DOCUMENTACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS GASES REFRIGERANTES R-12 Y R-22 PARA EL CENTRO REGIONAL PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA EJE CAFETERO

HARVY ANDRÉS ORTIZ VALENCIA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
2010

DOCUMENTACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS GASES REFRIGERANTES R-12 Y R-22 PARA EL CENTRO REGIONAL PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA EJE CAFETERO

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar al título de Químico industrial

Director:

CARLOS HUMBERTO MONTOYA NAVARRETE

Presentado por:

HARVY ANDRÉS ORTIZ VALENCIA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
2010

NOTA DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO

DOCUMENTACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS GASES REFRIGERANTES R-12 Y R-22 PARA EL CENTRO REGIONAL PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA EJE CAFETERO

Presentado por:

HARVY ANDRÉS ORTIZ VALENCIA

El suscrito director y jurados del presente trabajo de grado, una vez revisada la versión escrita y presenciado la sustentación oral, decidimos otorgar la nota de:

Con la connotación:

Para la constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy ___ de ___, de _____.

Director: _____

Nombre: CARLOS HUMBERTO MONTOYA NAVARRETE

Jurado: _____

Nombre: OMARLY ACEVEDO

DEDICATORIA A:

Dios y la Virgen María
Por ser la fuerza que guía mi vida.

Mis padres
Pedro y Gladys. Por su amor y su esfuerzo.

Mi abuelita (†)
Por sus enseñanzas y por el amor incondicional que siempre me brindó.

Mis hermanos
Pedro, Luisa y Karime. Por su cariño y ánimo en los momentos difíciles.

Mis tías, tíos y primos
Por su cariño y apoyo en todo momento.

Las Familias Gómez Duque
Por su apoyo, cariño y confianza.

Mis amigos
Por estar siempre presentes.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a Carlos Humberto Montoya por su valiosa ayuda, asesoría y orientación en el desarrollo del presente trabajo de grado, Al Centro Regional Producción Más Limpia Eje Cafetero, el cual estuvo pendiente y me apoyó con todo lo necesario para la elaboración de este trabajo y a la Escuela de Tecnología Química por contribuir en mi formación académica.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

RESUMEN……..I

INTRODUCCION…….....II

JUSTIFICACION…….....III

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....V

OBJETIVOS……..VI

1. MARCO TEORICO…….....1

1.1. PROTOCOLO DE MONTREAL…….1

1.2. LA CAPA DE OZONO…….5

1.3. ¿QUE ES UN REFRIGERANTE?.....6

1.4. CONTAMINANTES DE LOS REFRIGERANTES…….9

1.4.1. HUMEDAD……..9

1.4.2. PARTÍCULAS……11

1.4.3. ÁCIDOS……..12

1.4.4. GASES NO CONDENSABLES…….16

2. METODOLOGÍA……..…..40

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL…….41

3.1. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR HUMEDAD…….42

3.2. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CLORO……...51

3.3. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR ACIDEZ……...57

3.4. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR PARTÍCULAS SÓLIDAS…….64

3.5. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR NO CONDENSABLES…….72

3.6. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR IMPUREZAS……..81

4. CONCLUSIONES……91

5. RECOMENDACIONES…….92

6. BIBLIOGRAFÍA…….....93

RESUMEN

Debido a la gran importancia que ha adquirido el agotamiento de la capa de ozono por la liberación de sustancias agotadoras de ozono (SAO) al ambiente y el efecto de los gases invernadero, han nacido proyectos como este, en donde se pretende crear y poner en marcha un Centro de Regeneración de Refrigerantes en la ciudad de Pereira, mediante un escenario de cooperación y colaboración mutua entre el Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), la Unidad Técnica Ozono (UTO), el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) y La Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), el cual tendrá como objetivo la regeneración de los refrigerantes R-12 y R-22, para ser reincorporados a la actual red de Recuperación y Reciclaje de Refrigerantes que opera en la región, con el fin de reducir el consumo de refrigerante virgen en el sector de servicio y mantenimiento de la refrigeración y el aire acondicionado y evitando de esta misma manera la liberación de los que han sido usados al medio ambiente. Se establecen en este documento, la selección y descripción de algunos de los procedimientos para los análisis químicos de refrigerantes recuperados, reciclados y regenerados.

INTRODUCCIÓN

Con este proyecto se ayuda a que nuestro país sea un activo promotor del Tratado del Protocolo de Montreal y un ejemplo a nivel internacional en el cumplimiento de sus compromisos, como son la reducción del consumo de refrigerantes vírgenes y las emisiones de gases que afecten al medio ambiente; siendo, cada día más importante la recuperación y el reciclaje de los refrigerantes. Para lograr ésto se emplean unidades de recuperación que extraen el gas de la instalación, le reducen la humedad, la acidez y el contenido de partículas sólidas.

En este trabajo se documentan los procedimientos para realizar un análisis químico a los refrigerantes R-12 y R-22 basados en el apéndice C de la ARI-700, se resalta la importancia de realizar este análisis a los refrigerantes recuperados y reciclados, para obtener la certeza de que la calidad del refrigerante se conserva y pueda volver a usarse con confianza en cualquier sistema de refrigeración o aire acondicionado.

JUSTIFICACIÓN

Los refrigerantes R-12 y R-22 son vitales en la operación de sistemas de aire acondicionado y refrigeración, instalados para uso doméstico, comercial, industrial y medios de transporte [1,3].

La problemática ambiental generada por el escape indiscriminado hacia la atmósfera de refrigerantes clorofluorcarbonados y los hidroclorofluorcarbonados (CFC y HCFC) cuyo contenido de cloro esta ocasionando el deterioro de la capa de ozono, la cual cumple un papel importante como filtro de los rayos ultravioletas, ha generado un amplio movimiento mundial para remediar el daño hasta ahora hecho. En 1987, los gobiernos de muchos países del mundo acordaron tomar las medidas necesarias para solucionar este grave problema firmando el Protocolo de Montreal relativo a las Sustancias que agotan la Capa de Ozono (SAO) [2,4].

En este acuerdo se sentó un precedente para una mayor cooperación internacional al encarar los problemas globales del medio ambiente. En 1990 se hicieron enmiendas importantes al Protocolo de Montreal, en Londres, y en 1992 en Copenhague, para acelerar la eliminación de las sustancias destructoras del ozono. En Colombia la unidad técnica de ozono fue creada en 1994 por el Ministerio del Medio Ambiente, y se han obtenido recursos del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) por proyectos diversos, creándose también un programa de recuperación y reciclaje de refrigerantes CFC, el cual permitió instalar unidades de recuperación y reciclaje en diferentes talleres y laboratorios del SENA en el país [2].

Uno de los ejemplos regionales más destacados está en la ciudad de Pereira, en donde la Universidad Tecnológica de Pereira, haciendo alusión al enorme compromiso que tienen las instituciones de educación superior en la protección y conservación del medio ambiente, y basado en la trayectoria que han recorrido en cuanto a proyectos e investigaciones relacionados con el Manejo Ambiental de las Sustancias Refrigerantes y su impacto negativo, manifiesta su interés de crear y operar en sus instalaciones el Centro de Regeneración de Refrigerantes que cubrirá los departamentos de Risaralda, Caldas, Quindío y Norte del Valle. Para ello la Universidad tiene el propósito de constituir dentro del Departamento de Calidad de Aire del Centro Regional de Producción Más Limpia Eje Cafetero (CRPML-EC) de la Facultad de Ciencias Ambientales en asocio con la Facultad de Ingeniería Mecánica, específicamente con el LPEA (Laboratorio de Pruebas y ensayos de Aire acondicionado) este centro, el cual operará como una unidad de recuperación, reciclaje y regeneración de refrigerantes, donde las empresas y técnicos pertenecientes a su zona de influencia podrán llevar el

refrigerante recuperado para su limpieza o comercialización; proyecto que recibió la aprobación y el apoyo del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT) en el 2009 y que tiene como fin reducir el consumo de refrigerante virgen en el sector de servicio y mantenimiento de la refrigeración y el aire acondicionado.

La ejecución del análisis químico al refrigerante Regenerado, es de vital importancia para la determinación de la pureza del mismo, para así distinguir si cumple o no con las especificaciones de producto nuevo, contenidas en la ARI-700. Cabe aclarar que si el gas regenerado no cumple con las especificaciones originales del producto, no podrá usarse, ya que puede deteriorar y disminuir la vida útil de los sistemas frigoríficos, de lo contrario, si cumple con las especificaciones del producto virgen, éste puede usarse nuevamente, aportando grandes beneficios ambientales y económicos para los empresarios y trabajadores del área de la refrigeración y el aire acondicionado.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

EL CENTRO REGIONAL PRODUCCIÓN MAS LIMPIA EJE CAFETERO carece de los procedimientos requeridos para llevar acabo un análisis químico en su nuevo proyecto de recuperación, reciclado y regeneración de los refrigerantes R-12 y R-22, el cual se hace necesario, para verificar si estos REFRIGERANTES pueden ser reutilizados con confianza.

¿Será posible elaborar y documentar los procedimientos basados en técnicas analíticas e instrumentales necesarios para verificar a través del análisis químico, si los refrigerantes regenerados R-12 y R-22, cumplen con las especificaciones de producto nuevo contenidas de la ARI-700?

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Documentación de los procedimientos para el análisis químico de los gases refrigerantes REGENERADOS R-12 y R-22.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Documentar un procedimiento para el análisis de humedad en los gases refrigerantes R-12 y R-22 por el método de Karl Fischer.
2. Documentar un procedimiento para el análisis de cloro en los gases refrigerantes R-12 y R-22 por precipitación.
3. Documentar un procedimiento para el análisis de acidez en los gases refrigerantes R-12 y R-22 por titulación.
4. Documentar un procedimiento para el análisis de partículas solidas y residuos punto de ebullición en los gases refrigerantes R-22 y R-12, empleando un método gravimétrico.
5. Documentar un procedimiento para el análisis de no condensables e impurezas en los gases refrigerantes R-12 y R-22 por cromatografía de gases.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. PROTOCOLO DE MONTREAL

En un frío día de septiembre de 1987, en Montreal, 24 países firmaron el Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono. Aunque el propio documento era más bien breve, de tan sólo unas ocho páginas, sus repercusiones en la comunidad mundial fueron importantes. El Protocolo que se firmó ese día, hace ya 23 años, contenía elementos fundamentales y todos ellos han contribuido al éxito del Protocolo hasta la fecha [3].

Fundamentación científica y técnica

Los diversos debates que culminaron en el Convenio de Viena, de orientación científica, y posteriormente al Protocolo de Montreal, tuvieron importantes repercusiones en su estructura y su mandato en relación con algunas esferas fundamentales. Los negociadores del Protocolo comprendían claramente que la ciencia relativa al agotamiento del ozono evolucionaba rápidamente y que habría que adoptar medidas ulteriores sobre esa base científica, y su viabilidad técnica y económica. Ese hecho se puso de manifiesto al menos de dos maneras. En primer lugar, en el Protocolo definitivo se incluyó una disposición en la que se estipulaba que, al menos cada cuatro años, se debía publicar un examen de la mejor información científica, medioambiental, tecnológica y económica disponible.

Con ese fin, en 1989 las Partes en el Protocolo establecieron grupos de expertos en cada uno de esas esferas para prestarles asistencia en la adopción de decisiones. Esos grupos de evaluación han contribuido en gran medida al éxito del Protocolo. Están integrados por profesionales procedentes de gobiernos, el sector industrial y la sociedad civil de los países desarrollados y los países en desarrollo. Esos voluntarios ofrecen su tiempo y conocimientos especializados con el fin de lograr el objetivo de proteger la capa de ozono. A lo largo de los años, su asistencia a las Partes ha aumentado y evolucionado, y en la actualidad el Grupo de Evaluación Tecnológica y Económica facilita a las Partes la información más reciente en la que se responde a las numerosas preguntas de carácter técnico que las Partes formulan anualmente.

La labor de los grupos siempre ha tenido mucho peso y por ello su función ha sido inestimable en cuanto a asegurar que a las Partes en el Protocolo disponen de la mejor información posible para fundamentar las decisiones que adoptan.

Otra prueba más de que los negociadores iniciales comprendían la necesidad de mantenerse al día respecto de los avances de la ciencia la evaluación de los descubrimientos científicos, es la denominada disposición de “ajuste”, mediante la cual

se facultó a las Partes para acelerar y aumentar en virtud de una simple decisión la rigurosidad de los controles relativos a sustancias que agotan el ozono previamente acordados. Esta disposición fundamental obvió la necesidad de que las Partes tuviesen que esperar por la ratificación nacional de esas modificaciones de control (frecuentemente un proceso de varios años), y les posibilitó actuar con agilidad en consonancia con los nuevos avances científicos.

Si bien al redactar el Protocolo se reconoció la importancia de esa disposición, es poco probable que muchas de las Partes negociadoras previesen hasta qué punto se aplicaría efectivamente para responder a la evolución de los conocimientos científicos de las cuestiones relativas al ozono.

Control de los productos químicos

El elemento central del Protocolo son los controles impuestos a las sustancias que agotan el ozono: qué productos químicos se han de controlar, las modalidades de ese control, y el alcance de su control. Los negociadores reunidos en Montreal en septiembre de 1987 sólo pudieron acordar inicialmente el control de ocho productos químicos (en comparación con los 100 sujetos a control actualmente). Además, en el acuerdo se prescribía solamente una reducción de los CFC de un 50% y únicamente la congelación de los halones (en comparación con la eliminación total de los halones que se acordaría sólo cinco años después).

Desde el punto de vista de las modalidades de control, los negociadores analizaron cuidadosamente si los controles se debían aplicar a la producción únicamente, o también a las emisiones, y si los productos químicos conexos se debían controlar únicamente en los países desarrollados. Dadas las dimensiones mundiales del problema del agotamiento del ozono, las Partes acordaron que los controles abarcaran a todos los países. En cuanto a qué debía ser objeto de control, los negociadores convinieron en controlar tanto la producción como el consumo, definiéndose este último como la producción más las importaciones menos las exportaciones. Esta singular definición tuvo como consecuencia la fijación de un límite máximo tanto a nivel de producción como a la cantidad de la sustancia que permanecía efectivamente en el país cada año (se usaran o no esas sustancias). Por medio de esta última disposición los países podían acumular existencias para su uso en el futuro.

Flexibilidad de la aplicación

Una de las principales características del Protocolo de Montreal consiste en que, si bien los países convienen en cumplir metas de reducción numéricas específicas en plazos acordados, no existen prescripciones sobre el modo de lograrlas. Ello permite a los países experimentar con diferentes enfoques según sus circunstancias específicas (por ejemplo, controles de un uso específico, incentivos y desincentivos económicos), así

como elaborar, administrar y ajustar sus planes de aplicación para lograr las metas acordadas de la manera más eficiente posible.

Controles al comercio

El reconocimiento del carácter mundial de la cuestión del ozono también desempeñó una función en la negociación de los controles al comercio previstos en el Protocolo. Se pensó que, mediante la restricción del comercio con países que no fuesen Parte en el Protocolo, los países que aún desearan emplear CFC tendrían que pasar a ser Partes y aceptar el control de su consumo y producción con arreglo al Protocolo. Las aportaciones de la Secretaría del Acuerdo General sobre Aranceles Aduaneros y Comercio (GATT), fueron muy útiles para elaborar las disposiciones del Protocolo relativas al comercio y, el tiempo ha demostrado su utilidad para el Protocolo. Las sanciones previstas nunca se han tenido que imponer de manera específica, y nunca se han recusado. Sin embargo, no cabe duda de que han contribuido a que el Protocolo cuente con una participación prácticamente universal. Ciertamente, conforme se señaló anteriormente, cuando tuvo lugar su negociación final en Montreal, firmaron el Protocolo 24 países y la Comunidad Económica Europea. Actualmente cuenta con más de 190 Partes.

Participación de los países en desarrollos

Los negociadores del Protocolo sostuvieron enconados debates sobre si se debían aplicar las medidas de control a los países en desarrollo, y la manera de hacerlo, y, debido al carácter mundial de la cuestión, convinieron en incluirlos, aunque incorporando, lo que ha llegado a denominarse, “período de gracia” para que los países en desarrollo cumplan los mismos requisitos que los países desarrollados deben cumplir. Al hacerlo, se utilizó en la práctica, quizá por primera vez el concepto de responsabilidades comunes pero diferenciadas.

Además, en los artículos 5 y 10 del Protocolo los negociadores reconocieron que los países en desarrollo necesitarían asistencia para poder cumplir las medidas de control acordadas. Esas disposiciones pueden considerarse como la génesis de la creación en 1990 del Fondo Multilateral para la aplicación del Protocolo de Montreal.

Régimen de cumplimiento

En el Protocolo de Montreal se estipula la presentación anual de informes de datos sobre la producción, las importaciones y exportaciones de las sustancias controladas, para poder examinar anualmente del cumplimiento de las disposiciones del Protocolo relativas al control por las Partes. El artículo 8 del Protocolo incluye también una disposición por la que se prevé el establecimiento de un régimen para tratar situaciones de incumplimiento. Las Partes acordaron con carácter provisional en 1990, y con carácter permanente en 1992, ese régimen relativo al incumplimiento, reforzado en la

actualidad por la inclusión de una lista indicativa de medidas que podrían adoptarse en caso de incumplimiento. En virtud del régimen se establecía un comité de aplicación integrado por representantes procedentes de todas las regiones, encargado de examinar los datos presentados por cada Parte y cualquier otra información que se señalara a su atención, y formular recomendaciones sobre el trato que las Partes podrían dar a casos específicos de incumplimiento.

Aunque las circunstancias a que se debe el incumplimiento difieren de un caso a otro, el Comité ha desarrollado un sistema para un tratamiento equitativo de todas las Partes, que incluye trabajar con la Parte para establecer un plan razonable a fin de que a la Parte pueda retornar a una situación de cumplimiento y después procurar el apoyo necesario para la ejecución del plan. Hasta ahora, ese régimen de apoyo, que se concentra en las necesidades de cada una de las Partes, ha tenido resultados extremadamente satisfactorios. Ha brindado a las Partes que afrontan dificultades la confianza de saber que, si proporcionan voluntariamente información sobre su situación de incumplimiento, recibirán un trato justo y se procurará su participación en un espíritu de cooperación para que puedan retornar a una situación de cumplimiento en un plazo razonable.

La unidad técnica ozono y el protocolo de Montreal en Colombia

Colombia ingresó oficialmente como parte del Convenio de Viena mediante la aprobación de la Ley 30 del 5 de marzo de 1990. Por otra parte, comenzó a hacer parte del Protocolo de Montreal a partir de la expedición de la Ley 29 de 1992, expedida por el Congreso de la República. Para la implementación del Protocolo de Montreal, Colombia preparó su Programa País durante los años 1992, 1993 y 1994 con el liderazgo de la industria, lo que garantizó su compromiso en el desarrollo posterior de las metas establecidas.

Con el objetivo de facilitar la identificación de proyectos, apoyar al Ministerio de Ambiente en todas sus actividades y promover la implementación del Protocolo de Montreal en Colombia, se creó la Unidad Técnica Ozono –UTO-, oficina dependiente de dicho Ministerio, pero financiada integralmente por el Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal. Cuenta con un grupo de profesionales altamente calificado para implementar los proyectos de reconversión y enfrentar los desafíos de la implementación del Protocolo, difundir a nivel nacional la problemática del ozono entre la población, desarrollar un marco normativo que ayude a eliminar la dependencia del país de las SAO y crear una red con las autoridades ambientales y el estado para proteger la capa de ozono [3].

1.2. LA CAPA DE OZONO

Se le llama así a la concentración máxima de ozono estratosférico presente en la atmósfera terrestre de manera natural. El ozono es un gas formado por tres átomos de oxígeno (O_3). Las moléculas de oxígeno contenidas en el aire que respiramos están compuestas por dos átomos de oxígeno solamente (O_2). En la atmósfera de la Tierra, este gas es un componente extremadamente raro: de cada 10 millones de moléculas de aire, aproximadamente tres son de ozono.

Figura 1. Estructura oxígeno ozono.



Fuente: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002. Twenty questions and answers about the ozone layer. OMM. 2002.

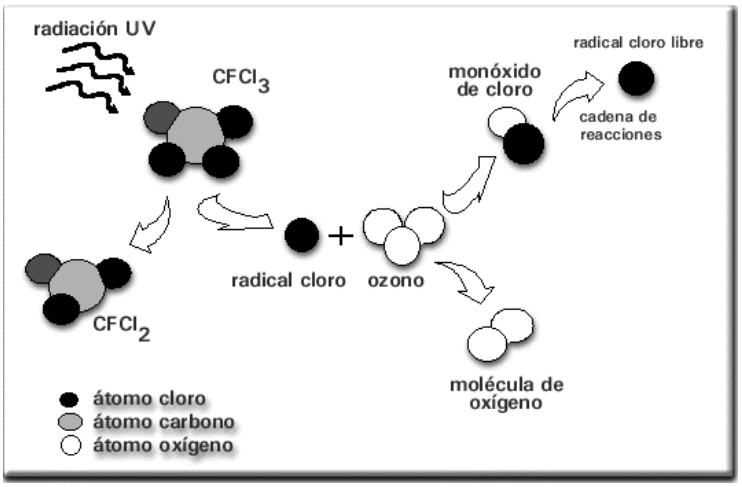
La mayoría de las moléculas de ozono, cerca del 90%, se encuentran en la atmósfera superior (la estratósfera), entre 10 y 50 kilómetros por encima de la superficie terrestre, representando una barrera natural frente a la radiación ultravioleta (UV) emitida por el sol. La vida en la Tierra depende de esta delgada capa de gas gracias a que absorbe prácticamente toda la radiación ultravioleta perjudicial (UV-B), protegiendo así la vida vegetal y animal [4].

Sustancias agotadoras de ozono (SAO)

Las sustancias que agotan la capa de ozono (SAO) son sustancias químicas que tienen el potencial de reaccionar con las moléculas de ozono de la atmósfera.

La actividad del hombre produce gases halógenos que contienen átomos de cloro y bromo; estos gases, una vez liberados en la atmósfera, tienen el poder de destruir las moléculas de ozono en una reacción fotoquímica en cadena. Una vez destruye una molécula de ozono, el cloro o bromo de la SAO está disponible para destruir otra más. La duración de la vida destructiva de una SAO puede extenderse entre los 100 y 400 años, dependiendo de su tipo. Por consiguiente, una molécula de SAO puede destruir cientos de miles de moléculas de ozono.

Figura 2. Esquema de la acción de los clorofluorocarbonos (CFC).



Fuente: El ozono una trilogía de la biodinámica.

