

Dispositivo de Permeación Integrado en el GC

- Diseño Integrado en el GC
- Nivel de Calibración desde PPB a PPM
- No se necesitan Cilindros o Reguladores
- Opción doble Horno
- Rentable, Seguro, Limpio, Flexible, Trazabilidad NIST

Palabras clave:

Dispositivo de Permeación, Trazas de Azufre, Bajo Nivel de Calibración

INTRODUCCIÓN

La calibración de un analizador a niveles bajos de forma fiable y precisa a menudo supone un auténtico reto, especialmente cuando los componentes de interés son reactivos o tienden a adherirse a las superficies de contacto (por ejemplo, H₂S). La mayoría de las veces los cilindros de gases presurizados se utilizan para proporcionar la composición de gas requerida pero su uso tiene algunas desventajas tales como: elevada presión, composición inestable / imprecisa, uso de espacio en el laboratorio, dificultades en su envío y entrega. Los dispositivos de permeación proporcionan un excelente método de obtención de concentraciones de gases conocidas a nivel de PPM y PPB para la calibración de la instrumentación analítica, superando las desventajas de los cilindros de gases.

Un dispositivo de permeación es un dispositivo establecido alrededor de un tubo de permeación contenido dentro de una cámara térmicamente controlada de alta precisión y lavado abundantemente por un flujo preciso y estable de gas inerte. El tubo de permeación es una membrana permeable sellada que contiene un componente químico, típicamente en forma de líquido, que penetra a través de las paredes de la membrana a una velocidad constante (véase la Figura 1). Esta velocidad constante se conoce como velocidad de permeación.

El tubo de permeación se mantiene a una temperatura constante en el interior de la cámara de permeación para establecer una presión de vapor constante en el interior del dispositivo. Esto resulta en un equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor del componente químico. El vapor se escapa a través de las paredes de la membrana permeable a una velocidad constante mientras se mantiene la temperatura de punto de ajuste. Un flujo estable y conocido de gas inerte como el nitrógeno, helio, argón, etc pasa a través de la cámara de permeación para mezclarse con el vapor resultado de una concentración volumétrica conocida en ppm / ppb. Mediante la variación de la tasa de dilución de flujo uno es capaz de generar diferentes concentraciones utilizando un solo tubo.

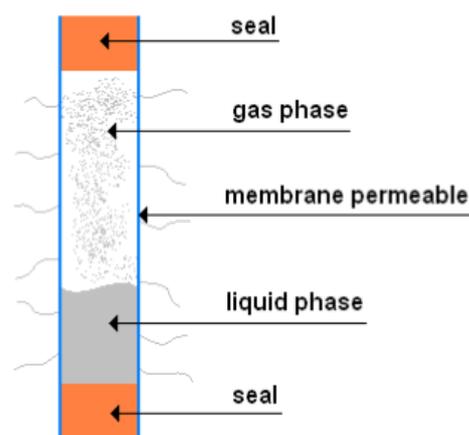


Figura 1. Esquema de un tubo de permeación

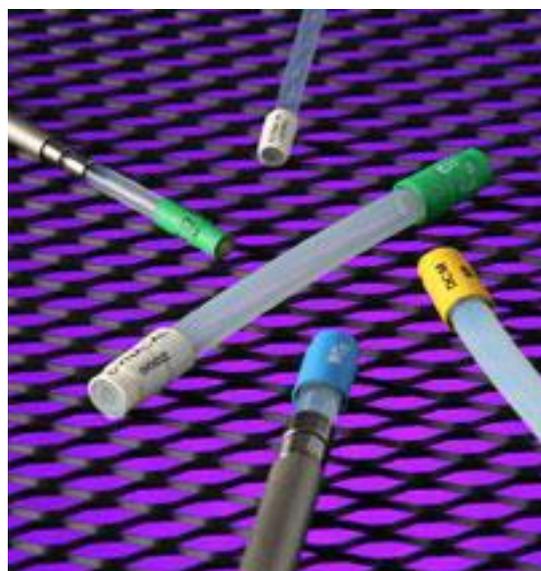


Figura 2. Ejemplos de tubos de permeación

CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PERMEACIÓN DE AC

El Dispositivo de Permeación de AC está integrado en las Soluciones AC de análisis de gases por cromatografía, ofreciendo las siguientes ventajas:

