

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3392:1998**

**GAS LICUADO Y NAFTAS.
DETERMINACIÓN DE
ACETONITRILO Y
PROPIONITRILO POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES
DE ALTA RESOLUCIÓN
Y DETECTOR ESPECÍFICO
DE QUIMILUMINISCENCIA**

PRÓLOGO



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a los lineamientos del Comité Técnico de Normalización CT4 Petróleo, gas y sus derivados, por el Subcomité Técnico SC5 Métodos de ensayo y aprobada por FONDONORMA en la reunión del Consejo Superior No. 98-10 de fecha 11/11/98.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: PDVSA MANUFACTURA Y MERCADEO, PDVSA-GAS, PDVSA INTEVEP, DELTAVEN, MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (MEM).

NORMA VENEZOLANA
GAS LICUADO Y NAFTAS. DETERMINACIÓN
DE ACETONITRILLO Y PROPIONITRILLO
POR CROMATOGRAFÍA DE GASES
DE ALTA RESOLUCIÓN Y DETECTOR ESPECÍFICO
DE QUIMILUMINISCENCIA

COVENIN
3392:1998

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana especifica el método para la determinación cuantitativa de acetonitrilo y propionitrilo en muestras volátiles con puntos de ebullición menores a 200 °C.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Esta norma es completa

3 RESUMEN

La muestra es inyectada con jeringa o válvula, en un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar de alta polaridad y un detector de quimiluminiscencia, específico para nitrógeno. Los compuestos que fluyen por la columna, son pirolizados aproximadamente a 1000 °C. El producto de la combustión de la muestra es introducido a la cámara de reacción, donde es mezclado con ozono, produciendo una radiación característica, la cual es proporcional a la concentración de nitrógeno contenido en cada una de las señales cromatográficas. La fotoemisión es detectada por el tubo fotomultiplicador del instrumento. Para la cuantificación de las especies, se utiliza el método del estándar externo.

4 REACTIVOS Y MATERIALES

4.1 Acetonitrilo (CH_3CN), grado analítico. (Véase la nota 1)

4.2 Propionitrilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$), grado analítico. (Véase la nota 1)

4.3 N-hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), grado analítico. (Véase la nota 1).

NOTA 1 - Precaución. Vapores nocivos e inflamables.

4.4 Helio (He), de alta pureza (mínimo 99,99 %).

4.5 Oxígeno (O_2), de alta pureza (mínimo 99,99 %).

4.6 Nitrógeno (N_2) pureza 99,95 %.

4.7 Jeringas con émbolo de teflón, tipo "gas-tight" de 1 mL y 5 mL de capacidad, preferiblemente con conexión tipo Luer.

4.8 Balones volumétricos, de 100 mL y 50 mL de capacidad.

5 APARATOS

El aparato está dotado de las partes que se indican a continuación (Véase la figura 1):

5.1 Pirolizador eléctrico, con capacidad para alcanzar temperaturas de 1000 °C.

5.2 Tubo de combustión, tubo de Niquel insertado dentro del pirolizador eléctrico.

5.3 Membrana de permeación. Tubo tipo Naftion, instalado a la salida del pirolizador eléctrico.

5.4 Detector de quimiluminiscencia, con capacidad para medir la radiación emitida por el decaimiento del dióxido de nitrógeno excitado (NO_2^*).

5.5 Sistema integrador y/o registrador, para medir e integrar la señal proveniente del detector. (También se pueden utilizar un sistema de adquisición y procesamiento de datos automático).

5.6 Cromatógrafo de gases, equipado con inyector tipo "split-splitless" (con/sin división de flujos).

5.7 Sistema de inyección gas-líquido. Constituido por una válvula de inyección a presión de 6 puertos con lazo de inyección externo de 10 μL , (Véanse las figuras 2 y 3).

5.8 Balanza analítica, con apreciación de 0,1 mg.

5.9 Columna capilar, de alta polaridad, preferiblemente de cianopropilmetilsilicona entrecruzada como fase estacionaria, capaz de separar acetonitrilo y propionitrilo de la matriz de hidrocarburos.