Las sustancias destructoras del ozono más comunes pertenecen a la familia de los clorofluorocarbonos, o CFC, que empezaron a producirse en Bélgica en 1892. Las SAO se emplean como refrigerantes en los circuitos de enfriamiento, en la fabricación de espumas, como solventes de limpieza, en la industria electrónica, como propulsores, en los productos en aerosol, como esterilizantes, como agentes para combatir el fuego, como fumigantes, para controlar pestes y enfermedades y como materias primas.
La liberación de las SAO puede suceder de las siguientes maneras:

- Por despresurización y purga durante el mantenimiento de sistemas de refrigeración y aire acondicionado.
- Uso de solventes como agentes de limpieza.
- Aplicación de Bromuro de Metilo al suelo en los casos de cuarentena y pre-embarque.
- Destrucción inadecuada de productos que contienen SAO como refrigeradores, espumas, etc.
- Circuitos de refrigeración que presentan fugas.
- Liberación de aerosoles que usan CFC como propulsores.

1.3. ¿QUE ES UN REFRIGERANTE?

Un refrigerante es cualquier sustancia que actué como fluido motriz en un ciclo de refrigeración capaz de absorber la carga térmica removida a productos que se

requieren enfriar en el evaporador o serpentín de enfriamiento, para luego disiparla al medio ambiente, dando cumplimiento a la primera ley de la termodinámica y a su reglamento que es la segunda ley, en este caso transfiriendo energía desde un sistemas de baja temperatura (evaporador) a uno de alta temperatura condensador, usando energía mecánica externa suministrada por un compresor dando con ello validación al postulado de Clausius en la segunda ley de la termodinámica.

Los refrigerantes se denominan acorde con una norma, donde la más empleada en nuestro entorno corresponde a los lineamientos de ANSI (american National Estandar Institute) / ASHRAE (sociedad americana de ingenieros de la calefacción, refrigeración y aire acondicionado), según el estándar 34 del 2004, los refrigerantes pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos. Los primeros son los CFC o clorofluorocarbonados, los mayores causantes del deterioro de la capa de ozono y cuyo proceso de eliminación esta en marcha en Colombia. Luego siguen los HCFC o hidroclorofluorocarbonados refrigerantes en transición cuyo periodo de eliminación se concluirá en el 2020 para los países desarrollados. Por ultimo los HFC o hidrofluorocarbonados, que se asume que son los refrigerantes definitivos, sin embargo algunos de ellos por generar efecto invernadero puede que no sean definitivos [5].

Refrigerante R-12

Su formula química es diclorodifluorometano, CF_2Cl_2, un derivado tetrahalogenado del metano que se utiliza como refrigerante y como propulsor en los aerosoles. Es un gas casi inodoro, no tóxico, no corrosivo, no irritante y no inflamable. Se obtiene tratando el tetracloruro de carbono con fluoruro de antimonio, en presencia de pentacloruro de antimonio como catalizador.

El refrigerante 12 tiene una temperatura de ebullición de -29.8 ^oC a la presión atmosférica, una temperatura critica de 112.2 ^oC y se comercializa en cilindros retornables de 13.6, 22.7, 40 y 80 kg.

Fue preparado por primera vez, en 1930, por el químico estadounidense Thomas Midgley para utilizarlo como material refrigerante en los frigoríficos en sustitución del amoniaco y el dióxido de azufre, que emiten olores desagradables y son muy venenosos.

El didiclorodifluorometano se considera en la actualidad uno de los compuestos responsables de la destrucción de la capa de ozono. Se incorpora a la atmósfera procedente de la pulverización de los aerosoles, en los que actúa como propulsor, y de los equipos de refrigeración, al ser menos denso que el aire se eleva hacia la estratosfera, donde se descompone por acción de la luz ultravioleta, dejando en libertad

átomos de cloro. Estos átomos de cloro destruyen después moléculas de ozono en una secuencia de reacciones que pueden repetirse sin cesar, ya que los átomos de cloro se regeneran en estas reacciones.

Refrigerante R-22

Conocido con el nombre de freón 22, se emplea en sistemas de aire acondicionado domésticos y en sistemas de refrigeración comerciales e industriales incluyendo: cámaras de conservación e instalaciones para el procesado de alimentos: refrigeración y aire acondicionado a bordo de diferentes transportes; bombas de calor para calentar aire y agua.

El refrigerante 22 (HCHC) tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica de –40,8 ^{o}C y una temperatura critica de 96.2 ^{o}C.

Los condensadores enfriados por aire empleados con el refrigerante 22, deben ser de tamaño generoso; aunque el el refrigerante 22 es miscible con aceite en la sección de condensación a menudo suele separarse del aceite en el evaporador. No se han tenido dificultades en el retorno de aceite después del evaporador cuando se tiene el diseño adecuado del serpentín del evaporador y de tubería de succión. Se comercializa en cilindros retornables de (CME) de 56,7 kg, cilindros desechables de 22,68 kg, cilindros desechables de 13,61 kg y cajas de 12 latas de 5,10 kg cada una.

Recuperación

Proceso que consiste en retirar la carga de refrigerante de un sistema de refrigeración en cualquier condición y depositarlo en un recipiente externo, con el fin de ser almacenado, regenerado o transportarlo.

Reciclado

Proceso consistente en reducir los contaminantes que se encuentran en el refrigerante usado mediante:
La separación de aceite, la eliminación de no condensables y La utilización de filtros secadores que reducen la humedad, la acidez y el contenido de partículas de contaminantes sólidos.

Regeneración

Tratamiento del refrigerante usado para que cumpla con las especificaciones del producto nuevo, mediante procedimientos de filtrado, secado y destilación. Será

necesario proceder a un análisis químico del refrigerante a fin de determinar si responde a las especificaciones originales del producto (tabla 1) [5,8].

Tabla 1. Características de los refrigerantes R-12 y R-22 nuevos.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	R-12	R-22
Aire y otros gases no condensables	% en volumen @ 23.9ºC	1.5	1.5
Agua	ppm en peso	10	10
Otras impurezas volátiles	% en peso	0.5	0.5
Residuos de alto punto de ebullición	% en volumen	0.01	0.01
Partículas solidas	Visualmente limpio Pass	Pass	Pass
Acidez	ppm en peso	1.0	1.0
Cloro	(como HCl)	Pass	Pass

1.4. CONTAMINANTES DE LOS REFRIGERANTES

Los contaminantes son sustancias indeseadas de los sistemas de refrigeración y aire acondicionado que, en determinadas cantidades, afectan su funcionamiento adecuado. Pueden estar en forma líquida, sólida y/o gaseosa, así:

- Sólidos: polvo, mugre, lodo, óxidos de hierro y cobre, sales metálicas como cloruro de hierro y cobre, partículas metálicas como soldadura, rebabas, limaduras, entre otros.
- Líquidos: agua, resina, cera, solventes y ácidos.
- Gaseosos: aire, ácidos, gases no condensables y vapor de agua.

1.4.1. HUMEDAD

Está siempre presente en los sistemas de refrigeración. Sus límites aceptables varían de un sistema a otro. Este contaminante no es deseable en ninguno de sus estados porque, en combinación con otros factores, ocasiona la formación de otros contaminantes: ácidos orgánicos e inorgánicos, cloruro de cobre, entre otros. La humedad puede entrar fácilmente en el sistema, siendo la causa de la mayoría de los problemas en los sistemas de refrigeración. Entre ellos se destacan los siguientes:

- Formación de hielo en el elemento de expansión (válvula de expansión termostática –VET_, tubo capilar, accurater, etc) obstruyendo el paso del refrigerante al evaporador con una consecuente disminución de los valores en la presión de evaporación, incluso hasta niveles de vacío.
- Oxidación y corrosión de partes metálicas.
- Descomposición química del refrigerante y del aceite.
- Cobrizado de partes metálicas.
- Daño químico al aislamiento del motor u otros materiales.
- Hidrólisis del refrigerante formando ácidos y más agua.
- Polimerización de aceite, descomponiéndolo en otros contaminantes.

Método KARL FISCHER para la determinación de humedad

La titulación Karl Fischer es un método analítico ampliamente utilizado para cuantificar el contenido de agua en una amplia variedad de productos. El principio fundamental se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre (SO_2) en un medio acuoso. Karl Fischer descubrió que esta reacción podría ser modificada para utilizarse en la determinación de agua en un sistema no acuoso conteniendo un exceso de dióxido de azufre. Las reacciones químicas involucradas en la titulación KF son las descritas a continuación:

$$ROH + SO_2 + RN \rightarrow (RNH)SO_3R$$

$$(RNH)SO_3R + 2RN + I_2 + H_2O \rightarrow (RNH)SO_4R + 2(RNH)I$$

(ROH = Alcohol)

(RN = Base)

Durante la medición se genera de forma electroquímica yodo (mediante la oxidación del ión yoduro en el electrodo de generación) que junto con el dióxido de azufre y en presencia de un alcohol (generalmente metanol, al 20 %) y una base reaccionan con el agua.

De acuerdo a la Ley de Faraday: $N = IT/ZF$

En donde:

N: es la cantidad de sustancia en moles del analito.

I: la corriente de titulación en amperes (A).

T: el tiempo en segundos (s).

Z: los electrones involucrados en la reacción (adimensional).

F: la constante de Faraday. (96 485,3383 C mol-1).

Un coulomb C, es la cantidad de carga que es transportada por una corriente de un ampere en un segundo 1C = A · 1 s.

Para producir un mol de una sustancia que requiere un electrón se necesita 96 485 C. En la reacción de Karl Fischer, 2 iones de yoduro con un total de dos electrones son convertidos a yodo, que reaccionan con el agua.

$$2\ I^- \rightarrow I_2 \rightarrow H_2O$$

Por lo tanto, 2 x 96 485 C son necesarios para un mol de agua ó expresado de otra forma, 1 mg de agua corresponde a 10.72 C. En otras palabras, la cantidad de yodo producido y, por lo tanto la cantidad de agua que ha reaccionado con el yodo, puede calcularse midiendo la corriente (amperes) y el tiempo (segundos), asumiendo que la cantidad total de la corriente ha sido utilizada para la producción del yodo [8,10].

1.4.2. PARTÍCULAS

Las partículas sólidas pueden ser originadas por el sistema o entrar en él desde fuera y presentarse en forma de limaduras, rebabas, gotas de soldadura, fundente, fragmentos de desgastes de piezas metálicas, fragmentos de sellos, virutas de hierro, arena de lija, productos de la degradación de aceite o productos de la degradación del equipo, entre otros, que frecuentemente terminan en el compresor. A temperaturas elevadas, las partículas reaccionan químicamente y facilitan la descomposición de la mezcla aceite-refrigerante. Aunque las partículas son eliminadas mediante filtrado, la presencia de cierto tipo de estas, tales como fragmentos de sellos o productos sólidos de la corrosión, son indicativo de otros tipos de problemas en el sistema que requieren ser tratados. Las partículas de un sistema de refrigeración causan problemas como:

- Abollamiento y erosión de las superficies; ralladuras de las paredes de los cilindros y cojinetes.
- Obstrucción o taponamiento del elemento de expansión.
- Alojarse en el devanado del motocompresor, actuando como conductores y creando corto circuito, o actuando como abrasivos en el aislante del alambre.

- Depositarse en los asientos de las válvulas de succión o descarga, reduciendo significativamente la eficiencia del compresor.
- Taponamiento de los orificios de circulación de aceite en las partes móviles del compresor (cigüeñal, biela, pistón, scroll, tornillos, etc.) provocando fallas por falta de lubricación.
- Servir como catalizadores, acelerando la descomposición química del refrigerante y el aceite.

Método GRAVIMÉTRICO para el análisis de partículas

Los métodos gravimétricos de análisis, es decir aquellos que se basan en la medida de la masa, se pueden clasificar en dos tipos: de precipitación y de volatilización.

En los métodos de *precipitación* el analito se convierte en un precipitado poco soluble, que se filtra, se purifica, se convierte en un producto de composición conocida (mediante un tratamiento térmico), y finalmente se pesa. A partir de la masa de este producto se determina la cantidad original del analito.

Para que una gravimetría por precipitación dé un resultado satisfactorio han de cumplirse las siguientes condiciones:

a) El precipitado que se origina en el seno de la disolución problema, y que sirve para separar el componente a determinar, ha de tener una solubilidad pequeña.

b) Que se pueda separar fácilmente el precipitado de la disolución por filtración de la misma, y que el lavado de éste permita eliminar las impurezas.

c) El precipitado aislado y puro ha de poder convertirse en una especie química que se pueda pesar con un pequeño error.

En los métodos de *volatilización* el analito, o los productos de su descomposición, se volatilizan a una temperatura adecuada. A continuación, el producto volatilizado se recoge y pesa, o bien se puede determinar el peso del producto indirectamente a partir de la pérdida de peso de la muestra (un ejemplo de este último método es la determinación del contenido en humedad) [8, 9].

1.4.3. ÁCIDOS

A pesar de la estabilidad de los refrigerantes, los ácidos se pueden generar cuando el refrigerante reacciona con el aceite o con el agua, a temperaturas elevadas. Todas

estas reacciones resultan en la formación de compuestos corrosivos que deterioran las partes metálicas del sistema de refrigeración.

El ritmo de corrosión de cada material está determinado por sus características, por ejemplo, el acero se corroerá a niveles de humedad inferiores a los de cobre o bronce. Una fuente de acidez en los sistemas es el acido orgánico formado por la descomposición de aceite. Por otra parte, los ácidos inorgánicos como el clorhídrico, son más corrosivos y atacan principalmente las partes metálicas de acero, aunque también tiene un efecto corrosivo sobre el barniz, aislante del alambre del embobinado del motocompresor, disolviéndolo y creando la posibilidad de un corto circuito [8].

Método VOLUMÉTRICO para el análisis de acidez

En el análisis volumétrico se mide el volumen de una disolución de concentración exactamente conocida que se necesita para reaccionar, de forma completa, con el analito (sustancia a analizar). Los métodos volumétricos tienen la misma exactitud que los gravimétricos, pero tienen la ventaja de ser más rápidos y cómodos. Además, la misma naturaleza de estos métodos permite trabajar con muestras más pequeñas o con disoluciones más diluidas.

Se entiende por *disolución estándar de reactivo* a la disolución de reactivo de concentración conocida que se utilizara para realizar un análisis volumétrico. Por *valoración* entendemos el proceso por el cual se añade lentamente una disolución estándar de reactivo, desde una bureta, a una disolución de analito, hasta que la reacción entre los dos sea completa. El volumen gastado para llevar a cabo la valoración se determina por diferencia entre las lecturas final e inicial de la bureta.

Punto de equivalencia y punto final

El punto de equivalencia es el punto de la valoración en el que la cantidad añadida de reactivo estándar (reactivo valorante) equivale exactamente a la de analito en la muestra.

El punto final es el punto de una valoración en el que se produce un cambio físico asociado a la condición de equivalencia química. Normalmente este punto final se detecta añadiendo un indicador a la disolución de analito, con el fin de obtener un cambio físico observable (punto final). En la región del punto de equivalencia ocurren grandes cambios de la concentración relativa de analito y valorante, estos cambios de la concentración hacen que el indicador cambie de aspecto. Cambios típicos de indicador son un cambio de color, aparición o desaparición de un color y la aparición o desaparición de turbidez.

En los métodos volumétricos el error absoluto de valoración (Ev) viene dado por:

$$Ev = Vpf - Vpe$$

Siendo Vpf el volumen de reactivo en el punto final y Vpe el volumen teórico de reactivo para alcanzar el punto de equivalencia. También pueden utilizarse sistemas de medida instrumentales para detectar el punto final de una valoración.

Las condiciones que debe reunir una reacción química para poder ser utilizada como base en un método volumétrico son:

1. Debe ser completa, es decir cuantitativa.
2. Ser rápida.
3. Ser estequiométrica, es decir debe existir una reacción bien definida y conocida entre el analito y el reactivo valorante.
4. Debe existir un procedimiento sencillo para poner de manifiesto el punto final de la valoración.

Patrones primarios

Un patrón o estándar primario, es un compuesto de elevada pureza, que sirve como material de referencia en todos los métodos volumétricos. La exactitud de estos métodos depende críticamente de las propiedades de este tipo de compuestos. Los requisitos de un estándar primario son:

1. Elevada pureza. Se toleran impurezas de 0.01 a 0.02 % si son conocidas exactamente.
2. Estabilidad al aire y a las temperaturas normales de secado.
3. Que no tenga moléculas de hidratación.
4. Que sea fácil de adquirir, y a coste moderado.
5. Que sea fácilmente soluble en el medio de valoración.
6. Que tenga un peso fórmula elevado, para que sean mínimos los errores de pesada.

El estándar primario debe ser secado antes de su pesada.

Disoluciones estándar: preparación

La disolución estándar ideal para un método volumétrico debe ser suficientemente estable de forma que solo se necesite determinar una vez su concentración, que

reaccione completa y rápidamente con el analito a valorar y que reaccione lo más selectivamente posible con el analito de acuerdo con una ecuación ajustada sencilla.

La exactitud de un método volumétrico no puede ser mejor que la exactitud de la concentración de la disolución patrón utilizada en la valoración. Son dos los métodos más utilizados para la preparación de disoluciones estándar:

Método directo: se usa si se dispone de un compuesto estándar primario. Una vez seco el patrón, se pesa con exactitud una determinada cantidad del compuesto, se disuelve, se diluye y se enrasa cuidadosamente a un volumen exactamente conocido, en un matraz aforado.

Método indirecto: se usa cuando el compuesto químico no es un patrón primario. Se prepara una disolución de concentración aproximada y se estandariza frente a un patrón primario. La estandarización es un proceso por el cual se determina la concentración exacta de una disolución, utilizando la disolución para valorar una cantidad conocida de otro reactivo. La disolución valorante obtenida de esta forma se denomina disolución patrón o estándar secundario.

Clasificación de los métodos volumétricos

Los métodos volumétricos de análisis, se clasifican principalmente en función del tipo de reacción química utilizada, dividiéndose en cuatro clases principales:

• Valoraciones ácido-base. Se efectúa una reacción de neutralización en la cual un ácido reacciona con una cantidad equivalente de base. El valorante es siempre un ácido o una base fuerte, siendo el analito una base o ácido fuerte o débil. Las curvas de valoración se construyen representando el pH de la disolución frente al volumen de reactivo añadido. Los indicadores utilizados suelen ser ácidos o bases débiles de intensos colores.

• Valoraciones de oxidación-reducción. En este tipo de valoraciones se produce una reacción de transferencia de electrones entre el analito (sustancia a valorar) y el agente valorante. La reacción que discurre entre ambos debe ser de cinética alta, puesto que de su velocidad depende la obtención de buenos resultados. Por otra parte debe disponerse de un medio que permite observar el punto final de la valoración. Estos indicadores pueden ser de muy diversos tipos, pero por lo general, son sustancias con características redox y cuya forma oxidada y reducida tienen diferente color. El valor del potencial normal del indicador tiene que estar entre los potenciales normales de los dos sistemas, para que viere cerca del punto de equivalencia de la valoración.

• Valoraciones de precipitación. Están basadas en reacciones en las que se forman compuestos de baja solubilidad. La mayoría de los precipitados se forman lentamente lo que hace que se disponga de pocos agentes precipitantes para su aplicación en valoraciones. El nitrato de plata es el reactivo precipitante más importante y uno de los más utilizados en la determinación de halogenuros, SCN-, CN- y CNO-. Los métodos volumétricos que utilizan el nitrato de plata como agente valorante reciben el nombre de argentométricos.

• Valoraciones de formación de complejos. Los reactivos que forman complejos se utilizan ampliamente en la valoración de cationes metálicos. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar numerosos enlaces covalentes con iones metálicos. Como indicadores químicos se utilizan colorantes orgánicos que forman quelatos coloreados con los iones metálicos. El negro de eriocromo T es de los más utilizados, cuyos complejos con los iones metálicos son generalmente rojos, presentado un cambio de coloración en función del pH del medio en el que se realice la valoración puesto que la especie libre es roja/azul/naranja en función de que estemos a pH<6.3, 6.3<pH<11.6, y pH>11.6 respectivamente [9,10].

1.4.4. GASES NO CONDENSABLES

Se llaman así a todo tipo de sustancias diferentes al refrigerante que, estando en el interior del sistema, nunca alcanzan una fase líquida. Se identifica su presencia si la presión de condensación es mayor a la presión de saturación a la temperatura determinada por las condiciones ambientales locales. Este contaminante disminuye la capacidad de enfriamiento o eficiencia térmica del sistema de refrigeración y, en caso severos, puede disminuir la vida útil del compresor. Su afectación depende del diseño del sistema, del tipo de refrigerante, del tipo particular y cantidad de gas no condensable presente. Los químicamente reactivos tales como el acido clorhídrico, atacarán otros componentes del sistema y en casos extremos producirán fallas. Los que son químicamente inertes como el aire, el hidrógeno, el oxigeno, el bióxido de carbono y el nitrógeno contribuyen a incrementar la presión de condensación y, por lo tanto, la temperatura de descarga del compresor, acelerando las indeseables reacciones químicas con las consecuencias ya descritas. Los gases no condensables provienen de diferentes fuentes, internas o externas del sistema, entre las cuales están: fugas en el lado de baja, evacuación incompleta de sistema, algunos materiales los liberan cuando se descomponen a alta temperatura o se desgastan durante la operación, reacciones químicas durante la operación del sistema. En un equipo bien diseñado y con adecuado mantenimiento, sólo se encuentran trazas –cantidades mínimas- de estos gases [8].

La CROMATOGRAFÍA DE GASES empleada para el análisis de gases no condensables y otras impurezas

La cromatografía gaseosa es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la *fase estacionaria* (sólido o líquido), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la *fase móvil*, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa (*gas carrier*) a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o análitos) se separan entre sí en base a sus presiones de vapor *relativas* y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina *elución* [11].

La siguiente gráfica es una representación esquemática del proceso cromatográfico. Las líneas horizontales representan la columna, cada línea es como un instante del proceso en un momento diferente (crecientes en el tiempo de arriba a abajo). En el primer instante, la muestra, compuesta por los componentes A y B, se introduce en la columna en una zona estrecha. A continuación se llevó a través de la columna (de izquierda a derecha) por la fase móvil. Cada componente se reparte entre las dos fases, como lo demuestran las distribuciones o picos por encima y por debajo de la línea. Los picos por encima de la línea representan la cantidad de un componente en particular en la fase móvil, y los picos por debajo de la línea representan la cantidad en la fase estacionaria. El componente A tiene una mayor distribución en la fase móvil y, en consecuencia, es arrastrado a través de la columna más rápido que el componente B, que gasta más de su tiempo en la fase estacionaria. Por lo tanto, la separación de A de B se produce a medida que viajan a través de la columna. Finalmente, los componentes salen de la columna y pasan a través del detector como se muestra. La señal de salida del detector da lugar a un cromatograma mostrado en la parte derecha de la figura.

