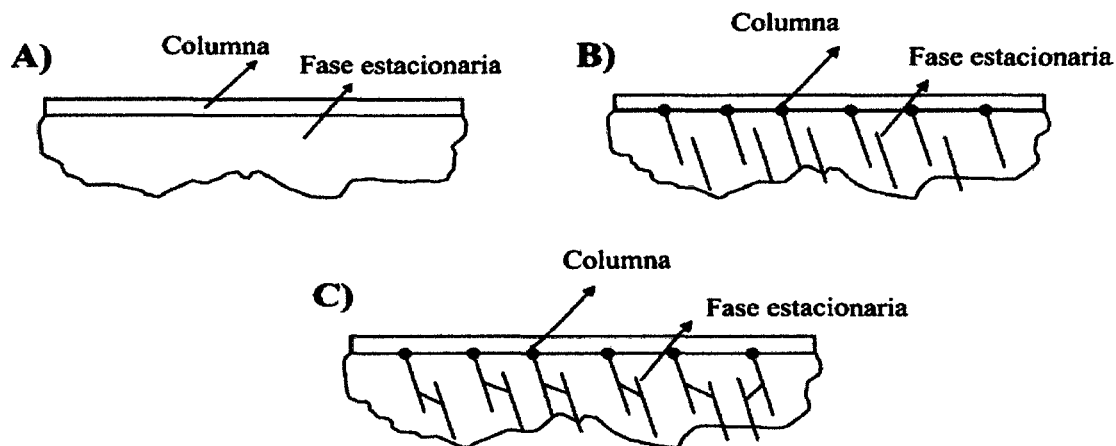
Polaridad	Composición	T <sub>Max</sub> (°C)
No polar	Escualeno.	150
	100% metilpolisiloxano.	300
	5% fenil / 95% metilpolisiloxano.	300
Moderamente polar	14% cianopropilfenil/86% metilpolisiloxano.	300
	50% fenil / 50% metilpolisiloxano	225
	Carborano.	370
Polar	50% cianopropil/50% metilpolisiloxano.	275
	50% trifluoruropropil/50% metilpolisiloxano.	250
	Poli etileno glicol.	225
Alta polaridad	70% Cianopropilpolisilfenileno siloxano.	250
	Poli (dietilenoglicol succinato).	200

## **B. Fases estacionarias ligadas:**

En general, uno de los factores que influyen en la temperatura límite de utilización de las fases estacionarias, particularmente en las de baja viscosidad, es la tendencia de éstas a ser arrastradas por la corriente de gas portador a medida que la viscosidad de la fase va disminuyendo por efecto del aumento de temperatura; este efecto tiene una particular importancia en el caso de las columnas capilares dado que las paredes internas del tubo, que carecen de irregularidades, no tienen buenas características estructurales para mantener una película líquida.

Una solución a este problema, consiste en inmovilizar químicamente la fase estacionaria, bien sea por anclaje químico de la fase líquida sobre la superficie del soporte o de la pared del tubo capilar, bien por entrecruzamiento químico de las moléculas de la fase estacionaria para formar un retículo tridimensional de escasa movilidad. Estas fases estacionarias son conocidas como fases ligadas o fases inmovilizadas y presentan una serie de ventajas sobre las fases estacionarias convencionales; en primer lugar, las fases inmovilizadas ofrecen temperaturas de utilización más elevadas que las fases convencionales, teniendo además un menor nivel de sangrado a temperaturas elevadas; por otra parte, dado que las fases de este tipo son prácticamente insolubles, son mucho menos afectadas que las fases normales por la inyección de elevados volúmenes de disolvente.

Una ventaja adicional de este tipo de fases es que las columnas contaminadas por componentes no volátiles de las muestras pueden ser regeneradas mediante un lavado con disolventes adecuados. La utilización de fases ligadas está particularmente extendida en las columnas tubulares abiertas (en la mayor parte de las columnas de este tipo se utilizan fases inmovilizadas), pero es frecuente encontrar también este tipo de fases, ligadas sobre soportes diatomáceos o sobre sílices, para su utilización en columnas empaquetadas (Ultra-bond, Durapak, Porasil, etc.).