- Dimensión reducida
- Calibración automatizada a nivel de ppm y ppb
- Variación automatizada de la concentración en más de 1 periodo a partir de la variación de flujo del gas de permeación
- El gas de permeación se puede crear en diferentes matrices
- Posibilidad de utilizar 2 hornos de permeación
- 3 tubos por horno de permeación
- Óptima estabilidad en la composición del gas
- Reducción del riesgo

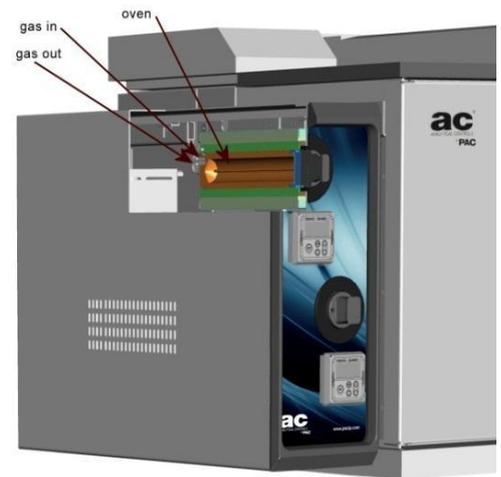


Figura 3. Dispositivo de Permeación Integrado de AC

El Dispositivo de Permeación de AC integrado en el GC se puede configurar con 1 o 2 hornos de permeación. El utilizar 2 hornos de permeación brinda la posibilidad de calibrar componentes que no son químicamente compatibles o de calibrar componentes con velocidades de permeación certificadas utilizando diferentes temperaturas.

REPETIBILIDAD

Para demostrar la estabilidad de permeación del gas, se insertaron 3 tubos de permeación (H₂S, COS y DMS) en un Dispositivo de Permeación de AC integrado en un Agilent 7890 GC (véase la Figura 3). Se midió el contenido de los 3 componentes de azufre en el gas de permeación durante un período de 4 días (200 análisis); ver Figura 5.

La RSD en el área del pico durante este período se mantuvo dentro del 1,5%, incluso para el H₂S (ver también la Tabla 1).