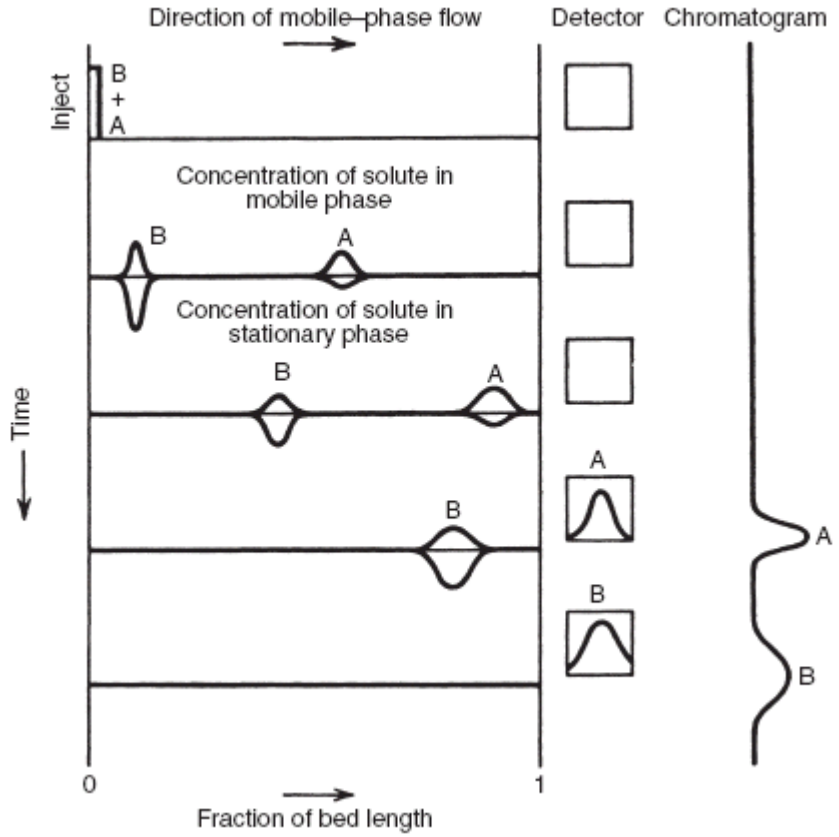


Figura 3. Esquema del proceso cromatográfico.

Ventajas

- Análisis rápido, por lo general minutos.
- Eficiente, proporcionando alta resolución.
- Sensible, se puede detectar fácilmente ppm y ppb.
- No destructivos, lo que hace posible el acoplamiento en línea de un espectrómetro de masas.
- Alta precisión del análisis cuantitativo, la desviación estándar relativa va de 1 a 5%.
- Requiere muestras pequeñas, por lo general µ L.
- Confiable y relativamente sencillo.
- Económico.

Desventajas

- Se limita a las muestras volátiles.
- No es adecuado para muestras termolábiles.

- Dificultad para muestras grandes.
- Requiere la espectroscopia, la espectroscopia de masas por lo general, para la confirmación de la identidad del pico.
- Las muestras “sucias” requieren de un clean-up previo.

Instrumentación

Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el controlador de flujo, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración.

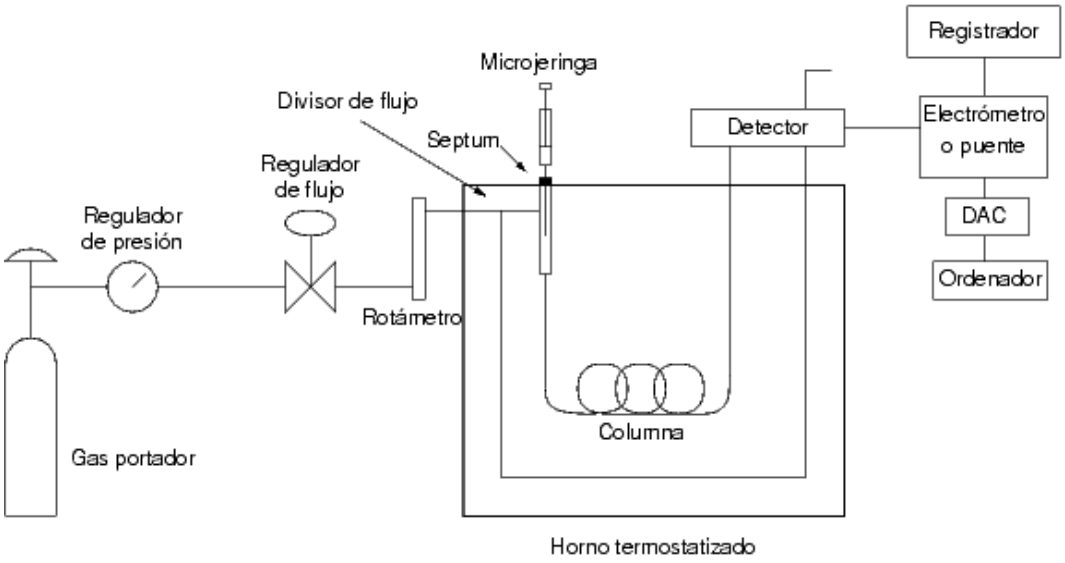


Figura 4. Esquema de un cromatografo de gases.

En resumen, un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas carrier se controla para asegurar tiempos de retención reproductibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector. La muestra se inyecta (normalmente con una microjeringa) en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de largo, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo de que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas.

Luego de la columna, el gas carrier y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención.

El corazón de la cromatografía es la columna; Inicialmente se utilizaron columnas empacadas (tubos de metal rellenos con material inerte). Actualmente, y para la mayor parte de las aplicaciones de la cromatografía gaseosa, se prefiere utilizar columnas capilares que permiten obtener una resolución muy elevada (tubos capilares abiertos hechos de sílice fundida con la fase liquida estacionaria revestida en la parte interior de la pared capilar).

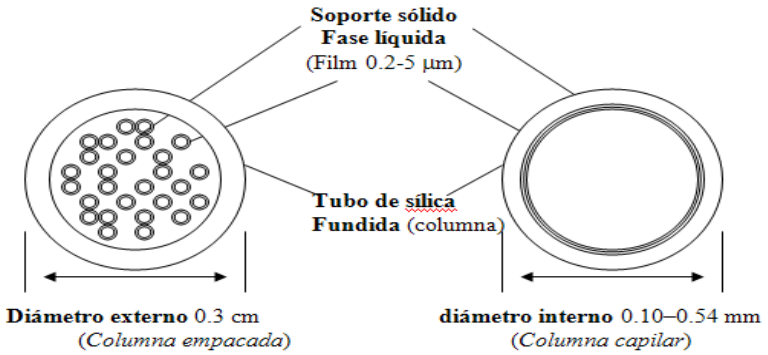


Figura 5. Esquema de una columna de relleno y una capilar.

Gas de arrastre

La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la *fase móvil*, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interaccionar químicamente con la muestra. Una segunda función es de actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

La selección del gas carrier (portador) y su selección dependerán fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases mas utilizados son N_2, H_2, He o Ar. El H_2 tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de van Deemter, que relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad de flujo linear de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, es muy diferente para el H_2 y N_2. Como se ve en la Figura hay un mínimo más achatado para el H_2, lo que determina una eficiencia de la columna considerablemente mayor a velocidades de flujo altas.

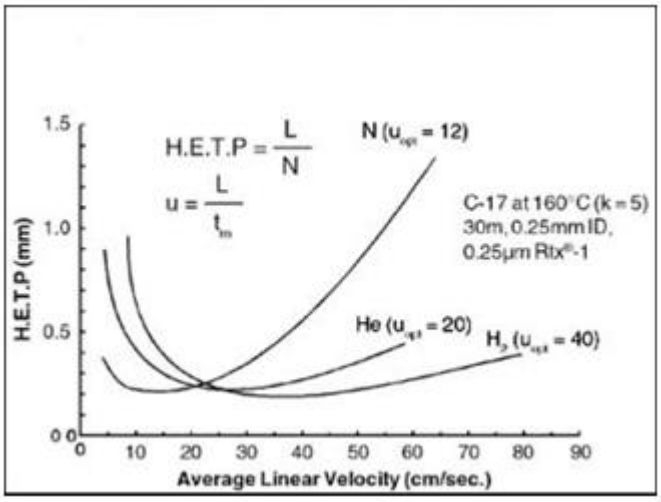


Figura 6. Curva de van deemter.

Para el detector de conductividad térmica, el helio es el más popular. Mientras que el hidrógeno es de uso común en algunas partes del mundo (donde el helio es muy caro), no se recomienda debido a la posibilidad de provocar explosiones.

Con el detector de ionización de llama, pueden ser utilizados ya sea de nitrógeno o helio. El nitrógeno proporciona una sensibilidad un poco más, pero un análisis más lento, que helio. Para el detector de captura de electrones, se requiere un gas de arrate muy seco, nitrógeno libre de oxigeno se recomienda.

Pureza

Es importante que el gas portador ser de gran pureza, porque tales impurezas como el oxígeno y el agua químicamente puede atacar a la fase líquida en la columna y destruirlo. Poliéster, poliglicoles, y columnas de poliamida son particularmente susceptibles. Trazas de agua también puede desorber otros contaminantes de la columna y producir señales en el detector incluso "picos fantasma". Trazas de hidrocarburos en el gas portador pueden producen una señal en el detector.

Control de flujo y su medida

La medida y control del flujo del gas carrier es esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. La eficiencia de una columna depende de la velocidad lineal del gas, al cual se puede determinar fácilmente cambiando la velocidad de flujo hasta lograr el máximo número de platos (mejor resolución)

Para el análisis cualitativo de mezclas es esencial tener una velocidad de flujo constante y reproductible de forma que los tiempos de retención también sean reproductibles. La comparación de los tiempos de retención es la técnica mas rápida y sencilla para la identificación de componentes. Se debe tener en cuenta de que 2 o más compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención, pero ningún componente pude presentar 2 tiempos de retención diferentes en las mismas condiciones instrumentales. Por lo tanto, el tiempo de retención es una característica de cada soluto, pero no único. Obviamente un buen control de flujo es esencial para este método de identificación.

Sistemas de control de flujo

El primer sistema de control de flujo esta representado por los reguladores de dos etapas conectados a los cilindros de gas carrier, necesarios para reducir la presión del cilindro desde aprox. 2500 psi a un nivel de 20-60 psi.
Para cromatografía gaseosa isoterma (temperatura del horno constante durante toda la corrida), la presión de entrada constante es suficiente para tener una velocidad de flujo constante, asumiendo que la columna produce una caída de presión constante.

Para cromatografía gaseosa en la que se utilizan programas de temperatura, aun cuando la presión de entrada de la fase móvil es constante, la velocidad de flujo disminuirá a medida de que la temperatura de la columna aumenta. Esta disminución de la velocidad de flujo es debida al aumento de la viscosidad del gas carrier a temperaturas elevadas. En todos los cromatógrafos de temperatura programada, se debe utilizar un controlador diferencial de flujo que asegure una velocidad de flujo constante.

Medidores de flujo

El sistema más común utilizado en la medida de flujo de la fase móvil, esta representado por un flujímetro que utiliza burbujas de jabón líquido. Se trata de un tubo calibrado a través del que se permite fluir el gas carrier. Se forman burbujas en el jabón con una pera de goma en la parte inferior del tubo y al pasar el gas desde el cromatógrafo arrastra estas burbujas que recorren una distancia (volumen) en un determinado tiempo indicando una determinada velocidad de flujo (mL/min).

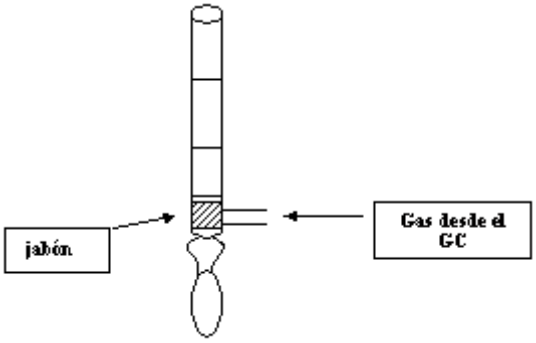


Figura 7. Medidor de flujo con jabón líquido

Como alternativas para la medida de la velocidad de flujo, se pueden utilizar sistemas electrónicos basados en sensores de estado sólido.

Sistemas de inyección

La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección mas frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (*sistema split*) de flujo, o la eliminación del mismo *(sistema splitless*).

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas, una forma de introducir cantidad una pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema “split”, es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20-1:200. Dado que el sistema de “*split-injection*” puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

En todos los casos se debe considerar previamente el uso de jeringas apropiadas. El material de la aguja es acero inoxidable, al igual que el émbolo, mientras que el cuerpo de la jeringa es de vidrio borosilicatado. Un criterio útil en al selección de jeringas, consiste en utilizar jeringas cuyo volumen total sea al menos dos veces mayor que el volumen a ser inyectado. En todos los casos y aplicaciones, la jeringa y sus partes

deben ser cuidadosamente limpiadas y enjuagadas con solventes apropiados entre inyecciones [11].

Modalidad Split Características:

1. la muestra se vaporiza en un inyector a alta temperatura.

2. la muestra vaporizada se divide (*split*) por lo que sólo una parte conocida de la muestra entra a la columna de separación.
3. la relación normal de split utilizada está entre 10:1 a 200:1.
4. el operador regula fácilmente la relación de split abriendo o cerrando una válvula y controlando los valores de flujo.

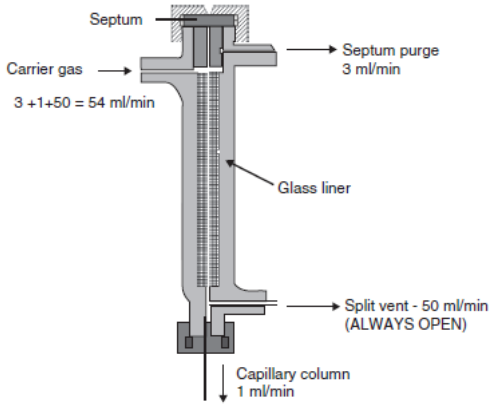


Figura 8. Sistema de inyección Split.

Otra forma de inyectar la muestra para columnas capilares es la técnica de "*splitless injection*", la cual es particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna.

Modalidad splitless, Características y pasos a seguir:

1. se inserta en el inyector la jeringa y se aguarda alrededor de 5 segundos.
2. se cierra la válvula de split (requiere purga de septa).
3. se inyectan entre 1 a 3 mL en la columna fría.
4. se abre la válvula del split luego de 45 segundos para purgar el inyector (flujo 30-50 mL/min).
5. iniciar programa de temperatura de la columna (horno).

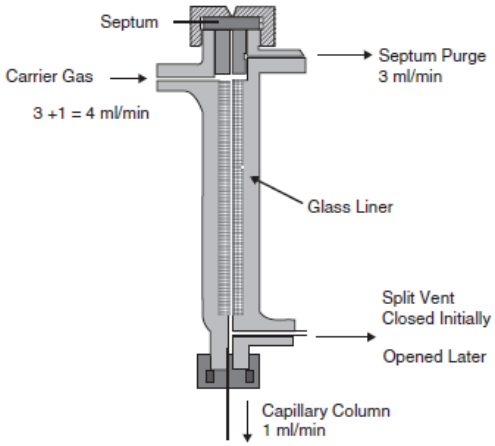


Figura 9. Sistema de inyección splitless.

Finalmente, otra técnica es la de “on-column injection”, en la cual la muestra es introducida directamente, por medio de una jeringa especial, en la columna, sin calentamiento previo o mezcla con el gas carrier.

Las columnas empacadas contienen la fase estacionaria sobre un soporte inerte, normalmente tierra de diatomeas, y esta completamente llena. Las columnas abiertas, en cambio, se caracterizan por un espacio abierto en el centro. Pueden contener un material de soporte (SCOT, support-coated-open tubular columns) o tener directamente cubierta la pared con la fase estacionaria (WCOT, wall coated-open tubular columns). La mayor parte del trabajo en cromatografía gaseosa actualmente se realiza utilizando columnas de tipo WCOT.

Muestras gaseosas.

Métodos de muestreo de gas requieren que toda la muestra estará en la fase gaseosa en las condiciones de uso. Las mezclas de gases y líquidos plantean problemas especiales. Si es posible, las mezclas deben ser calentadas, para convertir todos los componentes de los gases, o presión, para convertir todos los componentes a los líquidos. Desafortunadamente, esto no siempre es posible.

Jeringas herméticas y válvulas de muestreo de gases son los métodos más comúnmente utilizados para el muestreo de gas. La jeringa es más flexible, menos costosa, y el uso frecuente de dispositivo más -. Una válvula de muestreo de gas, en cambio, da una mejor repetibilidad, requiere menos habilidad, y pueden ser más fáciles de automatizar.

Muestras liquidas

Ya que los líquidos se expanden considerablemente cuando se vaporizan, sólo pequeños tamaños de muestra son deseables, por lo general microlitros. Jeringas son casi el método universal para la inyección de líquidos. Los tamaños más comúnmente utilizado para los líquidos son de 1, 5 y 10 μ L. En aquellas situaciones donde las muestras líquidas son calentadas (como en todos los tipos de inyectores de vaporización) para permitir la evaporación rápida antes pasar a la columna, se debe tener cuidado para evitar un sobrecalentamiento que podría provocar la descomposición térmica.

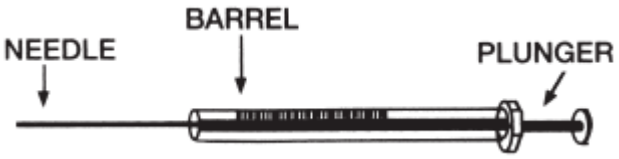


Figura 10. Microjeringa.

Muestras sólidas

Los sólidos se manejan mejor mediante la disolución de estos en un disolvente adecuado y es utilizada una jeringa para inyectar la solución.

Automuestreadores

Las muestras se pueden inyectar de forma automática con los dispositivos mecánicos que a menudo se colocan en la parte superior delos cromatógrafos de gases. Estos inyectores automáticos imitan el cuerpo humano en los procesos de inyección con jeringas. Después de un lavado con disolvente, ellos purgan con la muestra requerida contenida en un vial varias veces y luego se inyectan un volumen fijo en el puerto de inyección del GC. Los muestreadores automáticos consisten en una bandeja que contiene un gran número de muestras, patrones, y los solventes de lavado, todos los cuales se rotan debajo de la posición en la jeringa si es necesario. Pueden funcionar sin supervisión y por lo tanto permiten que muchas muestras se ejecuten durante la noche. Los Automuestreadores ofrecen una mejor precisión que la inyección manual.

Septa

La inyección con la Jeringa se lleva a cabo a través de una septa de auto -cierre, esta hecha de una silicona polimérica de alta estabilidad a la temperatura. Muchos tipos de septas están disponibles en el mercado, y algunos se componen de capas y algunos tienen una capa de Teflón en el lado de la columna. En una selección, las propiedades

que deben ser considerados son: la estabilidad a alta temperatura, la cantidad de sangrado de la septa (descomposición), tamaño, duración y costo. Aunque la vida útil puede variar, la mayoría de las septas de auto – cierre sirven con éxito durante 50 o más inyecciones. El reemplazo regular de las septas debe ser obligatorio.

La columna

La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

1) *Información previa acerca de la separación requerida* - Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información. Si se encuentran otras columnas disponibles en el laboratorio, evaluar los resultados al utilizarlas.
2) *Selectividad* – Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.
3) *Polaridad* – Utilizar la fase estacionaria más no-polar que provea las separaciones requeridas.
4) *Límites de temperatura* – Compuestos con altos punto de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares, restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).
5) *Actividad de cada compuesto* – Las columnas con fases estacionarias no polares generalmente son las más inertes. Con fases polares se pueden experimentar “tailings” importantes en los picos o adsorción.
6) *Tiempo de análisis* – Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo de corrida.
7) *Capacidad* – Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.
8) *Sangrado* – En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado. Compuestos con elevados PE ó PM eluyen en zonas de alta temperatura donde el sangrado de la columna es mas severo. Fases estacionarias no polares no sólo

tienen menos sangrado, sino que además el máximo de sangrado ocurre a mayores temperaturas.

9) *Detectores selectivos* – Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo (ej. cianopropil con NPD). En este caso usualmente ocurren derivas extremas de la línea de base y elevado ruido.
10) *Versatilidad* – Para análisis múltiples, se pueden requerir diferentes fases estacionarias para obtener una óptima separación. En algunos casos, diferentes análisis pueden ser realizados con una sola fase estacionaria sacrificando calidad en la respuesta y obteniendo resultados aceptables. Esta práctica reduce el número de columnas necesarias, lo que reduce la complejidad de su manejo y el costo.

Programación de temperatura

La columna se encuentra termostatizada de modo de obtener una buena separación en un tiempo razonable. Por lo tanto se hace necesario mantener la columna en un amplio rango de temperaturas diferentes, desde temperatura ambiente hasta 360 ºC. El control de la temperatura de la columna es una de las formas más sencillas y más efectivas de influenciar la separación de los componentes. La columna se fija entre un inyector mantenido a una temperatura de inyección, y un detector mantenido a una temperatura también predeterminada. Por lo tanto, se debe definir la temperatura a la que cada uno de los componentes opera.

Temperatura del inyector

La temperatura del inyector debe ser suficientemente alta como para vaporizar la muestra en forma rápida, pero lo suficientemente baja como evitar su descomposición térmica o rearreglos químicos.

La determinación de los valores óptimos se logra mediante práctica y experiencia.

Temperatura de la columna

La temperatura de la columna debe ser lo suficientemente alta como para asegurar que los componentes de la muestra atraviesen la columna a una velocidad razonable. Sin embargo, no puede ser mayor que el punto de ebullición de la muestra; de hecho es preferible que la temperatura de la columna se encuentre por debajo del punto de ebullición. Se debe tener en cuenta de que la temperatura de la columna debe operar a una temperatura a la que la muestra está en estado *vapor*, pero no debe estar en estado de *gas*. ES decir que en cromatografía gaseosa, la temperatura debe ser mantenida por encima del “punto de rocío” de la muestra, pero no por encima de su punto de ebullición.

Las técnicas utilizadas implican el uso de sistemas isotermos (donde la temperatura de la columna se mantiene constante) o de temperatura programada (PTGC), donde la columna se somete a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo.

