

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3561:2000**

**PRODUCTOS DEL PETRÓLEO.
DETERMINACIÓN INSTRUMENTAL
DE CARBONO, HIDRÓGENO
Y NITRÓGENO**



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT4 Petróleo, gas y sus derivados**, por el Subcomité Técnico **SC5 Métodos de ensayo** y aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior N° 2000-05 de fecha 31/05/2000.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: PDVSA-INTEVEP; PDVSA-EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN; PDVSA-DELTAVEN; PDVSA-MANUFACTURA Y MERCADEO; PDVSA-REFINERÍA EL PALITO.

Esta Norma es equivalente a ASTM D 5291-96.

**NORMA VENEZOLANA
PRODUCTOS DEL PETRÓLEO Y
LUBRICANTES.
DETERMINACIÓN INSTRUMENTAL DE
CARBONO, HIDRÓGENO Y NITRÓGENO**

**COVENIN
3561:2000**

1 OBJETO

1.1 Estos métodos de ensayo abarcan la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en muestras de laboratorio de productos del petróleo y lubricantes. Los valores obtenidos representan el carbono total, hidrógeno total y nitrógeno total.

1.2 Estos métodos de ensayo son aplicables a muestras tales como crudos, combustibles, aditivos y residuos para el análisis de carbono e hidrógeno y nitrógeno. Estos métodos fueron sometidos a ensayo en un intervalo de concentración de 75 a 87 % en masa para carbono, 9 a 16% en masa para hidrógeno y de 0,1 a 2% en masa para nitrógeno.

1.3 El método de ensayo de nitrógeno no es aplicable a materiales livianos o aquellos que contengan menos de 0,75% en masa de nitrógeno, o ambos, tales como gasolina, turbocombustibles, nafta, combustible diesel o solventes químicos.

1.4 No se recomienda la aplicación de estos métodos de ensayo para el análisis de materiales volátiles tales como gasolina, gasolina con oxigenados y gasolinas de aviación (AVGAS).

1.5 Los resultados de estos métodos de ensayo pueden expresarse como % en masa de carbono, hidrógeno o nitrógeno.

1.6 Los valores expresados en unidades SI deben ser considerados patrones.

1.7 Esta norma no hace referencia a todos los problemas de seguridad asociados con su uso, en caso de que exista alguno. Es responsabilidad de quien utilice el método, establecer los procedimientos de seguridad apropiados y determinar la aplicabilidad de limitaciones regulatorias antes de su uso.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

2.1 Normas Venezolanas COVENIN

COVENIN 950-90 Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo manual.

2.2 Otras normas:

ASTM D 4177-95 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

3 RESUMEN DEL MÉTODO DE PRUEBA

3.1 En estos métodos de ensayo se realiza la determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno simultáneamente en un solo procedimiento. Con algunos sistemas el procedimiento consiste simplemente en pesar una porción de la muestra, colocarla en el instrumento e iniciar el proceso analítico (posteriormente automático). En otros sistemas el proceso analítico es, hasta cierto punto, controlado manualmente.

3.2 El proceso real puede variar sustancialmente de un instrumento a otro, ya que se pueden emplear una variedad de medios para ejecutar los requerimientos primarios de los métodos de ensayo. Todos los procesos satisfactorios estipulan lo siguiente:

3.2.1 La conversión de los materiales sujetos (en su totalidad) a dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno elemental, respectivamente, y

3.2.2 La subsiguiente determinación cuantitativa de estos gases en una corriente de gas apropiada.

3.3 La conversión de los materiales sujetos a sus gases correspondientes ocurre mayormente durante la combustión de la muestra a una temperatura elevada en una atmósfera de oxígeno purificado. Aquí, se produce una variedad de materiales gaseosos, incluyendo los siguientes:

3.3.1 Dióxido de carbono a partir de la oxidación de carbono orgánico y elemental,

3.3.2 Haluros de hidrógeno a partir de haluros orgánicos (e hidrógeno orgánico, según se requiera),

3.3.3 Vapor de agua a partir de la oxidación de (el resto) hidrógeno orgánico y la liberación de humedad.

3.3.4 Nitrógeno y óxidos de nitrógeno a partir de la oxidación de nitrógeno orgánico, y

3.3.5 Óxidos de azufre a partir de la oxidación de azufre orgánico. En algunos sistemas también se pueden obtener ácidos sulfurosos o sulfúricos a partir de una combinación de los óxidos de azufre y el vapor de agua.