**Figura 57.** A) Las fases adsorbidas son fáciles de remover, produciendo “sangrado” y contaminación del detector. B) Las fases enlazadas se encuentran parcialmente enlazadas mediante reacción química a la superficie de la columna. C) Las fases “cross linked” se someten a una nueva reacción donde se forman enlaces entre las moléculas de la fase estacionaria [22].

## II. Columnas cromatográficas:

Al igual que sucede en todas las técnicas cromatográficas, la columna es el corazón del cromatógrafo de gases. Una columna para cromatografía de gases, está formada por un tubo (soporte sólido), que puede ser de diversos materiales, dentro del cual se encuentra la fase estacionaria.

### II.1 Soporte sólido de la columna:

La misión de los soportes sólidos utilizados en algunos tipos de columnas es la de proporcionar una superficie sobre la que se deposita la fase estacionaria líquida en forma de película uniforme. Los soportes utilizados en cromatografía de gases deben reunir una serie de cualidades, como son:

- 1.- Presentar una superficie específica relativamente elevada, con el fin de que la fase estacionaria pueda distribuirse de manera uniforme y ofreciendo la máxima superficie de contacto con la fase móvil para facilitar los procesos de intercambio.
- 2.- Ser porosos, con el fin de no provocar caídas excesivas de presión.
- 3.- Ser relativamente duros para que sus partículas no se rompan durante los procesos de impregnación y llenado de las columnas.

4.- Ser térmicamente estables.

5.- Ser químicamente inerte y no debe provocar fenómenos de adsorción que puedan influir en la separación cromatográfica.

Ninguno de los materiales probados hasta este momento cumple todas las condiciones expuestas por lo que, en la práctica, es necesario elegir de entre los soportes existentes el que mejor se adapte a cada separación concreta aunque sea a costa de sacrificar alguna de las propiedades deseables. Como soportes, se han utilizado sólidos inertes de todo tipo, microbolas de vidrio, carbón grafitizado, metales, sílices, fluoropolímeros, polímeros porosos, etc. aunque los más utilizados son los soportes preparados a base de tierras de diatomeas sinterizadas (Chromosorb, Gas Chrom, etc.). La superficie de estos materiales se somete a diversos tratamientos químicos (lavados ácidos o básicos, silanización de grupos silanol libres, ligado de pequeñas cantidades de fases estacionarias, etc), con el fin de eliminar, en la mayor medida posible, los puntos activos de la superficie del soporte que pudiesen interaccionar con los compuestos a separar.

**Tabla 57.** *Propiedades de algunos soportes diatomáceos típicos [22].*

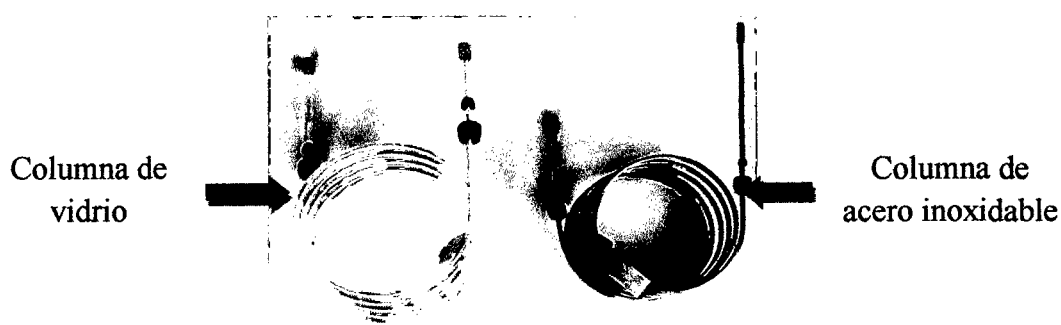
<b>Soporte</b>	<b>Color</b>	<b>pH</b>	<b>Superficie específica m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Densidad g/mL</b>	<b>Carga máxima de fase estacionaria</b>
Crhomosorb P	Rosado	6,5	4,0	0,47	30%
Crhomosorb A	Rosado	7,1	2,7	0,48	25%
Crhomosorb G	Blanco	8,5	0,5	0,58	5%
Crhomosorb W	Blanco	8,5	1,0	0,24	20%
Crhomosorb 750	Blanco	-	0,5 – 1,0	0,36	7%

En lo que respecta al tamaño de partícula de los soportes, a pesar de que según la ecuación de Van Deemter la eficacia de la columna aumenta al disminuir el tamaño de las partículas de relleno, existe un límite inferior debido a la resistencia al flujo de gas que oponen los lechos cromatográficos formados por partículas muy finas. En la práctica, los tamaños de partícula utilizados varían entre 40 y 120 mallas A.S.T.M. (420 a 125  $\mu\text{m}$ ), siendo las granulometrías más frecuentes las de 60 - 80, 80-100 y 100 - 120 mallas.