Efecto de la temperatura de la columna en la separación cromatográfica:

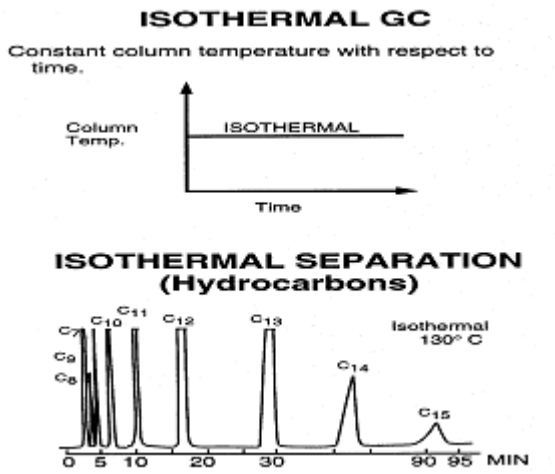


Figura 11. Cromatografía gaseosa isoterma.

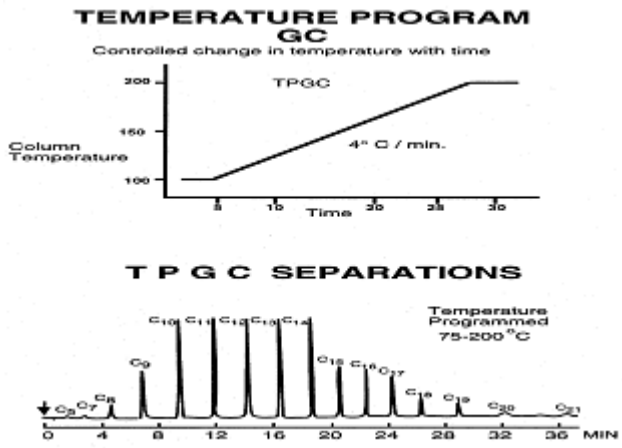


Figura 12. Cromatografía gaseosa con temperatura programada (TPGC).

Temperatura del detector

La temperatura del detector depende fundamentalmente del tipo de detector empleado. Sin embargo, como regla general la temperatura del detector y la de su conexión a la

salida de la columna, deben ser suficientemente altas como para evitar la condensación de la muestra. Si la temperatura es muy baja y ocurre condensación, se producirá ensanchamiento de los picos o la ausencia total de los mismos.

En el caso del detector de ionización de llama, una temperatura mínima razonable es de 250 ºC.

Detectores

Los detectores empleados en cromatografía de gases son, en realidad, transductores de concentración. La propiedad física que mide es la variación de concentración de las sustancias eluídas en el seno del gas portador, y la mayoría de ellos ofrecen una señal eléctrica proporcional, fácilmente medible y registrable en función del tiempo.

Características generales de un detector

Para que un detector (transductor de concentración) sea útil en cromatografía de gases, debe obedecer una serie de requisitos impuestos por la propia naturaleza del fenómeno cromatográfico y por las prestaciones, en cierto modo exigibles, a esta técnica separativa. En primer lugar, el detector debe ser un transductor de concentración en fase vapor y, además poseer una sensibilidad adecuada junto con un bajo nivel de ruido, buena estabilidad y reproducibilidad, alta fiabilidad y manejo sencillo, no destructivo y de volumen pequeño.

Por otra parte, el detector debe ser rápido, capaz de revelar casi instantáneamente variaciones de concentración en el gas portador que emerge de la columna cromatográfica; esta rapidez de respuesta es inherente a la naturaleza del detector, pero puede disminuir si el volumen interno del mismo es grande. Por tanto, para conseguir una rápida respuesta y también para evitar pérdida de resolución de las sustancias separadas en la columna, el volumen interno del detector debe ser lo más pequeño posible.

En orden a obtener información cuantitativa es evidente que la respuesta del detector debe ser lineal y con un margen de linealidad lo más amplio posible.

En resumen, al comparar la calidad de los detectores en cromatografía de gases, hay que tener en cuenta estos tres conceptos primordiales: Sensibilidad, linealidad y una rapidez de respuesta adecuada, como también bajo nivel de ruido.

Detector de conductividad térmica

Casi todos los instrumentos antiguos de GC estaban equipados con detectores de conductividad térmica. Ellos han mantenido su popularidad, en particular para columnas de relleno y analitos inorgánicos como H_2O, CO, CO_2 y H_2.

Este tipo de detectores o catarómetros, en sus dos versiones (hilo caliente o termistores), han sido de aplicación muy amplia en cromatografía de gases. Son detectores de una gran universalidad, buena linealidad, sensibilidad aceptable para la mayoría de casos y de manejo relativamente simple.

El TCD es un detector que mide la diferencia de conductividad térmica cuando un gas se mezcla con otra sustancia gaseosa, esta varía respecto a la que poseería cuando estaba puro. Por otra parte, al variar la temperatura de un filamento metálico o de un termistor, se el valor de su resistencia.

Estos dos hechos físicos son la base del detector de conductividad térmica. Si en el interior de una celda, cuyas paredes se mantienen a temperatura constante, hay el elemento caliente (filamento o termistor) calentado eléctricamente y por dicha celda circula a flujo constante un gas puro, la disipación de calor por parte del elemento caliente es constante y, en consecuencia, también lo será su temperatura y resistencia; en el momento en que aparezca un vapor de distinta naturaleza, junto con el gas, en el interior de la celda, la disipación térmica del elemento caliente será distinta y se modificará la temperatura del mismo y por tanto su resistencia, por haber variado la conductividad térmica del gas. La variación de esta resistencia puede ofrecernos una señal eléctrica adecuada y proporcional a la cantidad de muestra (vapor) que ha entrado en la celda junto con el gas que circulaba por ella.

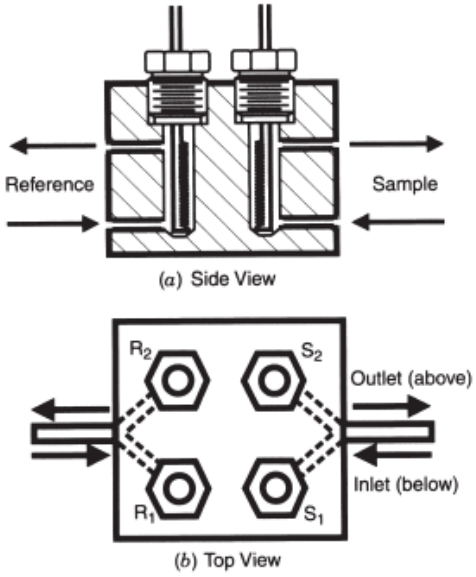


Figura 13. Esquema de un detector de conductividad térmica.

Características generales del detector de conductividad térmica:

1. Cantidad mínima detectable - 10^{9} g (~ 10 ppm).
2. Respuesta - todos los compuestos.
3. Linealidad - 10^{4}.
4. Estabilidad – buena.
5. Límite de temperatura - 400 ° C.
6. Gas portador – helio.

Detector de ionización de llama (FID)

Una llama de hidrógeno y aire da lugar a una corriente de ionización muy débil, pero capaz de ser puesta de manifiesto mediante un diseño electrónico adecuado. La llama de hidrógeno aire genera un medio-ionizante de gran eficacia para las sustancias orgánicas y, por tanto, un sensor que con los complementos electrónicos adecuados, constituye un transductor de elevada sensibilidad.

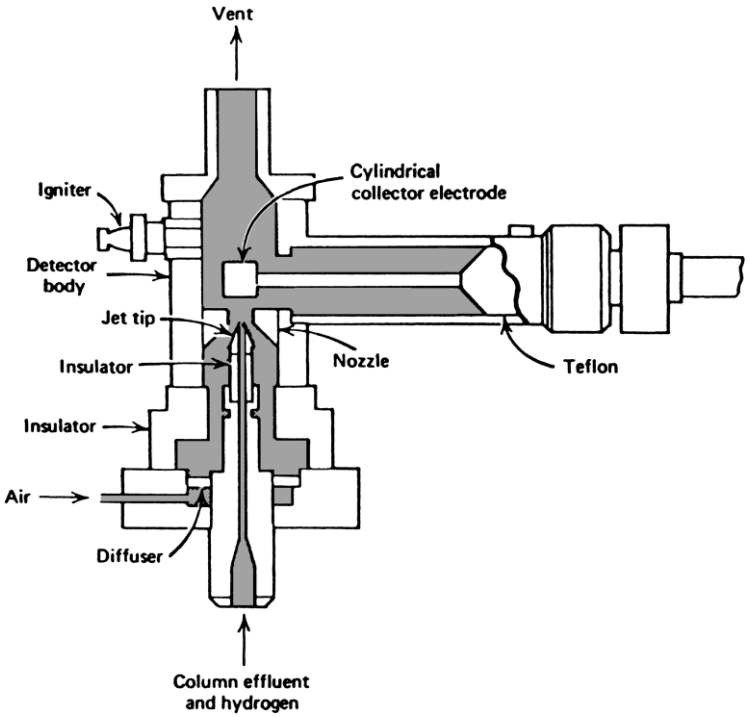


Figura 14. Esquema de un detector FID.

El FID es el detector más utilizado, ya que cumple con todos los requerimientos de un buen detector para cromatografía gaseosa: alta sensibilidad, muy buena estabilidad, respuesta rápida (1 ms), bajo volumen muerto (1 mL) y amplia respuesta linear.

Características generales del detector de ionización de llama (FID)

1. Muy sensible, cantidad mínima detectable 10^{-11}g (aprox. 50 ppb).

2. Aplicable solamente al análisis de compuestos orgánicos.
3. Destructivo.
4. Muy buena linealidad.
5. Muy buena estabilidad (poco afectada por cambios de flujo o temperatura).
6. Límite de temperatura 400 ºC.
7. Gas carrier H_2, He, N_2 (los gases deben ser de alta pureza).

Cuando se busca minimizar la interferencia de la matriz que contiene los componentes que se quieren analizar, normalmente se recurre al uso de detectores selectivos. En la mayor parte de los casos, estos detectores son más sensibles para elementos específicos que el detector de ionización de llama, lo cual los hace ideales para el análisis de trazas en matrices complejas. Por lo tanto el número de pasos de extracción y concentración puede ser disminuido o aún eliminado.

Algunos de los detectores selectivos más utilizados en cromatografía gaseosa son: el de captura electrónica (ECD) para compuestos clorados, el fotométrico de llama (FPD) para moléculas que contengan azufre y fósforo y el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) para compuestos nitrogenados y fosforados.

Procesamiento de datos

El procesamiento de datos en cromatografía incluye tres objetivos:

- Colectar y procesar la señal proveniente del detector de modo de producir un cromatograma y la información correspondiente como área de los picos, tiempos de retención y ancho de picos.
- Colectar y analizar los datos de modo de obtener información cualitativa y cuantitativa y generar los reportes correspondientes.
- Optimizar los parámetros cromatográficos.

Los datos obtenidos pueden ser procesados mediante un sistema que incluya un registrador e integrador sin ninguna o muy poca capacidad de procesamiento, o a través de sistemas computarizados que incluyen un procesamiento posterior (post-run analysis) mas sofisticado y completo mediante el empleo de un software apropiado.

Análisis cualitativo y cuantitativo en cromatografía gaseosa

En la figura se muestran los principales parámetros que pueden obtenerse a partir de un cromatograma.

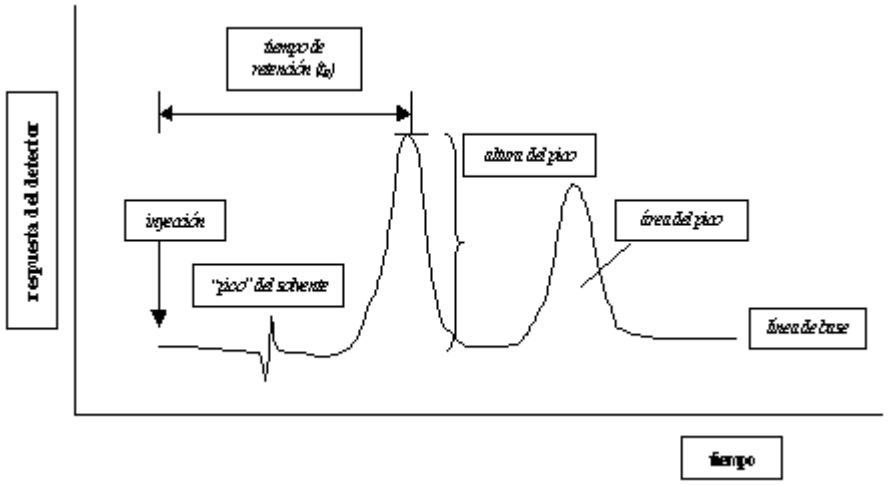


Figura 15. Cromatograma.

Análisis cualitativo

- Objetivo: identificar los componentes presentes en la muestra
- Metodología:

-Comparación de los tiempos de retención del problema ($t_{R,X}$) con los de estándares ($t_{R,S}$).

-Complementar información estructural con métodos espectroscópicos (MS, NMR, IR, UV).

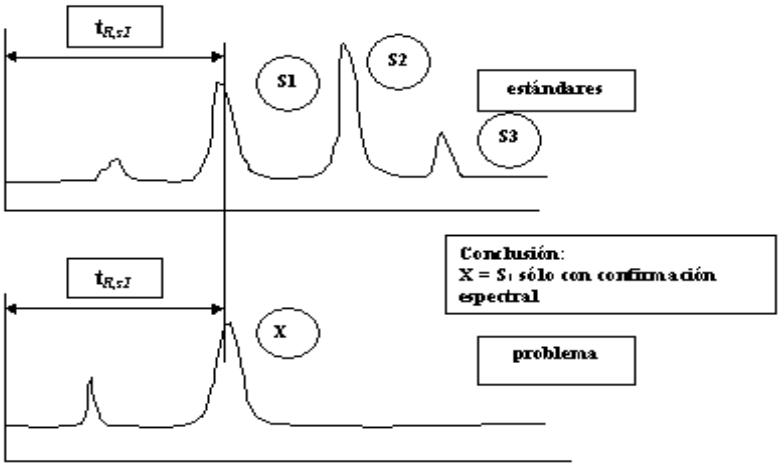


Figura 16. Análisis cualitativo.

Análisis cuantitativo

- Objetivo: determinar la concentración de los componentes presentes en la muestra
- Metodología:
  -Cálculo por altura de pico.
  -Cálculo por área de pico.

Procedimientos de cálculo

1. normalización simple de área

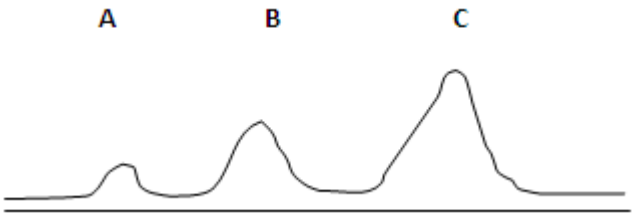


Figura 17. Análisis cuantitativo por normalización de área.

% A (p/p) = Area A/Area total x 100

Este procedimiento normalmente no es válido por las siguientes razones:

- Se asume que cada pico tiene el mismo factor de respuesta en el detector.
- Se asume que las áreas de los picos considerados representan el 100% del área.

2. normalización de área mediante el cálculo de los factores de respuesta

En este caso se asume que se dispone de los diferentes componentes que deben ser cuantificados, de modo de analizarlos separadamente para determinar sus factores de respuesta.

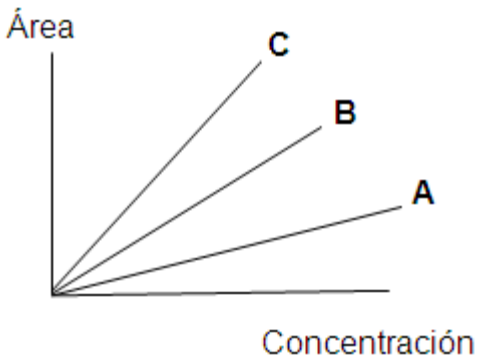


Figura 18. Análisis cuantitativo por normalización de los factores de respuesta.

$F_{R,A}$ = Area/concentración

3. uso de estándar externo

En este caso los factores de respuesta ($F_{R,x}$) se calculan por normalización del área de cada pico con relación al pico utilizado como referencia:

$F_{R,x} = Area_x/Area_{REF}$

$Conc._x = F_{R,x}\,(conc._{REF}) = F_{R,x}\,(Area_x/Area_{REF})$

El procedimiento implica:

- Trazar una curva de calibración utilizando un estándar de referencia, luego analizar la muestra con el componente en cantidad desconocida.
- El procedimiento requiere reproductibilidad en la inyección de cada muestra.
- No es tan usado en cromatografía gaseosa como lo es en HPLC.

4. uso de estándar interno

Procedimiento:

Preparar e inyectar muestras del estándar interno y del analito de interés y luego graficar una curva de calibración utilizando el estándar interno. Para ello se debe:

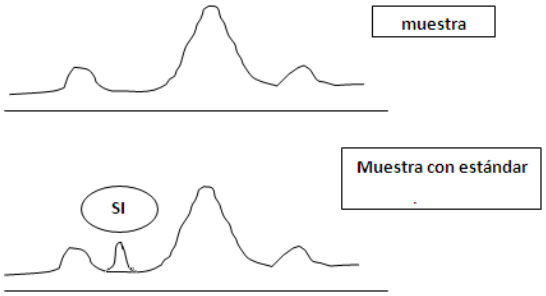


Figura 19. Análisis cuantitativo utilizando un estándar interno.

1. Agregar una cantidad exacta del estándar interno a la muestra desconocida.
2. Correr la mezcla en el cromatografo.
3. Calcular la relación de áreas.
4. Determinar la relación de concentraciones y los factores de respuesta a partir de la curva de calibración.
5. Determinar la concentración del analito problema.

$Area_x = F_{Rx}\ (Conc._x)$

$Area_{SI} = F_{RSI}\ (Conc_{SI})$

$Conc._x = (Area_x/Area_{SI})\ (Conc._{SI}/F_{Rx})$

Requerimientos:

- el estándar debe ser un compuesto puro
- los picos deben estar bien resueltos en las condiciones de GC utilizadas
- el compuesto utilizado como estándar nunca debe estar presente en la muestra a analizar
- el compuesto utilizado como estándar debe encontrarse en concentraciones similares a los de los componentes que se desea cuantificar.

Análisis de gases

El análisis de gases es una de las principales aplicaciones de las columnas de relleno GSC. Las características de columnas de relleno que las hacen ideales para el análisis de gases son las siguientes:

- El material adsorbente proporciona grandes áreas de superficie de contacto, permitiendo la máxima interacción con los gases que pueden ser difíciles de retener en las fases estacionarias liquidas.

- Se pueden analizar muestras de gran tamaño, obteniendo límites de detección bajos.
- Algunas columnas de relleno puede ser configuradas para correr por debajo de la temperatura ambiente, lo que también aumenta la retención de los solutos gaseosos.
- Solo las combinaciones de varias columnas y / o la válvulas hacen que sea posible optimizar el análisis de una muestra en particular.

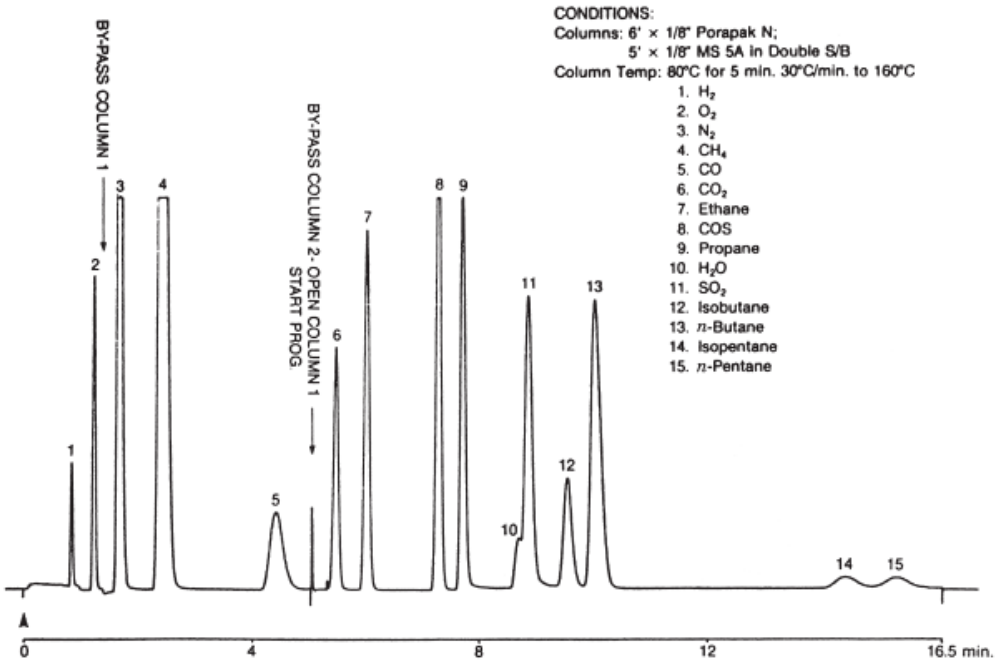


Figura 20. Cromatograma de un análisis de gases.

Las válvulas de muestreo de gases también son comunes en estos instrumentos. Una configuración común es una válvula de seis vías, Es operada en una de las dos posiciones: una para llenar el bucle de la muestra y la otra para "inyectar" la muestra. No hay volumen muerto con válvulas de muestreo de gases y la reproducibilidad es muy buena.

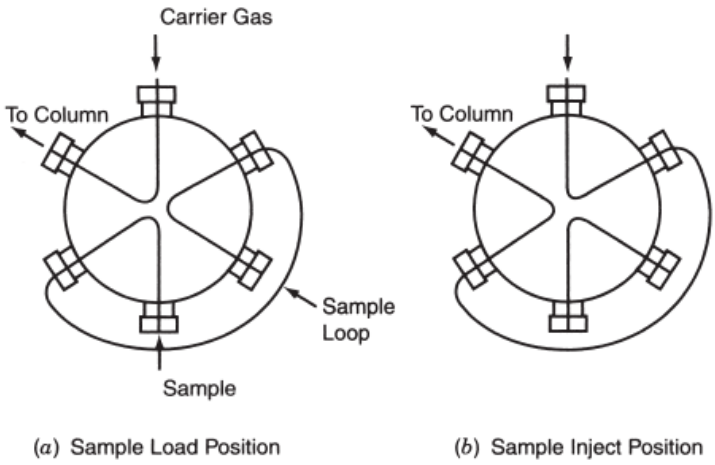


Figura 21. Válvula de muestreo.

Las válvulas pueden estar contenidas en hornos separados para asegurar la reproducibilidad cuantitativa del muestreo. La presión de la muestra en estas válvulas es importante para la correcta cuantificación. Sin embargo, si el bucle de la muestra está a la presión ambiental y la entrada de la columna está a una presión elevada como sea necesario para el análisis, un cambio grande en la line base se observa a menudo. Para eliminar este problema, la muestra del bucle puede ser cargada a las mayores presiones.