3.4 Existen varias formas aceptadas para aislar los productos gaseosos deseados y determinarlos cuantitativamente. Estas son:

3.4.1 Método de ensayo A¹ Los óxidos de azufre se retiran de la corriente de gas producto de la combustión con óxido de calcio en la zona de combustión secundaria. Una porción de los gases mezclados restantes se transporta con gas de helio sobre un tren de cobre caliente para remover el oxígeno y reducir el NO_x a N_2 , sobre NaOH para remover el CO_2 y sobre perclorato de manganeso para remover H_2O . El nitrógeno elemental restante se mide a través de la celda de conductividad térmica. Simultáneamente, pero separado de la medición del hidrógeno, las celdas infrarrojas selectivas miden los niveles de CO_2 y H_2O .

3.4.2 Método de ensayo B²: El CO_2 restante, vapor de agua y N_2 , de la corriente de gas producto de la combustión (libre de óxidos de azufre, exceso de oxígeno, etc. según el punto 3.4.1), se introducen en una cámara de muestra y se homogeneizan cuidadosamente a un volumen, temperatura y presión precisas. La cámara se despresuriza luego de la homogeneización para permitir que los gases pasen a través de una columna caliente, en la cual los gases se separan en función a tiempos de retención selectivos. La separación ocurre de forma progresiva y permanente para el nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

3.4.3 Método de ensayo C³: Después de la oxidación completa de los gases componentes, la corriente de gas producto de la combustión se pasa sobre cobre caliente para remover cualquier exceso de oxígeno y reducir NO_x a gas NO_2 . Luego, los gases se pasan a través de una columna cromatográfica caliente para separar y eluir N_2 , CO_2 y H_2O , en este mismo orden. Los gases individuales eluidos se miden a través de un detector de conductividad térmica.

3.5 En todos los casos, las concentraciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno, se calculan en función a lo siguiente:

3.5.1 Las respuestas instrumentales medidas.

3.5.2 Los valores para respuesta por unidad de masa para los elementos (establecidos a través de calibración instrumental), y

3.5.3 La masa de la muestra.

3.6 Las facilidades para realizar automáticamente estos cálculos pueden incluirse en la instrumentación que se emplea en estos métodos de ensayo.

¹Se ha determinado que el equipo Leco CHN-600 es adecuado para los análisis del método de ensayo A. Este equipo está disponible en Leco Corporation, 3000 Lakeview Ave., St. Joseph, MI 49085.

²Se ha determinado que los equipos Perkin Elmer de la serie 240C, 2400 y CEC 240XA y 440 son adecuados para los análisis en el método de ensayo B. Estos equipos están disponibles en Perkin Elmer Corporation, Main Ave., Norwalk, CT 06856.

³Se ha determinado que los equipos Carlo Erba 1106, 1108 y 1500 son adecuados para los análisis en el método de ensayo C. Estos equipos están disponibles en Carlo Erba Strumentazione, Strada Rivoltana, 20090 Rodano, Milán, Italia.

NOTA: Se da esta información para facilitar a los usuarios la utilización de esta Norma Venezolana y no significa una recomendación de los suplidores citados por parte de FONDONORMA.

4 SIGNIFICADO Y USO

4.1 Esta Norma Venezolana COVENIN abarca la determinación simultánea de carbono, hidrógeno y nitrógeno en productos del petróleo y lubricantes.