NOTA 2 - Las columnas especificadas, en la tabla 1 han demostrado ser adecuadas para la separación de los compuestos de interés.

5.10 Bomba de vacío de diafragma, capaz de lograr 2 torr de presión, conectada a la salida de la membrana de permeación.

6 PROCEDIMIENTO

6.1 Preparación de patrones de calibración

6.1.1 Se preparan soluciones madre de acetonitrilo y propionitrilo conteniendo aproximadamente 150 ppm en nitrógeno. Para ello, se pesan en un balón volumétrico limpio y seco de 100 mL, aproximadamente 50 mg del compuesto con una exactitud de $\pm 0,1$ mg. Se registra el peso y se completa el volumen hasta la marca con n-hexano. Se tapa el balón y se homogeneiza la solución mediante agitación. Se calcula la concentración de nitrógeno de cada especie con la ecuación especificada en 7.1.

NOTA 3 - Esta solución debe ser preparada mensualmente, y almacenada a temperaturas no mayores de 5 °C, preferiblemente en viales sellados con septum de teflón-silicona.

6.1.2 A partir de las soluciones madre se preparan patrones diluidos de acetonitrilo y propionitrilo en n-hexano, en el intervalo de concentraciones de las muestras. Para ello se transfieren alícuotas de la solución madre a balones volumétricos de 50 mL, limpios y secos, mediante jeringas de 1 mL a 5 mL de capacidad, y se diluye con n-hexano hasta la línea de aforo. Se tapan los balones y se agitan para homogeneizar las soluciones. Se calculan las concentraciones de las soluciones mediante la ecuación indicada en 7.2. Siempre se debe incluir un blanco de n-hexano.

NOTA 4 - Debido a la volatilidad de los componentes patrones, se recomienda preparar los mismos al momento de realizar los análisis.

6.2 Preparación del equipo.

Se ensambla el sistema cromatográfico como está indicado en la figura 1. Se fijan las temperaturas y flujos de acuerdo a 6.2.1. Se deja estabilizar el equipo durante aproximadamente 1 hora antes de iniciar los análisis.

6.2.1 Condiciones cromatográficas

Las condiciones son:

Temperaturas:	Inyector	250 °C
	Horno	Véase la tabla I
Flujos:	Pirolizador	970 °C
	Oxígeno al pirolizador	15 mL/minuto
	Oxígeno al generador de ozono	5 mL/minuto
	Purga del septum	1,9 mL/minuto
	Split	100 mL/minuto
	Gas de arrastre (He)	Véase la tabla I

6.2.2 Se pueden emplear diferentes temperaturas de horno y diferentes flujos de gas portador. Estos deben ajustarse al tipo de columna empleada de tal forma que se obtenga separación de la línea base entre las señales de hidrocarburos, acetonitrilo y propionitrilo.

6.3 Calibración

6.3.1 Se carga la jeringa tipo "gas-tight" de 5 mL de capacidad, con aproximadamente 2 mL de la solución patrón a medir. Se cura todo el cuerpo de la jeringa con esta solución y se desecha su contenido. Se repite esta operación un mínimo de dos veces. Finalmente, se cargan 2 mL de la misma solución patrón en la jeringa y se conecta la jeringa al sistema de inyección.

6.3.2 Con la válvula de inyección en posición de carga, y la válvula restrictora abierta, se presiona el émbolo de la jeringa hasta observar líquido a la salida de la válvula restrictora. Se purga el sistema con aproximadamente 1 mL de solución, medido por el desplazamiento del émbolo en el cuerpo de la jeringa. Se cierra la válvula restrictora.

6.3.3 Se gira la válvula de inyección a la posición de inyección. Se presiona el interruptor de arranque del sistema de adquisición de datos.

6.3.4 Inmediatamente cuando se haya completado todo el cromatograma, se presiona el interruptor de parada ("STOP") del sistema de integración y se obtiene el área integrada de cada una de las señales. Usualmente se obtiene una pequeña señal al principio del cromatograma correspondiente a los hidrocarburos, seguida de dos señales agudas correspondientes al acetonitrilo y propionitrilo respectivamente. La figura 4 muestra un cromatograma típico obtenido para una muestra.

