

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**INPE-8945-MAN/25**

**ANÁLISE DE PUREZA E TEOR DE ÁGUA E AMÔNIA EM  
HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL-P-26536E**

Turíbio Gomes Soares Neto  
Jorge Benedito Freire Jofre

INPE  
São José dos Campos  
2002

## **RESUMO**

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de pureza e teor de água e amônia no propelente hidrazina ( $N_2H_4$ ) utilizado nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL - P - 26536E editada em 27/09/97.

**PURITY AND PERCENTAGE OF WATER AND AMMONIA ANALYSIS IN  
HYDRAZINE IN AGREEMENT WITH THE MIL - P - 26536E NORM**

**ABSTRACT**

The main objective of this document is to establish a standard procedure for purity and percentage of water and ammonia analysis in hydrazine propellant used in the monopropellant and bipropellant thrusters developed and/or tested in the Combustion and Propulsion Associated Laboratory (LCP/CES/INPE), in order to verify its accordance with the specifications of the MIL-P-26536E Norm that was published in September 1997.

## SUMÁRIO

|   | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS  |             |
| LISTA DE TABELAS  |             |
| LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS                         |             |
| 1. - OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO .....                  | 7           |
| 2. - GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA .....                   | 7           |
| 3. - CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA .....        | 7           |
| 4. - PUREZA E TEOR DE ÁGUA E AMÔNIA .....                 | 9           |
| 4.1. - Introdução .....                                   | 9           |
| 4.2. - Características do Equipamento .....               | 9           |
| 4.3. - Características da Coluna .....                    | 10          |
| 4.4. - Condições de Operação .....                        | 10          |
| 4.5. - Condições de Aquisição de Dados .....              | 10          |
| 4.6. - Cálculos .....                                     | 11          |
| 4.7. - Análise em Passos .....                            | 12          |
| 4.8. - Criando um Método de Análise em Passos .....       | 16          |
| 4.9. - Criando uma Seqüência em Passos .....              | 23          |
| 5. - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE .....                 | 25          |
| 6. - LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE ..... | 29          |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                          | 32          |



## LISTA DE FIGURAS

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 1 - Opções do software Turbochrom. ....                                  | 13          |
| 2 - Escolha do método para análise de hidrazina. ....                    | 14          |
| 3 - Escolha da seqüência para análise de hidrazina. ....                 | 14          |
| 4 - Exemplo de identificação das amostras. ....                          | 15          |
| 5 - "Data Channels". ....  | 17          |
| 6 - Configuração do amostrador automático. ....                          | 17          |
| 7 - Configuração de acionamento de válvulas. ....                        | 18          |
| 8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar. ....    | 18          |
| 9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada. .... | 19          |
| 10 - Configuração das zonas de aquecimento. ....                         | 19          |
| 11 - Configuração dos detectores. ....                                   | 20          |
| 12 - Configurações dos eventos durante a corrida. ....                   | 21          |
| 13 - Configurações das escalas dos gráficos. ....                        | 21          |
| 14 - "Quick Method Editor". ....   | 22          |
| 15 - Tempo de retenção das substâncias identificadas pelo software ..... | 22          |
| 16 - "Global Parameters". ....   | 23          |
| 17 - "Sequence Template". ....   | 24          |
| 18 - "Sequence Information". ....  | 24          |
| 19 - "Description". ....   | 25          |
| 20 - "File name" .....   | 25          |
| 21 - Modelo de formulário padrão. ....                                   | 27          |
| 22 - Resultados emitidos pelo software Turbochrom .....                  | 28          |

## LISTA DE TABELAS

|   | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1 - Propriedades físicas e químicas dos três graus de pureza da hidrazina | 8           |

## **LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS**

EPI - Equipamento de proteção individual

MMH - Monometilhidrazina

UDMH - Dimetilhidrazina assimétrica

TCD - Detector de condutividade térmica

FID - Detector de ionização de chama

## 1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de pureza e teor de água e amônia no propelente hidrazina ( $N_2H_4$ ) utilizado nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL - P - 26536E editada em 27/09/97.

## 2. GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA

A hidrazina pode ser dividida em três graus de pureza (tabela 1):

- a) Grau de Pureza Padrão: Produção e controle de qualidade convencional desejável para a maioria dos usos;
- b) Grau de Pureza Monopropelente: Produção convencional e com controle de qualidade específico de contaminantes. Utilizada em Sistemas Micropropulsivos de Satélites, onde o micropropulsor é carregado com catalisadores de Ir/ $Al_2O_3$ , Ir-Ru/ $Al_2O_3$  ou carbetos de metais de transição desenvolvidos no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE);
- c) Grau de Alta Pureza: Produção e controle de qualidade de impurezas especiais.

## 3. CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA

É extremamente importante lembrar dos riscos que são inerentes a manipulação de produtos químicos muito tóxicos e instáveis, os quais formam pares hipergólicos, como é o caso da hidrazina.

**TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS TRÊS GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA**

| PROPRIEDADES   | GRAUS DE PUREZA - LIMITES |                  |                              |
|--|---------------------------|------------------|------------------------------|
|  | PADRÃO                    | MONOPROPELENTE   | ALTA PUREZA                  |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (% em peso)                        | ≥98                       | ≥98,5            | ≥99,0                        |
| H <sub>2</sub> O (% em peso)                                     | ≤1,5                      | ≤1,0             | 0,5 ≤ H <sub>2</sub> O ≤ 1,0 |
| NH <sub>3</sub> (% em peso)                                      | -                         | -                | ≤ 0,3                        |
| Carga de particulados (mg/l)                                     | ≤10                       | ≤1,0             | ≤1,0                         |
| Cloretos (% em peso)   | -                         | ≤0,0005 (5 ppm)  | ≤ 0,0005 (5 ppm)             |
| Anilina (% em peso)  | -                         | ≤ 0,5            | ≤ 0,003 (30 ppm)             |
| Ferro (% em peso)  | -                         | ≤0,002 (20 ppm)  | ≤ 0,0004 (4 ppm)             |
| Resíduos não voláteis (% em peso)                                | -                         | ≤0,005 (50 ppm)  | ≤ 0,001 (10 ppm)             |
| CO <sub>2</sub> (% em peso)                                      | -                         | ≤ 0,003 (30 ppm) | ≤ 0,003 (30 ppm)             |
| Material carbonáceo volátil, como: MMH, UDMH, álcool (% em peso) | -                         | ≤ 0,02 (200 ppm) | ≤ 0,005 (5 ppm)              |

