

# PARÁMETROS METROLÓGICOS

para garantizar confiabilidad en los Sistemas Cromatográficos.

Sandra Hernández (shernandez@cdtdegas.com)  
 Fredy Herrera (fherrera@cdtdegas.com)  
 Corporación CDT de GAS



## Resumen:

El CDT de GAS, con el apoyo de COLCIENCIAS, desarrolla actualmente para la Transportadora de Gas Internacional TGI S.A. ESP el proyecto “DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN OPERACIÓN DE UN LABORATORIO MÓVIL PARA ENSAYOS DE CALIDAD Y METROLOGÍA DE GAS NATURAL” - CONTRATO 235-2010. El acondicionamiento del Banco Móvil con equipos e instrumentos que cumplan con la rigurosidad metrológica requerida, es quizás uno de los más importantes retos asumidos, por ello en este artículo se resalta una sola de las magnitudes consideradas y su complejidad. La cromatografía de gases es uno de los métodos de separación más utilizado para determinar la composición química del gas natural. Por medio de la concentración obtenida, es posible calcular el poder calorífico del gas, el cual es un parámetro clave en el mercado de dicho energético. Debido a esto, adquirir un cromatógrafo que cumpla con los parámetros de desempeño, funcionalidad y seguridad, es de vital importancia para garantizar resultados confiables y reproducibles durante la realización del análisis cromatográfico.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los métodos existentes para el análisis de cromatografía gaseosa de gas natural, por lo general requieren de instrumentación especial para realizar apropiadamente la inyección de la muestra, el sistema de retro-lavado de columna (*back-flushing*), el uso de columnas en serie o formando puente (*by-pass*) durante el proceso de separación, y el uso de detectores tales como el de conductividad térmica (TCD) y el de ionización de llama (FID) [1].

Aunque los métodos de análisis cromatográfico se encuentran normalizados, no existe un acuerdo en los parámetros de desempeño metrológico de los sistemas de medición, que permita realizar la comparación puntual de los diferentes sistemas cromatográficos.

En razón a lo anterior, se hizo necesario estudiar los parámetros de calidad relevantes en los sistemas de análisis cromatográficos portátiles y compactos, con el objeto de establecer criterios de selección para la tecnología apropiada, de análisis de gas natural, mediante el estudio comparativo de las tecnologías disponibles comercialmente.

Como criterios de evaluación general se consideran los parámetros de desempeño, funcionales, y de seguridad, los cuales son descritos en la tabla 1 y se explican a continuación.

### CRITERIOS DE EVALUACIÓN ESTUDIADOS EN LOS SISTEMAS CROMATOGRÁFICOS.

Parámetros Generales	
Desempeño	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Métodos Estandarizados.</li> <li>■ Sistemas de Caracterización.</li> <li>■ Repetibilidad de los Resultados.</li> <li>■ Límite de Detección.</li> <li>■ Tiempo de Análisis.</li> </ul>
Funcionales	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Tiempo de Estabilización del Analizador.</li> <li>■ Cantidad requerida de la muestra.</li> </ul>
Seguridad	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ El Impacto o Aceleración permitidos en el Equipo.</li> <li>■ Clasificación de seguridad</li> </ul>

Tabla 1. Criterios de evaluación estudiados en los Sistemas Cromatográficos.

## 2. MÉTODOS DE ANÁLISIS ESTANDARIZADOS.

Debido a la compleja composición del gas natural, existe una variedad de métodos aceptados y aplicables, entendiendo como método, la manera de realizar el análisis cromatográfico, utilizando variedad de columnas, parámetros de operación y detectores, para obtener mediciones precisas<sup>1</sup> de la concentración de todos los componentes individuales que conforman el gas natural.

Una de las primeras normas reportadas fue la ISO 6568-81 [3], la cual estableció el análisis simple del gas natural por cromatografía de gases. Paralelamente la norma ISO 6569-81 [4], contempló el análisis rápido del gas natural, mencionando la utilización de una columna Porapak T de 3 m x 3,2 mm, para la separación de nitrógeno (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos desde el metano al butano (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sup>2</sup> [5]. Tres años después de publicada esta norma de referencia, se optimizó el método de análisis, en el cual se especificó la utilización de una pre-columna y de un sistema *back-flushing*, para analizar los hidrocarburos correspondientes a C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. A pesar de que los métodos anteriormente mencionados han evolucionado, actualmente se encuentran equipos cromatográficos que aún realizan sus análisis mediante estas normas estandarizadas. En razón a lo anterior, a continuación se describen las normas vigentes que establecen los lineamientos, para la determinación confiable de la composición del gas natural.

### 2.1 Normas de referencia relacionadas con el análisis corto del Gas Natural.

La norma ISO 6974-3(00) [6], especifica un método cromatográfico para la determinación de la composición del gas natural, a través de dos columnas empacadas. Una de las columnas, llamada Molecular Sieve 13 X, permite separar hidrógeno (H<sub>2</sub>), helio (He), oxígeno (O<sub>2</sub>) y Nitrógeno (N<sub>2</sub>), utilizando como detector un TCD, y como gas de arrastre argón (Ar). La segunda columna, una Porapak R, permite separar N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos desde el C<sub>1</sub> hasta el C<sub>8</sub>, empleando dos detectores (TCD y FID), y como gas de arrastre He. Entre los parámetros de configuración

<sup>1</sup> Precisión de medida: proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones específicas

<sup>2</sup> Los compuestos hidrocarbonados de cadena sencilla serán presentados con la letra C, con un subíndice que indica el número total de carbonos presentes en la molécula. Así, el metano se representa con C<sub>1</sub>, etano con C<sub>2</sub>, propano con C<sub>3</sub>, etc.

del cromatógrafo, mencionados en la norma se encuentran la temperatura de operación del horno, la cual corresponde a un intervalo entre 40°C y 200°C, la cantidad de muestra inyectada y el flujo del gas de arrastre cuyos valores son 1 ml y 30 ml/min, respectivamente [6].