6.3.5 Se regresa la válvula de inyección a su posición original de carga y se repite el procedimiento descrito desde 6.3.2 al 6.3.4, con la misma solución patrón. Si las lecturas sucesivas de los valores de áreas para una misma solución difieren en más del 2% relativo, se repite una tercera medida para la misma solución patrón.

6.3.6 Se desconecta la jeringa del sistema de inyección, se desecha su contenido y se cura con 2 ó 3 porciones de 1 mL de la siguiente solución patrón a medir. Se repite el procedimiento descrito desde 6.3.1 al 6.3.6 con todas las soluciones patrón.

NOTA 5 - Cuando se realiza la calibración por primera vez, se deben medir por lo menos tres soluciones patrón de diferente concentración, además del blanco. Durante el análisis de rutina, es suficiente realizar una medida por turno, de la solución patrón de concentración más cercana a las muestras problema, para verificar la calibración existente.

6.3.7 Se grafican las lecturas para cada solución patrón respecto a su concentración de acetonitrilo y propionitrilo (expresado como nitrógeno en ppm peso/volumen). Se determina la ecuación de la curva de calibración por el método de mínimos cuadrados.

6.4 Técnica de ensayo

6.4.1 Las muestras se introducen en el sistema y se analizan utilizando el mismo procedimiento descrito en 6.3 para los patrones.

NOTA 6 - En la manipulación de las muestras deben tomarse todas las precauciones relativas a material altamente inflamable. Atención particular debe también ser prestada con respecto a la inhalación de los vapores de las mismas.

6.4.2 Las muestras muy volátiles (que contienen cantidades apreciables de compuestos menores que C5) deben ser suministradas en cilindros a presión, e introducirse al sistema de inyección directamente desde estos cilindros. Para ello se conecta el cilindro a la línea de alimentación del lazo de inyección mediante reductores tipo "Swagelok". En este caso la válvula restrictora debe abrirse ligeramente para lograr mantener la muestra en estado líquido (libre de burbujas) dentro del lazo de inyección. Un tubo de teflón de 1/16" de diámetro, conectado previo a la válvula restrictora sirve como visor para determinar la ausencia de burbujas en el sistema. (Véase la figura 2)

6.4.3 Las muestras medianamente volátiles (C5-C6) pueden manejarse en viales de hasta 10 mL sellados con septum grueso de teflón/silicona. Se adapta el sistema válvula-aguja (Véase la figura 3) a la válvula de inyección, y se inserta la aguja 1 hasta el fondo del vial (las muestras no pueden presentar sólidos en suspensión). Se inserta en el mismo septum la aguja 2, dejando la punta de la aguja por encima del nivel del líquido (Véase la figura 3). Con las válvulas 1 y 3 cerradas y la válvula de inyección en carga, se abre la válvula 2 dando paso al N₂ a una presión de unos 10 psi. Se abre la válvula 1 y se da paso a la muestra. Si se observan burbujas en los visores. (Véase la figura 2), se puede incrementar la presión del N₂ hasta 20 psi. Se inyecta la muestra. Se sube la aguja 1 hasta el nivel donde se encuentra la aguja 2. Se cierra la válvula 2, se abre la válvula 3 y se purga la línea con el N₂ remanente.

6.4.4 Se calcula la concentración de nitrógeno tanto para acetonitrilo como propionitrilo, a partir de la lectura registrada, y el gráfico de calibración o según la ecuación indicada en 7.3.

NOTA 7 - Si la lectura obtenida para cualquiera de las muestras, se encuentra fuera del intervalo de calibración, se debe preparar otra solución patrón para extender la curva de calibración.