## II.2 Tipos de columnas:

### A.2 Columnas empacadas:

Las columnas empacadas como se pueden ver en la figura 58 consisten, como ya se ha mencionado, en un tubo (normalmente de vidrio o acero inoxidable) con un diámetro interno que varía entre 2 y 5 mm y de una longitud que oscila entre 1 y 15 m, arrollado de una forma adecuada para poderse introducir en el interior del horno del cromatógrafo. En el interior del tubo, se dispone la fase estacionaria bajo la forma de un líquido soportado sobre un material adecuado finamente pulverizado; el diámetro de las partículas del relleno debe ser, al menos, 10 veces inferior al diámetro del tubo, con el fin de conseguir una buena uniformidad en su distribución. El relleno, se encuentra confinado en el interior del tubo por medio de tapones del algún material poroso (generalmente lana de vidrio o lana de cuarzo) situados en los extremos. La longitud, y consecuentemente la eficacia, de las columnas empaquetadas se encuentra limitada fundamentalmente por la caída de presión del gas portador entre cabeza y salida de columna.



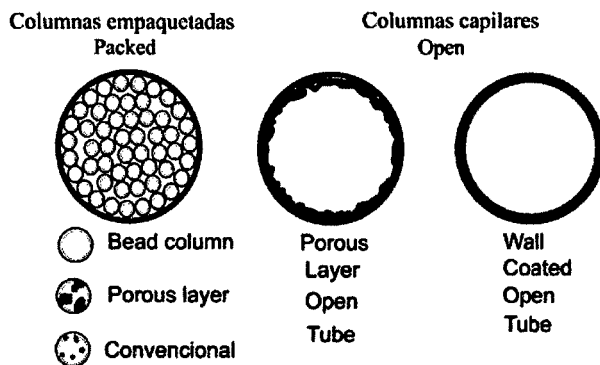
*Figura 58. Columnas empacadas para cromatografía de gases [22].*

### A.3 Columnas tubulares abiertas:

Las columnas tubulares abiertas (conocidas normalmente como columnas capilares) fueron descritas inicialmente por Golay en 1957, y se encuentran entre las más ampliamente utilizadas debido a la gran eficacia de separación que proporcionan [26]. Básicamente, una columna tubular está formada por un tubo (normalmente de vidrio o sílice fundida) de un diámetro comprendido entre 0,2 y 0,8 mm, en cuya pared interna se dispone la fase estacionaria. Según sea la forma en que se dispone la fase estacionaria sobre la pared del tubo, se distinguen básicamente dos tipos de columnas como se puede ver en la figura 59.

a) **Columnas Wall Coated Open Tubular (WCOT):** En este tipo de columnas (que son las de uso más frecuente), la fase estacionaria se encuentra depositada formando una película líquida directamente sobre las paredes del tubo.




b) **Columnas Porous Layer Open Tubular (PLOT):** En estas columnas la pared interna del tubo está recubierta por una capa de un soporte adsorbente; si a su vez el soporte está impregnado con una fase estacionaria líquida, las columnas son denominadas SCOT (Support Coated Open Tubular) cuya eficiencia es menor.



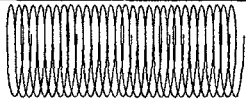
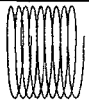
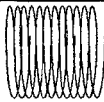
**Figura 59.** Corte transversal de la columna empaquetada y capilar [22].

Los factores que pueden afectar a la eficiencia de una columna se pueden resumir en las tablas 6 y 7.