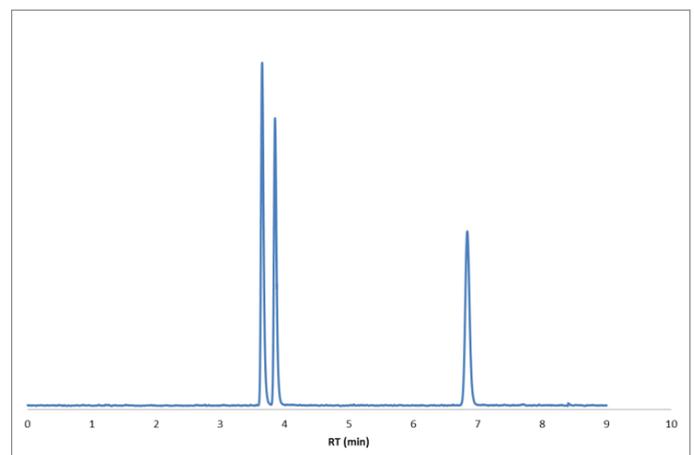
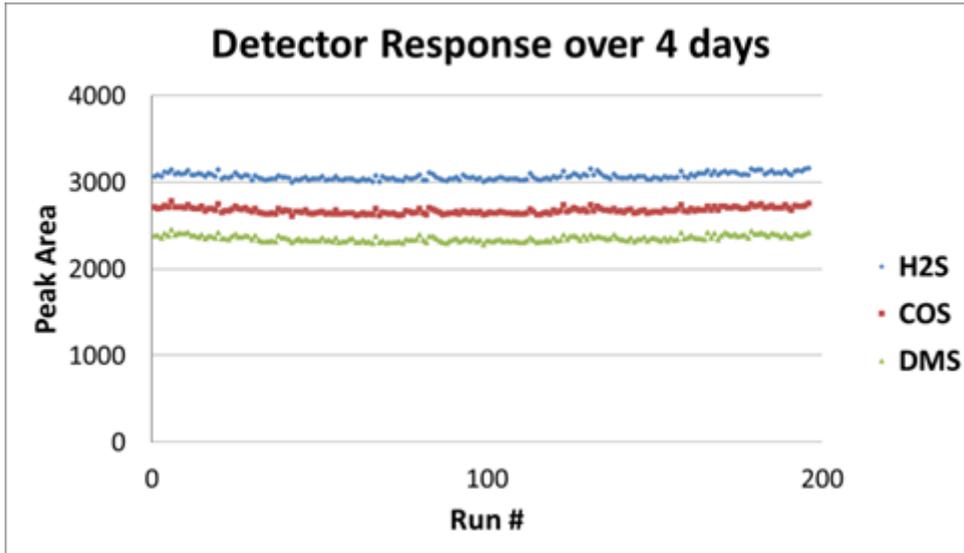


Figura 4. Cromatograma de gas de permeación @ 5-7 ppm en 7890GC con Antek 7090 SCD



Component	Conc. (ppm V/V)	RSD (%)
H2S	7.1	1.2
COS	5.4	1.3
DMS	5	1.5

Figura 5 con la Tabla 1 incluida. Estabilidad del Gas de Permeación en 4 días

PRECISIÓN

Para validar la precisión del GC equipado con un Dispositivo de Permeación de AC, se analizó la composición de un gas de referencia certificado (cilindro) utilizando la calibración con el dispositivo de permeación de horno doble. Los valores certificados en el cilindro eran alrededor de unos 11 ppm para cada componente. Se fue variando flujo de permeación entre 20 y 200 ml / min para establecer el sesgo o desviación en ambos flujos. El sesgo relativo entre el valor calculado y el valor objetivo certificado de este cilindro de gas se mantuvo dentro de una ventana aceptable del 10% para todos los componentes y para ambos flujos de permeación (20 ml / min / 200 ml / min, ver Tabla 3).

Component	20 ml/min		200 ml/min	
	Bias (ppm v/v)	Bias %	Bias (ppm v/v)	Bias %
H2S	1.1	9.7	0.6	5
COS	-0.2	1.4	-0.1	-0.8
DMS	0.8	7.2	0.5	4.1
MeSH	0.3	2.2	0	-0.3
EtSH	0.1	0.6	0.1	0.5

Tabla 2. Precisión en los Flujos de Permeación a 20 y 200 ml / min. El sesgo está medido en su valor objetivo de aproximadamente 11 ppm v / v de cada componente, expresado como Valor Medido en el Cilindro – Valor Medido en el Dispositivo de Calibración

SISTEMA INERTE

Uno de los principales desafíos a los que se enfrenta un químico cuando trabaja con cilindros de gases es la creación de una curva de calibración buena y fiable. Las curvas de calibración multinivel requieren o bien varios cilindros que a menudo no están disponibles para las bajas concentraciones deseadas, o bien un sistema de dilución entre un único cilindro de gas de calibración y el analizador, siendo ambas soluciones poco flexibles. Además el recorrido inerte de la muestra resulta extremadamente crítico a la hora de crear la curva de calibración. Líneas o conexiones mal desactivadas tendrán un impacto negativo en el rango dinámico lineal y en los límites de detección más bajos.