Por otro lado, la norma ISO 6974-6(02) [7], especifica el uso de tres columnas capilares para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Una columna Pora PLOT U permite la separación de compuestos tales como: CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>; otra columna definida como Molecular Sieve PLOT, proporciona la separación de He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>; estas columnas utilizan como gas de arrastre el Ar. Finalmente la separación de los hidrocarburos a partir del C<sub>3</sub> hasta el C<sub>8</sub>, se hace a través de una columna WCOT de Metil Silicona. Adicionalmente, esta norma especifica los parámetros de configuración relacionados con la temperatura de operación del horno (entre 30°C y 120°C), el flujo de los gases de suministro y de arrastre, necesarios para el análisis; así como la utilización de dos detectores, un TCD y un FID, a una temperatura de operación de 140°C y de 240°C, respectivamente [7].

Otro procedimiento que especifica la determinación de la composición química de gases naturales y mezclas similares, es la norma ASTM D1945-03(10) [8]. Este método utiliza tres columnas cromatográficas, en donde una de ellas, del tipo Molecular Sieve 13X de 2 m de longitud x 3 mm de diámetro, es usada para la separación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>. La columna Squalane Chromosorb P-AW 152, de 3 m x 3 mm, es utilizada para la separación de hidrocarburos desde C<sub>2</sub> hasta C<sub>5</sub>, incluido el CO<sub>2</sub>. Por último, la Porapak N de 2 m x 3 mm (que generalmente es utilizada en aplicaciones multi-columna con el objeto de optimizar separaciones), permite la separación de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, incluido el CO<sub>2</sub> [8].

La norma ASTM D1946-90(11) [9] tiene como objeto el análisis de muestra de gases reformados, en donde la composición de estos se encuentra establecida por H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y monóxido de carbono (CO). Este método inicialmente separa H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> y CO, utilizando una columna Molecular Sieve 13X de 2 m de longitud x 6 mm de diámetro; por otro lado para llevar a cabo la separación del C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, utiliza una columna Porapak Q de 1,2 m x 6,35 mm [9]. Este método utiliza como gas de arrastre He y un detector TCD.

Otro método cromatográfico que incluye el análisis corto del gas natural y mezclas similares, es la norma GPA 2261-00 [10], el cual permite sepa-

rar compuestos hidrocarbonados desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> junto con el N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, a través de una columna Chromosorb P-AW, utilizando como gas de arrastre He a una temperatura de operación de 120°C. Otras sustancias como el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, son separados a través de una columna Molecular Sieve 13 X; el CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub> se separan a través de una columna Porapak, y el H<sub>2</sub> y el He por medio de una columna Molecular Sieve 5A, utilizando como gas de arrastre Ar. Las demás columnas emplean He como gas de arrastre y todas las columnas utilizan como detector un TCD [10] [11].

## 2.2 Normas de referencia relacionadas con el análisis extendido del gas natural.

La norma ASTM D2887-08 [12], especifica en su método de análisis, el uso de siete (7) columnas cromatográficas, cuatro (4) de ellas de naturaleza empacada, y tres (3) capilares. Dentro de las columnas empacadas se mencionan una de Metil Silicona OV-1 y UC-W98 y dos Permapond® SE-30; como columnas capilares se referencian dos de Dimetilpolisiloxano DB1 y una HP-1. La integración de estas columnas cromatográficas permite la separación de los hidrocarburos desde C<sub>5</sub> hasta C<sub>44</sub>. Como parámetros de configuración se especifican: La temperatura inicial del horno entre -20°C y 40°C, y temperatura final entre 340°C y 390°C. Adicionalmente se utiliza un detector FID en un intervalo de operación entre 350°C y 390°C [12].

La norma GPA 2286-95 [13] comprende el análisis cromatográfico de muestras de gas natural y mezclas de gases similares, con composiciones de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e hidrocarburos comprendidos entre C<sub>1</sub> y C<sub>14</sub>. Adicionalmente incluye la separación de los isómeros del C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, entre otros. Dentro del sistema de análisis se incorporan tres columnas cromatográficas, una de ellas, la columna Molecular Sieve 13X de 3,65 m, que realiza la separación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>; la columna Silicone Composite que permite la separación del C<sub>1</sub> al C<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub> y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S); y la columna UCL-45 de 4,57 m, que se encarga de la separación de los hidrocarburos comprendidos entre C<sub>5</sub> y C<sub>14</sub> respectivamente. Este método especifica el uso de He como gas de arrastre y detectores TCD y FID para identificar los diferentes compuestos [13].

Otro método cromatográfico que incluye el análisis extendido del gas natural y mezclas similares, es la norma ISO 6975-97 [14], la cual comprende la determinación de la composición química del He, H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos saturados desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>5</sub>, fracciones de hidrocarburos desde C<sub>6</sub> hasta C<sub>12</sub> y compuestos

aromáticos como el benceno y el tolueno en el gas natural. Los componentes principales son separados mediante una columna empacada (figura 1) y posteriormente detectados por medio de un TCD. Los hidrocarburos con número de carbonos superiores al propano, son detectados por medio de un FID [14].