A adoção das seguintes precauções é indispensável para que a análise seja efetuada com a melhor segurança possível:

- 1) As amostras de propelentes devem ser armazenadas e/ou transportadas sob baixa temperatura, preferencialmente armazenadas em freezer e transportadas em banho de gelo;
- 2) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produtos tóxicos;
- 3) Manipulação dos produtos químicos em capela;



- 4) Usar EPI como avental, óculos de proteção, luvas e máscara facial;
- 5) Os equipamentos de segurança do Laboratório Químico devem estar em bom estado: chuveiro, lava olhos, extintores de água;
- 6) Não colocar ou manipular substâncias oxidantes nas proximidades;
- 7) Colocar sistema de exaustão na saída do cromatógrafo e em outros equipamentos;
- 8) Utilização obrigatória do detector de hidrazina;
- 9) Munir-se da Lista de Checagem descrita no item: **6. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.**

Gostaríamos de salientar que existem algumas publicações internas do INPE, relativo à segurança, manuseio e análise de hidrazina (Calegão et al. (1995); Bressan et al. (1996)).

#### **4. PUREZA E TEOR DE ÁGUA E AMÔNIA**

##### **4.1. Introdução**

A determinação da pureza e teores de  $H_2O$  e  $NH_3$  em  $N_2H_4$  é efetuada utilizando-se a técnica de Cromatografia em fase gasosa. Segundo estudos de análise quantitativa de  $N_2H_4$  realizadas na SEP(Vernon), coluna Tenax GC (recomendada pela norma MIL) foi substituída pela coluna com fase estacionária de polietilenoglicol (PEG 1540 ou 400).

##### **4.2. Características do Equipamento**

- Cromatógrafo em fase gasosa, modelo Autosystem XL da Perkin Elmer com:
  - Amostrador automático;
  - Detectores de TCD e FID
  - Sistema de Controle e Aquisição de Dados

### **4.3. Características da Coluna**

- Fase estacionária – PEG 1540
- Suporte – Cromosorb T – 40/60 mesh
- Concentração de impregnação – 5%
- Comprimento – 2 m
- Diâmetro – 1/8 ”

### **4.4. Condições de Operação**

- Volume injetado de amostra – 1 µl
- Temperatura do injetor – 120 °C
- Temperatura do forno – 95 °C em isoterma
- Gás de arraste – He (pureza em He ≥ 99,995 %)
- Vazão do gás de arraste – 30 ml/min
- Temperatura do detector – 120 °C

### **4.5. Condições de Aquisição de Dados**

Os parâmetros de atenuação, integração, área de descarte, tempos de retenção, etc são definidos no software turbochrome, de acordo com o arquivo denominado de N2H4.mth. A seqüência de amostragem é definida no arquivo N2H4.seq e o resultado da análise é gravado no arquivo N2H4.rpt. Estes arquivos foram criados pelo Me Ch. Blondeau (Blondeau,1999), quando de sua estadia no Brasil, no período de 11/10 a 30/10/99. Esses arquivos serão detalhados posteriormente. A seqüência de eluição dos produtos de análise é: ar, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Antecedendo as análises, realiza-se a passivação da coluna através de 3 injeções sucessivas de 1 µl de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Para cada amostra, prepara-se 3 frascos

para o carrocel do amostrador automático, onde são efetuadas três análises por frasco. Esta seqüência de operação é especificada no arquivo N2H4.seq. Os coeficientes de resposta adotados para o TCD (relativos a N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) são os seguintes:

KH<sub>2</sub>O = 0,8144 ; KNH<sub>3</sub> = 0,7029 ; KN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1

#### 4.6. Cálculos

a) Para grau de pureza padrão

$$\% N_2H_4 = \frac{A_{N_2H_4} \times F_{N_2H_4} \times 1 \times 100}{\sum_1^n A_i} \quad (1)$$

$$\% H_2O = \frac{A_{H_2O} \times F_{H_2O} \times 0,8144 \times 100}{\sum_1^n A_i} \quad (2)$$

$$\% NH_3 = \frac{A_{NH_3} \times F_{NH_3} \times 0,7929 \times 100}{\sum_1^n A_i} \quad (3)$$

onde :

A = área do pico;

$$\sum_1^n A_i = A_{N_2H_4} \times F_{N_2H_4} \times 1 + A_{H_2O} \times F_{H_2O} \times 0,8144 + A_{NH_3} \times F_{NH_3} \times 0,7929$$

F= fator de atenuação;

b) Para os demais graus de pureza:



Substituir  $\sum A_i$  por  $\sum A_i \times 100 / (100 - \% \text{ anilina})$ , a fim de corrigir as concentrações, considerando-se também o percentual de anilina.

Obs. No arquivo N2H4.mth já está incluído no cálculo o percentual de metilamina (anilina).

#### 4.7. Análise em Passos

- 1) Preparar solução de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  a 3% p/p (Ex.: 120 g para 4 l de solução);
- 2) Abrir a válvula do cilindro de gás He e ajustar a pressão de saída para 7 Kgf/cm<sup>2</sup>;
- 3) Abrir a válvula de posto de He e ajustar pressão para 90 PSI;
- 4) Ligar o disjuntor de segurança;
- 5) Ligar o micro e impressora;
- 7) Ligar o cromatógrafo Autosystem XL no interruptor frontal do equipamento. O equipamento, automaticamente, executará o método 5 por "default". Este método já está ajustado para também trabalhar com FID sem passagem de gás pelo detector TCD, assim sendo, a corrente no TCD deverá ser igual a zero ("Range" = 0);
- 8) No microcomputador, carregar o programa turbochrom clicando com o mouse na barra de atalho. Aparecerão na tela as opções do software, como mostra a figura 1;
- 8) Executar os comandos "run" e a seguir opção "take control";
- 9) Executar os comandos "Setup", escolha o método: method – N2H4.mth (C:\TC4\Hidraz~1\N2H4.mth) e determine Data path - C:\TC4\Hidraz~1, como mostra a figura 2;
- 10) Na tela do "setup" escolher a opção "sequence". Escolha a seqüência N2H4.seq (C:\tc4\Hidraz~1\N2H4.seq) e determine o data path - C:\TC4\Hidraz1, conforme a figura 3;

