

Análisis de una mezcla de hidrocarburos gaseosos C1–C6 por Cromatografía de Gases con detector de Ionización de Llama (GC-FID)

1. Objeto y Alcance

Establecer el procedimiento normalizado para la identificación y cuantificación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta (C1 a C6) mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID), garantizando resultados reproducibles, precisos y trazables.

Este procedimiento es aplicable al análisis de mezclas gaseosas que contengan metano, etano, etileno, propano, propileno, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano y hexanos, en muestras patrón o muestras reales de origen industrial, ambiental o de proceso.

Compuestos típicos incluidos:

- Metano
- Etano
- Etileno
- Propano
- Propileno
- Isobutano
- n-Butano,
- Isopentano
- n-Pentano
- Hexanos

(Adaptable según necesidades regulatorias o industriales)

2. Principio del Método

Los Hidrocarburos captados en fase gas en un recipiente adecuado (Bolsas de Tedlar, Ampollas de Vidrio con dos llaves, Cilindros Metálicos a Presión, Jeringas para Gases, o equivalentes) se conectan a una válvula de 6 vías provista de un bucle de 0.5 a 1 mL.

En la posición Carga del Bucle, el gas se transfiere desde el almacén al bucle, y en la Posición Carga de Columna el gas contenido en el bucle es empujado hacia la columna analítica del Cromatógrafo de Gases.

3. Responsabilidades

- **Analista:** preparación de muestras, calibración, análisis y registro de datos.
- **Responsable técnico:** validación del método, control de calidad y revisión de resultados.
- **Responsable de calidad:** mantenimiento del PNT y control documental.

4. Referencias

- ISO 6974 (todas las partes) – Gas natural. Determinación de la composición con cromatografía de gases
- ISO 6976 – Cálculo del poder calorífico, densidad y Wobbe a partir de la composición
- ASTM D1945 – Análisis de gases por GC

5. Seguridad y Medio Ambiente

- Trabajar en áreas bien ventiladas.
- Verificar la ausencia de fugas en líneas de gases combustibles.
- Utilizar EPI: bata, gafas de seguridad y guantes.
- El hidrógeno y los gases patrón son inflamables: seguir las normas internas de seguridad.

6. Equipos y Materiales

- Cromatógrafo de gases con detector FID
- Columna capilar PLOT específica para gas natural (ej.: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$)
- Sistema de inyección para gases con válvula de 6 vías y loop calibrado (250–1000 μL)
- Reguladores de presión para gas natural
- Gases:
 - Gas portador (Helio o Hidrógeno, calidad GC)
 - Hidrógeno para FID
 - Aire sintético para FID
- Mezcla patrón certificada de **Gas Natural o hidrocarburos C1–C6** con trazabilidad metrológica
- Software de adquisición y tratamiento de datos

7. Condiciones Cromatográficas Típicas

- Columna: PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 30 m $\times$ 0,32 mm
- Gas portador: Helio
- Caudal: 2,0 mL/min
- Modo de inyección: Válvula de gas con loop (250–1000 μL)
- Temperatura del horno:
 - Isotérmica a 40 °C o
 - Programa: 35 °C (5 min) $\rightarrow$ 10 °C/min $\rightarrow$ 180 °C (5 min)
- Detector FID:
 - Temperatura: 250–300 °C
 - H_2 : 30–40 mL/min
 - Aire: 300–400 mL/min
 - Make-up (N_2): según fabricante

8. Preparación de Patrones

- Utilizar una **mezcla patrón certificada de Gas Natural** o mezcla certificada de hidrocarburos C1–C6 conforme a ISO 6974.
- El patrón debe incluir, como mínimo, metano, etano, propano, i-/n-butano, i-/n-pentano y C6+.
- Registrar concentración, incertidumbre, lote y fecha de caducidad.
- Mantener los patrones a temperatura ambiente estable y protegidos de golpes de presión.

9. Calibración

- Realizar calibración externa con patrón certificado.
- Inyectar el patrón al menos por triplicado.
- Identificar los picos por tiempo de retención.
- Calcular factores de respuesta individuales o curva de calibración (área vs. fracción molar).
- Verificar linealidad: $R^2 \geq 0,995$.
- Conservar los factores de respuesta conforme a ISO 6974, siempre que no cambien las condiciones cromatográficas.

10. Preparación de Muestras

- Las muestras gaseosas se analizan directamente.
- Asegurar compatibilidad de presión con el sistema de inyección.
- Purgar el loop antes de la inyección.

11. Procedimiento Analítico

- Encender el GC-FID y estabilizar el sistema.
- Verificar flujos y temperaturas.
- Inyectar blanco (gas portador).
- Inyectar patrón de calibración.
- Inyectar la muestra gaseosa.
- Registrar el cromatograma.

12. Identificación y Cuantificación

- Identificar los componentes del gas natural por comparación de tiempos de retención con el patrón.
- Cuantificar mediante calibración externa o factores de respuesta.
- Expresar los resultados como **fracción molar (% mol/mol)**.
- Normalizar la suma de componentes al 100 %.

13. Control de Calidad

- Repetibilidad: $RSD \leq 2 \%$ para metano y $\leq 5 \%$ para componentes C2–C6.
- Inyección diaria de patrón de control.
- Verificación periódica de tiempos de retención.
- Recalibración si se detectan desviaciones superiores a los límites establecidos en ISO 6974.

14. Cálculos

$$x_i = \frac{\left(\frac{\text{Área}_i}{FR_i}\right)}{\sum \left(\frac{\text{Área}}{FR}\right)}$$

Donde:

- x_i : fracción molar del componente i
- FR_i : factor de respuesta del componente i

Los resultados pueden utilizarse posteriormente para el cálculo del poder calorífico y el índice de Wobbe conforme a ISO 6976.

(Ajustar según el modelo de calibración empleado).

15. Registros

- Cromatogramas
- Curvas de calibración
- Hojas de trabajo
- Informe de resultados

16. Límites LOD y LOQ típicos por componente (GC-FID)

Expresados en Fracción Molar (ppmv)

Componente	LOD típico (ppmv)	LOQ típico (ppmv)
Metano (C1)	5 – 10	15 – 30
Etano (C2)	1 – 3	3 – 10
Propano (C3)	0,5 – 2	2 – 6
i-Butano	0,5 – 2	2 – 6
n-Butano	0,5 – 2	2 – 6
i-Pentano	0,2 – 1	1 – 3
n-Pentano	0,2 – 1	1 – 3
Hexanos (C6)	0,2 – 1	1 – 3

Expresados en % mol/mol

Componente	LOD (%)	LOQ (%)
C2–C4	~0,0001 %	~0,0003 %
C5–C6	~0,00002 %	~0,0001 %