7 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

7.1 Cálculo de la concentración de la solución madre de acetonitrilo y propionitrilo.

La concentración en términos de ppm peso/volumen de nitrógeno para cada especie, se calcula mediante la siguiente ecuación:

a) Solución madre de acetonitrilo:

$$\text{Concentración de N}(\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{P_{\text{ACCN}} \times 14}{41} \times \frac{10^6}{V_A}$$

b) Solución madre de propionitrilo:

$$\text{Concentración de N}(\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{P_{\text{PRCN}} \times 14}{55} \times \frac{10^6}{V_A}$$

donde:

P_{ACCN} es el peso de acetonitrilo, en gramos;

P_{PRCN} es el peso de propionitrilo, en gramos;

41 es el peso molecular del acetonitrilo, en gramos mol;

55 es el peso molecular del propionitrilo, en gramos mol;

V_A es el volumen de aforo, en mililitros;

14 es el peso molecular del nitrógeno, en gramos mol;

10^6 es el factor de conversión de g/g a ppm.

7.2 Cálculo de la concentración de las soluciones patrones

La concentración de nitrógeno en las soluciones diluidas de acetonitrilo y propionitrilo se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración de N}(\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{V_M \times C_M}{V_{T_n - C6}}$$

donde:

V_M es el volumen de la alicuota de la solución madre tomada, en mililitros;

C_M es la concentración de la solución madre, en microgramos por mililitro;

C_M es la concentración de la solución madre, en microgramos por mililitro;

$V_{T_n - C6}$ es el volumen total de aforo en n-hexano, en mililitros.

7.3 Ecuación de la curva de calibración

Se calcula la ecuación de la curva de calibración por regresión lineal utilizando el método de los mínimos cuadrados según las ecuaciones:

$$Y = mX + b$$

donde:

m es la pendiente de la recta;

b es el intercepto;

X es la concentración del patrón;

Y es el área de la señal.

7.4 Concentración de nitrógeno en la muestra

La concentración de nitrógeno en la muestra se calcula a partir de la ecuación de la calibración, de la siguiente manera:

$$\text{Concentración de N}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{(Y - b)}{m}$$

donde:

Y es el área de pico para la muestra;

b es el intercepto de la recta de calibración;

m es la pendiente de la recta de calibración.

7.5 Precisión

No ha sido estimada.

8 INFORME

El informe debe contener como mínimo la siguiente información:

- Fecha de realización del ensayo.

- Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 3392
- Identificación de la muestra.
- Resultados parciales y/o finales

9 TIEMPO DE ANÁLISIS

- El tiempo requerido para la realización de un ensayo es de 2 horas, sin incluir calibración.
- Las horas hombre requeridas para la realización de un ensayo, una vez obtenidas las condiciones de análisis, son 1,5.

BIBLIOGRAFÍA

Ceccarelli C. y Ehrmann U.; *Determinación de acetonitrilo y propionitrilo en nafta por cromatografía de gases acoplada a un detector específico de quimiluminiscencia*; Informe técnico INTEVEP N° INT-02453, 1992.

Carvajal N., González A. Y Prieto OJO; *Metodología para la determinación de HCN en procesos de endulzamiento ADIP*; Informe técnico INTEVEP N° INT-03065, 1995.

Carvajal N. y González A.; *Determinación de cianuros en agua de desechos por cromatografía de gases*; Informe técnico INTEVEP N° INT-STE-01279, 1997.

Participaron en la elaboración de esta norma: Ceballo, Carmen de; Moreno, Teresita; Rodríguez, Guillermo; Rodríguez, Isidoro; Silva, Pedro Vicente; Vásquez, Yubira.

Tabla 1 - Columnas empleadas para separar nitrilos.

Tipo de columna	Dimensiones	Condiciones cromatográficas	
		Presión (psi)	Programa de temperatura
DB-624	30 m x 0,54 mm (espesor de película 3 µm)	5	40 °C por 10 minutos 8 °C/minuto hasta 120 °C por 10 minutos
TCEP	50 m x 0,25 mm (espesor de película 0,4 µm)	15	50 °C por 12 minutos 20 °C/minuto hasta 100 °C por 20 minutos
DB-23	30 m x 0,53 mm (espesor de película 0,4 µm)	10	40 °C por 1 minuto 20 °C/minuto hasta 150 °C por 20 minutos

