

1.1 TM-TEC-010

	DETERMINACIÓN DE SULFATO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA IÓNICA Código: TM-TEC-010 Versión : 008 Fecha : 28 Marzo 2019
---	---

DETERMINACIÓN DE SULFATO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA IÓNICA

TABLA DE CONTENIDOS

1. OBJETIVO
2. ALCANCE
3. DOCUMENTOS RELACIONADOS
4. DEFINICIONES
5. RESPONSABLES
6. DESARROLLO DEL DOCUMENTO
7. REGISTROS
8. ANEXOS

Revisión del Documento

Nro. Versión	Fecha	Motivo de Revisión	Paginas Revisadas/ Modificadas
006 (seis)	20 Marzo 2017	Revisión Anual	Todas
007 (siete)	05 Marzo 2018	Revisión Anual	Todas
008 (ocho)	28 Marzo 2019	Actualización del documento	Todas

ELABORADO POR Technician Service AdMD	REVISADO POR Quality Assurance Coordinator	OFICIALIZADO POR Technical Leader
--	---	--------------------------------------

1. OBJETIVO

Determinar la concentración de ácido sulfúrico utilizando cromatografía iónica HPLC, en filtros de mixed cellulose ester membrane (MCEF), de acuerdo a la metodología

OSHA ID 113.

2. ALCANCE

Este procedimiento se aplica al Laboratorio de 3M Chile S.A. (Antofagasta).

3. DOCUMENTOS RELACIONADOS

3.1 Instructivo Uso de bombas para medición de neblina ácida **TM-TEC-003**

3.2 Instructivo Uso del cromatógrafo iónico **TM-TEC-021**

4. DEFINICIONES

N/A

5. RESPONSABLES

5.1 **Gerente:** Asignar los recursos necesarios para el cumplimiento de éste documento.

5.2 **Encargado Laboratorio:** Cumplir con lo establecido en el presente instructivo.

5.3 **Analista Laboratorio:** Ejecución de las actividades descritas en el presente instructivo.

6. DESARROLLO DEL DOCUMENTO.

6.1.- OBJETIVO DEL PROCEDIMIENTO: Determinar la concentración de ácido sulfúrico utilizando cromatografía iónica y filtros MCE.

6.2.- INFORMACIÓN GENERAL: La determinación de ácido sulfúrico (como aerosoles ácidos generados en una planta de electro-obtención) se puede cuantificar a través de cromatografía iónica de alta resolución, determinando la concentración de iones sulfato y luego mediante factor gravimétrico calcular la concentración de ácido sulfúrico.

6.3.- PRECAUCIONES: Tener cuidado en la manipulación y despegue del filtro, NO manipular con las manos y utilizar pinzas adecuadas.

6.4.- PRECISIÓN DEL MÉTODO:

El CV(%) de precisión intermedia se encuentra entre 3% y 9.5%.

6.5.- MATERIALES:

- a) Viales de 50 mL.
- b) Pinzas.
- c) Micropipetas de 100 a 1000 μ L.
- d) Micropipeta de 10 a 100 μ L.
- e) Macropipeta de 0.5 a 5.0 mL.
- f) Matraces aforados de 25,00, 50,00, 100,00 y 200,00 mL entre otros, clase A.
- g) Insumos de autosampler (filtros y tubos).
- h) Pipeta total de 25,00 mL.

6.6.- REACTIVOS:

- a) Agua destilada para cromatografía
- b) Solución Estándar de Sulfato. Puede ser multi estándar o estándar individual.
- c) Cartridge de KOH 4 M: EGC KOH EluGen^R Potassium Hydroxide Cartridge

6.7.- EQUIPAMIENTO:

- a) Cromatógrafo Iónico - Dionex ICS 2000.
- b) Autosampler Dionex, modelo: auto Sampler AS- 40.
- c) Columna IonPac AS11-HC 4x250 mm
- d) Pre-columna: IonPac AG11 – HC (4x50mm)
- e) Supresor : Dionex ASRS 300 4mm (Self -Regenerating Suppressor 4mm)
- f) pH-metro Marca : HANNA, HI 4212 pH/mV/ISE temperature Bench Meters o equivalente.
- g) Conductímetro Marca : HANNA, HI 9835 EC/TDS/NaCl meter o equivalente.
- h) Agitador Marca VWR, DVX- 2500 Multi- Tube Vortexer o equivalente

6.6- CONDICIONES DEL ENSAYO: Temperatura y presión normales.

6.7- OBTENCIÓN DE LA MUESTRA:

La muestra es obtenida como se detalla en el instructivo toma de muestra para la medición de neblina ácida **TM-TEC-003**.