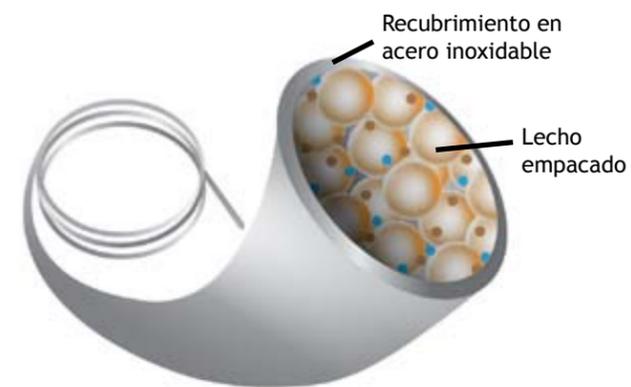


Figura 1. Características principales de una columna empacada.

Como se describe en los párrafos anteriores, las normas de referencia especifican una variedad de métodos, los cuales utilizan diversas columnas cromatográficas para llevar a cabo las separaciones de los componentes del gas natural. La mayoría de ellos, utilizan columnas empacadas, entre las que se destaca la columna, Molecular Sieve 13 X, que es empleada, especialmente para separar H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>, y las columnas Porapak y Chromosorb, que son utilizadas para separar hidrocarburos livianos, por lo general desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>8</sub>.

En el caso de las columnas capilares (figura 2), estas son muy utilizadas para separar los hidrocarburos pesados del gas natural; solo la norma ISO 6974-6(02) [7] especifica una columna de

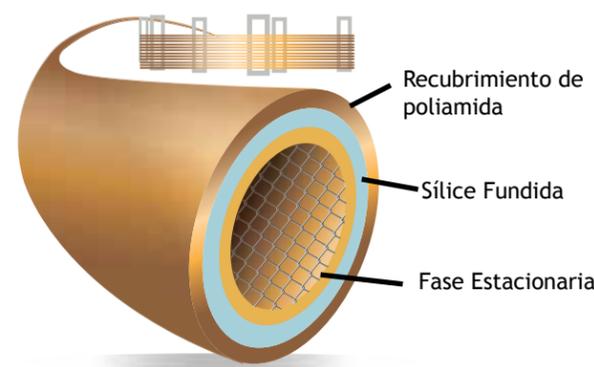


Figura 2. Características principales de una columna capilar.

este tipo (WCOT) para realizar un análisis corto. Las normas ASTM D2887-08 [12] y GPA 2286-95 [13], utilizan en sus métodos dichas columnas para llevar a cabo el análisis extendido.

## 3. SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN.

En el procedimiento de caracterización de un cromatógrafo de gases, empleado para el análisis de gas natural, pueden ser utilizadas una o varias mezclas de gases de referencia certificadas, con una composición muy cercana a la del gas a analizar, para obtener mediciones precisas y confiables del gas a comparar.

En el caso puntual de los cromatógrafos de gases on-line, estos son caracterizados por medio de un solo gas de referencia, de composición similar a la del gas de línea (preferiblemente entre el 80% y 90% de composición molar de metano) [15]; sin embargo, los cromatógrafos de gases portátiles, debido a que permiten determinar la composición del gas en diferentes puntos y en consecuencia a diferentes concentraciones, deben ser caracterizados en un amplio intervalo de composiciones [5].

Una tendencia importante, es que debido a los altos costos de los gases de referencia, muchos analistas y laboratorios utilizan un solo gas para realizar la determinación de la composición del gas natural. Rhoderick (2003) [5], realizó un estudio para evaluar metrológicamente cómo se podría determinar con exactitud los componentes del gas natural (en particular de C<sub>1</sub>), utilizando un único gas, o si es necesario un conjunto de gases de referencia para ajustar el instrumento de análisis. Estas pruebas fueron realizadas por medio de ocho estándares primarios preparados gravimétricamente, con diferentes intervalos de concentración (entre 64% y 94% mol de C<sub>1</sub>) e incertidumbres relativas de ±0,05% [5].

Los resultados mostraron que al inyectar un volumen de 0,5 ml de muestra, en un sistema cromatográfico predeterminado, era necesario generar una ecuación de segundo orden, para determinar la concentración de metano. En cuanto a los resultados para el N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, también mostraron la misma tendencia. Un volumen de muestra de 0,1 ml, reveló que la muestra puede ser determinada mediante la utilización de una regresión lineal. Los gases de referencia primarios utilizados en el estudio, predijeron que el C<sub>1</sub> en la mezcla de ensayo, puede estar dentro de un ±0,11% del valor pronosticado de la regresión lineal [5]. En relación a lo anterior y a las diferencias existentes entre las configuraciones de los sistemas

cromatográficos, es importante comprender las limitaciones existentes cuando se realiza un análisis de gas natural. Es evidente que la cantidad de muestra inyectada en la columna cromatográfica, juega un papel importante en las mediciones de  $C_1$ ,  $N_2$ ,  $C_2$  y  $C_3$ . Adicionalmente, las sobrecargas en la columna y el detector, afectan significativamente la medición, dando origen a una respuesta no lineal y a bajos factores de respuesta en la concentración de la muestra de interés [5].

Los gases de referencia individuales cuya concentración de  $C_1$  se encuentra dentro del  $\pm 1\%$ , en comparación a la muestra de ensayo, predicen una concentración dentro del  $\pm 0,05\%$  del valor esperado en la regresión. Los estándares individuales cuya concentración de  $C_1$  difiere en más de  $\pm 1\%$  de la mezcla de ensayo, predicen valores entre  $\pm 0,5\%$  a  $\pm 2,0\%$  del valor de la regresión, presentando diferencias que se ubican fuera del intervalo de incertidumbre de la concentración prevista de  $\pm 0,20\%$  [5].