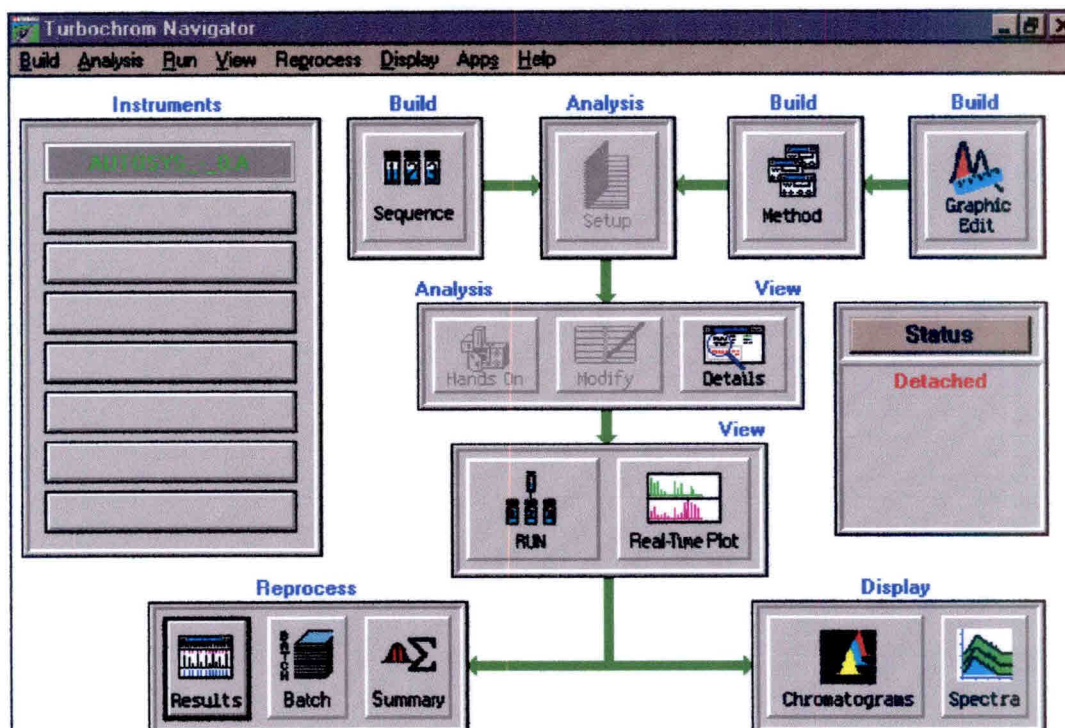


Fig. 1 - Opções do software Turbochrom.

- 11) Habilitar novamente a opção "method" e escolher "Vial List". Completar os campos para identificação das amostras, conforme o exemplo da figura 4. Salvar este novo "Vial List" e fechar este aplicativo;
- 12) Após definirmos método, seqüência e "Vial List", na tela setup clicar OK. Neste momento, o equipamento assumirá as condições de análise;
- 13) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria;
- 14) Pegar 3 frascos novos de amostras (Part number AV-1242) e colocar no suporte na capela;
- 15) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produto tóxico;

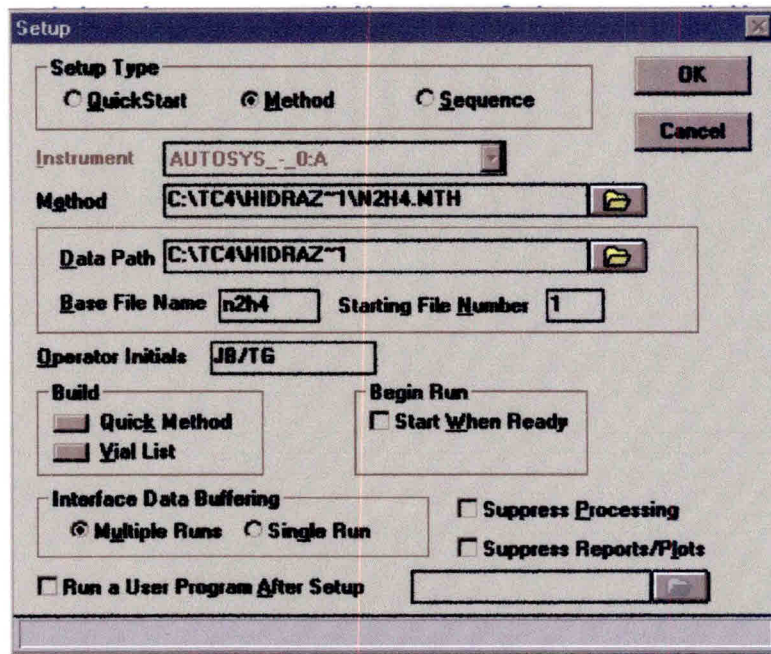


Fig. 2 - Escolha do método para a análise de hidrazina.

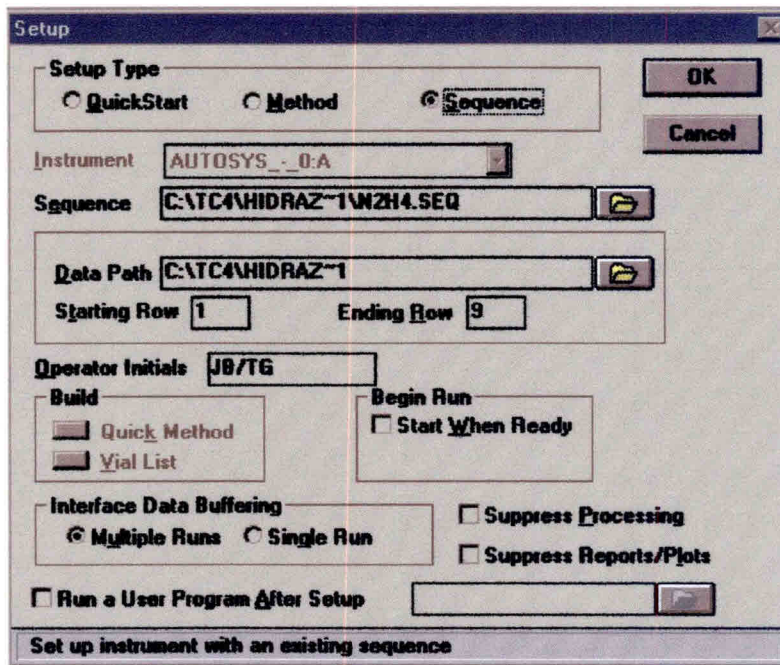


Fig. 3 - Escolha da seqüência para a análise de hidrazina.