Todas las líneas en el Dispositivo de Permeación de AC están desactivadas específicamente para la calibración y el análisis de componentes activos en niveles bajos de concentración. Por otra parte, el flujo de permeación flexible y el diseño de doble horno permiten la confección de una verdadera curva de calibración multinivel incluso a niveles de ppb con hasta dos conjuntos de 3 tubos de permeación:

El siguiente cromatograma representa una muestra de CO₂ dopada con niveles traza de azufre (5 componentes) a nivel de aproximadamente 30 ppb por componente. El orden de elución de picos se muestra en la Tabla 3. La Tabla 3 resume los datos de los pinchazos, el valor medio medido y la repetibilidad (N = 3). La identificación de los 5 picos de los componentes de azufre es sencilla y la exactitud / repetibilidad de cuantificación a este bajo nivel es grande. Los niveles de detección (LOD) son típicos.

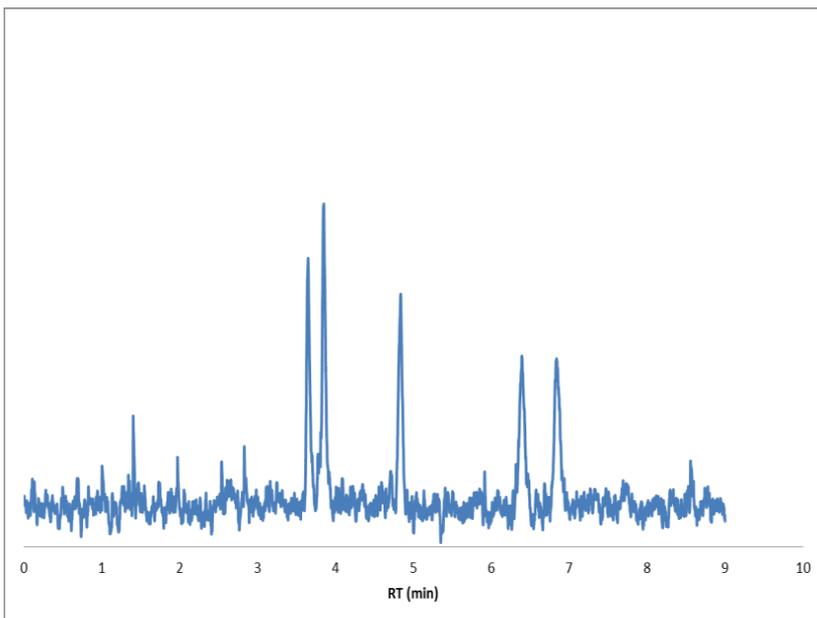


Figura 6. Componentes de azufre de baja concentración en CO₂: cromatograma

Component	Run 1 (ppb V/V)	Run 2 (ppb V/V)	Run 3 (ppb V/V)	Mean (n=3) (ppb V/V)	RSD % (n=3)
H ₂ S	29	28	28	28	2.6
COS	36	24	31	30	19.2
MeSH	26	28	23	26	9.1
EtSH	29	29	25	28	8.1
DMS	27	24	31	27	13.6

Tabla 3. Componentes de azufre de baja concentración en CO₂: repetibilidad y precisión

OTRAS VENTAJAS DEL DISPOSITIVO DE PERMEACIÓN DE AC

• TRAZABILIDAD NIST, COMPOSICIONES ESTABLES DE GAS

Las velocidades de permeación de los tubos de permeación pueden ser certificadas con patrones trazables a NIST por el procedimiento más básico y preciso del laboratorio - la medición de la pérdida de peso gravimétrico durante un período conocido de tiempo a una temperatura conocida. Los componentes en los cilindros de gases pueden reaccionar entre sí o absorberse sobre las paredes del cilindro provocando que el patrón llegue a ser inexacto y poco fiable. Los reguladores de presión inadecuados pueden agravar esto y afectar a la composición del gas de calibración. A través del uso de dispositivos de permeación la mezcla se crea continuamente dejando un tiempo mínimo para la reacción; el recorrido del flujo de muestra se está lavando constantemente desactivando todas las superficies de contacto en dicho recorrido.