La figura 3 presenta una interpretación gráfica de estos resultados. En ella se pueden observar dos gases de referencia (GR1 y GR2), ambos con una misma concentración de metano, sin embargo, uno de ellos (GR1) difiere en concentración con la muestra a analizar en  $\pm 1\%$  molar y el otro (GR2) en  $\pm 2\%$  molar. De acuerdo con Rhoderick, el GR1 predice una concentración dentro del  $\pm 0,05\%$  molar del valor de la regresión, lo cual se exhibe en el diagrama de barras rojo. En cambio el GR2, como posee una concentración mayor a  $\pm 1\%$  molar, predice valores de la regresión entre  $\pm 0,5\%$  a  $\pm 2,0\%$  molar, lo cual se muestra en el diagrama de barras azul.

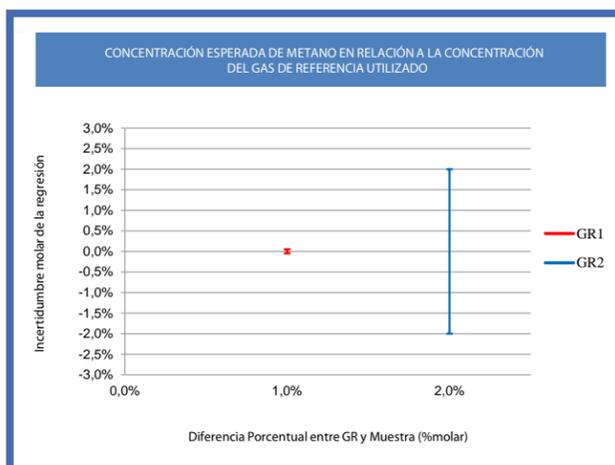


Figura 3. Relación de la concentración de metano esperada, según la concentración del gas de referencia utilizado. Adaptado de: G. Rhoderick (2003) [5].

Los anteriores resultados confirman que es imperativo caracterizar completamente el sistema cromatográfico, en un amplio intervalo de concentraciones, que permitan comprender completamente su funcionamiento antes de proceder a realizar un análisis [5]. La utilización de cromatógrafos con capacidad de realizar caracterización estipomultinivel, permite obtener resultados más confiables.

#### 4. TIEMPO DE ANÁLISIS.

Uno de los parámetros relacionado con el tiempo de análisis, es la temperatura a la cual se ajusta el horno durante el proceso de separación cromatográfica. A pesar de que muchos de los sistemas cromatográficos portátiles, no cuentan con un sistema de calentamiento de columnas [16], en la actualidad se dispone de equipos que trabajan con temperaturas programadas, o con sistemas isotérmicos [17]. Debido a que el tiempo de retención de la muestra es una función de la temperatura, como regla general, el tiempo de retención se duplica por cada  $30^\circ\text{C}$  que disminuya la temperatura de programación de la columna [16].

En una aplicación puntual, se encuentra que para el análisis extendido, hasta el  $C_{15}$ , empleando un sistema isotérmico a  $130^\circ\text{C}$ , el tiempo de análisis es de 95 min; a diferencia de si se emplea un sistema de temperatura programada, el cual permite separar los mismos componentes en un tiempo de 20 min aproximadamente [17].

En relación a la norma ASTM D1945-03(10) [8], se encuentran tiempos de análisis de 20 min para la separación de componentes hasta el  $C_6$  [8], y de 3 min para un análisis extendido desde  $C_5$  hasta  $C_{15}$  siguiendo la norma ASTM D2887-08 [12]. La norma ISO 6974-3 [6], alcanza un tiempo de análisis de aproximadamente 45 min, para la separación entre  $C_1$  y  $C_8$ , incluyendo compuestos como  $N_2$ ,  $CO_2$ , isómeros del  $C_6$ ,  $C_7$  y  $C_8$  respectivamente [6].

El tiempo de análisis obtenido por el método cromatográfico de la norma ASTM D1946-90(11) [9], para la cuantificación de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_1$ ,  $CO_2$ ,  $C_2$  y  $C_2H_4$ , se encuentra cercano a 10 min.

Para muestras de gas natural con contenido de compuestos hidrocarbonados de hasta ocho átomos de carbono, la norma ISO 6974-6 [7], estima un tiempo de análisis aproximado de 32 minutos. El análisis comprendido entre iso-pentano y trimetilbenceno, se logra en un tiempo de

análisis cercano a 24 min según lo reportado en la norma GPA 2286-95 [13].

#### 5. LÍMITE DE DETECCIÓN.

A pesar de que existen detectores con diferentes principios de funcionamiento, dos se presentan como los más comunes debido a que se utilizan en una larga serie de aplicaciones. Estos son el detector de conductividad térmica (TCD) y el detector de ionización de llama (FID). Su amplia utilidad se debe a la simplicidad, a la robustez y a la aceptable sensibilidad para la mayoría de análisis [5].

El detector TCD, es ideal para muchos análisis, debido a que es sensible a cualquier compuesto, cuya conductividad térmica sea diferente a la del gas de arrastre. El TCD cuenta típicamente con un rango lineal dinámico de 10.000:1, lo que le proporciona un intervalo de medida de 0,01% a 100% molar [11] (Ver figura 4).