**Tabla 58.** Efecto del diámetro de la columna [22].

Diámetro interno	Resolución del cromatograma	Velocidad del gas carrier	Capacidad de la muestra	Fragilidad
 100µm	Muy bueno	Muy bueno	Razonable	Razonable
 250µm 320µm	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
 530µm	Razonable	Bueno	Muy bueno	Muy bueno

**Tabla 59. Recomendaciones de la longitud de la columna [22].**

Longitud de la columna	Resolucion de cromatogramas	Velocidad del gas portador
 <b>Largo</b> 60-100m	Alto	Lento
 <b>Corto</b> 5-10m	Moderado	Rapido
 <b>Medio</b> 20-30m	Bueno	Buen punto de partida

### III. Sistema de detección:

Una vez que los componentes de la muestra han sido separados por la columna, se hace preciso el disponer a la salida de ésta de un sistema de detección, capaz de señalar la elución de un componente de la muestra y ofrecer, al mismo tiempo, una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de él. Los detectores utilizados en cromatografía de gases son de tipo diferencial, no ofrecen señal cuando pasa por ellos solamente el gas portador y responden ante alguna propiedad que pueda variar cuando éste se encuentra mezclado con alguna sustancia eluida de la columna.

#### III.1 Detector de conductividad térmica (TCD):

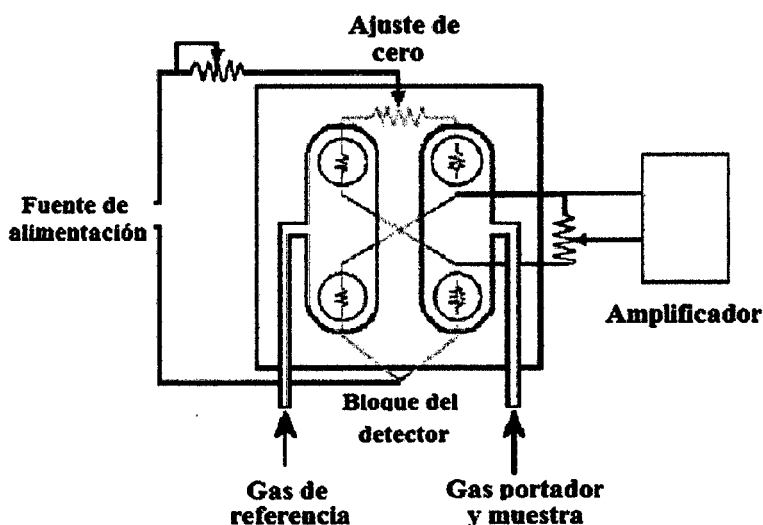
Uno de los primeros detectores utilizados para el trabajo de rutina en cromatografía de gases, ha sido el detector de conductividad térmica o detector de hilo caliente. Este tipo de detector responde a la diferencia de conductividad térmica existente entre el gas portador puro y el gas portador mezclado con alguna otra sustancia; la magnitud de la respuesta dependerá de la diferencia de conductividad térmica entre el compuesto que eluye de la columna y el gas portador.

En un detector de conductividad, el gas procedente de la columna pasa a través de una cavidad termostatazada que contiene el elemento sensor, un hilo de metal calentado o un termistor.



Cuando pasa a través del detector gas portador puro, la pérdida de calor del sensor es función de la diferencia de temperatura entre éste y la pared de la cavidad y de la conductividad térmica del gas portador; cuando eluye una sustancia mezclada con el gas portador, la conductividad térmica varía, y como consecuencia se produce un cambio de temperatura en el sensor; el cambio de temperatura, se traduce en una variación de una señal eléctrica ( resistencia o voltaje según sea el elemento sensor ), que es convenientemente amplificada y registrada. En la figura 60 se muestra la configuración de las dos celdas de muestra y de las dos de referencia de un circuito puente de modo que se cancele la conductividad térmica del gas portador y reducir al mínimo los efectos de variación de temperatura, presión y potencia eléctrica.

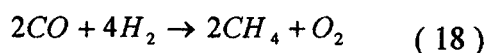
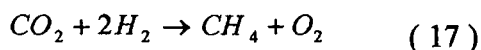
El detector de conductividad térmica es universal y no es destructivo; por lo general se utiliza para el análisis de gases permanentes, hidrocarburos ligeros y otros tipos de compuestos que ofrecen una respuesta pobre en otros tipos de detectores. Su sensibilidad oscila entre  $10^{-3}$ g hasta  $10^{-8}$ g (figura 6), con un rango dinámico lineal de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud.