6.8.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- a.- Con la ayuda de una tijera retirar el sello del filtro.
- b.- Utilizando pinzas se retiran los filtros desde el interior del cassette. (**Importante**, NO manipular el filtro con dedos o manos, ya que la muestra se podría contaminar).
- c.- En un vial limpio y seco se procede a introducir ambos filtros.
- d.- Se toman 25 ml de agua destilada y se vierten en el vial.
- e.- Se tapa el vial
- f.- La muestra se agita vigorosamente por 10 min en shaker a 1700 rpm.
- g.- La muestra está lista para ser inyectada al equipo HPLC.

6.9- PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES

El Cromatógrafo iónico ICS-2000 determina la cantidad de Sulfato por comparación con estándares a concentraciones dentro del ámbito lineal.

Para la preparación de los estándares, el laboratorio cuenta con una solución estándar de sulfato o multi elemento que contienen entre ellos sulfato en el orden de 500 o de 1000 ppm de Sulfato.

Preparación de los estándares de la curva de calibración para estándar de 500 ppm.

Solución	Concentración (mg/L)	Volumen de solución de 500 ppm	Volumen final (mL)
1	0.2	40 uL	100.0
2	0.5	100 uL	100.0
3	2.0	400 uL	100.0
4	5.0	1.00 mL	100.0
5	15.0	3.00 mL	100.0
6	30.0	3.00 mL	50.0
7	40.0	4.00 mL	50.0

6.10.- CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

Temperatura de la columna: 35,0°C ± 0,1 °C

Flujo: 1,25 mL/min

Eluyente: KOH 30 mM

Columna . IonPac AS11 - HC 4x250 mm

Pre columna : IonPac AG11 - HC (4x50mm)

Supresor : Dionex ASRS 300 4mm (Self -Regenerating Suppressor 4mm)

Corriente: 93 mA

Volumen inyección: 100 µL

6.11.- EMPLEO DEL CROMATÓGRAFO IÓNICO ICS-2000.

a) ENCENDIDO Y EMPLEO DEL CROMATOGRAFO IONICO ICS-2000.

- 1.- Encender primero el **PC**.
- 2.- Encender el Equipo **ICS-2000**.
- 3.- Seleccionar en el escritorio el icono **Chromeleon** Server para activar la clave de seguridad, ubicado en la esquina inferior derecha del PC. Hacer doble click en el ícono mencionado.
- 4.- Aparecerá una ventana identificada como Chromeleon Server Monitor que tiene un icono que dice **START**. Apretar el ícono **START** y activar la clave de seguridad.
- 5.- Ir a inicio o en la pantalla principal y hacer doble click en el ícono de Chromeleon.
- 6.- Presionar el ícono numero 5 que se encuentra localizado en la parte superior del de la página principal del software y que se llama **DEFAULT PANEL TABSET**. Hacer doble click.
- 7.- Se abre una ventana llamada **Connect to Chromeleon Server**.
- 8.- Presionar Ok.
- 9.- Ingresar en la ventana **Pump Setting**, ajustar en el software el nivel de agua al que tienen realmente la botella del agua desionizada.
- 10.- Para **purgar el sistema** ir a prime. Se abre una ventana con un mensaje que indica abrir la válvula de desecho. Ir al equipo y abrir la válvula indicada como "**pump head**". Apretar aceptar. Cerrar la ventana.
- 11.- Presionar el ícono Startup y esperar 30 minutos (aproximadamente) que el equipo se estabilice y llegue a $< 1.8 \mu\text{S}$ de conductividad total.
- 12.- Una vez alcanzada las condiciones de conductividad y presión, el equipo está en condiciones de operar.

b) Para realizar la secuencia de análisis:

- 1.- Seleccionar el ícono identificado como File y luego click en new.
- 2.- Presionar en donde aparece sequence (using wizard) y colocar OK.
- 3.- Se abre una ventana, hay que presionar dos veces seguidas donde dice siguiente.
- 4.- Ingresar los datos solicitados en la ventana (n° de muestras a inyectar, volumen de la inyección).
- 5.- Luego presionar siguiente dos veces seguidas.
- 6.- Se abre una ventana llamada Methods y reporting, donde se debe seleccionar el Programa a ocupar (ejemplo: sulfato auto sampler o manual).
- 7.- Luego cambiar Quantification Method (ejemplo : método a utilizar en este caso Determinación de Sulfato). Luego presionar siguiente una vez.