El detector FID, utilizado para la determinación de los hidrocarburos livianos y pesados según los estándares GPA 2261-00 [10] y GPA 2286-95 [13], tiene una mayor sensibilidad que el detector TCD, con un rango dinámico lineal de 10.000.000:1 (Ver figura 4)., pero contrario al TCD, no responde a componentes no hidrocarbonados [11].

En la evaluación metrológica realizada por Rhoderick (2003), donde se utilizó una columna y un detector TCD para llevar a cabo el análisis cromatográfico, se concluyó que si se hubiera utilizado un detector FID en lugar de un TCD, la sensibilidad hacia los componentes menores hubiera aumentado, pero implicaría la saturación del detector FID por el metano, debido a que el FID tiene un límite de detección casi 100 veces menor que el TCD convencional. Este efecto también es evidenciado para el  $N_2$  y  $C_2$ . Por lo tanto, debe existir un balance entre el volumen de la muestra a analizar, el detector a emplear y el número de análisis que los metrólogos están dispuestos a aceptar, debido a las grandes diferencias presentadas entre las concentraciones de los componentes que conforman la mezcla del gas natural [5].

Actualmente existen detectores más sensibles que los tradicionales TCD y FID, capaces de detectar pequeñas variaciones en la composición del gas natural [18]. La miniaturización de los sistemas cromatográficos, ha brindado muchas ventajas a la química analítica, dando como resultado la fabricación de detectores micro-

maquinados con límites de detección muy pequeños [19]. Giuseppe Etiope (1997) [20], realizó un análisis ambiental de  $CO_2$  y componentes hidrocarbonados desde  $C_1$  hasta  $C_6$  por medio de un cromatógrafo de gases (micro-GC) equipado con un detector micro-TCD (micro-mecanizado). El micro-GC permitió separar los componentes anteriormente mencionados en 30 s, con un límite de cuantificación de 2,4 ppm/v. La sensibilidad reportada por este analizador fue de 0,5 ppm/v, con una reproducibilidad de 9,6% R.S.D (desviación estándar relativa) y una linealidad de 0,991, expresada como coeficiente de determinación  $r^2$  para el metano [20].

Por otro lado, Wang Jian-Wei et al (2011) [21], desarrollaron y evaluaron un micro detector de ionización de llama (micro-FID), el cual posee mejores parámetros de desempeño comparado con un detector FID convencional. Este detector fue empleado en el análisis de cinco componentes fenólicos en muestras de agua, en donde el límite de detección de estos componentes estuvo en un intervalo de  $2,1 \times 10^{-4}$  ppm a  $2,44 \times 10^{-3}$  ppm, con un tiempo de análisis de 10 min [21]. Adicionalmente se observó una reducción aproximada del 70% en relación al consumo de los gases de suministro para sistemas que utilizan el detector FID convencional. Thurbide et al (2007), por su parte, construyeron un micro-FID con un límite de detección de  $2 \times 10^{-10}$ g/s [21].

#### 6. REPETIBILIDAD.

La definición de repetibilidad según la norma ASTM D1945-03(10), es la diferencia entre resultados sucesivos, obtenidos por un mismo operador, con el mismo equipo, en condiciones de funcionamiento constante, y aplicado sobre

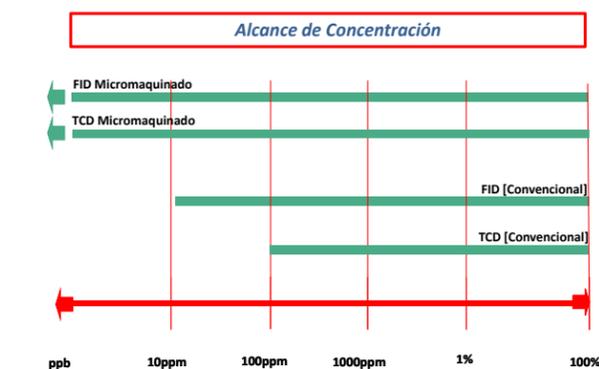


Figura 4. Intervalo de detección de detectores FID y TCD convencionales y micro-maquinados.

una matriz de prueba idéntica, mientras que la reproducibilidad se encuentra definida como la diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por distintos operadores, en diferentes laboratorios, sobre una matriz de prueba idéntica [8].

Los límites de desempeño establecidos por las normas, varían en su definición y fueron especificados a partir de un análisis estadístico de los resultados obtenidos en pruebas inter-laboratorio. Es así como la norma ASTM D1945-03(10) [8], establece diferencias máximas permitidas por intervalo de concentración e independiente del componente, a diferencia de la GPA 2261-00 [10] que define los porcentajes de error relativo, dentro de un intervalo de concentración dado para componentes específicos [10].

Teniendo en cuenta que la precisión de los resultados, depende del método de análisis cromatográfico, en la figura 5 se presenta la repetibilidad específica para cada una de las normas referenciadas. La comparación se realizó a través de seis diferentes concentraciones en porcentaje molar, exhibiendo en la ordenada la desviación estándar por repetibilidad. La distinción realizada en las columnas del gráfico, representan las diferentes normas estandarizadas. Del gráfico se evidencia que la precisión requerida en los métodos de análisis de las normas ISO 6974-3(00) [6] e ISO 6974-6(02) [7], son más exigentes en todo el intervalo de concentraciones, respecto de los métodos reportados por las otras normas de referencia.

Sin embargo, al comparar solo estos dos métodos, la norma ISO 6974-6(02) [7] es más estricta en los límites especificados para la repetibilidad.