• REDUCCIÓN DE RIESGOS

Los cilindros de gases son grandes y pesados. Ocupan mucho espacio (que a menudo limita el número de patrones en inventario) y el envío es lento y costoso. El Dispositivo de Permeación de AC está totalmente integrado en el GC y como tal no es necesario manejarlo y no utiliza ningún espacio de laboratorio adicional. También puede olvidarse de las costes de eliminación y los cargos mensuales de alquiler. Los cilindros de gases a presión pueden ser un peligro potencial - una fuga o una conexión rota puede provocar una liberación repentina de un gran volumen de gas tóxico, corrosivo, oloroso o de otro modo peligroso. Los dispositivos de permeación contienen bajas cantidades de la sustancia pura y están permanentemente sellados, son prácticamente irrompibles y seguros de utilizar. El Dispositivo de Permeación que ofrece AC también está protegido contra el sobrecalentamiento lo que limita más el riesgo.

• ALTA FLEXIBILIDAD, FÁCIL ENTREGA

Un dispositivo de permeación se puede incorporar en muchos tipos de analizadores o incluso puede ser utilizado para acomodar dos canales diferentes de análisis en un GC. Cientos de componentes están disponibles en forma de tubos de permeación y las velocidades para nuevos componentes pueden ser fácilmente certificadas usando estándares NIST. El envío de cilindros de gases a algunos países es casi imposible y los suministradores locales no siempre pueden proporcionar la calidad deseada. Debido a la cantidad limitada de los productos químicos utilizados y su pequeño peso y tamaño, el envío de tubos de permeación es mucho más práctico que el transporte de cilindros de gases.

CONCLUSIÓN

El Dispositivo de Permeación integrado de AC ofrece una poderosa alternativa a la utilización de cilindros de gases certificados para la calibración en rangos ppb / ppm.

Los tubos de permeación son más fáciles de enviar, transportar y almacenar que los cilindros de gases, evitando así la necesidad de hacer frente a los gases de alta presión que son pesados y ocupan un espacio valioso en el laboratorio. El Dispositivo de Permeación de AC está diseñado específicamente para permitir calibraciones que garanticen la integridad de la muestra completa, incluso a las concentraciones más bajas.

El Dispositivo Permeación se puede equipar con 2 hornos de permeación, ofreciendo la flexibilidad necesaria cuando los tubos de permeación utilizados tienen diferentes temperaturas de calibración. El uso de 2 hornos también permite la calibración de múltiples componentes a la vez.

Los tubos de permeación nunca reemplazarán por completo a los cilindros de gases de calibración pero son la solución preferida cuando se calibra a niveles de ppm o ppb. Ofrecen una solución fácil de usar y rentable que proporciona una calibración de mejor calidad incluso en los niveles más bajos, una gran flexibilidad en cuanto a componentes y evitan al mismo tiempo los problemas observados comúnmente en el uso de cilindros de gases de calibración.

Components	Most volatile components that can be determined by Gaschromtagraphy (e.g. H ₂ S, COS, DMS, SO ₂) See: here for a complete list
Sample Matrix	Gas
Concentration Range	Low PPB to PPM
Temperature Range Perm Oven	35 – 80 °C
Perm Oven Temp. Accuracy	Better than 0.1 °C
Mass Flow Controller Range	20 – 200 ml/min
Mass Flow Control Accuracy	+/- 5%

Tabla 4. Especificaciones del Dispositivo de Permeación de Gases

PARA MÁS INFORMACIÓN:



GALLPE-AC
Soluciones y Servicios Profesionales, S.L.

Apartado 287
28400 Collado Villalba (Madrid)
Tel.: 91 849 90 18 • Fax: 91 849 90 24
www.gallpe.com • info@gallpe.com