4.2 Los análisis de carbono, hidrógeno y particularmente nitrógeno son útiles para determinar la naturaleza compleja del tipo de muestra cubierto por este método. Los resultados de CHN pueden emplearse para estimar los potenciales de procesamiento y refinación y rendimientos en la industria petroquímica.

4.3 La concentración de nitrógeno es una medida de la presencia de aditivos que contienen nitrógeno. Conocer su concentración puede ayudar a predecir el comportamiento. Algunos productos del petróleo también contienen nitrógeno de origen natural. Conocer el contenido de hidrógeno en combustibles es útil para asignarle sus características de comportamiento. La relación hidrógeno-carbono es útil para determinar el rendimiento de procesos de mejora.

5 EQUIPOS

5.1 Dado que para estos ensayos puede emplearse una gran variedad de componentes y configuraciones instrumentales, esta norma no ofrece ninguna especificación con respecto al diseño general del sistema.

5.2 Sin embargo, desde el punto de vista funcional, los siguientes aspectos se especifican para todos los instrumentos:

5.2.1 Las condiciones para la combustión de la muestra deben ser tales (para el intervalo completo de muestras aplicables) que los componentes sujetos se puedan transformar completamente en dióxido de carbono, vapor de agua (excepto el hidrógeno asociado con haluros volátiles y óxidos de azufre), y nitrógeno u óxidos de nitrógeno. Por lo general, las condiciones instrumentales que afectan una combustión completa incluyen disponibilidad del oxidante, temperatura y tiempo.

5.2.2 Las alícuotas representativas de los gases de combustiones deben tratarse:

5.2.2.1 Para liberar (como vapor de agua) el hidrógeno presente como haluros de hidrógeno y oxiácidos de azufre, y

5.2.2.2 El vapor de agua y el nitrógeno obtenidos de esta forma deben incluirse con los materiales presentes originalmente en estas alícuotas.

5.2.3 El tratamiento adicional de las alícuotas (antes de la detección) depende del esquema de detección empleado para el instrumento (véase Nota 1).

NOTA 1: Estos tratamientos adicionales pueden ser provistos por los componentes instrumentales utilizados para satisfacer las indicaciones del punto 5.2.2.

5.2.4 El sistema de detección (en todo su alcance) debe determinar los gases analíticos individualmente y si interferencia. Adicionalmente, para cada elemento a analizar (analito):

5.2.4.1 Los detectores o el detector deben arrojar respuestas lineales con respecto a la concentración en todo el intervalo de concentraciones posibles a partir de las muestras aplicables, o

5.2.4.2 El sistema debe incluir disposiciones para la evaluación apropiada de las respuestas no lineales de modo que puedan ser correlacionadas con precisión con estas concentraciones.

5.2.5 Tales disposiciones pueden ser parte de la instrumentación o pueden ser provistas por esquemas de computación (auxiliares).

5.2.6 Por último, con excepción de los sistemas en los que los datos de concentración son suministrados directamente, el instrumento debe incluir un dispositivo de lectura apropiado para las respuestas del detector.

5.3 Los consumibles adicionales necesarios para los análisis incluyen:

5.3.1 Cápsulas de estaño, grandes y pequeñas,

5.3.2 Crisoles de cerámica,

- 5.3.3 Cápsulas de cobre,
- 5.3.4 Tapones de estaño,
- 5.3.5 Artesas de estaño,
- 5.3.6 Tapones de cobre,
- 5.3.7 Cápsulas de aluminio,
- 5.3.8 Tubos de combustión,
- 5.3.9 Tubos de adsorción,
- 5.3.10 Cápsulas de níquel y
- 5.3.11 Tubos de reducción.
- 5.4 Balanza analítica, capaz de pesar el 0,00001 g más cercano.
- 5.5 Jeringa o pipeta, para transferir los especímenes de prueba a las cápsulas.

6 REACTIVOS

6.1 Pureza de los reactivos. En todos los ensayos se deben utilizar químicos de grado reactivo. A menos que se indique lo contrario se entiende que todos los reactivos deben cumplir con las especificaciones del "Committee on Analytical Reagents" de la "American Chemical Society", en los casos en los que se disponga de tales especificaciones. Se pueden utilizar otros grados siempre que primero se determine que el reactivo tiene la suficiente pureza para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.