Por otra parte, la columna puede ser operada a una presión constante en lugar de un flujo constante que es lo más común.

Los cromatógrafos de gases utilizados para el análisis de gases por lo general están equipados con detectores de conductividad térmica (TCD), que son universales, estables y moderadamente sensibles y suelen funcionar con helio como gas de arrastre. Dado que la mayoría de los detectores de conductividad térmica son diferenciales y tienen dos elementos activos, ambos elementos pueden ser utilizados para arreglos especializados de la columna, incluyendo la operación de doble columna [11].

METODOLOGÍA

La elaboración de los procedimientos químicos para el análisis de los gases refrigerantes R-12 y R-22 se llevó acabo en las dos siguientes etapas:

Etapa 1

Recopilación de la información necesaria de fuentes bibliográficas.

Etapa 2

Selección de los documentos que brindaron mayor información útil de acuerdo a los requerimientos del análisis y a los recursos del laboratorio, posteriormente elaboración de los procedimientos químicos basados en el apéndice C de la ARI-700.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

1) PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE AGUA EN REFRIGERANTES NUEVOS Y RECUPERADOS, POR VALORACIÓN COULOMBIMÉTRICA DE KARL FISCHER.

1.1) OBJETIVO

1.2) ALCANCE

1.3) DEFINICIONES

1.4) PRINCIPIO

1.5) APLICABILIDAD

1.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

1.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

1.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

1.9) PROCEDIMIENTO

1.10) FLUJOGRAMA

1) PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE AGUA EN REFRIGERANTES NUEVOS Y RECUPERADOS, POR VALORACIÓN COULOMBIMÉTRICA DE KARL FISCHER.

1.1) OBJETIVO

El objetivo de este método de ensayo es determinar la humedad en los refrigerantes nuevos o regenerados por el método coulumbimétrico de Karl Fischer.

1.2) ALCANCE

Este método de prueba se usa con refrigerantes de baja, media y alta presión.

1.3) DEFINICIONES

Las definiciones de esta parte son idénticas a las de la norma ARI 700 y 740.

1.4) PRINCIPIO

La volumetría Karl Fischer (KF) se basa en la reacción redox del agua, el yodo y el dióxido de azufre:

$$H_2O + I_2 + SO_2 \rightarrow 2HI + SO_3$$

El solvente es normalmente una mezcla de metanol y una base orgánica débil (piridina, imidazol, etc), la base sirve para neutralizar los productos de reacción. En volumetría coulombimétrica KF, el yodo se genera en el ánodo en proporción directa a la cantidad de agua introducida, y el punto final se detecta con la primera aparición de I_2 libre, la cantidad de analito se determina a partir de la corriente y el tiempo necesario para completar la valoración. El refrigerante adicionado se evapora, por lo que el solvente se puede usar repetidamente hasta que el SO_2 o la solución de base se consuman.

1.5) APLICABILIDAD

Este método es aplicable a la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de agua en los refrigerantes de baja, media y alta presión.

1.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Ninguno de los refrigerantes probados interfiere con la titulación. Los agentes oxidantes tales como $MN0_4$, $Cr2O_7^{-2}$, H_20_2, Fe (III), Cu (II) y agentes reductores como el S^{-2}, tiosulfatos y Sn (II) interfieren. Además, compuestos como óxidos básicos y las sales de ácidos débiles (por ejemplo, $NaHC0_3$) pueden formar agua con el reactivo KF. Normalmente ninguna de estas interferencias están presentes en los refrigerantes nuevos o regenerados.

1.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

1.7.1) *Sensibilidad:*

La sensibilidad de este método usando una muestra de 10 g es de 1 ppm. El manejo de la muestra debe ser extremadamente cuidadoso para lograr esta sensibilidad.

1.7.2) *Precisión y exactitud:*

La media de los análisis (X), la desviación estándar (σ) y el límite de confianza del 95% (CL), establecidos por la precisión de un técnico que trabajo con este método se muestran en la Tabla 1.1.
Los datos de la Tabla 1.1 se calcularon a partir de 17 análisis repetidos de una muestra (aproximadamente 10 g), realizados por un analista durante un período de dos días.
Las muestras que se encuentran en la Tabla 1.2 fueron probadas para el porcentaje de recuperación total. Dichas muestras se prepararon para el análisis de R-12 y R-22 a 4,8 ppm y 7,1 ppm, respectivamente, y luego se contaminaron los refrigerantes con cantidades conocidas de agua. Ambas muestras fueron mezcladas durante de 24 horas antes de analizar. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2.
El porcentaje de recuperación total de cada muestra fue del 99,3% para R-12 y el 99,7% de recuperación para el R-22.

1.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

1. Sistema coulombimétrico KF (contiene un tubo de secado para la ventilación de refrigerante, soluciones ánodo y cátodo, tabique, y vaporizador de agua).
2. Drierite, (sulfato de calcio, agente desecante) 20-40 mesh (tamaño de particula).
3. Desecador, conteniendo Drierite.
4. Cilindro para la toma de muestra del Refrigerante, por ejemplo, 50 mL, 500 mL, 1000 mL, cilindros de acero inoxidable de dos extremos con terminación de 1/4 inch FNPT (1800 psig), cilindro de acero de 2.2 libras.
5. Válvula de acero inoxidable integral bonnet non-rotating stem, de 1/4 inch MNPT X 1/4 inch FNPT.
6. Válvula brass screwed-bonnet needle valve, 1/4 inch MNPT.
7. conector estándar macho Luer 10-32 de hilo de aguja, cortar los hilos en la parte de atrás un 1/8 de pulgada (los hilos vienen demasiado largos).
8. aguja, 19 gageLuerlock, de 4-1/2 inch de longitud.
9. accesorio de compresión de 1/4 inch x 1/4 de inch, AN adaptador abocinado hembra.
10. Quick Seal Flare Cap, No. NFT5-4, 1/4 inch tubular seal gasket.

11. Aguja de inyección de la muestra y válvula adjunta (ver la Figura 1.1).
12. Jeringa, 10 mL (a prueba de gases).
13. aguja de la jeringa, 19 gage-4 inch (punta desviada).

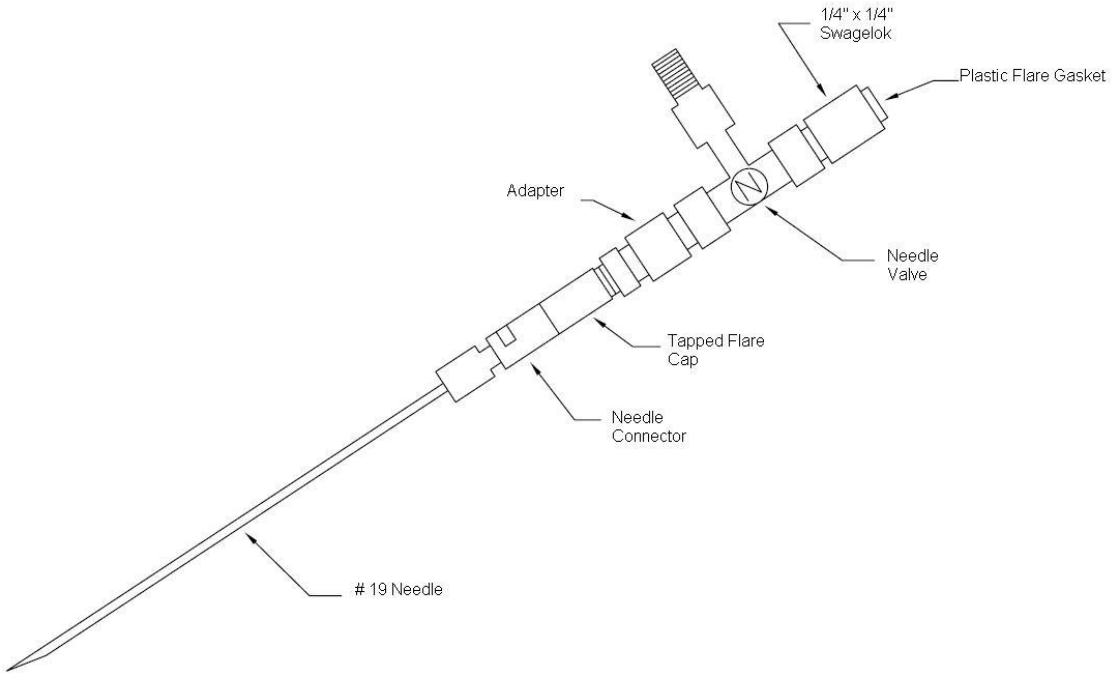


Figura 1.1. Aguja de inyección de la muestra y válvula adjunta.

1.9) PROCEDIMIENTO

1.9.1) *Verificación:*
Compruebe que el instrumento está funcionando con precisión y exactitud mediante la inyección de un estándar de humedad de concentración conocida antes de probar la muestra.

1.9.2) *Análisis de las muestras:*
Nota: Para minimizar la contaminación de humedad, la muestra debe ser introducida directamente desde el cilindro de la muestra de refrigerante en el valorador coulombimétrico, es decir, evitar la transferencia a un envase secundario, siempre que sea posible. Además, los efectos de la contaminación por humedad y la distribución de fase se reducirán al mínimo si el recipiente de la muestra está lleno de un 60-80% de

líquido refrigerante. Si la muestra es un refrigerante de muy alta presión, enfriar el cilindro a aproximadamente 14 K [25.0 ^{o}F] por debajo de la temperatura crítica (Tc) del refrigerante y esperar 30 minutos para que el equilibrio se establezca antes de iniciar el análisis.

1.9.2.1) Consulte el manual de instrucciones para la instalación del analizador de humedad y el funcionamiento. La sensibilidad del instrumento debe fijarse en 0,10 y se debe colocar un tabique nuevo (septa).

1.9.2.2) Encienda en el analizador y el agitador magnético y espere hasta que la corriente de fondo (µg H_2O por segundo) haya alcanzado un nivel bajo y estable. Puede que sea necesario "sacudir" el recipiente de valoración, para poner en contacto cualquier cantidad mínima de agua que se encuentre en las paredes interiores superiores con la solución del ánodo. Los niveles óptimos están por debajo de 0,10 microgramos de agua por segundo (normalmente 0,02 a 0,05).

NOTA:
Si después de 15 minutos no se obtiene una corriente de fondo (menor a 0,1 g por segundo) o si la solución del cátodo se vuelve de un oscuro color marrón rojizo, apague el medidor de humedad y, con un pequeño embudo, renovar la solución del ánodo y el cátodo. Además, si persiste una lectura negativa (I_2 libre en la solución del ánodo), introducir una gota de R-113 ó de una solución humectante de metanol-agua en el recipiente para eliminar el I_2 en exceso, a través de la reacción con el agua y producir una señal de fondo positiva. Esta solución humectante puede prepararse adicionando una pequeña cantidad de agua (normalmente menos de 500 ppm) al metanol ó al R-113.

1.9.2.3) Con una pistola de calor, secar la rosca del extremo de la válvula del cilindro de la muestra que contiene una válvula de alivio de presión (350 psi a 400 psi) y el vástago de la válvula del cilindro (1/4 pulgadas MNPT x 1/4 pulgada FNPT).

1.9.2.4) Retire el acoplamiento la aguja/la válvula de aguja (ver Figura 1.1) del horno o de desecador e inmediatamente conectar a la válvula del cilindro de la muestra.

1.9.2.5) Abra la válvula del cilindro de muestra del refrigerante, a continuación, abra lentamente la válvula de aguja y purgue con una pequeña cantidad de muestra de la fase líquida para limpiar el aire de la aguja (de 1 a 2 segundos de purga). Cierre las dos válvulas.

1.9.2.6) Con una pistola de calor (posición alta), secar cuidadosamente la aguja de 20 a 30 segundos.

1.9.2.7) Pesar el cilindro de la muestra de refrigerante más el accesorio en una balanza de carga superior (con precisión de 0,1 g) y registrar en una hoja de trabajo.

1.9.2.8) usando un soporte universal, pinzas y un aro metálico, invertir y colocar el cilindro de la muestra de tal manera que la aguja perfore el tabique y se sumerja en el cubo de la aguja. La aguja debe ser sumergida una pulgada por debajo de la superficie de la solución KF.

NOTA:
La corriente de fondo se elevará después de insertar la aguja.

1.9.2.9) En este momento el instrumento debe haber sido activado y preestablecido para empezar la titulación 5 minutos después, además también se debe haber verificado que la corriente de fondo está en el valor más bajo (0,02 mg a 0,05 mg).

NOTAS:
1. No iniciar la titulación hasta que la corriente de fondo se haya estabilizado en un valor de µg bajo.
2. La señal de fondo del valorador coulombimétrico (dada como µg H_2O por segundo) se resta del resultado del análisis y representa la humedad de fondo supuestamente acumulada durante el tiempo necesario para introducir y para titular la muestra. El valor de fondo restado es el valor final leído justo antes de que comience la adición de la muestra. Un valor de fondo elevado dará lugar a un resultado erróneamente bajo (es decir, un valor negativo). Por lo tanto, es importante que el valor de fondo sea lo más pequeño (pero correcto) como sea posible. A menudo, es necesario físicamente "agitar" la celda de valoración para enjuagar la humedad acumulada en las paredes internas en la solución de KF. Esta operación normalmente acelera el proceso de llegar a una señal de fondo baja.

1.9.2.10) Asegurarse de que el tubo desecante esté libre de obstrucciones.

1.9.2.11) Introduzca el peso del cilindro (W1) del numeral **1.9.2.7** en el medidor de humedad, si es aplicable.

1.9.2.12) si es aplicable, remover cualquier número antes de tomar el segundo peso de la muestra.

1.9.2.13) Cuando el medidor de humedad es estable (mantiene una señal de fondo de poca intensidad), iniciar la corrida, abrir lentamente la válvula de aguja e introducir la muestra a una tasa moderada de tal manera que no se observe formación de espuma en la superficie de la solución KF. Añadir a una velocidad tal que de 15 g a 20 g de la muestra se introduzca en un período aproximado de 10 minutos.

1.9.2.14) Por lo general, para una mayor exactitud es deseable una muestra de 20 g. Observe la lectura en microgramos o potencial de la celda. Si durante la adición de la muestra este número sube rápidamente a un valor relativamente grande (rango: 200 a 300), esto significa que la muestra tiene un alto contenido de humedad, y es suficiente un tamaño de muestra más pequeño de lo normal (de 5 a 10 g) para el análisis.

1.9.2.15) Después de que el tamaño de muestra adecuad se ha añadido, iniciar la titulación, o después de que la cuenta regresiva finaliza el culombímetro comenzará la valoración.
NOTA: Si la muestra tiene alto contenido de humedad, la tasa de titulación no podrá ser superior a la tasa de adición de H_2O y la valoración debe darse por concluida (cerrando la válvula de aguja) antes de que se agregue demasiada muestra. Por el contrario, si la cantidad de muestra añadida es pequeña (4 a 5 g) y el nivel de humedad también es pequeño (de 5 ppm a 10 ppm), para lograr una mayor exactitud, la muestra debe volverse a analizar con un retraso de adición de muestras más largo (10 minutos por ejemplo).

1.9.2.16) Retire y pese de nuevo el cilindro de la muestra con todos los accesorios, con una precisión de 0,1 g (W_2).

NOTA: Si se toma una cantidad de muestra pequeña, se recomienda registrar pesos con una precisión de 0,01 g.

1.9.2.17) Introduzca el peso del numeral **1.9.2.16** en el medidor de humedad si es aplicable, o registrar el peso final del cilindro con una precisión de 0,1 g en una hoja de trabajo.

1.9.2.18) Calcular e imprimir el resultado de ppm o microgramos de agua obtenidos.

1.9.2.19) Cálculo:

$$Concentración\ de\ la\ humedad, ppm = \frac{microgramos\ de\ H_2O}{gramos\ de\ muestra\ (W_1 - W_2)}$$

Informe de los resultados con una precisión de 1 ppm. Si los resultados son menores de 2 ppm, reporte como “menor a 2 ppm”.

NOTA:
La experiencia ha demostrado que los resultados de la humedad errados que difieren de las especificaciones son casi siempre consecuencia del muestreo pobre y / o inadecuado. Además, se debe tener en cuenta que la contaminación por humedad se produce más fácilmente cuando la humedad relativa es alta por lo que se requiere mayor cuidado en estos casos.

Table 1.1 Single Operator Method Precision

	Mean ($\bar{X}$)	Standard Deviation (σ)	95% Confidence Limit
Water (R-12), ppm by weight	10.6	0.11	0.26
Water (R-22), ppm by weight	28.1	0.29	0.77

Table 1.2 Testing for Percent Water Recovery

	Original Value	Amount Contaminated	Calculated Total	Recovered Total	Percent Recovery
Water (R-12), ppm by weight	6.8	6.9	13.7	13.6	99.3
Water (R-22), ppm by weight	19.2	19.0	38.2	38.1	99.7

1.10) FLUJOGRAMA PARA EL ANÁLISIS DE AGUA

3.1. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR AGUA

Análisis de las muestras

Encienda el analizador y el agitador magnético y espere hasta que la corriente de fondo (µg H_2O por segundo) haya alcanzado un nivel bajo y estable.

Con una pistola de calor, secar la rosca del extremo de la válvula del cilindro de la muestra que contiene una válvula de alivio de presión (350 psi a 400 psi) y el vástago de la válvula del cilindro (1/4 pulgadas MNPT x 1/4 pulgada FNPT).

Retire el acoplamiento la aguja/la válvula de aguja del horno o de desecador e inmediatamente conectar a la válvula del cilindro de la muestra.

Abra la válvula del cilindro de muestra del refrigerante, despues, abra lentamente la válvula de aguja y purgue con una pequeña cantidad de muestra de la fase líquida para limpiar el aire de la aguja; Cierre las dos válvulas.

Con una pistola de calor, secar cuidadosamente la aguja de 20 segundos a 30 segundos.

Pesar el cilindro de la muestra de refrigerante más el accesorio.

usando un soporte universal, pinzas y un aro metálico, invertir y colocar el cilindro de la muestra de tal manera que la aguja perfore el tabique y se sumerja en el cubo de la aguja. La aguja debe ser sumergida una pulgada por debajo de la superficie de la solución KF.

programar el equipo para comenzar la titulacion en 5 minutos y verificar que la corriente de fondo esta en el valor mas bajo.

Asegurarse de que el tubo desecante esté libre de obstrucciones.

Introduzca el peso del cilindro del numeral **1.9.2.7** en el medidor de humedad, si es aplicable.

Cuando el medidor de humedad es estable (mantiene una señal de fondo de poca intensidad), iniciar la corrida, abrir lentamente la válvula de aguja e introducir la muestra a una tasa moderada de tal manera que no se observe formación de espuma en la superficie de la solución KF. Añadir a una velocidad tal que de 15 g a 20 g de la muestra se introduzca en un período aproximado de 10 minutos.

Por lo general, para una mayor exactitud es deseable una muestra de 20 g. Observe la lectura en microgramos o potencial de la celda. Si durante la adición de la muestra este número sube rápidamente a un valor relativamente grande (rango: 200 a 300), esto significa que la muestra tiene un alto contenido de humedad, y es suficiente un tamaño de muestra más pequeño de lo normal (de 5 a 10 g) para el análisis.

Después de que el tamaño de muestra adecuado se ha añadido, iniciar la titulación, o después de que la cuenta regresiva finaliza, el culombímetro comenzará la valoración.

Retire y pese de nuevo el cilindro de la muestra con todos los accesorios.

Introduzca el peso del numeral **1.9.2.16** en el medidor de humedad si es aplicable.

imprimir y calcular el resultado de ppm de agua como se indica en el numeral **1.9.2.19.**

2) PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE CLORO EN REFRIGERANTES POR LA PRECIPITACIÓN DEL CLORURO DE PLATA.

2.1) OBJETIVO

2.2) ALCANCE

2.3) DEFINICIONES

2.4) PRINCIPIO

2.5) APLICABILIDAD

2.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

2.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

2.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

2.9) PROCEDIMIENTO

2.10) FLUJOGRAMA

2) PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE CLORO EN REFRIGERANTES POR LA PRECIPITACIÓN DEL CLORURO DE PLATA.

2.1) OBJETIVO

El objetivo de este método de ensayo es determinar cualitativamente la presencia de cloro en refrigerantes nuevos y regenerados.

2.2) ALCANCE

Este método de prueba es para refrigerantes de baja, media y alta presión.

2.3) DEFINICIONES

Las definiciones para esta parte son idénticas a la norma ARI 700 y 740.

2.4) PRINCIPIO

La determinación cualitativa de cloro en los refrigerantes se basa en la precipitación de los aniones como cloruros de plata:

$$Ag^{+} + C\,l^{-} + AgCl_{(s)}$$

El refrigerante se adiciona a una solución de nitrato de plata en metanol. La aparición de turbidez indica la presencia de cloro y se reporta como "fallo". Si no se observa turbidez, el cloro está dentro de los límites aceptables y se reporta como “pasa”.

2.5) APLICABILIDAD

Este método es aplicable a la determinación cualitativa de cloro en refrigerantes de alta, mediana y baja presión.

2.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Ninguno de los refrigerantes probados interfiere en la determinación de cloro. Los aniones de ácidos débiles pueden considerarse una interferencia en la determinación, pero estas interferencias no están normalmente presentes en los refrigerantes nuevos o regenerados. Las muestras que contienen lubricantes y aceites insolubles pueden mostrar una neblina visual o turbidez leve, sin embargo, dichos niveles de lubricante o

aceite necesarios para demostrar la turbidez visual, no están normalmente presentes en los refrigerantes nuevos o regenerados.

2.7) LA SENSIBILIDAD

La sensibilidad de la prueba utilizando 5 mL de muestra en 5 mL de metanol que contiene tres gotas de solución de $AgNO_3$ saturada es de aproximadamente 3 ppm. Se debe tener cuidado en la manipulación de las muestras para evitar la contaminación cruzada cuando se realice esta prueba.

2.8) REACTIVOS Y EQUIPOS

1. Tubo capilar de acero inoxidable
2. Balanza de 1000 g x 0.1 g
3. Metanol anhidro
4. Nitrato de plata
5. Cilindro de acero inoxidable de 75 mL
6. Two 1/4 inch stainless steel valves with MNPT fittings
7. Two 1/4 inch FNPT X 1/4 inch flare fittings
8. 1/16 inch X 1/4 inch stainless steel tube compression fitting reducing union
9. 1/4 inch compression fitting X 1/4 inch flare AN female adaptor
10. 1/4 inch X 1/4 inch copper flare connector
11. 1/4 inch inlet MNPT X 1/4 inch outlet FNPT pressure relief valve
12. Pipeta graduada de 10 mL
13. Beaker de 100 mL

2.9) PROCEDIMIENTO

2.9.1) *Tubo capilar Conector de acero inoxidable:* Tome un tubo de acero inoxidable de 1/16 "x .007 y conéctele una tuerca de a 1/16" y la férula. Conéctelo a una unión reductora de 1/16" x 1/4 y después, conéctelo al adaptador abocinado de 1/4" x 1/4". El adaptador puede ser conectado al conjunto del justo antes de cada determinación de cloro.