- 8.- Cambiar Sequence (nombre que se le dará al archivo. Indicar día.mes.año.analito) y luego title (nombre de la carpeta) esto aparecerá en la lista del programa.
- 9.- Posteriormente ir a Location donde hay que hacer un click a BROWSE para guardar el archivo completo (Ir a DATA (doble click), luego presionar carpeta de sulfato y doble click. Luego crear una carpeta con el año que se está cursando y si ya está hacer doble click.
- 10.- Buscar el mes en curso y se aprieta doble click. Luego apretar OK
- 11.- Presionar finalizar.
- 12.- Aparece una ventana llamada SEQUENCE WIZARD. Presionar done.
- 13.- El equipo está listo para inyectar las respectivas muestras colocadas en la tabla. Ejemplo: los respectivos patrones y realizar la curva de calibración.
- 14.- Ingresar los datos.
- 15.- Donde dice name se debe identificar la muestra, done dice type se debe ingresar a que muestra corresponde (blanco, estándar, matriz, muestra o spike).
- 16.- Para las muestras, el blanco, el agua y el dopado seleccionar **unknown**. Para los estándares seleccionar **Standard**.
- 17.- Luego seleccionar el ícono número 19, localizado en la parte superior derecha de la página principal del software, identificado como **Start/Stop Batch**.
- 18.- Seleccionar la secuencia y hacer click en start.
- 19.- Con la flecha que va hacia abajo se puede ingresar una nueva muestra y dará la opción de agregar SI o NO y presionar SI y luego pararse en NAME para cambiar el nombre de la muestra agregada.
- 20.- Repetir los pasos anteriores para cada muestra, estándar inyectada al equipo.
- 21.- Inyectar los estándares.
- 22.- Analizar los cromatogramas del system suitability y de la curva de calibración como se indica en 8.2 antes de inyectar las muestras.
- 23.- El equipo está listo para inyectar muestras y determinar la cantidad de sulfato.

Análisis de los cromatogramas

- 24.- Hacer doble click en la muestra y aparecerá el cromatograma.
- 25.- Integrar los peaks cromatográficos.
- 26.- Pinchar en la parte superior de la página principal del software el ícono que es una botella con una flecha llamado NEXT Sample (F4) para revisar los siguientes cromatogramas.
- 27.- Una vez seleccionados e integrados todos los cromatogramas, ir al ícono número 23, ubicado en la parte superior de la página principal del software e identificado como QNT-Editor.
- 28.- En la parte inferior de la pantalla pinchar la ventana Amount table.
- 29.- Hacer doble clic donde dice Amount.

- 30.- Se abre una ventana identificada como **Edit Amount Columns**.
- 31.- Pinchar la flecha y seleccionar name, luego en auto-generate y después en apply, presionar aceptar y posteriormente OK.
- 32.- Ingresar los datos solicitados en cada espacio:
 Peak name: nombre del analito,
 ret.time: tiempo de retención correspondiente al peak de sulfato,
 resp.Fact: 1.000,
 amount: ingresar el valor de concentración que corresponde a cada estándar.
- 33.- Luego irse al icono Peak Table e ingresara los datos solicitaados.
 Window :0.300 min que será el rango que se moverá el peak,
 Ret. Time: tiempo de retención correspondiente al peak de interés,
 Standard: external,
 Int. Type: Area,
 Col. Type: Line. No forzada por cero.
- 34.- Desactivar en donde dice Force function through zero point.. En peak type, indicar Autodetect.
- 35.- Presionar el ícono guardar después de cada cambio.
- 36.- Para verificar la curva de calibración se debe pinchar el ícono número 20, ubicado en la barra superior del software e identificado como integration y después en la parte inferior la ventana calibration. Se visualizan los parámetros de la curva de calibración:
 Coeff. Det. = coeficiente de determinación
 Offset: intercepto
 Slope: pendiente

c) SECUENCIA DE APAGADO DEL CROMATÓGRAFO IÓNICO

- 8.1.37 Si se cierra la ventana DEFAULT PANEL TABSET, hacer click en el ícono N° 5 ubicado en la parte superior de la página principal del software.
- 8.1.38 Abrir el panel principal DEFAULT PANEL TABSET.
- 8.1.39 Presionar el ícono SHUTDOWN y esperar que el equipo comience a bajar la presión.
- 8.1.40 Luego ir al icono que está en el escritorio en la parte inferior derecha (pantalla general) donde dice Chromeleon server is running idle hacer doble click y aparecerá una ventana hacer click donde dice STOP. Y luego cerrar (esto es para desactivar la clave de acceso).
- 8.1.41 Apagar el PC.
- 8.1.42 Apagar el monitor.

6.12 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.

Registrar el valor que da el equipo como la **Concentración de ácido sulfúrico** en mg/m³.

$$[\text{mg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3] = \frac{A \times 1.02}{(0.48 \times 1000) \times T \times F}$$

Donde :

A = (Raw ppm sulfato) x (mL de agua adicionada)

Raw ppm sulfato (mg/L) = Valor entregado por Cromatógrafo Iónico ICS-2000

T = tiempo de muestreo en minutos

F = Flujo de muestreo en L/minutos

6.13- REFERENCIAS:

Método OSHA ID 113.

7. REGISTROS

7.1 Registro de preparación de estándares REG-TEC-020

7.2 Registro de análisis de ácido sulfúrico en muestras de filtros REG-TEC-013

8. ANEXO

N/A