*Figura 60. Detector de conductividad térmica [22].*

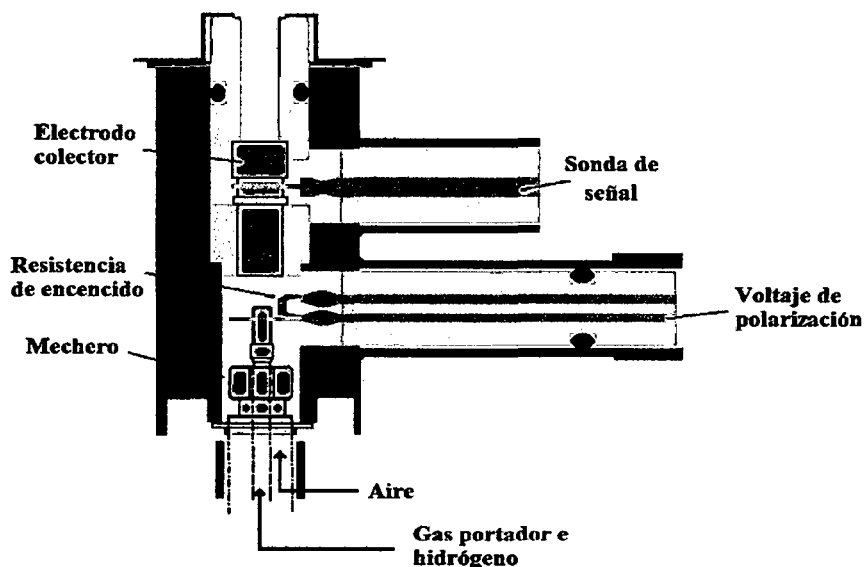
#### **A. Metanizador:**

El monóxido de carbono y el dióxido de carbono son detectados por el TCD, además tenemos al FID la cual no los detecta pero tiene mayor sensibilidad por lo cual se diseñó un reactor catalítico denominado metanizador, la cual se encargará de transformar estos gases con hidrogeno en metano mediante un catalizador formado por níquel Raney (aleación níquel-aluminio 50/50) a una temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ .



### III.2 Detector de ionización de llama (FID):

El detector de ionización de llama, es tal vez el más ampliamente utilizado en cromatografía de gases. Este tipo de detector es en la práctica de respuesta universal, ya que es selectivo hacia los compuestos que presenten enlaces C-H, por lo que son muy pocos los compuestos que no dan señal en él. En un detector de ionización de llama, el gas procedente de la columna se mezcla con hidrógeno y esta mezcla se quema en una cámara con exceso de aire. Por encima de la llama, se dispone un colector cilíndrico polarizado con el fin de recoger los iones generados; sobre este dispositivo, se mide la corriente iónica que se establece entre la punta del quemador y el electrodo colector. En la figura 61 se observa que al llegar la muestra a la flama se piroliza produciendo iones los cuales aumentaran la conductividad entre los electrodos (colector y base de flama) por lo que se observara un aumento en la corriente que pasa entre los electrodos. Esta corriente será proporcional a la cantidad de iones y por tanto a la cantidad de anólito



*Figura 61. Detector de ionización de llama [22].*

El mecanismo de generación de iones en este detector es complejo y no del todo conocido, ya que la energía de la flama es demasiado baja para explicar la generación de iones; generalmente, se cree que éstos son generados por medio de un proceso de ionización química, en el que la

energía liberada por reacciones fuertemente exotérmicas es retenida por las moléculas orgánicas, generándose iones a partir de las moléculas excitadas.

El detector de ionización de llama se polariza siempre con un voltaje de saturación; bajo estas condiciones, la corriente de fondo es del orden de  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  A, que se incrementa hasta un nivel de  $10^{-12}$  -  $10^{-9}$  A en presencia de un vapor orgánico. Los detectores de ionización de llama ofrecen una elevada sensibilidad que se encuentra entre  $10^{-4}$  g hasta  $10^{-11}$  g (**figura 6**), gran estabilidad y un rango dinámico lineal excepcionalmente elevado; todo ello, junto con una gran sencillez de utilización ha hecho que este tipo de detectores, como ya se ha mencionado, sean con mucho los de mayor utilización.

### **II.3 Detector de captura de electrones (ECD):**

El detector de captura electrónica ocupa probablemente el segundo lugar entre los detectores de más alta utilización, debiéndose este hecho a su excepcional sensibilidad (el detector de captura electrónica es probablemente el dispositivo analítico más sensible que se conoce). Este hecho junto a su selectividad hacia compuestos de enorme interés (fundamentalmente en los campos de medio ambiente y toxicología), hacen que sea enormemente utilizado para la detección y cuantificación de trazas.