6.2 Patrones de calibración. La Tabla 1 presenta los componentes orgánicos puros que se emplean más comúnmente para calibrar los instrumentos que se operan de acuerdo con el punto 3.4.1 a 3.4.3; también se pueden utilizar otros compuestos puros adecuados.

6.3 Gases portador y de combustión:

- 6.3.1 Oxígeno, de alta pureza (99,998%),
- 6.3.2 Helio, de alta pureza (99,995%),
- 6.3.3 Aire comprimido, nitrógeno o argón para operar las válvulas neumáticas (de ser necesario) y
- 6.3.4 Dióxido de carbono.

6.4 Reactivos adicionales (según lo especificado por el fabricante del equipo) - Esta especificación abarca los reactivos utilizados para cubrir los requerimientos funcionales citados en los puntos 5.2.2 y 5.2.3. Estos reactivos pueden variar sustancialmente para los diferentes instrumentos. En consecuencia, los reactivos que se empleen deben ser aquéllos recomendados por el fabricante. Estos reactivos son específicamente para:

6.4.1 Método de ensayo A¹:

- 6.4.1.1 Sílice revestida con hidróxido de sodio,
- 6.4.1.2 Lana de cuarzo,
- 6.4.1.3 Perclorato de magnesio,
- 6.4.1.4 Virutas de cobre,
- 6.4.1.5 Óxido de calcio revestido (reactivo de horno),
- 6.4.1.6 Catalizador de nitrógeno y

6.4.1.7 Óxido de magnesio⁴, para líquidos.

6.4.2 Método de ensayo B²:

6.4.2.1 Reactivo EA 1000⁵,

6.4.2.2 Tungstato de plata sobre MgO,

6.4.2.3 Vanadato de plata,

6.4.2.4 Lana de cuarzo,

6.4.2.5 Gasa de plata,

6.4.2.6 Óxido de cobre⁶,

6.4.2.7 Óxido túngstico,

6.4.2.8 Óxido de cobalto,

6.4.2.9 Polvo de cobre,

6.4.2.10 Sílice revestida con hidróxido de sodio,

6.4.2.11 Alúmina,

6.4.2.12 Perclorato de magnesio,

6.4.2.13 Gasa de platino.

6.4.3 Método de ensayo C³

6.4.3.1 Lana de cuarzo,

6.4.3.2 Óxido crómico (catalizador de oxidación),

6.4.3.3 Óxido de cobalto revestido con plata,

6.4.3.4 Cobre reducido (catalizador de reducción),

6.4.3.5 Perclorato de magnesio,

6.4.3.6 Tamiz molecular, 3A 1,6 mm (1/16 pulg),

6.4.3.7 Sílice revestida con hidróxido de sodio,

6.4.3.8 Chromosorb (Absorbente,⁷ para muestras líquidas; sílice calcinada) y

6.4.3.9 Granos de cobre.

⁴Se ha determinado que Com-aid, marca registrada de Leco, es adecuado para este ensayo. Está disponible en Leco Corporation, 3000 Lakeview Ave., St. Joseph, MI 49085

⁵El Reactivo EA 1000 es una marca registrada de Perkin Elmer y está disponible en Perkin Elmer Corporation, Main Ave., Norwalk, CT 06856.

⁶Se ha determinado que Cuprox, una marca registrada de Perkin Elmer, es adecuado para este ensayo y está disponible en Perkin Elmer Corporation, Main Ave., Norwalk, CT 06856.

⁷Se ha determinado que Chromosorb, marca registrada de Carlo Erba Strumentazione, es adecuado para este ensayo y está disponible en Carlo Erba Strumentazione, Strada Rivoltana, 20090 Rodano, Milán, Italia.

NOTA: Se da esta información para facilitar a los usuarios la utilización de esta Norma Venezolana y no significa una recomendación de los suplidores citados por parte de FONDONORMA.