2.9.2) *Conjunto cilindro para la toma de muestra:* El cilindro se utiliza como aparato de muestreo para la determinación de cloro en refrigerantes de mediana y alta presión. Para completar este conjunto, todos los accesorios de tubería deben tener teflón en cada unión para asegurar un sellado adecuado.

Conecte la válvula de alivio de presión al cilindro de 75 ml de acero inoxidable. Conecte una de las válvulas de acero inoxidable de 1/4 "MNPT x 1/4" MNPT a la válvula de alivio

de presión. Conecte una unión de 1/4 "FNPT x 1/4" a la válvula. Al otro lado del cilindro de 75 mL, conectar la otra válvula de 1/4" MNPT x 1/4 "MNPT. La toma de muestras siempre debe ocurrir desde el lado del cilindro de 75 mL, que no emplea la válvula de alivio de presión.

2.9.3) Análisis de muestras

2.3.9.3.1) Limpie bien el cilindro de acero inoxidable de 75 mL, la válvula, el tubo capilar, el conector de cobre y el beaker de 100 mL antes de iniciar la prueba. Introducir en un horno todos los componentes a 110 ° C y hacer vacío.

2.3.9.3.2) Pese el conjunto del cilindro de 75 mL vacío con una precisión de 0,1 g y designar este peso como X.

2.3.9.3.3) conecte el accesorio de cobre a la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y a la válvula del cilindro en el cual se va a tomar la muestra. Abra la válvula de cilindro que contiene el refrigerante; aflojar el conector y rápidamente apretarlo nuevamente. Esto purgará el conector eliminando aire.

2.3.9.3.4) Invertir el cilindro que contiene el refrigerante conectado al conjunto del cilindro de 75 mL en el cual se va a realizar la toma de muestra. Abrir las válvulas de ambos cilindros. Permitir que el refrigerante se introduzca en el cilindro de 75 mL hasta obtener de 30 a 40 g de refrigerante como muestra.

NOTA:
Para los refrigerantes de muy alta presión (R-13, R-23, R-503), es necesario pre-enfriar el cilindro que contiene el refrigerante y el conjunto del cilindro para la toma de la muestra a 40 º F (4 º C) con el fin de proporcionar suficiente fase líquida de las muestras para esta prueba.

2.3.9.3.5) Cierre la válvula de cilindro que contiene el refrigerante y colóquelo en posición vertical. Cierre la válvula del cilindro que contiene la muestra, afloje el conector de 1/4" y retire el conjunto del cilindro de 75 mL.

2.3.9.3.6) Volver a pesar el conjunto del cilindro de 75 mL con el refrigerante y designar a este valor como Y. El peso del refrigerante está dada por Y - X = gramos de refrigerante en la muestra. (Valor de X se encuentra en el paso **2.3.9.3.2** anterior).

2.3.9.3.7) Calcular el volumen de refrigerante en la muestra:

$$\text{volumen} = \frac{\text{gramos de muestra}}{\text{densidad}}$$

NOTA:
La densidad de cada refrigerante esta en la tabla 1.

2.3.9.3.8) Añadir el mismo volumen de metanol como el volumen de refrigerante hallado en el paso **2.3.9.3.7** en un beaker de 100 mL. Por cada 5 ml de metanol utilizado, añadir tres gotas de solución saturada de nitrato de plata. Además, agregue una gota de ácido nítrico concentrado a la solución antes de añadir la muestra de refrigerante.

NOTA:
Esta prueba para cloro sólo es válida si la solución de la muestra tiene pH ácido, Esto evita que:

$$Ag^+ + OH^- + Ag(OH) \rightarrow Ag_2O$$ si el pH de la muestra es >7

2.3.9.3.9) Conecte el tubo capilar limpio al conjunto del cilindro que contiene la muestra de refrigerante y poco a poco introducir toda la muestra en la solución metanol/nitrato de plata.

2.3.9.3.10) si hay turbidez, el ensayo se reporta como "fallo". Si no existe turbidez, el ensayo se reporta como "pasa".

NOTA:
Para refrigerantes de baja presión, vierta aproximadamente 25 mL del refrigerante en un beaker de 100 mL y proceder como en el paso **2.3.9.3.8**. Después de añadir la solución metanol/ nitrato de plata, si alguna turbidez está presente en la fase del metanol, el resultado es informado como "fallo".

Tabla 1.

Densidades de algunos refrigerantes a 25 °C	
Refrigerante	**Densidad g/mL**
12	1.311
22	1.194

2.10) FLUJOGRAMA PARA EL ANÁLISIS DE CLORO

3.2. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR CLORO

MONTAJE DEL EQUIPO

Tubo capilar de acero inoxidable:

A un tubo de acero inoxidable de 1/16" x 0.007 conectarle una tuerca de 1/16" y la férula. Despues conectar este a una unión reductora de 1/16" x 1/4" y por último acoplar todo al adaptador abocinado.

Conectar la válvula de alivio de presión al cilindro de 75 mL de acero inoxidable.

Conectar una de las válvulas de acero inoxidable de 1/4 "MNPT x 1/4" MNPT a la válvula de alivio de presión.

Conectar una unión de 1/4 "FNPT x 1/4" a la válvula. Al otro lado del cilindro de 75 mL, conectar la otra válvula de 1/4" MNPT x 1/4" MNPT.

La toma de muestras siempre debe ocurrir en el lado del cilindro de 75 mL (el que no emplea la válvula de alivio de presión).

TOMA DE MUESTRA

Introducir en un horno todos los componentes a 110 °C y realizar vacío.

Pesar el conjunto del cilindro de 75 mL vacío con una precisión de 0,1 g y designar este peso como X

Conectar el accesorio de cobre a la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y a la válvula del cilindro en el que se va a tomar la muestra.

Abrir la válvula de cilindro que contiene el refrigerante; aflojar el conector y rápidamente apretarlo. Esto purgará el conector eliminando aire

Invertir el cilindro que contiene el refrigerante, abrir las valvulas de ambos cilindros. Recoger de 30 a 40 g de refrigerante.

Cerrar la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y colocar en posición vertical. Cerrar la válvula del cilindro que contiene la muestra, aflojar el conector de 1/4" y retirar el conjunto del cilindro de 75 mL.

Pesar el conjunto del cilindro de 75 mL con el refrigerante y designar este valor como Y. El peso del refrigerante está dado por Y - X = gramos de refrigerante en la muestra.

Calcular el volumen de refrigerante como se muestra en el numeral **2.4.4.2.7**

ANALISIS DE MUESTRA

Añadir el mismo volumen de metanol como el volumen de refrigerante hallado en un beaker de 100 mL.

Por cada 5 mL de metanol utilizado, añadir tres gotas de solución saturada de nitrato de plata. Agregar una gota de ácido nítrico concentrado a la solución antes de añadir la muestra de refrigerante.

Conectar el tubo capilar limpio al conjunto del cilindro que contiene la muestra de refrigerante y poco a poco introducir toda la muestra en la solución metanol/nitrato de plata.

Si hay turbidez, el ensayo se reporta como "fallo". en caso contrario, el ensayo se reporta como "pasa".

3) PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE ACIDEZ EN REFRIGERANTES POR TITULACIÓN.

3.1) OBJETIVO

3.2) ALCANCE

3.3) DEFINICIONES

3.4) PRINCIPIO

3.5) APLICABILIDAD

3.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

3.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

3.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

3.9) PROCEDIMIENTO

3.10) FLUJOGRAMA

3) PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE ACIDEZ EN REFRIGERANTES POR TITULACIÓN.

3.1) OBJETIVO

El objetivo de este método de ensayo es determinar la cantidad de acidez en refrigerantes nuevos y regenerados.

3.2) ALCANCE

Este método de prueba es aplicable a refrigerantes de baja, media y alta presión.

3.3) DEFINICIONES

Las definiciones para esta parte son idénticas a la norma ARI 700 y 740.

3.4) PRINCIPIO

Una cantidad conocida de refrigerante es añadida, o se hace burbujear a través de una mezcla de tolueno, isopropanol y agua con el indicador azul de bromo timol. La acidez impartida por el disolvente de extracción se valora con hidróxido de potasio estándar hasta el punto final del indicador. La acidez es reportada en ppm como HCl.

3.5) APLICABILIDAD

Este método es aplicable a la determinación cuantitativa de acidez de refrigerantes de baja, media y alta presión.

3.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Ninguno de los refrigerantes interfiere con la determinación de acidez. La prueba se debe realizar rápidamente después de llevar la solución indicadora a su punto final (color verde) para evitar interferencias con el dióxido de carbono atmosférico.

3.7) LA SENSIBILIDAD

La sensibilidad de la prueba de acidez utilizando 50 g de muestra en 100 g de disolvente de extracción es de 0,1 ppm. Se debe tener cuidado en la manipulación de la muestra para evitar contaminación cruzada durante la realización esta prueba.

3.8) REACTIVOS Y EQUIPOS

1. Capillary tubing 1/16 inch X 0.007 inch tetrafluoroethylene.

2. Top loading balance, 1000 g with 0.1 g resolution.

3. 100 mL stainless steel double-ended, 1/4 inch FNPT cylinder (1800 psig).

4. Two 1/4 inch stainless steel valves with MNPT fittings.

5. Two 1/4 inch FNPT X 1/4 inch flare fittings.

6. 1/16 inch X 1/4 inch stainless steel tube compression fitting reducing union.

7. 1/4 inch compression X 1/4 inch flare AN female adaptor.

8. 1/4 inch X 1/4 inch copper flare connector.

9. 1/4 inch inlet MNPT X 1/4 inch outlet FNPT pressure relief valve (350 to 400) psig.

10. Erlenmeyer de 250 mL.

11. Indicador azul de bromotimol.

12. Isopropanol grado analítico.

13. Tolueno grado analítico.

14. Hidróxido de potasio en metanol 0.1 N.

15. Acido sulfúrico 0.1 N.

16. Metanol (anhidro, grado analítico).

17. Agitador magnético.

18. Agua destilada.

19. Bureta (de 10 mL con graduación de 0.05 mL).

3.9) PROCEDIMIENTO

3.9.1) Tome un tubo de acero inoxidable de 1/16 "x .007 y conéctele una tuerca de a 1/16" y la férula. Conéctelo a una unión reductora de 1/16" x 1/4 y después, conéctelo al adaptador abocinado de 1/4" x 1/4". El adaptador puede ser conectado al conjunto del justo antes de cada determinación de acidez.

3.9.2) *Conjunto cilindro para la toma de muestra*

Es usado para la toma de muestra en cada determinación de acidez, antes del montaje todos los accesorios deben de tener teflón y asegurar un sellado adecuado en cada unión.

Conecte la válvula de alivio de presión al cilindro de 100 mL de acero inoxidable. Conecte una de las válvulas de acero inoxidable de 1/4 "MNPT x 1/4" MNPT a la válvula de alivio de presión. Conecte una unión de 1/4 "FNPT x 1/4" a la válvula. Al otro lado del cilindro de 100 mL, conectar la otra válvula de 1/4" MNPT x 1/4 "MNPT. La toma de muestras siempre debe ocurrir desde el lado del cilindro de 100 mL, que no emplea la válvula de alivio de presión.

3.9.3) *Preparación de los reactivos:*

3.9.3.1) *hidróxido de potasio 0.01 N:*

Pipetear 100 mL de KOH 0,1N en un matraz de l000 mL y aforar con metanol absoluto y mezclar bien.

3.9.3.2) *ácido sulfúrico 0,01 N:*

Pipetear 100 mL de 0.1N solución de ácido sulfúrico en un matraz volumétrico de 1000 ml. Enrasar con agua destilada y mezclar bien.

3.9.3.3) *Solvente de extracción:*

Añadir 495 mL de tolueno a 495 ml de isopropanol. Añadir 10 mL de agua a la solución tolueno / isopropanol y homogeneizar.

3.9.3.4) *Solución indicadora de azul de bromotimol:*

Disolver 1 g de sal de azul de bromotimol en 100 mL de metanol, Mezclar bien y guardar en un frasco con gotero.

3.9.4) *análisis de la muestra:*

3.9.4.1) Limpiar muy bien el cilindro de acero inoxidable de 100 mL, la válvula, el tubo capilar, el conector de cobre y el Erlenmeyer de 250 mL antes de iniciar la prueba. Introducir en un horno todos los componentes a 110 ° C y hacer vacío.

3.9.4.2) Pesar el conjunto del cilindro de 100 mL vacío con una aproximación de 0,1 g y designar este peso como X.

3.9.4.3) conecte el accesorio de cobre a la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y a la válvula del cilindro en el cual se va a tomar la muestra. Abra la válvula de cilindro que contiene el refrigerante; aflojar el conector y rápidamente apretarlo nuevamente. Esto purgará el conector eliminando aire.

3.9.4.4) Invertir el cilindro que contiene el refrigerante conectado al conjunto del cilindro de 100 mL en el cual se va a realizar la toma de muestra. Abrir las válvulas de ambos cilindros. Permitir que el refrigerante se introduzca en el cilindro de 100 mL hasta obtener de 50 a 100 g de refrigerante como muestra.

3.9.4.5) Cierre la válvula del cilindro de 100 mL y establecer el cilindro que contiene el refrigerante en posición vertical. Cerrar la válvula del cilindro muestrador; aflojar el 1 / 4 "conector y retire el conjunto del cilindro.

3.9.4.6) Volver a pesar el conjunto del cilindro del 100 ml con el refrigerante y designar a este valor como Y. El peso del refrigerante está dada por Y - X = gramos de refrigerante en la muestra. (Valor de X se encuentra en la etapa b más arriba).

NOTA:
Para la refrigerantes de baja presión, pesar el cilindro muestrador antes del muestreo y a continuación, agregue el refrigerante directamente, después de la extracción por solvente volver a pesar el cilindro muestreador y obtener por diferencia entre el peso inicial y el final, la cantidad de refrigerante en la muestra.

3.9.4.7) Añadir 100 ml de disolvente de extracción preparado en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Colocar un agitador magnético limpio. Añadir 6 gotas de la solución indicadora a la extracción por solvente y poner en marcha moderada la agitación.

3.9.4.8) Si la la solución extractora solvente/indicador es amarilla, añadir 0,01 N de hidróxido de potasio a través de la bureta hasta que una diferencia apenas perceptible del verde sea visto, media gota puede ser necesaria para alcanzar el verdadero punto final.

3.9.4.9) Si la solución solvente / indicador es verde o azul, añadir ácido sulfúrico 0,01 N a través de la bureta gota a gota hasta que la solución sea de color amarillo y luego proceder como en el escalón inmediatamente superior **3.9.4.8.**

3.9.4.10) Conecte el capilar conector previamente limpiado al cilindro de 100 ml que contiene la muestra de refrigerante y poco a poco introducir toda la muestra en la solución solvente/indicador abriendo gradualmente la válvula del cilindro hasta que esté completamente abierta; el cilindro debe estar sujetado a un anillo (aro metálico) de pie todo el tiempo.

3.9.4.11) Después de que toda la muestra de refrigerante se ha añadido a la solución solvente indicador, si el color de la solución es de color verde o azul, el resultado es reportado como " acidez no detectado " Si la solución es de color amarillo, añadir KOH 0,01 N gota a gota desde la bureta hasta llegar al punto final (color verde). Registrar el volumen consumido de la bureta con una precisión de 0,01 mL (V_f= volumen consumido).

3.9.4.12) El calculo de la acidez total encontrada expresada en ppm de HCl esta dada por:

Ppm de HCl = ((V_f)*Normalidad del KOH* 36500)/ peso de la muestra del refrigerante)

3.10) FLUJOGRAMA PARA ANÁLISIS DE ACIDEZ

3.3. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR ACIDEZ

MONTAJE DEL EQUIPO

Tubo capilar de acero inoxidable:
A un tubo de acero inoxidable de 1/16" x 0.007 conectarle una tuerca de 1/16" y la férula. Despues conectar este a una unión reductora de 1/16" x 1/4" y por último acoplar todo al adaptador abocinado de 1/4" x 1/4".

Conectar la válvula de alivio de presión al cilindro de 100 mL de acero inoxidable.

Conectar una de las válvulas de acero inoxidable de 1/4 "MNPT x 1/4" MNPT a la válvula de alivio de presión.

Conectar una unión de 1/4 "FNPT x 1/4" a la válvula. Al otro lado del cilindro de 100 mL, conectar la otra válvula de 1/4" MNPT x 1/4" MNPT.

La toma de muestras siempre debe ocurrir en el lado del cilindro de 100 mL (el que no emplea la válvula de alivio de presión).

TOMA DE MUESTRA

Introducir en un horno todos los componentes a 110 °C y realizar vacío.

Pesar el conjunto del cilindro de 100 mL vacío con una precisión de 0,1 g y designar este peso como X

Conectar el accesorio de cobre a la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y a la válvula del cilindro en el que se va a tomar la muestra.

Abrir la válvula de cilindro que contiene el refrigerante; aflojar el conector y rápidamente apretarlo. Esto purgará el conector eliminando aire

Invertir el cilindro que contiene el refrigerante, abrir las valvulas de ambos cilindros. Recoger de 50 a 100 g de refrigerante.

Cerrar la válvula del cilindro que contiene el refrigerante y colocar en posición vertical. Cerrar la válvula del cilindro que contiene la muestra, aflojar el conector de 1/4" y retirar el conjunto del cilindro de 100 mL.

Pesar el conjunto del cilindro de 100 mL con el refrigerante y designar este valor como Y. El peso del refrigerante está dado por Y - X = gramos de refrigerante en la muestra.

ANALISIS DE MUESTRA

Añadir 100 mL de disolvente de extracción preparado en un matraz de 250 mL Colocar un agitador magnético limpio. Añadir 6 gotas de solución indicadora a la extracción por solvente y agitar moderada mente.

Si la solución extractora solvente/indicador es amarilla, añadir hidróxido de potasio 0,01 N a través de la bureta hasta que una diferencia perceptible del verde sea visto, media gota puede ser necesaria para alcanzar el verdadero punto final.

Si la solución solvente /indicador es verde o azul, añadir ácido sulfurico 0,01 N a través de la bureta gota a gota hasta que la solución sea de color amarillo y luego proceder como en el escalón inmediatamente superior.

Conectar el capilar conector al cilindro de 100 mL que contiene la muestra de refrigerante y poco a poco introducir toda la muestra en la solución solvente/indicador girando gradualmente la válvula del cilindro hasta abrir totalmente; el cilindro debe estar sujeto a un anillo y de pie todo el tiempo.

Finalmante, si la solución es de color verde o azul, el resultado se reporta como **"acidez no detectada"**. Si la solución es de color amarillo, añadir KOH 0,01 N gota a gota desde la bureta hasta llegar al punto final (color verde). Registrar el volumen consumido de la bureta con una precisión de 0,01 mL (V_f= volumen consumido).

Calcular la acidez total expresada en ppm de HCl como se muestra en el numeral **3.9.4.12.**

4) PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN EN REFRIGERANTES POR MEDICIÓN VOLUMÉTRICA Y/O GRAVIMÉTRICA Y DETERMINACIÓN DE PARTÍCULAS SOLIDAS POR INSPECCIÓN VISUAL.

4.1) OBJETIVO

4.2) ALCANCE

4.3) DEFINICIONES

4.4) PRINCIPIO

4.5) APLICABILIDAD

4.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

4.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

4.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

4.9) PROCEDIMIENTO

4.10) FLUJOGRAMA

4) PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN EN REFRIGERANTES POR MEDICIÓN VOLUMÉTRICA Y/O GRAVIMÉTRICA Y DETERMINACIÓN DE PARTÍCULAS SOLIDAS POR INSPECCIÓN VISUAL.

4.1) OBJETIVO

El objetivo de este método de ensayo es determinar residuos de alto punto de ebullición y partículas visibles en refrigerantes nuevos y regenerados.

4.2) ALCANCE

Este método de prueba es aplicable a refrigerantes de baja, media y alta presión.

4.3) DEFINICIONES

Las definiciones para esta parte son idénticas a la norma ARI 700 y 740.

4.4) PRINCIPIO

Los residuos de alto punto de ebullición (HBR), también llamados como residuos no-volátiles, son determinados por evaporación de una cantidad conocida de refrigerante en un tubo de Goetz a temperatura ambiente o a una temperatura más elevada, luego los residuos remanentes son medidos visualmente o pesados. Si el volumen observado es mayor que la especificación, el tubo se coloca en un horno 60 ^{o}C por 30 minutos, se deja enfriar y el volumen de residuos se vuelve a medir.

Para la determinación gravimétrica, el residuo se redisuelve en un solvente de alta pureza (R-141b) y cuantitativamente se transfiere a un recipiente pequeño de aluminio previamente tarado. El disolvente se elimina por evaporación y el recipiente de aluminio se vuelve a pesar para obtener el peso de los residuos. Antes de la evaporación, el volumen de refrigerante líquido medido es examinado visualmente para detectar la presencia de insolubles tales como fibras, suciedad, óxido, etc. el residuo a partir de muestras de alta presión se redisuelve en un disolvente limpio, se revuelve, y luego se examina visualmente para detectar cualquier partícula insoluble.

4.5) APLICABILIDAD

Este método se aplicable a la determinación cuantitativa de HBR y a la evidencia visible de partículas solidas en todos los refrigerantes. El método fue desarrollado para medir HBR y partículas en el cumplimiento de las especificaciones de la Norma ARI 700 para HBR y partículas solidas.

4.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Con el fin de alcanzar los parámetros estadísticos establecidos para este método, por lo menos 100 mL de muestra de refrigerante se requieren. No se conocen interferencias en este método.

4.7) LA SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

4.7.1) *Sensibilidad*: basada en un volumen de 100 mL de muestra, el método detectará 0,01 mL de HBR, que es la primera marca en la bureta del tubo Goetz. Este valor de 0,01% es la especificación de la Norma ARI 700 para la mayoría de los refrigerantes. El límite de detección en peso es generalmente menor a 0,01% debido a la sensibilidad de la balanza analítica y porque el peso de 0,01 mL de de residuos (normalmente aceite) es menor a 0,01 g, excepto para refrigerantes de muy alta presión, donde el peso de 100 mL de refrigerante líquido es mayor a l00 g.

4.7.2) *Precisión:* La precisión para la determinación de HBR en un porcentaje en volumen de 0.03 resultó ser $^{+}_{-}$ 0.005 con el 95% de nivel de confianza. Esto fue basado en un análisis de R-11 por dos analistas quienes usaron aceite de silicona como el residuo.