Para intervalos de concentración menores a 1% molar, la norma GPA 2261-00 (columna verde) presenta límites de especificación más estrictos, comparada con las normas ASTM D1945-03(10) [8] y ASTM D1946-90(11) [9]. Por el contrario a concentraciones superiores al 5% molar, la norma ASTM D1945-03(10) [8] (columna roja) es más exigente en la repetibilidad de los resultados, en comparación a las dos normas anteriormente mencionadas.

Los métodos para análisis extendido del gas natural, especificados en las normas ISO 6975-97 [14] y GPA 2286 [13] respectivamente, no definen la repetibilidad de los resultados; por tal motivo, se excluyen del análisis realizado en la figura 5. Por otro lado, los valores de repetibilidad obtenidos por medio del método de la norma ASTM D2887-08 [12] están relacionados con el punto de ebullición inicial y final de cada componente en el instante que son eludidos de la columna cromatográfica hacia el sistema de detección.

### 7. TIEMPO DE ESTABILIZACIÓN DEL ANALIZADOR.

Debido a que los equipos cromatográficos, actualmente, poseen sistemas de control que permiten configurar los parámetros de calefacción del horno, de los detectores y de los puertos de inyección

(figura 6), se requiere de un tiempo mínimo de estabilización, del sistema, para garantizar la obtención de mediciones confiables [15].

Una temperatura adecuada para el sistema de detección se encuentra estrechamente relacionada con la naturaleza de la muestra. Habitualmente, la temperatura del sistema de detección se encuentra entre 10°C a 15°C por encima de la temperatura de la columna de separación, con el objeto de proporcionar una sensibilidad adecuada y evitar el proceso de condensación de la muestra a la entrada del detector [22].

Como caso particular, al encender o cambiar la corriente de un detector de conductividad térmica (TCD), se genera un suceso de inestabilidad en el sistema de detección, el cual requiere de un tiempo mínimo de estabilización entre 8h y 0,25h. Mientras que en otras circunstancias, cuando los cromatógrafos de gases permanecen encendidos (sin programación de análisis de muestras), el tiempo de estabilización requerido puede oscilar entre 15 min y 1 min [23] [24] [25].

La estabilización de la temperatura asociada al loop de muestreo y a los puertos de inyección, permiten asegurar la reproducibilidad de los volúmenes de muestra inyectados al sistema de separación y análisis. Esta cantidad de muestra reproducible, permite asegurar una respuesta lineal del detector para todos los componentes presentes en la muestra [22].

### 8. CANTIDAD DE MUESTRA REQUERIDA EN EL SISTEMA CROMATOGRÁFICO.

La determinación de la composición del gas natural, utilizando sistemas reductores de presión como técnica de inyección de la muestra, se encuentra estrechamente relacionada con los parámetros de funcionamiento del equipo a utilizar. La selección de un sistema analítico multi-columnas, junto con la técnica de presión reducida, ha ofrecido a los analistas grandes resoluciones y reproducibilidades dentro de los límites definidos por la GPA 2261 [10]. Este grado de confiabilidad, ha sido demostrado por medio de resultados obtenidos en pruebas inter-laboratorios, en las cuales, el error del poder calorífico calculado a partir de la composición del gas, ha sido reducido a 0,1% y, de igual manera, se han obtenido factores de respuesta repetibles por debajo de 1% [22].

Los sistemas de entrada de la muestra, son fabricados en acero inoxidable, y muchos se encuentran equipados con un loop de muestreo

de 0,5 ml, pues algunos autores afirman que este tamaño de muestra es suficiente para garantizar una respuesta lineal del detector, para todos los componentes de la muestra [22]. Sin embargo, Rhoderick (2003) ratifica que un loop de muestreo de 0,5 ml genera un volumen muy grande de muestra, dando lugar a una sobrecarga para las columnas de separación. El uso de un conjunto de materiales de referencia para determinar el metano mediante técnicas de regresión de segundo orden, puede reducir este problema [5].

### 9. IMPACTO O ACELERACIÓN PERMITIDOS EN EL EQUIPO.

Un parámetro crítico al momento de transportar equipos en un vehículo u otro medio de transporte, es la vibración a la cual estará expuesto. Este parámetro, puede incidir en desajustes y afectación de las partes electromecánicas de los analizadores, dando origen al deterioro y obtención de mediciones erróneas al momento de realizar análisis.

La Directiva de Instrumentos de Medición 2004/22/EC (MID 2004/22/EC), establece los requerimientos que deben tener los equipos y sistemas de medición aplicados en diferentes áreas. Dentro de estos requerimientos se definen aquellos correspondientes al entorno mecánico en el cual debe estar concebido el instrumento, y de esta forma se clasifican en las clases M1 a M3 que están definidas por la severidad de las vibraciones e impactos mecánicos.