7 MUESTREO, ESPECÍMENES DE PRUEBA Y UNIDADES DE PRUEBA

7.1 Muestra de laboratorio - Se toma una muestra representativa según lo especificado en las Normas COVENIN 950 o ASTM D 4177.

7.2 Espécimen de prueba - Se toma una alícuota de la muestra de laboratorio para el análisis de la siguiente forma:

7.2.1 Preparación - Las muestras viscosas se calientan y se agitan por 5 s.

7.2.2 Transferencia - Para transferir los especímenes de ensayo a las cápsulas, se utiliza cualquier jeringa o pipeta limpia que sea apropiada, tal como se describe en el punto 9.

8 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

8.1 El sistema instrumental se prepara (por completo) siguiendo estrictamente las instrucciones del fabricante.

8.2 El sistema se calibra utilizando acetanilida u otro estándar de calibración apropiado que se muestre en la Tabla 1, utilizando el procedimiento de estandarización especificado por el fabricante. Este procedimiento, con respecto al proceso real analítico relacionado, no debe diferir del que se especifica para las muestras.

8.3 Preparación de tubos/columnas (véase Nota 2) - Antes de usar todas las piezas de cuarzo y de vidrio se limpian con jabón y agua, seguido por acetona; las huellas digitales secas se deben limpiar con un solvente de grasa como por ejemplo acetona, antes de insertar los tubos en el horno. Los tubos se manipulan utilizando guantes de algodón libres de pelusas.

NOTA 2: Es necesario cambiar periódicamente todos los tubos de combustión y de adsorción, de acuerdo a las recomendaciones del fabricante.

8.3.1 Método de ensayo A¹:

8.3.1.1 Tubo de combustión - Se colocan 5 cm de lana de cuarzo en el fondo del tubo en el lado primario (entrada). Se asienta un crisol de cerámica encima de la lana de cuarzo en el lado primario. Se colocan 3,1 cm de lana de cuarzo en el fondo del tubo en el lado secundario (salida). Se llena 6,3 cm de reactivo de horno sobre la lana de cuarzo. Se colocan 11,9 cm de lana de cuarzo sobre el reactivo de horno.

8.3.1.2 Tubo de reducción - Se inserta un pequeño tapón de cobre en el fondo. Se llena hasta 8,8 cm de N-Catalyst sobre el tapón de cobre. Se añaden 13,8 cm de virutas de cobre sobre el N-Catalyst.

8.3.2 Método de ensayo B²

8.3.2.1 Tubo de combustión - Se preacondiciona el EA 1000⁵ y el tungstato de plata sobre el óxido de magnesio, precalentándolo a 900 °C durante 10 a 30 minutos. Se enrolla un trozo de gasa de plata para que encaje dentro del tubo de combustión. Se limpia la gasa enrollada lavándola por medios ultrasónicos en detergente y agua y secándola, o pasándola rápidamente sobre la llama varias veces hasta que el humo desaparezca. Se deslizan 2,5 cm de lana de cuarzo dentro del tubo desde la salida, de manera que el extremo de la lana quede hacia las indentaciones en el tubo. Se añaden 5 cm de reactivo EA 1000⁵. Se recubre con un pequeño trozo de lana de cuarzo. Se desliza un rollo de gasa de plata dentro del tubo de combustión de modo que quede un espacio vacío de aproximadamente 1,2 cm en el tubo. Se inserta 1,2 cm de lana de cuarzo en el extremo de entrada del tubo de combustión y otro en el receptáculo del frasco, y se coloca el receptáculo en el tubo de combustión.

8.3.2.2 Tubo de reducción - Se inserta un pequeño trozo de lana de cuarzo en el extremo de entrada del tubo hasta el punto donde el tubo se ensancha. Luego, se introduce un rollo acondicionado de gasa de plata. Se llena el tubo desde el extremo de salida. Se llena con polvo de cobre dando golpes ligeros ocasionalmente hasta que la columna de cobre tenga una profundidad de 23,8 cm. Se introduce un pequeño trozo de lana de cuarzo, luego se añade 1,2 cm de cuprox (óxido de cobre), y se agrega otro pequeño trozo de lana de cuarzo. Se inserta el tapón de cobre en el extremo de salida del tubo de reducción.