En un detector de captura electrónica, se utiliza una fuente de radiación  $\beta$  para bombardear el gas portador que pasa a través de una cámara de ionización, generándose de esta forma un plasma de iones positivos, radicales libre y electrones térmicos. Por término medio, cada partícula  $\beta$  puede producir entre 100 y 1000 electrones térmicos con un rango de energías de entre 0,02 y 0,05eV; la aplicación de un potencial a la célula del detector de captura, permite que los electrones térmicos sean recogidos en un electrodo colector, estableciéndose de esta forma una corriente de fondo, en presencia de gas portador puro, que da lugar a la línea de base del detector. Cuando un compuesto activo frente a este detector, penetra junto con el gas portador en la célula de medida, puede capturar a los electrones térmicos para generar bien iones negativos de menor movilidad que los electrones, bien fragmentos neutros por recombinación con los iones positivos del plasma generado en el proceso primario; este proceso de captura, origina una

disminución de la corriente de fondo del detector, que puede relacionarse de forma cuantitativa con la cantidad de analito que está pasando a través del detector.

Las fuentes de partículas  $\beta$  utilizadas en este tipo de detectores son emisores débiles,  $^3\text{H}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ , o electrones emitidos por efecto termoeléctrico, aunque en la práctica solamente son asequibles detectores basados en fuentes de  $^{63}\text{Ni}$  y en algunos casos de tritio. Como gases portadores, el detector de captura electrónica puede utilizar únicamente hidrógeno, gases nobles o nitrógeno, que deben estar libres, hasta niveles extremadamente bajos de trazas de oxígeno y vapor de agua. El detector de captura electrónica, responde de forma muy selectiva frente a compuestos que presenten grupos con elevada afinidad electrónica, en particular halógenos y grupos nitro, ofreciendo frente a este tipo de compuestos una respuesta  $10^6$ - $10^7$  veces superior a la que muestra frente a los hidrocarburos. En conclusión, el detector de captura electrónica ofrece unas características muy buenas tanto por su sensibilidad que se encuentra entre  $10^{-9}\text{g}$  hasta  $10^{-13}\text{g}$  (figura 6), como por su especificidad, no obstante, hay que resaltar que el manejo de estos detectores no es sencillo, ya que su respuesta puede ser muy variable en función de las condiciones experimentales (potencial de polarización, temperatura, caudal de gas portador, etc.), viéndose afectadas no sólo su sensibilidad sino también su selectividad y su rango dinámico lineal, que en ocasiones puede llegar a quedar muy reducido; a estas dificultades hay que añadir su sensibilidad hacia cualquier tipo de contaminación y la gran dificultad que representa su limpieza, por lo que en el trabajo con este tipo de detector deben tomarse siempre las mayores precauciones.

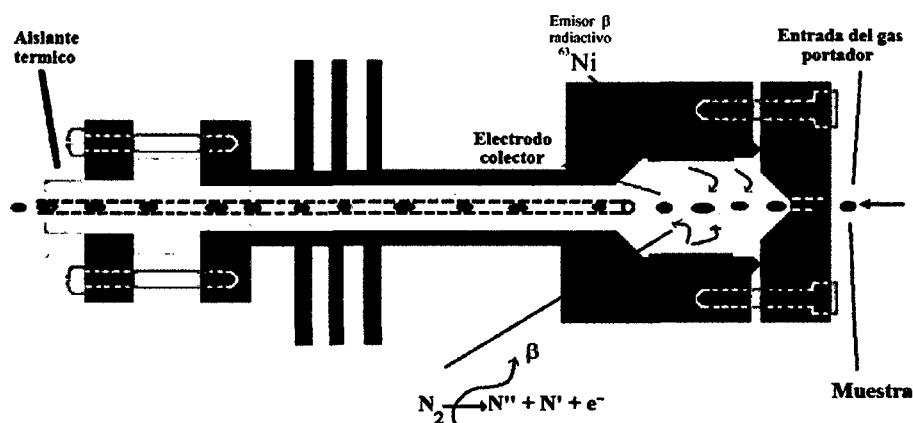


Figura 62. Detector de captura de electrones [22].