Sin embargo, estas consideraciones no definen un valor específico de los límites máximos de la amplitud y frecuencia. Por tal motivo, existen organismos que establecen recomendacio-

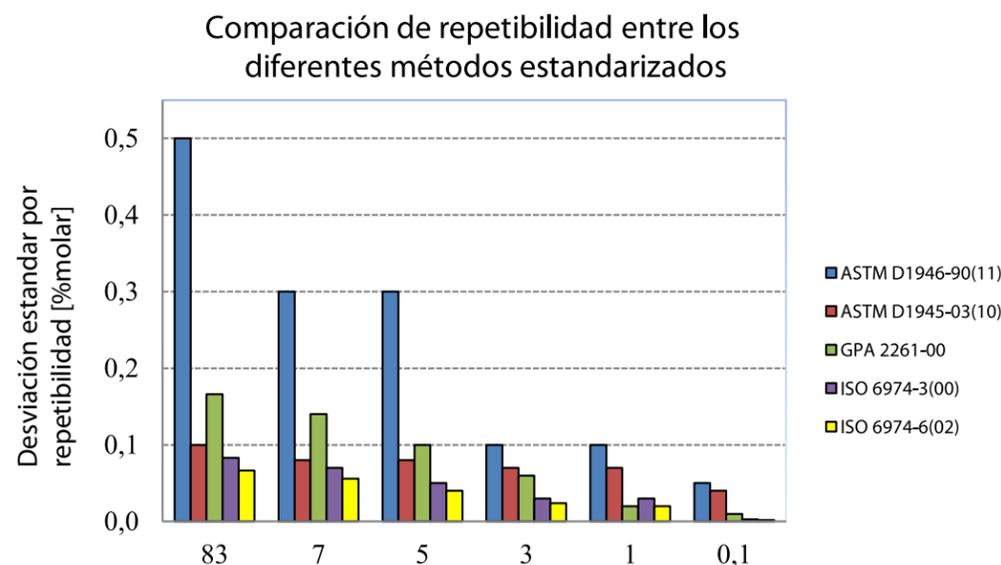


Figura 5. Repetibilidad de los diferentes Métodos Cromatográficos para el Análisis de Gas Natural.



Figura 6. Sistema de Configuración y Control de Equipos Cromatográficos.

nes operativas, a través de pruebas de entorno (climáticas, mecánicas, electromagnéticas, etc) para dispositivos o instrumentos electrónicos, como es el caso del Organismo Internacional de Metrología Legal (OIML). Para llevar a cabo estas pruebas, se siguen múltiples estándares definidos por la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) que determinan los procedimientos que se deben realizar para evaluar el efecto sobre los instrumentos. En este caso, se deben tener en cuenta los estándares IEC 60068-2-27 que define el procedimiento de prueba para efectos de impacto [26][27].

No obstante, debido a que en la práctica, los fabricantes no realizan pruebas relacionadas con el límite máximo de vibración permitido a los equipos de medición cromatográfica, se deben definir como punto de referencia los límites de impacto y vibraciones de equipos electrónicos semejantes, para implementar dispositivos que permitan la atenuación de los niveles de vibración e impacto a que pudiera ser sometido el cromatógrafo.

## 10. CLASIFICACIÓN DE SEGURIDAD.

De acuerdo a la estructura eléctrica y electrónica de los sistemas cromatográficos, debe asegurarse que el área de clasificación de estos componentes sea la adecuada para su seguro y correcto funcionamiento. Por lo general, el compartimiento eléctrico de los cromatógrafos de gases, está compuesto por el controlador de temperatura, los amplificadores del detector y las válvulas solenoide que permiten introducir y direccionar la muestra a través de las diferentes columnas [15]. El código nacional eléctrico (ANSI/NFPA 70) artículo 501, requiere que la temperatura del horno no exceda el 80% de la temperatura de ignición de los componentes presentes en la muestra de gas [15].

Una consideración especial de seguridad son las aplicaciones con detectores de ionización de llama - FID, el cual no debe utilizarse en áreas clasificadas, salvo que el instrumento haya sido calificado como intrínsecamente seguro [16]. En el caso de los detectores TCD, el uso de altas corrientes eléctricas para su funcionamiento, puede aumentar la sensibilidad del mismo, pero también incrementa la relación señal-ruido y disminuye el tiempo de vida de los filamentos del detector [28].

El equipo se debe seleccionar para que cumpla con las regulaciones de seguridad

eléctrica dictadas, normalmente, por los Códigos Eléctricos Nacionales que rigen en cada país, o en su defecto se puede tomar como referencia el Código Eléctrico Nacional de los Estados Unidos (NEC). Según el código de clasificación de áreas, normalmente los equipos vienen certificados como Clase 1, División 1, grupo B, C y D [28].

## 11. CONCLUSIONES.

La cromatografía de gases es uno de los métodos de separación más utilizado para determinar la composición química del gas natural. Por medio de la concentración obtenida, es posible calcular el poder calorífico del gas, el cual es un parámetro clave en el mercado de dicho energético. Debido a esto, adquirir un cromatógrafo que cumpla con los parámetros de desempeño, funcionalidad y seguridad, es de vital importancia para garantizar resultados confiables y reproducibles durante la realización del análisis cromatográfico.

Comparando los cromatógrafos de gases disponibles en el mercado, se aprecia que la mayoría de ellos cuentan con métodos de análisis estandarizados bajos normas de referencia ISO, ASTM y GPA. Estos cromatógrafos poseen detectores TCD como sistema de detección, en donde el límite de cuantificación, se encuentra en 0,0001% molar. Estos cromatógrafos incorporan una tecnología micro-maquinada, la cual le confiere mejoras en sus parámetros de desempeño y funcionalidad, tales como el tiempo de análisis, repetibilidad y límite de detección. Debido a esto, estos cromatógrafos poseen el menor tiempo de análisis y la mejor repetibilidad, comparados con las demás opciones tecnológicas.

Al momento de caracterizar un cromatógrafo, es imperativo realizarlo en un amplio intervalo de concentraciones (caracterización multinivel), que permitan comprender su funcionamiento antes de proceder a realizar un análisis. Los cromatógrafos que incorporan esta funcionalidad tienen ciertas ventajas, en comparación a los demás cromatógrafos que realizan caracterizaciones con un solo material de referencia certificado (MRC).