8.3.3 Método de ensayo C³:

8.3.3.1 Reactor de combustión - Primero se coloca un tapón de 2 mm de lana de cuarzo en el fondo del tubo. Se llena el tubo con 50 mm de óxido de cobalto revestido con plata. Se introduce un tapón de 10 mm de

espesor de lana de cuarzo. Se añaden 120 mm de óxido crómico. Se introduce un tapón de 10 mm de lana de cuarzo. Finalmente, se coloca el tubo de combustión dentro del horno de combustión y se asegura con anillos "o" de ajuste.

8.3.3.2 Reactor de reducción - Primero se coloca un tapón de 5 mm de lana de cuarzo en el fondo del tubo. Se llena el tubo con cobre reducido. Se inserta un tapón de 10 mm de espesor de lana de cuarzo. Se coloca el tubo de reducción en el horno de reducción y se asegura con anillos "o" de ajuste.

8.3.3.3 Colector de agua - Primero se coloca un tapón de 10 mm de lana de cuarzo en el fondo del tubo. Se llena el tubo con una criba por acción molecular 3A de 1,6 mm (1/16 pulg) o perclorato de magnesio. Se introduce un tapón de 10 mm de espesor de lana de cuarzo. Se asegura el tubo en la ménsula del colector de agua.

Tabla 1. Patrones de calibración para el análisis instrumental de CHN^{h,i}

Compuesto	Fórmula Molecular	Carbono % masa	Hidrógeno % masa	Nitrógeno % masa
Acetanilida	C ₈ H ₉ NO	71,09	6,71	10,36
Atropina	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70,56	8,01	4,84
Ácido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	68,84	4,95	...
Ciclohexanona- 2,4-dinitrofenil- hidrazona	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄	51,79	5,07	20,14
Cistina	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	29,99	5,03	11,66
Difenil	C ₁₂ H ₁₀	93,46	6,54	...
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	41,10	5,52	9,59
Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂	52,92	5,92	41,15
Ácido nicotínico	C ₆ H ₅ NO ₂	58,53	4,09	11,38
Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	75,99	12,76	...
Succinamida	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	41,37	6,94	24,13
Sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42,10	6,48	...
Sulfanilamida	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	41,84	4,68	16,27
Trietanol amina	C ₆ H ₁₅ NO ₃	48,30	10,13	9,39

8.3.3.4 Colector de dióxido de carbono - Primero se coloca un tapón de 10 mm de lana de cuarzo en el fondo del tubo. Se llena el tubo con 50 mm de perclorato de magnesio. Se añaden 130 mm de sílice revestida con hidróxido de sodio. Se añaden 50 mm de perclorato de magnesio. Se introduce un tapón de 10 mm de espesor de lana de cuarzo. Se asegura el tubo en la ménsula del colector de dióxido de carbono.

^h Índice Merck, 10ª edición, Merck and Company, Inc., Rahway, New Jersey, 1983.

ⁱ Muchos de estos compuestos pueden obtenerse del National Institute of Standards and Technology, así como de otros fabricantes comerciales de químicos, como Aldrich, Alfa, Kodak y otros. Véase el punto 6.1 para información acerca de la pureza de estos reactivos.

NOTA: Se da esta información para facilitar a los usuarios la utilización de esta Norma Venezolana y no significa una recomendación de los suplidores citados por parte de FONDONORMA.

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Método de ensayo A¹:

9.1.1 Se pesa con precisión dentro de ± 1 mg cerca de 50 a 200 mg de espécimen de prueba homogéneo tomados de acuerdo con las Normas COVENIN 950 o ASTM D 4177, en una cápsula. Se dobla la cápsula con una pinza.