The screenshot shows a software window titled "Sequence Information - Chann...". It has a menu bar with "Options", "Choices", and "Help". Below the menu bar is a table with the following data:

| Row | Name   | Samp # | Site | Vial |
|-----|--------|--------|------|------|
| 1   | sample | N2H4   | B    | 1    |
| 2   | sample | N2H4   | B    | 1    |
| 3   | sample | N2H4   | B    | 1    |
| 4   | sample | N2H4   | B    | 1    |
| 5   | sample | N2H4   | B    | 1    |

Fig. 4 - Exemplo de identificação das amostras.

- 16) Colocar máscara, óculos e luva. Pegar amostra de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> no freezer. Encher os frascos na capela utilizando pipeta Eppendorf com capacidade de 1000 µl com ponteira descartável. Transportar frascos de amostras para o carrossel automático do cromatógrafo. Colocar a partir da posição 1 externa a amostra 1 ("vial" 1) e na seqüência a amostra 2 ("vial" 2) e a amostra 3 ("vial" 3);
- 17) Colocar os dois frascos maiores com água, para descarte, na posição 1 e 2 do "Waste";
- 18) Verificar com o detector se existe vazamento de propelente para o ambiente;
- 19) Guardar amostra de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> no freezer;
- 20) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente em torno de 40 minutos o sistema está estável;
- 21) Executar o comando "real time";
- 22) Iniciar análise através do comando "Start Run". Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando "real time";
- 23) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;
- 24) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna);

- 25) Após o término da análise da última amostra injetada, executar o programa PARK.MTH, criado pelo técnico da PERKIN ELMER e adaptado para estas condições de trabalho, para resfriamento da coluna (C:\TC4\DATA1\PARK.mth);
- 26) Verificar condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando “details”;
- 27) Fechar o programa turbochrom;
- 28) Desligar o equipamento;
- 29) Desligar o computador e impressora;
- 30) Fechar a válvula de posto;
- 31) Fechar a válvula do cilindro de gás.

#### **4.8 Criando um método de Análise em Passos**

- 1) Em “Setup”, escolher “method” (fig. 2) e clicar em: “Build-Quick Method”.
- 2) Siga as páginas de configuração para o método “N2H4.mth”, modificando o conteúdo dos campos quando necessário e clicando “OK” para passar para as páginas seguintes.
- 3) A primeira tela corresponde a “Data Channel” que deverá ter sua configuração conforme mostrado na figura 5.
- 4) A figura 6 corresponde à configuração do amostrador automático.
- 5) A figura 7 corresponde à configuração de acionamento de válvulas.
- 6) A figura 8 corresponde à configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.
- 7) A figura 9 corresponde à configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.
- 8) A figura 10 corresponde à configuração das zonas de aquecimento como o forno da coluna, injetores e detectores.

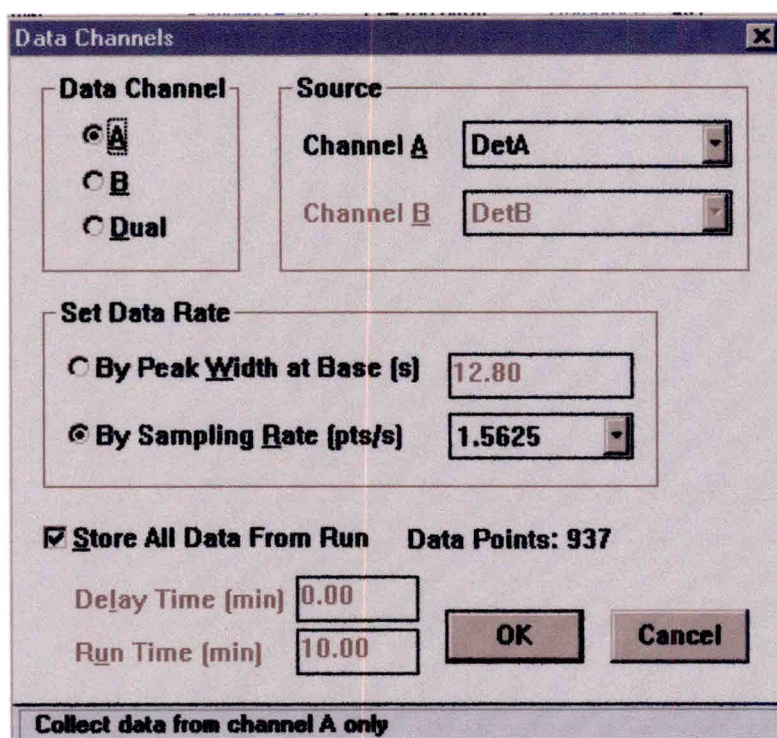


Fig. 5 - "Data Channels".