4.7.3) *Exactitud*: El error relativo promedio en un 0,03% en volumen se encontró que es el 3,3%.

NOTA: estos parámetros estadísticos no son aplicables a observaciones visuales de partículas.

4.8) REACTIVOS Y EQUIPOS

1. Tubo Goetz graduado de centrífuga: 100 mL
2. perlas de ebullición
3. plato de aluminio desechable
4. probeta de 100 mL

4.9) PROCEDIMIENTO

4.9.1) *Calibración:* Para el procedimiento de los residuos de alto punto de ebullición (HBR), una solución calibradora de 0,03% en peso de aceite de silicona en R-11 puede ser preparada: pesando 0,220 g de aceite de silicona y disolviendo en 500 mL (738 g) de R-11 de alta pureza, mezclar bien, etiquetar y almacenar en una botella de vidrio con tapa en un refrigerador. Otra alternativa que se tiene es pesar 0,187 g de aceite y disolver en 500 mL de solvente R-141b u otro solvente apropiado.

4.9.2) *Análisis de muestras, medición del Porcentaje en volumen de* HBR *y Partículas solidas.*

4.9.2.1) Medir 100 mL de la muestra de refrigerante en el tubo Goetz de la siguiente manera:

4.9.2.1.1) Para refrigerantes de baja presión (R-11, R-113, R-123): añadir 100 mL de líquido refrigerante desde una probeta de vidrio al tubo Goetz. Otra alternativa es añadir líquido refrigerante desde el contenedor de la muestra al tubo Goetz directamente hasta la marca de 100 mL.

4.9.2.1.2) Mientras sostiene firmemente el tubo Goetz, agitar suavemente y examinar visualmente la presencia de partículas solidas (realizar este paso en un lugar iluminado para facilitar la visibilidad de las partículas). Reportar como "pasar" si no se observan partículas. Continuar con el paso **4.9.2.2**.

4.9.2.1.3) Para refrigerantes de media y alta presión: pesar el cilindro de la muestra (con una precisión de 0,1 g). Invertir el cilindro y colocar la apertura de la válvula justo en el interior del cuello del tubo Goetz, abrir cuidadosamente la válvula y permitir que el

líquido se descargue en el interior del tubo, el liquido refrigerante comenzará acumularse (excepto en refrigerantes de muy alta presión (R-503, por ejemplo)), Continúe adicionando muestra hasta que 60 o 75 mL de líquido refrigerante hayan sido recolectados. Cierre la válvula del cilindro contenedor de la muestra. Volver a pesar el cilindro de la muestra y registrar la diferencia de peso como la cantidad de muestra que se agregó.

4.9.2.1.4) Repita el paso **4.9.2.1.2**. Usando un paño limpie las paredes externas del tubo Goetz (pueden estar empañadas) para facilitar la observación visual.

4.9.2.1.5) Para los refrigerantes de muy alta presión (R-503, R-13, R-23), el cilindro de la muestra es previamente enfriado a 4,4 ^{o}C utilizando un baño de agua con hielo (especialmente en días calientes) antes de adicionar la fase liquida en el tubo Goetz, Continúe agregando fase líquida hasta que al pesar nuevamente el cilindro de la muestra, entre 100 y 130 g de refrigerante se hayan adicionado en el tubo Goetz. En este punto, la fase liquida de refrigerante acumulada en el tubo Goetz de poca o nada. Registre este peso como los gramos de muestra adicionados. Añadir 100 mL de un solvente de alta pureza (R-1 1 o R-141b) al tubo, tapar, agitar para disolver cualquier residuo que haya en las paredes internas del tubo, quitar la tapa.

NOTA: asegurarse de que el tubo Goetz y la tapa están totalmente libres de grasas para realizar este ensayo.

4.9.2.1.6) Repita el paso **4.9.2.1.2**.

4.9.2.2) Adicionar una perla de ebullición y luego coloque el tubo Goetz en un baño de maría a 45 ^{o}C. Coloque el tubo de tal forma que se sumerja en el baño hasta la marca de los 20-25 mL. No saque el tubo del baño hasta que todo el refrigerante se haya evaporado por completo (en este punto se observa la desaparición de refrigerante condensado en el cuello del tubo).

4.9.2.3) Retire el tubo Goetz del baño, limpie y seque la parte de afuera y visualmente mida los mililitros de residuo (si los hay) en la parte inferior del tubo (ignorar la perla de ebullición). Medir con precisión de 0,005 mL.

4.9.2.4) Si el residuo observado es menor o igual a 0.01 mL, proceder a los cálculos de la sección de abajo. Si el residuo observado es mayor a 0.01 mL, vaya al paso **4.9.2.5**.

4.9.2.5) Coloque el tubo Goetz en un horno en posición vertical durante 30 minutos a 60 ^{o}C, retirar, enfriar, luego medir y registrar el volumen de residuo (con una precisión de 0,005 mL) en el tubo como en el paso anterior. Para determinar el porcentaje en peso, guarde el residuo del tubo Goetz para la etapa **4.9.3**.

4.9.2.6) Cálculo del porcentaje en volumen:

%v HBR= (A*100)/B
Donde:
A: volumen del residuo el mL en la bureta.
B: volumen de muestra adicionado al bulbo goetz (paso **4.9.2.1**).

NOTA: Para calcular el volumen de muestras de refrigerantes de alta y muy alta presión, el peso de la muestra se divide entre la densidad del líquido, esta densidad es la densidad del refrigerante a la temperatura ambiente (temperatura de trabajo) (ver Tabla 1).
Reporte todos los resultados con una aproximación de 0,01% en volumen. Si los resultados son menores al 0,01%, reporte como "menor al 0,01% en Volumen."

4.9.3) *Análisis de muestras, medición del porcentaje en peso.*

4.9.3.1) Prepare una recipiente de aluminio enjuagándolo con acetona, colocoquelo en una estufa durante 30 minutos a 60 ^{o}C. Retirarlo (usando pinzas) y colocarlo en un desecador hasta que se enfríe (normalmente de 15 a 20 minutos).

4.9.3.2) Usando las pinzas, retire el recipiente del desecador y péselo. (Con una precisión de 0,0001 g).

4.9.3.3) Adicionar 20 mL de un solvente de alta pureza (R-11 o R-l4lb) al tubo Goetz guardado del **4.9.2.5**. Tapar el tubo y agitar para disolver los residuos y / o volver a suspender las Partículas (si existen) en el solvente.

4.9.3.4) Vierta cuidadosamente la solución del tubo Goetz en el recipiente de aluminio. Use dos porciones aproximadamente de 8 mL del solvente para enjuagar el tubo y efectuar una transferencia cuantitativa del residuo. No permita que la perla de ebullición caiga en el recipiente de aluminio, pero si eso llegase a ocurrir, quitar con cuidado usando unas pinzas de metal.

4.9.3.5) Coloque con cuidado el recipiente de aluminio dentro de una campana y permitir que el solvente (R-11 o R-141b) se evapore (otra opción, es colocar el recipiente de aluminio en un baño de agua caliente).

4.9.3.6) Coloque el recipiente en el horno por 30 minutos a 60 ^{O}C, sacar y colocar en el desecador hasta que se enfríe (20 a 30 minutos).

4.9.3.7) Usando las pinzas, retire el recipiente de aluminio, y péselo de nuevo, registrar la diferencia de peso (del paso **4.9.3.2**) como el peso de los residuos.

4.9.3.8) Cálculo del porcentaje en peso:

$$\% \text{ HBR} = (A*100)/B$$

Donde:
A: gramos de residuo obtenidos en el paso **4.9.3.7**.
B: gramos de muestra tomados de **4.9.2.1**.

Nota: Para determinar los gramos de un refrigerante de baja presión (R-11. R-113, R-123, etc), multiplicar el volumen tomado por la densidad (ver Tabla 1).

Reportar los resultados con una aproximación de 0,01% en peso. Si los resultados son <0,01% en peso, reportar como "<0,01% en peso."

4.10) FLUJOGRAMA PARA DETERMINAR PARTÍCULAS SOLIDAS

3.4. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR PARTÍCULAS SOLIDAS

ANÁLISIS DE MUESTRAS, MEDICIÓN DEL PORCENTAJE EN VOLUMEN DE HBR Y PARTÍCULAS SOLIDAS.

- adicionar 100 mL de la muestra de refrigerante en el tubo Goetz**.**
- Mientras sostiene firmemente el tubo Goetz, agitar suavemente y examinar visualmente la presencia de partículas solidas. Reportar como "pasar" si no se observan partículas
- Adicionar una perla de ebullición y luego coloqar el tubo Goetz en un baño de maría a 45 ºC. Coloque el tubo de tal forma que se sumerja en el baño hasta la marca de los 20-25 mL. No saque el tubo del baño hasta que todo el refrigerante se haya evaporado por completo.
- Retire el tubo Goetz del baño, limpie y seque la parte de afuera y mida los mililitros de residuo (si los hay) en la parte inferior del tubo (ignorar la perla de ebullición).
- Si el residuo observado es menor o igual a 0.01 mL, proceder a los cálculos del numeral **4.9.2.6**. Si el residuo observado es mayor a 0.01 mL, Colocar el tubo Goetz en un horno en posición vertical durante 30 minutos a 60 ºC, retirar, enfriar, medir el volumen de residuo y proceder a los calculos del numeral **4.9.2.6**.
- guardar el residuo para determinar el porcentaje en peso.

ANÁLISIS DE MUESTRAS, MEDICIÓN DEL PORCENTAJE EN PESO.

- Preparar una recipiente de aluminio enjuagándolo con acetona y colocandolo en una estufa durante 30 minutos a 60 ºC. Retirarlo y colocarlo en un desecador hasta que se enfríe.
- retirar el recipiente del desecador y pesarlo.
- Adicionar 20 mL de un solvente de alta pureza al tubo Goetz que tiene el residuo guardado. Tapar el tubo y agitar para disolver los residuos y / o volver a suspender las Partículas (si existen) en el solvente.
- Vierta cuidadosamente la solución del tubo Goetz en el recipiente de aluminio. Use dos porciones aproximadamente de 8 mL del solvente para enjuagar el tubo y efectuar una transferencia cuantitativa del residuo. No permita que la perla de ebullición caiga en el recipiente de aluminio, pero si esto llega a ocurrir, quitar con cuidado usando unas pinzas de metal.
- Coloque con cuidado el recipiente de aluminio dentro de una campana y permitir que el solvente se evapore .
- Colocar el recipiente en el horno por 30 minutos a 60 ºC, sacar y colocar en el desecador hasta que se enfríe.
- retirar el recipiente de aluminio, y pesarlo de nuevo.
- Cálcular el porcentaje en peso como se indica en el numeral **4.9.3.8.**

5) ANÁLISIS DE GASES NO CONDENSABLES EN REFRIGERANTES POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.

5.1) OBJETIVO

5.2) ALCANCE

5.3) DEFINICIONES

5.4) PRINCIPIO

5.5) APLICABILIDAD

5.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

5.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

5.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

5.9) PROCEDIMIENTO

5.10) FLUJOGRAMA

5) ANÁLISIS DE GASES NO CONDENSABLES EN REFRIGERANTES POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.

5.1) OBJETIVO

El objetivo de este método es determinar los niveles de gases no condensables en refrigerantes nuevos y regenerados por cromatografía de gases.

5.2) ALCANCE

Este método de prueba es para refrigerantes de media, alta y muy alta presión.

5.3) DEFINICIONES

Las definiciones para esta parte son idénticas a la norma ARI 700 y 740.

5.4) PRINCIPIO

Los gases no condensables (NCG) son medidos en el espacio de vapor por encima de la fase liquida del refrigerante por cromatografía de gas isotérmica usando un detector de conductividad térmica (TCD) y un estándar de calibración externo. Por definición, los NCG incluyen gases como el oxígeno y el nitrógeno (aire), dióxido de carbono, argón y monóxido de carbono. Sin embargo, en las muestra de refrigerantes mas comunes, el aire es el único NCG presente en cantidades significativas y los otros gases no son analizados con frecuencia. Los refrigerantes de presión muy alta (R-13, R-23, R-503) a menudo no contienen fase líquida y son analizados directamente. El equilibrio de NCG entre la fase líquido y la fase de vapor del refrigerante depende de la temperatura y de la naturaleza de la muestra. Las correcciones de temperatura se aplican a resultados y estos se reportan a 24 ^{o}C.

5.5) APLICABILIDAD

Este método es aplicable al análisis cuantitativo de NCG en refrigerantes de media, alta y muy alta presión.

5.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Ninguno de los refrigerantes interfiere en el análisis de NCG, todos eluyen cromatográficamente después del pico del aire. El metano eluye alrededor del 0,10 minutos después del pico de aire y, si está presente en cantidades mayores a 0,10% en volumen comienza a interferir ligeramente. Sin embargo, las cantidades de metano en refrigerantes regenerados normalmente oscila entre 0 y 50 ppm en peso y no interfiere en estos niveles.

5.7) LA SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

5.7.1) *Sensibilidad*

El método detecta aproximadamente el 0,02% en volumen de NCG en cualquiera de los refrigerantes que aparecen en la lista de la ARI 700.

5.7.2) *Precisión*

La precisión se determinó con una concentración de 5,2% en volumen y se encontró que es ± 0,07% en volumen con un límite de confianza del 95%. Esto fue basado en 12 análisis repetitivos de una muestra de R-12 realizado por dos técnicos durante un período de dos días.

5.7.3) *Exactitud*

Un estándar de calibración certificado de 5,1% en volumen (aire en el helio), se analizó 9 veces después de la calibración inicial durante un período de un día por un técnico. El error relativo promedio fue de 1,63%.

5.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

1. Cromatógrafo de gases, equipado con una válvula de inyección manual de muestras, loop de 1 ml y TCD.
2. columna de GC: 6 'x 1 / 8 "Parapack Q, 80-100 mallas, Supelco, Bellefonte, PA.
3. integrador electrónico
4. estándar de calibración: 1,5% en volumen, el aire en helio. Cilindro de 30 lb.
5. Termómetro.
6. Sonda de temperatura.

5.9) PROCEDIMIENTO

5.9.1) Condiciones de operación cromatografica. Establecer las siguientes condiciones en el equipo.
Sensibilidad del detector: baja sensibilidad
Flujo de gas portador: 30 mL por minuto de helio.
Temperatura del detector: 100 ° C
Temperatura del puerto de inyección: 100 ° C
Presión de cabeza: 20 psi
Temperatura de columna: 100 ° C
Válvula de muestreo: en posición de carga
Integrador: método del estándar externo.

5.9.2) *Calibración.*

5.9.2.1) Consulte el manual de operación para familiarizarse con el cromatógrafo de gases (GC).

5.9.2.2) Conecte un tubo tygon de 51 cm de largo y de 1 / 4 " de diámetro interior a la línea de entrada de la muestra al GC y en el otro extremo del tubo colocar un conector hembra de 1 / 4".

5.9.2.3) conecte un pedazo corto de tubo Tygon a la línea de salida de la muestra al GC y poner el otro extremo del tubo en el interior de un beaker con agua.

5.9.2.4) Conecte la línea de entrada de la muestra a la válvula del cilindro que contiene el estándar de calibración.

5.9.2.5) Abrir lentamente la válvula del cilindro que contiene el estándar, y poco a poco purgar con el vapor de la muestra el bucle de la muestra, burbujas en el beaker de la línea de salida indican el proceso de purga. Purgar durante unos 10 segundos con el fin de expulsar el aire del sistema. Una purga de 10 segundos debería ser equivalente a unos 10 mL de vapor.

5.9.2.6) Cierre la válvula del cilindro y, cuando se detenga el burbujeo, inmediatamente gire la válvula de toma de muestras a la posición de "inyectar" e inmediatamente iniciar el sistema de integración GC.

5.9.2.7) Después de que el pico de aire ha eluido (alrededor de 0,4 minutos), girar la válvula de toma de muestras a la posición de carga y terminar la integración.

5.9.2.8) Repita los pasos del **5.9.2.5** hasta el **5.9.2.7** hasta obtener tres análisis consecutivos en los cuales el área del pico del aire sea reproducible.

5.9.2.9) Calcular el factor absoluto de respuesta (ARF) del pico del aire para cada uno de los tres análisis de la siguiente manera:

$$ARF = \frac{Ai}{\%\ en\ Volumen\ de\ aire\ en\ el\ estandar}$$

Dónde:

Ai = área del pico del aire
ARF común = 12.000.

5.9.2.10) Promediar los tres valores de ARF y asignar el valor promedio como el ARF del método. Los tres valores de ARF deben estar alrededor del 1,6% del error relativo promedio.

NOTA: El estándar de calibración debe ser analizado diariamente y el ARF actualizado cuando sea necesario.

5.9.3) Análisis de muestras

Analice la muestra usando las condiciones cromatograficas descritas en **5.9.1.**

5.9.3.1) registrar la temperatura de la fase liquida del refrigerante cuando la fase de vapor es tomada para el análisis con una aproximación de ± 0.5 °C. Si esta información es desconocida (muestras de los clientes, por ejemplo), registrar como tomada a 24 ^{o}C. (Ver notas 2 y 3).

5.9.3.2) Conecte la línea de entrada de muestra a la válvula del cilindro que contiene la muestra, que accede directamente a la fase de vapor de la muestra.

5.9.3.3) Abrir lentamente la válvula del cilindro de la muestra y purgar lentamente (aproximadamente 10 segundos) para expulsar el aire del circuito de la muestra y las líneas (ver nota 5 para las muestras con menos de 500 mL de espacio total de cabeza de vapor).

5.9.3.4) Cierre la válvula y, cuando se detiene el burbujeo en el beaker con agua de la línea de salida, inmediatamente girar la válvula de toma de muestras a la posición "inyectar" e inmediatamente iniciar el sistema de integración del CG.

5.9.3.5) Continuar la separación cromatográfica hasta que salga el pico del refrigerante; Detener la integración.

5.9.3.6) Repita los pasos del **5.9.3.4** a **5.9.3.6** hasta que el área del pico del aire sea reproducible (es decir, hasta que todo el aire del sistema haya sido expulsado). Esto puede requerir dos o tres determinaciones consecutivas adicionales.

5.9.4) CÁLCULO

5.9.4.1) El sistema integrador calculara el porcentaje en volumen de aire (NCG) a la temperatura a la que se tomó la muestra para el análisis:

$$\%\ en\ volumen\ de\ NCG = \frac{Ai}{ARF}$$

5.9.4.2) Corregir el resultado de % de NCG% a la temperatura de 24 ^{o}C. Usando las gráficas de presión de vapor y temperatura.

$$C_1 = \frac{C_2\ x\ P_2\ x\ K_i}{T_2}$$

Dónde:

C_1 = NCG, % en vol., A los 24 °C.
C_2 = NCG, % en vol., A la temperatura de muestreo.
P_2 = Presión de vapor (Psia) del refrigerante a la temperatura de muestreo, T_2 en °C.
T_2 = temperatura absoluta de muestreo (es decir, T_2 = °C + 273,15).
K_i = relación de Temperatura /presión para el refrigerante i a 24 °C.

5.9.4.3) Informar los resultados con una precisión de 0,01% en vol. Si los resultados son inferiores a 0,02% en vol., Informe como " menor al 0,02% en vol."

NOTAS:

1. Al analizar cilindros que contienen ambas fases, líquida y vapor, es importante que, cuando se purgue el aire del sistema cromatográfico, no se haga demasiado rápido. Una purga demasiado rápida puede causar que algo de líquido refrigerante pase al sistema cromatografico y al evaporarse se obtiene una purga de vapor rica en refrigerante, La presencia de líquido refrigerante podría dar lugar a valores de NCG erróneos que son más bajos que el valor real de la muestra.

2. Para restablecer el equilibrio entre la fase de vapor y la fase liquida de un cilindro de muestra que ha llegado al laboratorio y ha estado almacenado por varias horas, el cilindro debe ser mezclado durante varios minutos antes del muestreo de la fase de vapor para el análisis de GC. La temperatura de la pared exterior del cilindro por debajo del nivel del líquido debe ser casi igual a la del refrigerante y se puede medir con una termocupla.

3. Si la fase de vapor de un tanque de almacenamiento cualquiera, se recoge en un cilindro pequeño, sin importar la temperatura del vapor cuando la muestra es analizada por cromatografía gaseosa, el contenido representara la temperatura del vapor en el punto de muestreo original.

4. En todos los refrigerantes con fase liquido/ vapor, la concentración de NCG en la fase de vapor aumenta con la disminución de la temperatura de la fase líquida. Esto se debe a la concentración de vapor del refrigerante disminuye más que la del aire cuando la temperatura baja.

5. Para las muestras que contienen una fase de vapor muy pequeña (menor a 500 mL), las líneas de muestreo, bucle, etc. Son evacuados a una presión menor de 100 micrones de Hg. La línea de vacío se cierra y el sistema es llevado a la presión deseada (generalmente 1 atm), abriendo lentamente la válvula del cilindro de la muestra y la válvula dosificadora, después inyectar en el GC como se ha descrito. De esta manera, el volumen total de fase de vapor consumido es menor en comparación el método de purga. Vea la siguiente Figura.

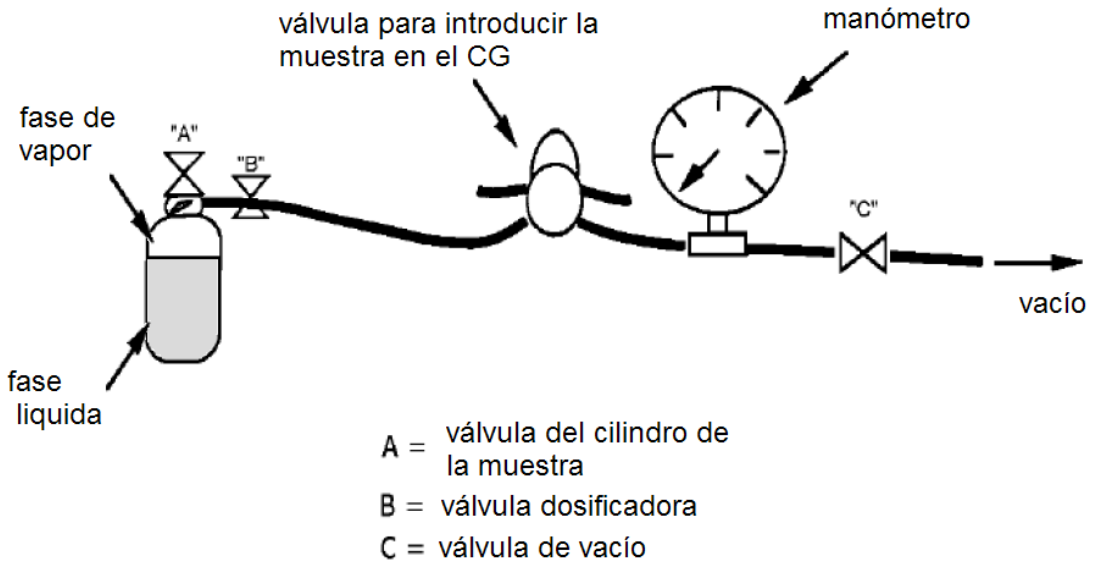


Figura 5.1. sistema de muestreo para determinacion de gases no condensables.