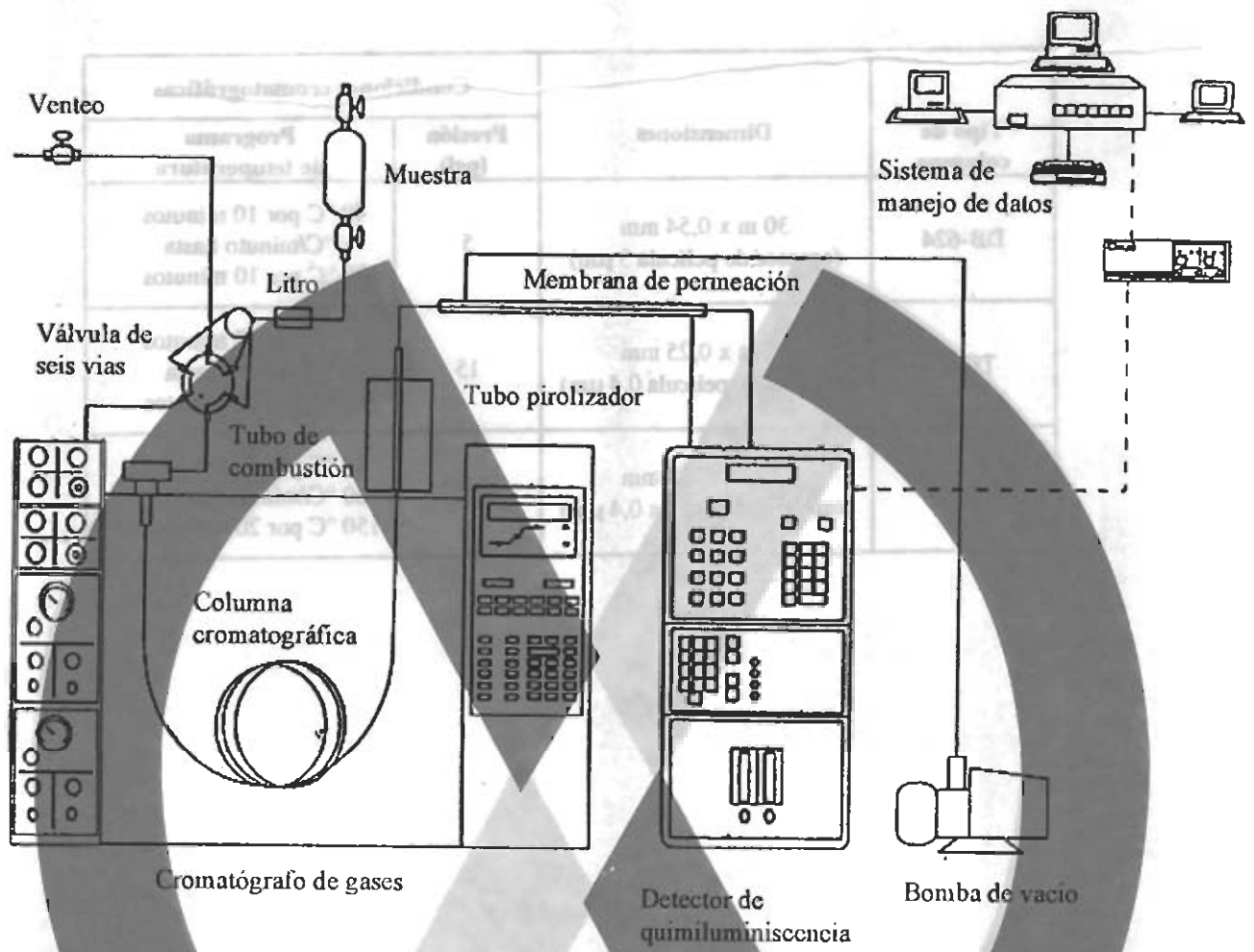


Figura 1 - Esquema del aparato

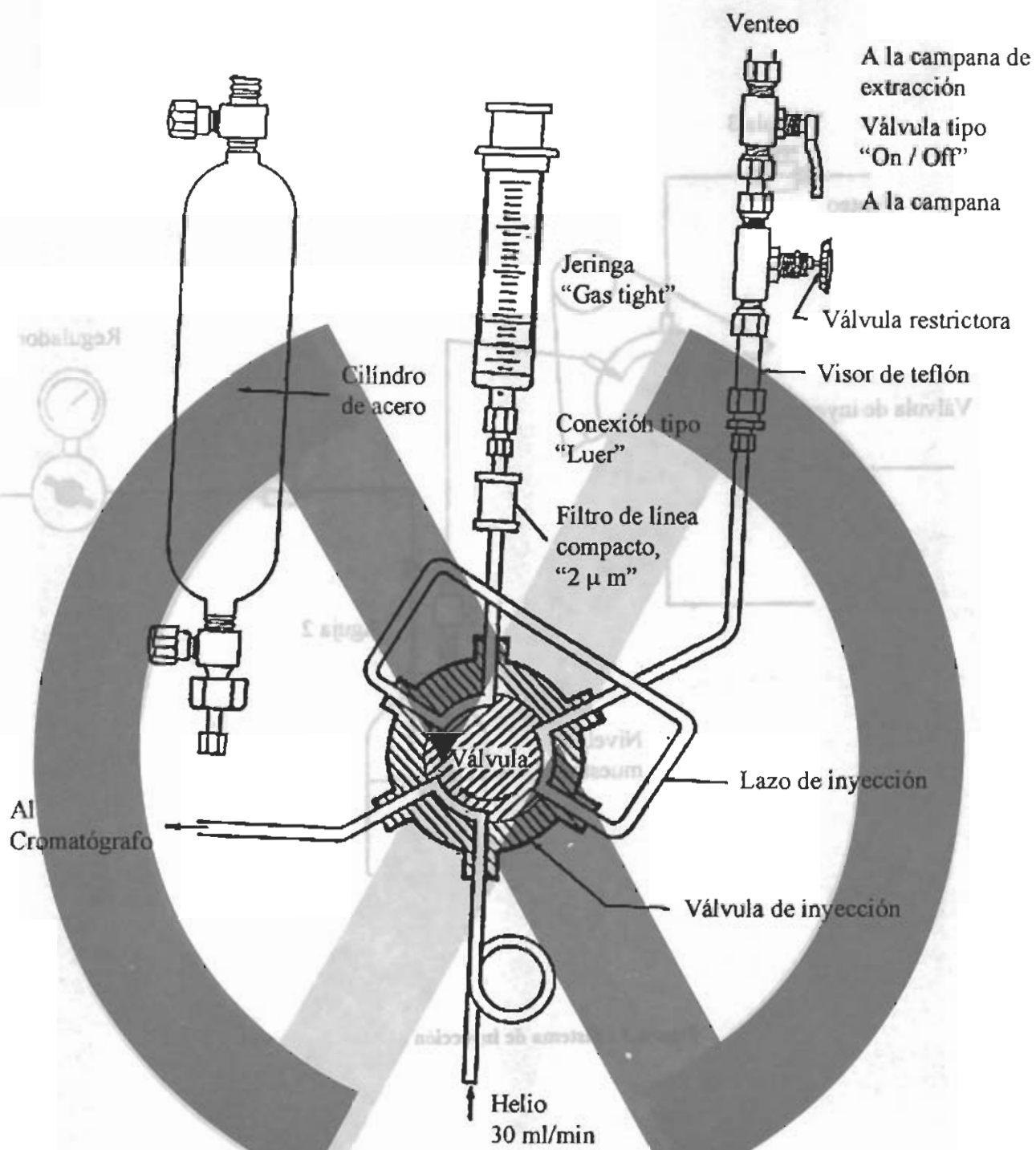


Figura 2 - Esquema del sistema de inyección para gas licuado