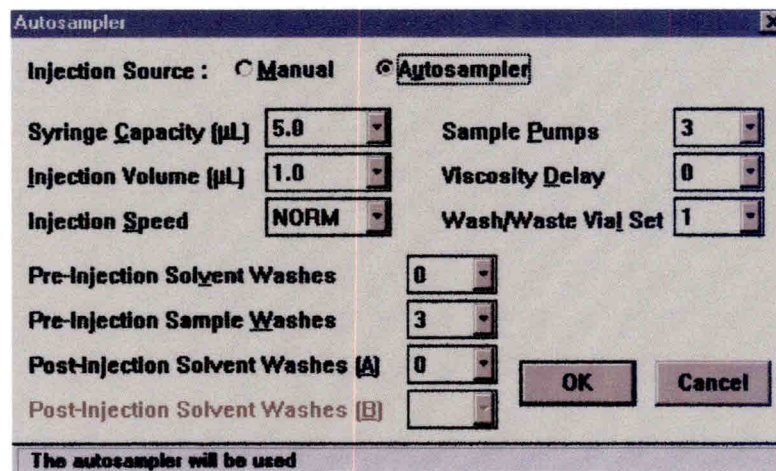


Fig. 6 - Configuração do amostrador automático.



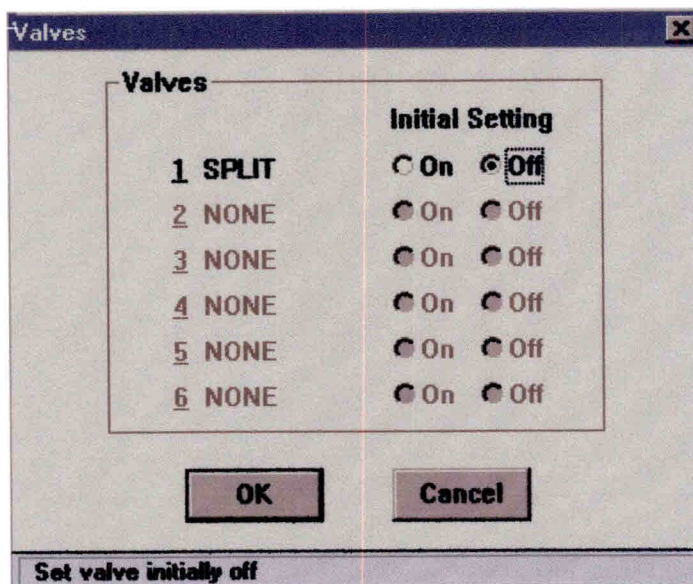


Fig. 7 - Configuração de acionamento de válvulas.

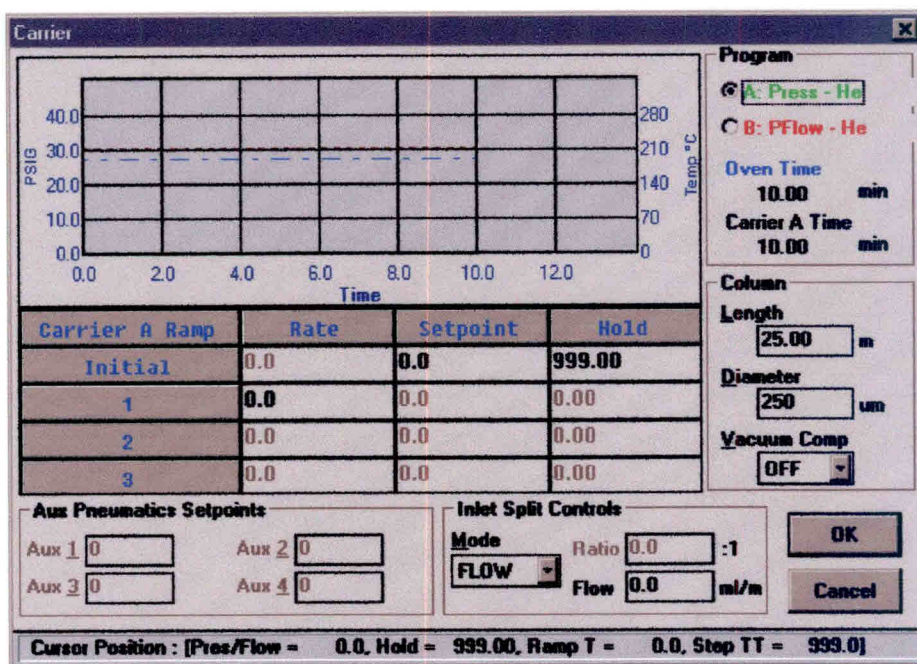


Fig. 8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.

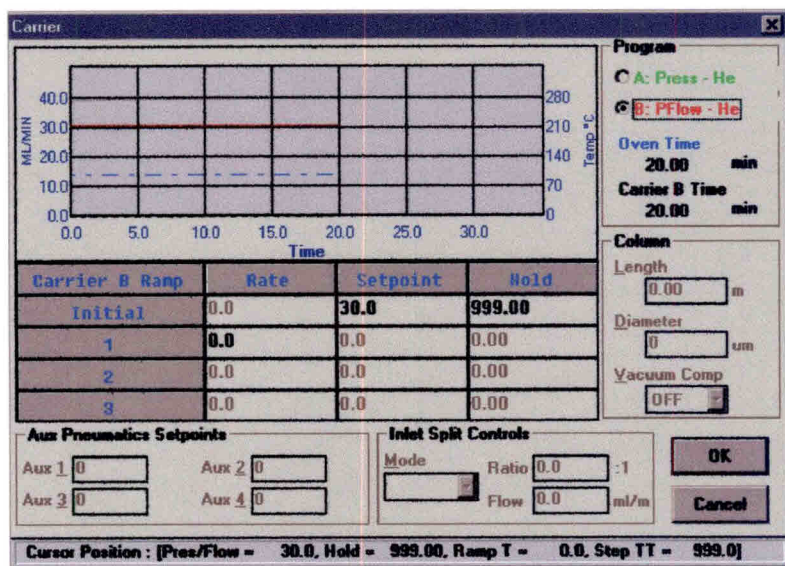


Fig. 9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.