5.10) FLUJOGRAMA PARA DETERMINAR GASES NO CONDENSABLES

3.5. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR GASES NO CONDENSABLES

CALIBRACION Y MONTAJE DEL EQUIPO

- Conectar un tubo Tygon de 51 cm de largo y 1/4" de diámetro interior a la línea de entrada de la muestra al GC, en el otro extremo del tubo colocar un conector hembra de 1/4".
- Conectar un pedazo corto de tubo Tygon a la línea de salida de la muestra al GC y poner el otro extremo del tubo en el interior de un beaker con agua.
- Conectar la línea de entrada de la muestra a la válvula del cilindro que contiene el estándar de calibración.
- Abrir lentamente la válvula del cilindro que contiene el estándar, poco a poco purgar con el vapor de la muestra el bucle de la muestra, (burbujas en el beaker de la línea de salida indican el proceso de purga). Purgar durante unos 10 segundos (una purga de 10 segundos debería ser equivalente a unos 10 mL de vapor).
- Cerrar la válvula del cilindro. Cuando se detenga el burbujeo, inmediatamente girar la válvula de toma de muestras a la posición de "inyectar" e iniciar el sistema de integración GC.
- Después de que el pico de aire ha eluido (alrededor de 0,4 minutos), girar la válvula de toma de muestras a la posición de carga y terminar la integración.
- Calcular el factor absoluto de respuesta (ARF) del pico del aire para cada uno de los tres análisis con la formula que se muestra en el numeral **5.9.2.9.**
- Promediar los tres valores de ARF y asignar el valor promedio como el ARF del método. Los tres valores de ARF deben estar alrededor del 1,6% del error relativo promedio.

ANALISIS DE MUESTRAS

- Analizar las muestras usando las condiciones cromatograficas descritas en el numeral **5.9.1**.
- Registrar la temperatura de la fase liquida del refrigerante, cuando la fase de vapor es tomada para el análisis con una aproximación de ± 0.5 °C. Si esta información es desconocida (muestras de los clientes, por ejemplo), registrar como tomada a 24 °C. (Ver notas 2 y 3).
- Conectar la línea de entrada de muestra a la válvula del cilindro que contiene la muestra.
- Abrir lentamente la válvula del cilindro de la muestra y purgar aproximadamente 10 segundos (ver nota 5 para las muestras con menos de 500 mL de espacio total de cabeza de vapor).
- Cerrar la válvula. Cuando se detienga el burbujeo en el beaker con agua de la línea de salida, girar la válvula de toma de muestras a la posición "inyectar" e inmediatamente iniciar el sistema de integración del CG.
- Continuar la separación cromatográfica hasta que salga el pico del refrigerante; detener la integración.
- Repetri los ultimos dos pasos hasta que el área del pico del aire sea reproducible (es decir, hasta que todo el aire del sistema haya sido expulsado). Esto puede requerir dos o tres determinaciones consecutivas adicionales.
- Para realizar los calculos observar los numerales **5.9.4.1 y 5.9.4.2.**
- Informar los resultados con una precisión de 0,01% en vol. Si los resultados son inferiores a 0,02% en vol., Informe como " menor al 0,02% en volumen."

6) PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA PUREZA DE LOS REFRIGERANTES NUEVOS Y REGENERADOS R-12 Y R-22 POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON COLUMNA EMPAQUETADA.

6.1) OBJETIVO

6.2) ALCANCE

6.3) DEFINICIONES

6.4) PRINCIPIO

6.5) APLICABILIDAD

6.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

6.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

6.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

6.9) PROCEDIMIENTO

6.10) FLUJOGRAMA

6) PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA PUREZA DE LOS REFRIGERANTES NUEVOS Y REGENERADOS R-12 Y R-22 POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON COLUMNA EMPAQUETADA.

6.1) OBJETIVO

El objetivo de este método de ensayo es determinar la pureza de los refrigerantes nuevos y regenerados R-12, R-22, por cromatografía de gases.

6.2) ALCANCE

Este método de prueba es los refrigerantes nuevos y regenerados R-12 y R-22.

6.3) DEFINICIONES

Las definiciones de esta parte son idénticas a las de las Normas ARI 700 y 740.

6.4) PRINCIPIO

La pureza de refrigerantes es determinada por cromatografía de gases utilizando una columna de relleno. Los componentes separados se detectan mediante un detector de ionización de llama (FID) o detector de conductividad térmica (TCD). Las áreas de los picos detectados son medidas con un sistema de datos capaz de integrar, y las concentraciones de los componentes son cuantificadas mediante el método de normalización de factor de respuesta.

6.5) APLICABILIDAD

Este método es aplicable a la determinación de pureza de los refrigerantes nuevos y regenerados R-12 y R-22.

6.6) LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

En este método se trabaja sólo con las impurezas que se encuentran normalmente en refrigerantes nuevos y regenerados. Cualquier impureza que eluya con la matriz del componente principal interferirá si está presente en concentraciones significativas.

6.7) SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

El límite de detección, los límites de confianza del 95% y la exactitud (error relativo promedio, RME) fueron establecidos por un técnico. Los Parámetros estadísticos para cada impureza se enumeran en la Tabla 2. Los datos se calcularon a partir de siete análisis repetidos de una muestra de un estándar de calibración de R-12, esto fue realizado por un técnico en un día.

6.8) EQUIPOS Y REACTIVOS

1. Cromatógrafo de gases: Equipado con un inyector de columna de relleno, detector de ionización de llama (FID) y / o detector de conductividad térmica (TCD), y capaz de programar la temperatura del horno.

2. Sistema de datos de cromatografía (software): Capaz de la integrar y procesar los datos cromatográficos. El sistema de datos debe ser configurado para medir las áreas de los picos con concentración mayor o igual al 0,001% en peso. Los picos que no son identificados por el sistema de datos deben disponer de un factor de respuesta mayor que el factor de respuesta promedio de los componentes calibrados. Si el pico se identifica, entonces se cuantificarán mediante su factor de respuesta promedio.

3. columna de cromatografía de gases (empacada): 1 por ciento de compuestos de alto peso molecular del polietilenglicol y diepóxido reaccionado con ácido nitrotereftalico, tamaño del poro 60-80, con un área de superficie de contacto de 100 metros cuadrados por gramo, de 7.3 m de longitud y 3.20 mm] de diámetro externo, columna de acero inoxidable.

4. Tubos de vidrio para la toma de muestra: de 125 ml y 500 ml. (colocar una septa 2 cm en la salida lateral. Aplique cinta de fibra de vidrio en el exterior para la protección).

5. Una jeringa de 1 ml (gas tight)

6. aguja de punta desviada: estándar hub 22 gage X 1-1/2 pulgadas de acero inoxidable

7. Impurezas para la preparación del estándar de calibración.

6.9) PROCEDIMIENTO

6.9.1) *Condiciones de operación de cromatografía.*

Condiciones	R-12 y R-22
Detector	FID
Temperatura del detector, ^{o}C	200
Temperatura del puerto de inyección, ^{o}C	200
Flujo del gas de arrastre, mL/min	20
Volumen de muestra, mL	0.5
Temperatura inicial de la columna, ^{o}C	50
Tiempo de espera inicial, min	6
Programación de temperatura, ^{o}C/min	10
Temperatura final de la columna, ^{o}C	175
Tiempo de espera posterior, min	15
Temperatura máxima de la columna	225 (solo con el objetivo de acondicionar)

6.9.2) Ejemplo de preparación y análisis del estándar de calibración para R-12.

NOTA:
Se puede modificar el procedimiento para otros refrigerantes cuando sea necesario.

6.9.2.1) Determinar el volumen interno del tubo de vidrio de 500 mL pesando el tubo vacío y después llenando el tubo con agua a su máxima capacidad. Registrar los gramos de agua y la capacidad de volumen en mL (con una precisión de 1,0 mL). Seque bien el interior del tubo y después enganche la septa.

6.9.2.2) Realizar el montaje que se ilustra a continuación.

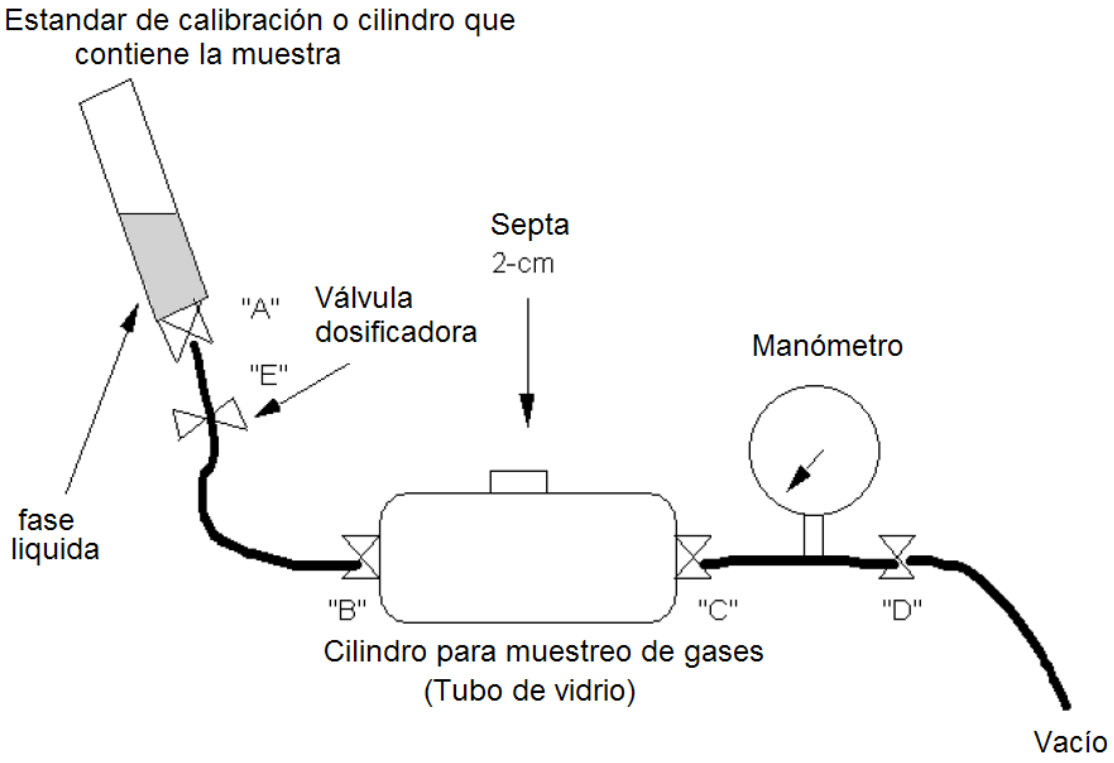


Figura 6.1. sistema de muestreo para determinacion de impurezas.

6.9.2.3) Conecte un cilindro de refrigerante de alta pureza al tubo de vidrio de muestreo.

NOTA:
El refrigerante puro contiene algunas de las impurezas que se encuentran en el método. La cantidad de ppm de impureza en el refrigerante puro es determinada a través del Método de adición estándar. Las áreas Individuales de los picos de impureza en el refrigerante se incrementan en el patrón de calibración por la cantidad de ppm de la impureza correspondiente adicionada. Las ppm ya presentes se combinan con las ppm adicionadas para dar las ppm totales presentes en el estándar de calibración.

6.9.2.4) Con la válvula "A", cerrada, abrir todas las otras válvulas y evacuar a menos de 100 micrones de Hg de presión.

6.9.2.5) Cierre la válvula "D" y vigilar el manómetro durante varios minutos para asegurarse de que el sistema no presenta fugas.

6.9.2.6) Cerrar la válvula dosificadora "E", abrir la válvula "A", y luego abra lentamente la válvula "E" y libere el líquido refrigerante para adaptar el sistema a la presión de 1 atmósfera. Cierre la válvula "A".

6.9.2.7) Repita los pasos del **6.9.2.4** hasta **6.9.2.6**

6.9.2.8) Cierre las válvulas "B" y "C" y retire el tubo del vacío (aparato de muestreo).

6.9.2.9) Calcular los gramos de refrigerante adicionados al tubo de la siguiente manera:

$$Gramos\ adicionados = \frac{MWref * Volumen\ interno\ del\ tubo}{24{,}450}$$

Donde:
MWref = peso molecular del gas refrigerante en g / mol.
24,450 = volumen (mL) ocupado por 1 mol de refrigerante a 25 °C y a 1atm.

6.9.2.10) individualmente, adicionar los volúmenes de cada impureza de interés (ver Tabla 3) al estándar de calibración en el tubo de vidrio. Use una jeringa de volumen apropiado con una aguja de punta desviada.

NOTA:
Para conservar el estándar de calibración, se sugiere cargar un tubo de vidrio pequeño de 125 mL evacuado previamente con refrigerante a 1 atm, como se ilustra en la Figura en la figura anterior. El volumen apropiado entonces se retira y se inyecta en el tubo de vidrio de 500 mL.

6.9.2.11) Preparar un estándar en fase de vapor pesando los componentes dentro del tubo de vidrio es una alternativa aceptable para el punto **6.9.2.10**.

6.9.2.12) Dentro de una botella de 30 mL con septa, agregue los volúmenes exactos del las impurezas. Adicionar con una jeringa, inyectando a través de la membrana con una aguja. Después de la adición, agite la botella vigorosamente para mezclar. Etiquetar la fecha y almacenar en un refrigerador.

NOTA:
Para los componentes de calibración que tienen puntos de ebullición cerca o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, refrigerar el material y la jeringa a 10 °C antes de la transferencia.

6.9.2.13) Como el la figura anterior, Evacuar un tubo de vidrio de 125 mL (volumen interno previamente medido) y llenar a 1 atm con refrigerante.

6.9.2.14) Extraer e inyectar exactamente 5.0 µL de solución de la botella de 30 mL en el tubo de 125 mL. Deje que se estabilice durante 30 minutos.

6.9.2.15) Utilizando una jeringa (gas tight) de 5 µL, extraer exactamente 5 µL de vapor del tubo de 125 mL e inyectarlos en el tubo de 500 mL. La masa de cada componente añadido se calcula de la siguiente manera.

$$m = \frac{Vw * 25{,}000}{V * A}$$

Donde:
25,000 = coeficiente de dilución.
A = volumen internos del tubo de 125 mL, en mL.
m = masa adicionada, en µg.
V = volumen total de la solución **6. 9.2.12**, en mL.
Vw = Volumen adicionado, mL.

6.9.3) Determinar el factor de respuesta del estándar de calibración.

Nota:
Dependiendo del sistema de integración de datos utilizados, a menudo es más conveniente convertir los valores de ppm a % en peso para el cálculo del factor de respuesta y para reportar los resultados.

6.9.3.1) Configurar el sistema de datos de cromatografía para la calibración del factor de respuesta.

6.9.3.2) Analizar el estándar de calibración, por triplicado, con las condiciones cromatográficas se describen en el punto **6.9.1**.

6.9.3.3) Realizar las funciones necesarias para que el sistema de datos determine el factor de respuesta de cada componentes y después lo guarde.

6.9.3.4) El factor de respuesta para cada componente se calcula de la siguiente manera:

$$ARFi = \frac{\%\ en\ peso\ de\ i\ en\ el\ estándar\ de\ calibración}{Ai}$$

$$ARFr = \frac{100.0000 - S}{Ar}$$

Donde:
Ai = área del pico del componente i
Ar = área del pico del refrigerante
ARFi = Factor de respuesta absoluto del componente i
ARFr = Factor de respuesta absoluto del refrigerante
S = porcentaje en peso de la suma de todas las impurezas presentes
Luego, utilizando el pico del refrigerante (el más grande) como el pico de referencia, se determina el factor de respuesta relativo:

$$RRFi = \frac{ARFi}{ARFr}$$

El porcentaje en peso de cada componente es calculado de la siguiente manera:

$$Wi = \frac{RRFi * Ai * 100}{\Sigma(Ai * RRFi)}$$

Donde:
Ai = área del pico del componente i
RRFi = Factor de respuesta relativo del componente i
Wi = porcentaje en peso del componente i

Σ (Ai * RRFi) = sumatoria de todas las áreas de los picos por sus respectivos factores de respuesta relativos.

6.9.4) Toma de Muestra.

Los cilindros de la muestra debe contener suficiente fase líquida (80% fase liquida es recomendado) para su análisis.

6.9.5) Análisis de las muestra.

Analizar la muestra utilizando las condiciones cromatográficas descritas en el punto **6.9.1**. Cargue el dispositivo de inyección de la muestra lentamente y vaporizando totalmente la fase líquida. Por ejemplo, haciendo burbujear el vapor en agua a través de tubo Tygon y luego perforar la tubería con la aguja de la jeringa. Otra alternativa para vaporizar la muestra es realizar en montaje que se ilustra en la figura anterior que permite repetir las inyecciones de la misma muestra.

6.9.6) Los cálculos se realizan como en el paso **6.9.6.1**.

6.9.6.2) Informe las concentraciones de los componentes de la muestra con una precisión del 0,01%.

6.10) FLUJOGRAMA PARA DETERMINAR IMPUREZAS

3.6. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR IMPUREZAS

PREPARACION Y ANALISIS DEL ESTANDAR DE CALIBRACION

- Determinar el volumen interno del tubo de vidrio de 500 mL pesando el tubo vacío y después llenando el tubo con agua a su máxima capacidad. Registrar los gramos de agua y la capacidad de volumen en mL (con una precisión de 1,0 ml). Seque bien el interior del tubo y después enganche la septa.
- Realizar el montaje que se ilustra en la figura 6.1.
- Conecte un cilindro de refrigerante de alta pureza al tubo de vidrio de muestreo.
- Con la válvula "A", cerrada, abrir todas las otras válvulas y evacuar a menos de 100 micrones de Hg de presión.
- Cierre la válvula "D" y vigilar el manómetro durante varios minutos para asegurarse de que el sistema no presenta fugas.
- Cerrar la válvula dosificadora "E", abrir la válvula "A", y luego abra lentamente la válvula "E" y libere el líquido refrigerante para adaptar el sistema a la presión de 1 atmósfera. Cierre la válvula "A".
- Repetir los tres pasos anteriores.
- Cerrar las válvulas "B" y "C" y retire el tubo del vacío (aparato de muestreo).
- Calcular los gramos de refrigerante adicionados al tubo como se indica en el numeral **6.9.2.9.**
- individualmente, adicionar los volúmenes de cada impureza de interés al estándar de calibración en el tubo de vidrio. Use una jeringa de volumen apropiado.
- analizar el estandar por triplicado con las condiciones 6.9.1 y determinar el factor de respuesta.

ANALISIS DE MUESTRAS

- Analizar la muestra utilizando las condiciones cromatográficas descritas en el punto **6.9.1**.
- Cargue el dispositivo de inyección de la muestra lentamente y vaporizando totalmente la fase líquida. Por ejemplo, haciendo burbujear el vapor en agua a través de tubo Tygon y luego perforar la tubería con la aguja de la jeringa.
- Los cálculos se realizan como en el paso **6.9.6.1**.
- Informe las concentraciones de los componentes de la muestra con una precisión del 0,01%.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron los procedimientos para el análisis de contaminantes como agua, acidez, cloro, partículas solidas, gases no condensables y otras impurezas en refrigerantes nuevos y regenerados.

Todos los procedimientos están basados en la norma ARI 700 apéndice C, se emplearon métodos de análisis volumétricos, gravimétricos e instrumentales.

Determinar el grado de pureza de los refrigerantes reciclados y regenerados es muy importante para saber que tipo disposición final se le puede o se le debe dar a estos.

El reciclaje y la probable reutilización de refrigerantes evita el consumo de refrigerantes vírgenes y la liberación de refrigerantes usados al medio ambiente, la cual es una de las causas principales del deterioro de la capa de ozono y del efecto invernadero.

RECOMENDACIONES

Tener en cuenta cada una de las notas que se encuentran a través de cada procedimiento, las cuales son importantes para evitar errores en la ejecución de estos.

Estandarizar y validar cada uno de los métodos desarrollados.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Yanez, G. (2007). “Buenas Prácticas en el manejo de refrigerantes”. Retrieved 7 de Febrero, 2010, fromhttp://www.firc.com.mx/refigeracion/02.pdf.

[2] Orozco, C.A.; Montoya, J.A. y González, H.A. (2004). “Prototipo de Recuperación de Refrigerantes.” Scientia et Technica. 10(26): 91 – 96.

[3] Stavro, X.I. (2007). “Implementación del Protocolo de Montreal en Colombia.” Producción + Limpia. 2(1): 91 – 105.

[4] Suárez, S.; Arévalo, C.E.; Soto, L. “Buenas Prácticas en Refrigeración, Recuperación y Reciclaje de Refrigerantes”. Retrieved 8 de Febrero, 2010, Fromhttp://www.minambiente.gov.co/documentos/01Capitulo_1.pdf.

[5]. Orozco, C.A.; Montoya, J.A. y González, H.A. (2007) INTRODUCCIÓN A LA RECUPERACIÓN Y RECICLAJE DE REFRIGERANTES. Pág. 15-22.

[6] Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación. (2007). “Buenas Prácticas Para la Recuperación y Reciclado de Refrigerantes” Retrieved 8 de Febrero, 2010,
Fromhttp://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/OPROZ/file/Buenas%20Pr%C3%A1cticas%20para%20la%20Recuperaci%C3%B3n%20y%20el%20Reciclado%20de%20Refrigerantes.pdf.

[7]. Unidad Técnica de Ozono; Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. “Implementación de Protocolo de Montreal en Colombia”. Pág. 24-32.

[8]. Unidad Técnica de Ozono; Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. “El Mantenimiento de Sistemas de Refrigeración y Aire Acondicionado y la Certificación por Competencias Laborales”. Pág: 58-61.

[9] Skoog, D.A.; West D.N.; Fundamentos de Química Analítica. Edición 1. 1974. Editorial Reverté, S.A. p 841 – 844.

[10] Riaño, N. Fundamentos de Química Analítica Básica, Análisis Cuantitativo. Edición 2. Editorial Universidad de Caldas. 2007. p 119, 120, 133, 161- 169, 213 – 215.

[11] McNair, H.M.; Miller, J.M.; Basic Gas Chromatography. Edición 1. Editorial Wiley. 2009. p 3-12,14-27, 71-80,115-122,129-143,145-149.