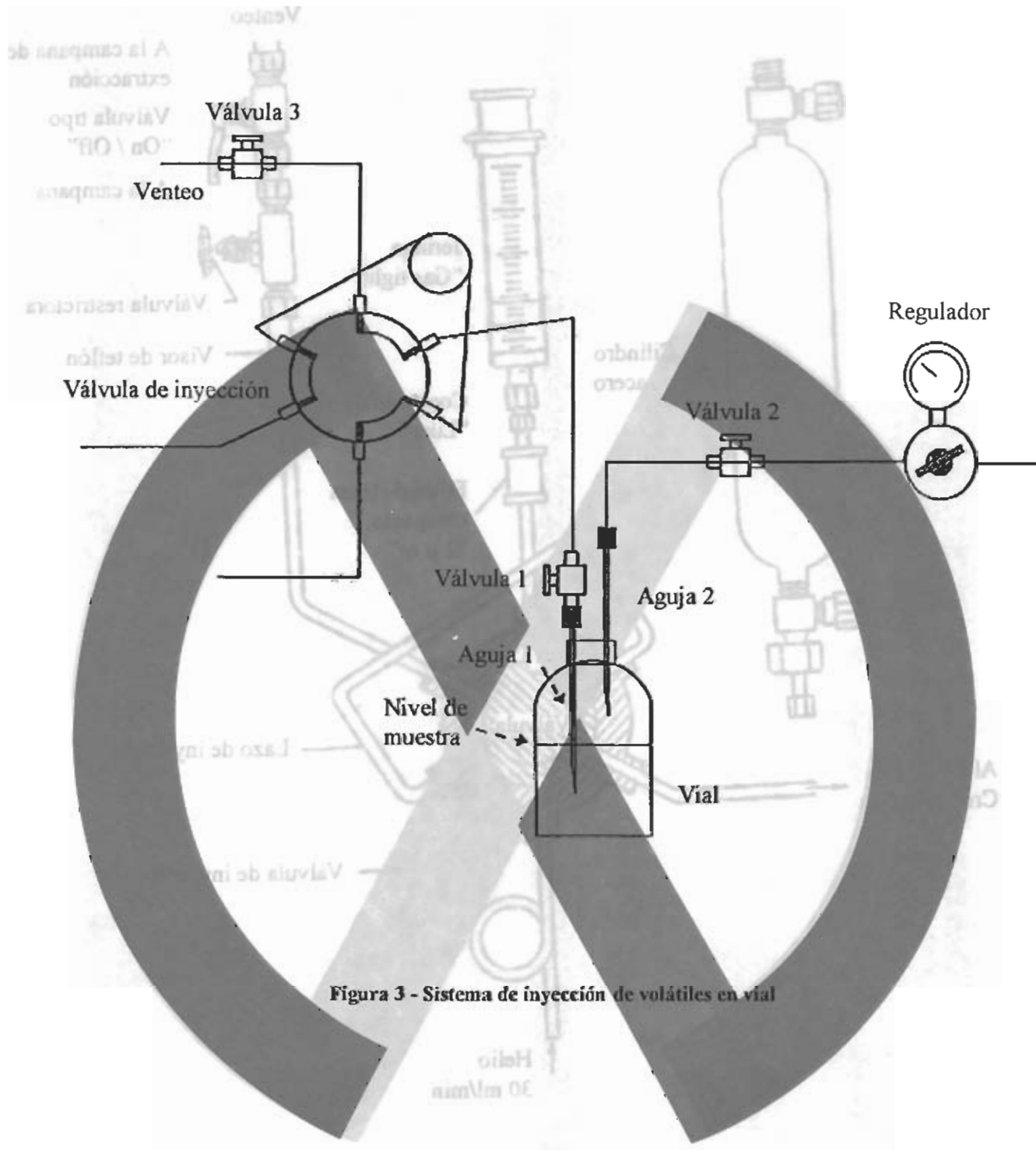


Figura 3 - Sistema de inyección de volátiles en vial

Figura 3 - Esquema del sistema de inyección para gas licuado

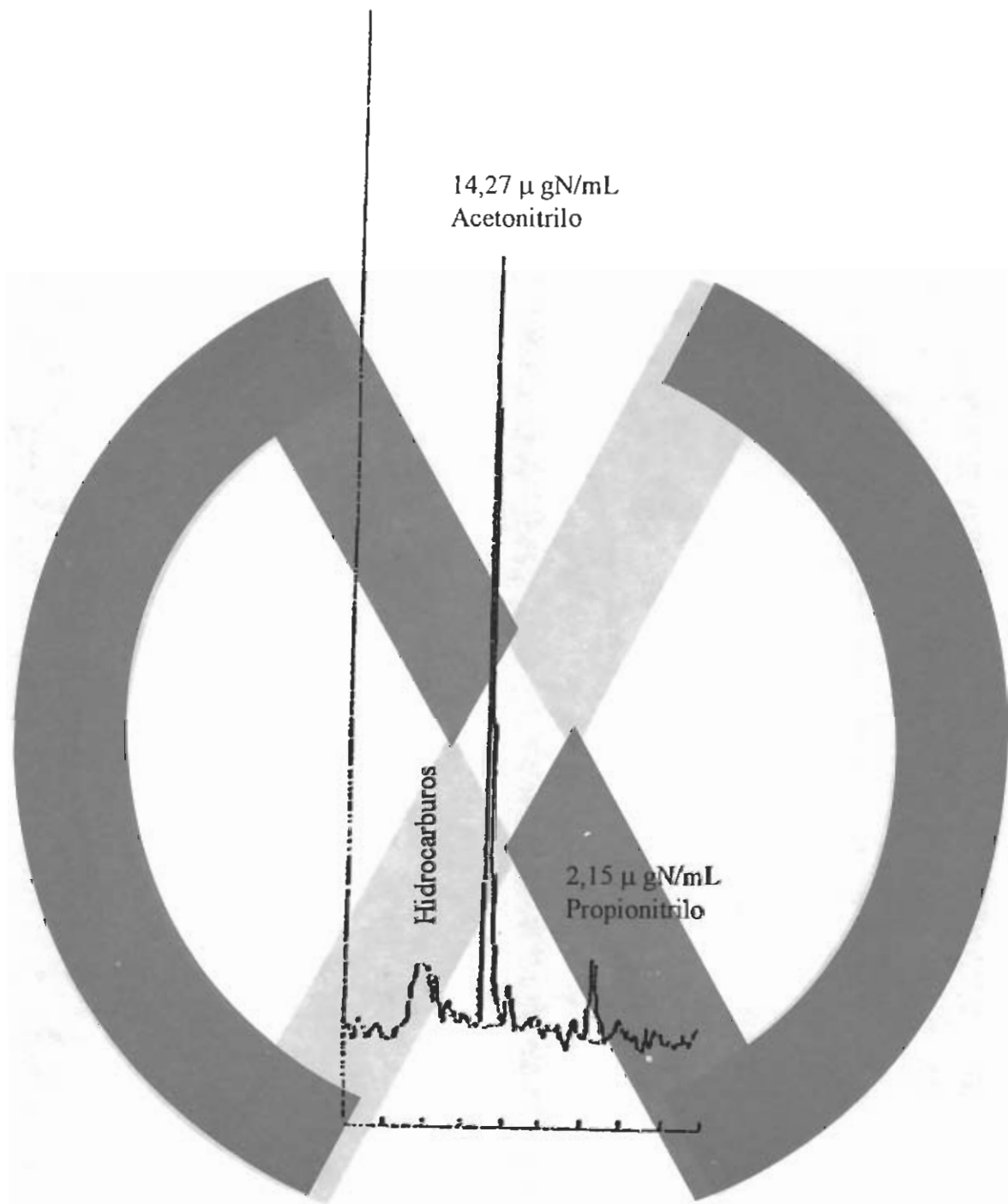


Figura 4 - Cromatograma típico de una muestra con acetonitrilo y propionitrilo

**COVENIN
3392:1998**

**CATEGORÍA
C**

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



I.C.S: 75.160.30

ISBN: 980-06-2106-7

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Gas licuado, nafta, acetonitrilo, propionitrilo, cromatografía de gases, detector de quimiluminiscencia.