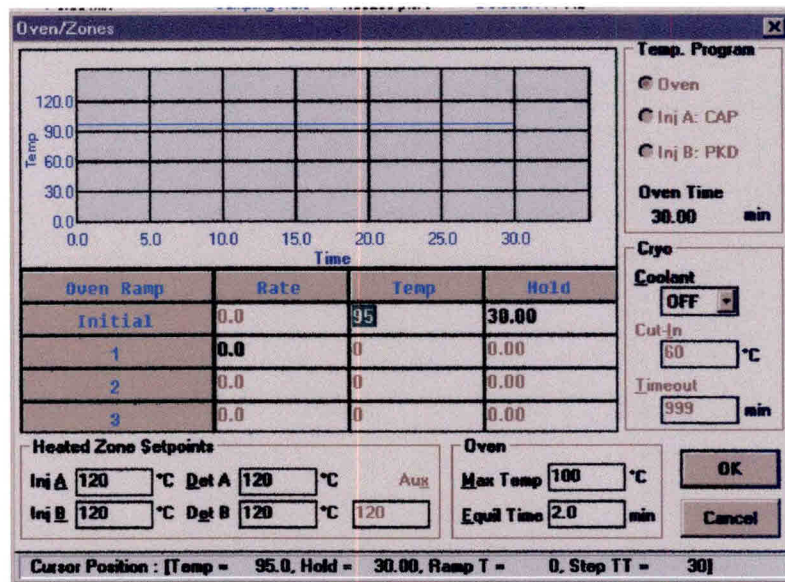


Fig. 10 - Configuração das zonas de aquecimento.



9) A figura 11 corresponde à configuração dos detectores (FID e TCD).

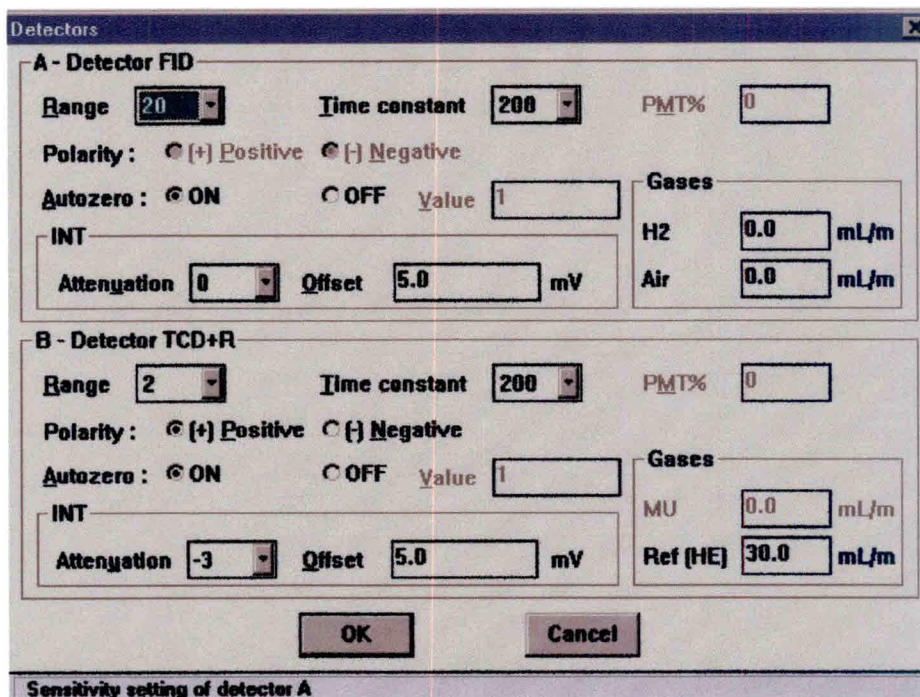


Fig. 11 - Configuração dos detectores.

- 10) A figura 12 mostra as configurações dos eventos durante a corrida.
- 11) A figura 13 apresenta as configurações que as escalas do gráfico assumem no monitor, como "default", durante a corrida da análise.
- 12) A figura 14 apresenta o "Quick Method Editor", que é um resumo das configurações efetuadas no método. Caso seja efetuada alguma alteração no método, salvar ao fechar esse aplicativo.
- 13) A figura 15 mostra configuração dos tempos de retenção das substâncias que devem ser identificadas pelo software.

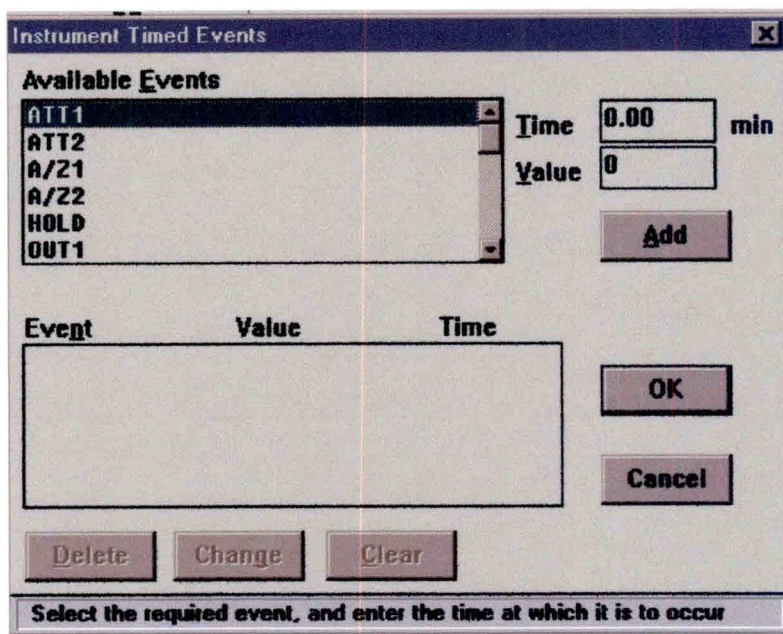


Fig. 12 - Configurações dos eventos durante a corrida.