9.1.1.1 Se pesan las muestras sólidas en cápsulas de estaño.

9.1.1.2 Se pesan las muestras líquidas en cápsulas de cobre y se saturan con un absorbente (óxido de magnesio) dentro de las cápsulas de cobre. Se sellan las cápsulas de cobre con tapones de estaño. Estas precauciones producirán una combustión más lenta para evitar cualquier explosión de retroceso con las muestras livianas, o la combustión incompleta de la muestra.

9.1.2 Se programa el instrumento a las siguientes condiciones de operación:

9.1.2.1 Temperaturas:

Horno de combustión, zona primaria	950 °C
Horno de combustión, zona secundaria	950 °C
Calentador del catalizador	750 °C
Cámara del horno	53 °C

9.1.2.2 Las presiones del oxígeno y del gas portador helio deben ser de 40 lb/pulg² cada uno.

9.1.2.3 Se programan los flujos de gas de la siguiente manera:

Helio -	400 cm ³ /min (flujo normal)
	70 cm ³ /min (flujo de conservación)
Oxígeno -	7 dm ³ /min
Aire -	6 dm ³ /min

9.1.3 Para iniciar la secuencia de análisis se realiza la corrida de dos-cuatro cápsulas de blanco, seguida por cinco patrones de calibración. Los resultados deben coincidir dentro de $\pm 10\%$ para blancos y $\pm 1\%$ del valor teórico para los patrones de calibración.

9.1.4 Se mantienen todos los resultados en memoria y se toman los mejores valores para la calibración. Estos valores y las concentraciones calibrantes apropiadas se introducen en el microprocesador para generar una curva de calibración.

9.1.5 Se analiza de nuevo el estándar de calibración para verificar la nueva curva. Los resultados deben diferir por menos de 1%; de otro modo, se repite la calibración.

9.1.6 Se realiza la combustión de la muestra encapsulada de manera similar al calibrante. De acuerdo con las matrices de la muestra, se programan diversas velocidades de flujo de oxígeno y tiempos de combustión para superar una combustión incompleta.

9.2 Método de ensayo B¹:

9.2.1 Se pesan 2 a 4 $\pm 0,02$ mg de espécimen de prueba homogéneo tomados de acuerdo con las Normas COVENIN 950 o ASTM D 4177, en la cápsula. Se aprieta el centro de la cápsula con una pinza y se dobla a la mitad. Se nivela la cápsula con las tenazas y se dobla en tercios.

9.2.2 Se programa el instrumento a las siguientes condiciones de operación:

Temperatura de combustión	975 °C
Temperatura de reducción	640 °C

Temperatura del horno detector	de 80 a 84 °C
Helio	137,9 kPa
Oxígeno	110,3 kPa
Aire, nitrógeno o argón	413,7 kPa

9.2.3 Se corren varios blancos a través del sistema. Se corre una muestra de acondicionamiento seguida por otro blanco. Se repite esta secuencia.

9.2.4 Se corre un estándar de calibración y se obtiene un factor de respuesta, (K), que se calcula como: conteos del detector para estándar/masa de nitrógeno o carbono, hidrógeno y nitrógeno en el estándar, o ambos.

9.2.5 Si los factores de respuesta obtenidos se encuentran dentro de las especificaciones del fabricante, se corren las muestras.

9.3 Método de ensayo C³:

9.3.1 Se pesan $5 \pm 0,02$ mg de espécimen de prueba homogéneo tomado de acuerdo con las Normas COVENIN 950 o D 4177, en una cápsula de estaño. Se aprieta la cápsula para cerrarla con una pinza.

9.3.2 Para muestras líquidas se añaden cerca de 30 mg de Chromosorb a la cápsula de estaño después de pesar la muestra.

9.3.3 Se programa el instrumento a las siguientes condiciones de operación:

Temperatura de combustión	1020 °C
Temperatura de reducción	650 °C
Temperatura del horno del detector	de 60 a 100 °C
Temperatura del filamento del detector	190 °C
Ciclo de análisis	420 s
Inyección del automuestreador	Comienzo 20 s
Retorno del automuestreador	Final 70 s
Tiempo de inyección del oxígeno	70 s
Intervalo de la ventana de integración	2 s.