Un parámetro crítico, a considerar, en el caso de los cromatógrafos que son movilizadores asiduamente, es la capacidad de soportar vibraciones e impactos que puedan perjudicar sus componentes internos. Sin embargo, en la práctica los fabricantes no realizan pruebas relacionadas con el límite máximo de vibración permitido en los equipos, y debido a esto, no se cuentan con

datos que certifiquen el buen funcionamiento del equipo bajo condiciones de vibración. No obstante, existen ciertos estándares como el IEC 60068-2-27, que establecen un procedimiento para evaluar el efecto de los impactos sobre los equipos electrónicos. Con base en la información provista para equipos electrónicos similares a los cromatógrafos portátiles, es posible establecer los límites máximos de vibración permisible para diseñar o especificar los dispositivos de soporte o sujeción, que permitan la atenuación de los niveles de vibración e impacto, a que pudiera ser sometido un cromatógrafo.

## 12. REFERENCIAS

- [1] B. D. Škrbić y M. J. Zlatković, Simple Method for the Rapid Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, Chromatographia, Vol. 17, No. 1, P. 44-46, Ene. 1983.
- [2] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos fundamentales y generales, y Términos Asociados (VIM). 2008.
- [3] International Organization for Standardization, ISO 6568:1981 - Natural Gas - Simple Analysis by Gas Chromatography.
- [4] International Organization for Standardization, ISO 6569:1981 - Natural Gas - Rapid Analysis by Gas Chromatography.
- [5] G. Rhoderick, Analysis of Natural Gas: The Necessity of Multiple Standards for Calibration, Journal of Chromatography A, Vol. 1017, No. 1-2, P. 131-139, Oct. 2003.
- [6] International Organization for Standardization, ISO 6974-3:2000 - Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography - Part 3: Determination of Hydrogen, Helium, Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide and Hydrocarbons up to C8 Using Two Packed Columns, Vol. First Edition, P. 23, Abr. 2000.
- [7] International Organization for Standardization, ISO 6974-6:2002 - Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography - Part 6: Determination of Hydrogen, Helium, Oxygen, Nitrogen, Carbon Dioxide and C1 to C8 Hydrocarbons Using Three Capillary Columns, Vol. First Edition, P. 30, Oct. 2002.
- [8] ASTM Standard D1945, 2003 (2010). Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, ASTM International, Vol. 05.06, P. 17, Mar. 2010.
- [9] ASTM Standard D1946, 1990 (2011) Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography, ASTM International, Vol. 05.06, P. 5, Jun. 2006.
- [10] GPA 2261-00 - Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Gas Chromatography, 15-Jun-2011.
- [11] Landes, Joseph E., BTU Analysis Using a Gas Chromatograph., Sampling & Chromatography Topics - On Line Library, 16-Jun-2011.

[12] ASTM Standard D2887, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, Vol. 05.01, P. 20, Ene. 2008.

[13] GPA 2286-95 - Tentative Method of Extended Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Temperature Programmed Gas Chromatography.

[14] ISO 6975:1997 - Natural gas - Extended Analysis - Gas-Chromatographic Method.

[15] American Petroleum Institute, Process Analyzers. API Recommended Practice 555. Second edition. November 2001 ANSI/API RP 555-2001, P. 246, 2001.

[16] J. C. Posner, «Portable Gas Chromatography. Manual of Analytical Methods». NIOSH, 15-Ene-1998.

[17] K. Rojas Urias, Experimental Studies in Temperature Programmed Gas Chromatography, Master of Science in Chemistry, Virginia Polytechnic Institute, State University, Blacksburg, VA, 2002.

[18] S. Udina, M. Carmona, G. Carles, J. Santander, L. Fonseca, y S. Marco, A Micromachined Thermoelectric Sensor for Natural Gas Analysis: Thermal Model and Experimental Results, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 134, No. 2, P. 551-558, Sep. 2008.

[19] S.-I. Ohira y K. Toda, Micro Gas Analyzers for Environmental and Medical Applications, Analytica Chimica Acta, Vol. 619, No. 2, P. 143-156, Jul. 2008.

[20] E. Giuseppe, Evaluation of a Micro Gas Chromatographic Technique for Environmental Analyses of CO<sub>2</sub> and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkanes, Journal of Chromatography A, Vol. 775, No. 1-2, P. 243-249, Jul. 1997.

[21] J.-W. Wang, H. Peng, C.-F. Duan, y Y.-F. Guan, Development of Micro-Flame Ionization Detector for Portable Gas Chromatograph, Chinese Journal of Analytical Chemistry, Vol. 39, No. 3, P. 439-442, Mar. 2011.

[22] A. Attari y D. Klass, Natural Gas Energy Measurement. London : Spon Press, 1987.

[23] ABB Inc. y Totalflow products, Cromatógrafo NGC8206 Manual del usuario. ABB Inc, 2010.

[24] Varian, Inc. y Agilent Technologies, 490-GC PRO Micro-GC User Manual. Varian, Inc., Dic-2010.

[25] Daniel Measurement and Control, Inc. y Emerson Process Management, Daniel Model 575 Portable BTU Analyzer, Data Sheet. 2006.

[26] European Union, Directive 2004/22/EC of European Parliament and of the Council. 31-Mar-2004.

[27] IEC 60068-2-27:1987 International Standard. Basic environmental testing procedures - Part 2: Test - Test Ea and guidance: Shock, Third edition.

[28] Empresa Colombiana de Petróleos - ECOPEL, Manual de Procedimientos de Muestreo, Análisis y Cálculos de Propiedades del Gas Natural.