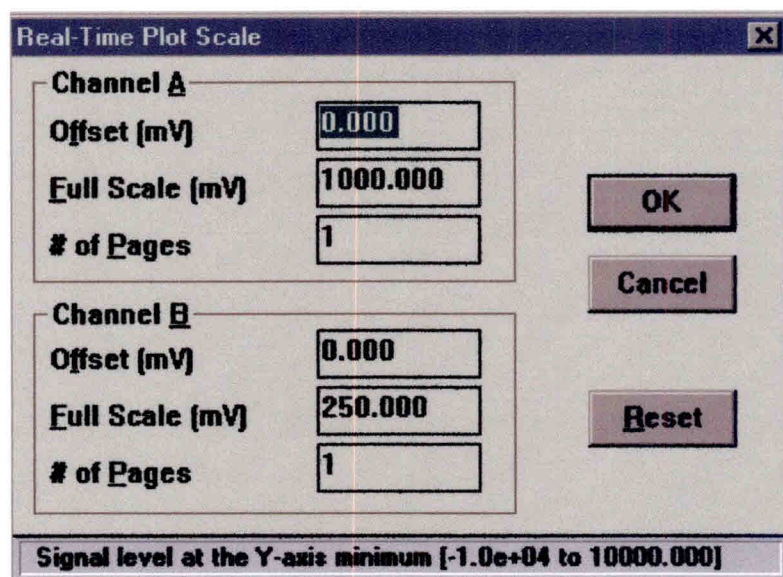


Fig. 13 - Configurações das escalas dos gráficos

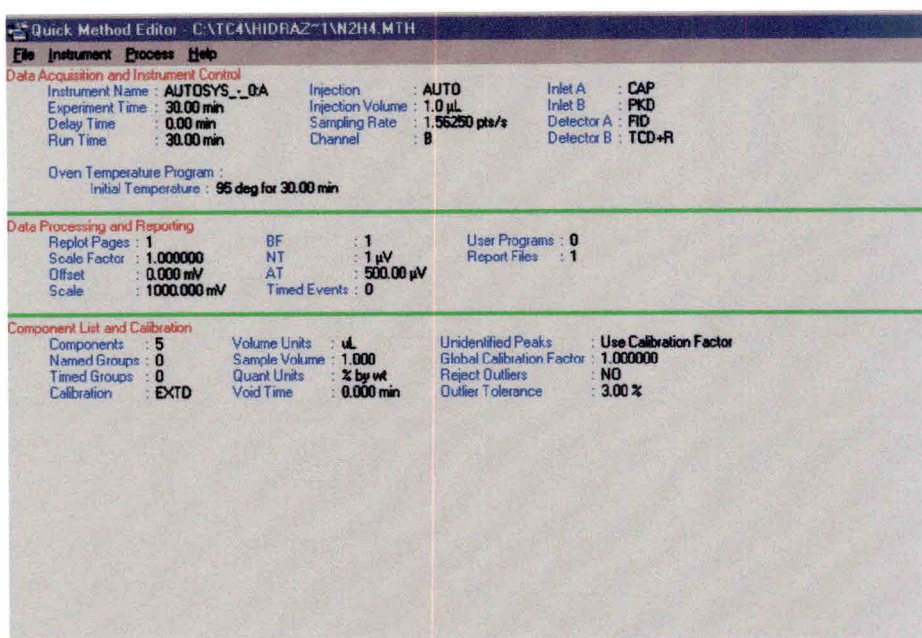


Fig. 14 - "Quick Method Editor".

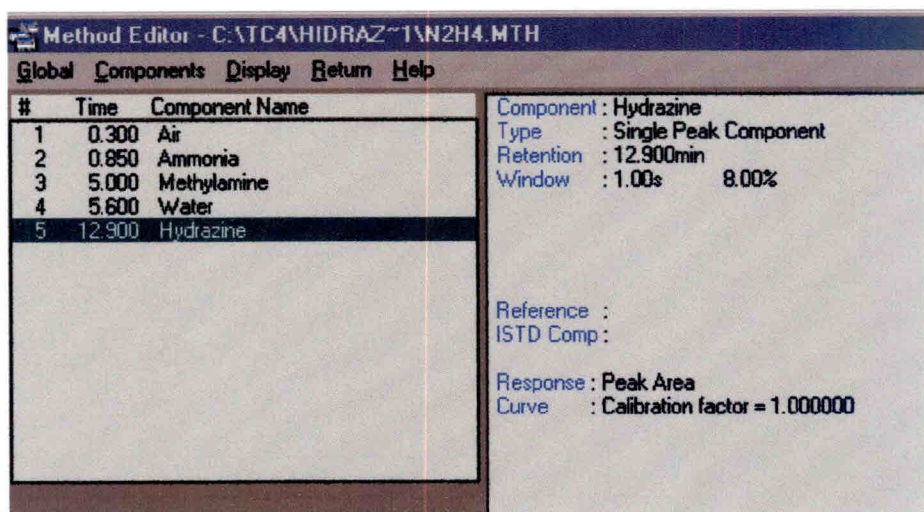


Fig. 15 - Tempo de retenção das substâncias identificadas pelo software.



#### 4.9. Criando uma Seqüência em Passos

- 1) Clicar na opção "Build-sequence" mostrada na figura 1.
- 2) O software habilitará a opção "Sequence Editor". Escolha "File-new". Aparecerá a opção correspondente a "Global Parameters" como mostra a figura 16.
- 3) Na opção "Build" escolha "From Template".
- 4) Aparecerá na tela a opção "Sequence Template". Preencha os campos de configuração para essa opção conforme mostra a figura 17. Clique "OK".
- 5) Na opção "Sequence editor" que está na tela, escolha "Edit-canal B".
- 6) Aparecerá a opção "Sequence Information-canal B". Preencha os campos de configuração para essa opção conforme mostra a figura 18.
- 7) Salve as configurações usando "File-save as:", preenchendo a opção para descrição dessa nova seqüência como mostra a figura 19 e o nome desse novo arquivo como mostra a figura 20.

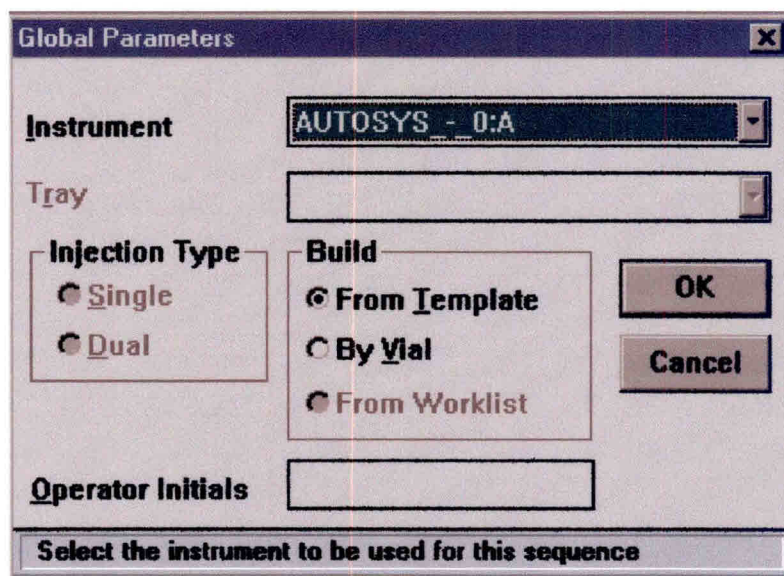


Fig. 16 - "Global Parameters".