9.3.4 Se programan los flujos de gas de la siguiente manera:

	Presión de línea	Velocidad de flujo
Oxígeno	100 kPa	20 cm ³ /min
Helio	200 kPa	Detector de referencia - 40 cm ³ /min Detector de medición - 80 cm ³ /min Purga de la muestra - 60 cm ³ /min
Aire	500 kPa	3,5 kg/cm ²

9.3.5 Para comenzar la secuencia de análisis, se realiza la corrida de una muestra no pesada para determinar los tiempos de retención, seguida por uno a dos cápsulas de blancos, dos a tres muestras de calibración para el cálculo del factor de respuesta o tres a seis muestras de calibración para el cálculo de regresión lineal, que para entonces son muestras desconocidas.

9.3.6 Se introducen patrones al azar durante el análisis de las muestras para verificar y actualizar la calibración. La colocación y frecuencia de los patrones dependen del tipo de muestra y cambian en condiciones analíticas; sin embargo, un método práctico es un estándar por cada diez muestras.

10 CÁLCULOS

10.1 Las concentraciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno se calculan de la siguiente manera sobre la base apropiada de muestras:

$$A = \frac{BxExF}{Cx D} \quad (1)$$

donde:

- A porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la muestra,
- B respuesta del detector para carbono, hidrógeno o nitrógeno en la muestra menos la respuesta del blanco,
- C respuesta del detector para carbono, hidrógeno o nitrógeno en el estándar menos la respuesta del blanco,
- D masa de la muestra,
- E masa del estándar y
- F porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en el estándar.

10.2 El cálculo puede obtenerse automáticamente a través del sistema instrumental que se utiliza para estos métodos de ensayo.

11 INFORME

11.1 Se incluye en el informe los resultados de carbono, hidrógeno y nitrógeno como porcentaje de masa de la muestra.

12 PRECISIÓN Y TENDENCIA

12.1 Precisión:

12.1.1 **Repetibilidad y reproducibilidad** - La repetibilidad y reproducibilidad de estos métodos de ensayo (D 5291) para medir carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en un circuito que incluyó 26 laboratorios y catorce muestras con base de petróleo. Está disponible un informe de investigación basado en este circuito. Con base en este circuito se pueden esperar, en el presente método de ensayo, la repetibilidad y reproducibilidad que se muestran a continuación. Esta es una precisión conjunta basada en los tres métodos. No se encontró ninguna tendencia relativa entre estos métodos de ensayo.

	Intervalo de concentración (% en masa)	Repetibilidad	Reproducibilidad
Carbono	75 a 87	0,0072 (x + 48,48)	0,018 (x + 48,48)
Hidrógeno	9 a 16	0,1162 (x ^{0,5})	0,2314 (x ^{0,5})
Nitrógeno	0,75 a 2,5	0,1670	0,4456

donde x = el valor promedio.

12.2 **Tendencia** - Dado que no existe ningún material de referencia aceptado con base de petróleo que sea adecuado para determinar la tendencia del procedimiento en estos métodos de ensayo (D 5291) para medir carbono, hidrógeno y nitrógeno en productos del petróleo y lubricantes, no es posible su determinación.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 5291-96 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. Annual Book of ASTM Standards Vol. 05.03, 1999.

Participaron en la elaboración de esta Norma: Ceballo, Carmen; Mariñan, María Mercedes; Mejía, Pedro; Mujica, Yasmina; Piccone, Constantino; Silva, Beatriz; Socorro, Ángela.



COVENIN
3561:2000

CATEGORÍA
C

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



I.C.S: 75.100

ISBN: 980-06-2517-8

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Petróleo, análisis CHN, determinación de carbono, determinación de hidrógeno, determinación de nitrógeno.