Sequence Template

Study: N2H4

Method: Ch A: default Ch B: C:\TC4\HIDRAZ-T\N2

Base File Name: Ch A: DATA Ch B: datb

**Calibration**

Include Calibration Standards

First Injection: [ ] Replicate Injections: [ ]

# Injections Per Calibration: 1 # Samples Between Calibrations: 10

**Samples**

Initial Sample Number: 1  Number Calibrations Also

Number of Samples: 3 # Injections Per Sample: 3

**Autosampler**

Initial Vial Number: 1

All Calibrations From One Vial Set

Inj Site: CA  B

OK Cancel

Number of injections from each sample [1 to 99]

Fig. 17 - "Sequence Template".

Sequence Information - Channel B

Options Choices Help

| Row | Type   | Study | Name | Samp # | Vial | Method  | Rpt      | Data    |
|-----|--------|-------|------|--------|------|---------|----------|---------|
| 1   | Sample | N2H4  |      | 1      | 1    | default | C:\TC4\H | datb001 |
| 2   | Sample | N2H4  |      | 1      | 1    | default | C:\TC4\H | datb002 |
| 3   | Sample | N2H4  |      | 1      | 1    | default | C:\TC4\H | datb003 |
| 4   | Sample | N2H4  |      | 2      | 2    | default | C:\TC4\H | datb004 |
| 5   | Sample | N2H4  |      | 2      | 2    | default | C:\TC4\H | datb005 |
| 6   | Sample | N2H4  |      | 2      | 2    | default | C:\TC4\H | datb006 |
| 7   | Sample | N2H4  |      | 3      | 3    | default | C:\TC4\H | datb007 |
| 8   | Sample | N2H4  |      | 3      | 3    | default | C:\TC4\H | datb008 |
| 9   | Sample | N2H4  |      | 3      | 3    | default | C:\TC4\H | datb009 |

Fig. 18 - "Sequence Information".

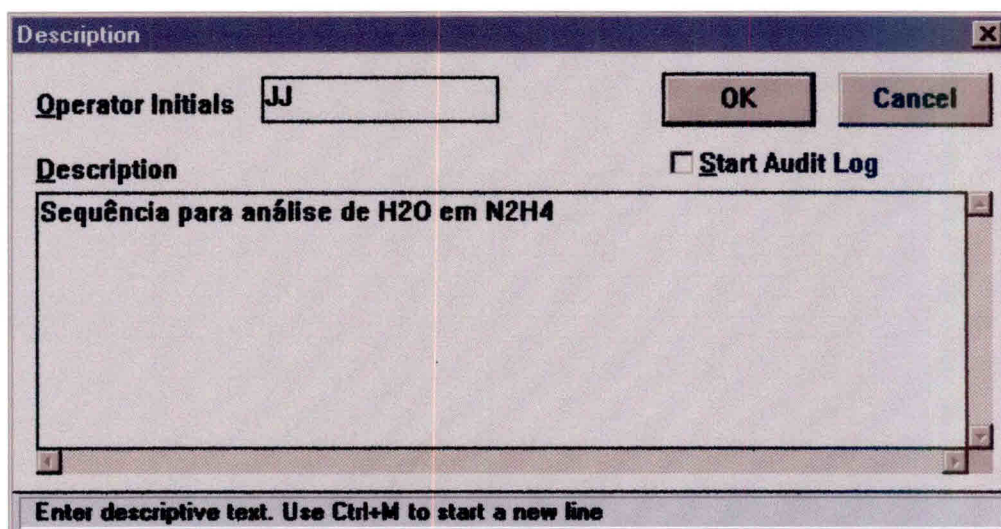


Fig. 19 – “Description”.

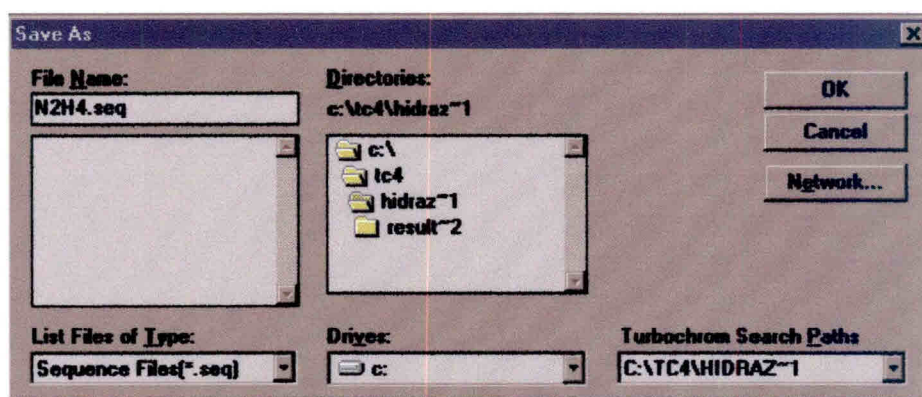


Fig. 20 – “File Name”.

## 5. MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE

O relatório de análise deverá constar de:

- a) Um formulário padrão que disponha de campos de identificação da amostra, dados da análise e resultados. O modelo deste formulário é apresentado na figura 21.

- b) Anexos correspondentes aos resultados emitidos pelo software Turbochrom, figura 22.
- c) Anexo correspondente ao cromatograma gerado pela análise.





Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Banco de Teste com Simulação de Altitude- BTSA

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº 000/01

**DADOS DA AMOSTRA**

|  |   |                                     |
|--|---|-------------------------------------|
| <b>Amostra</b><br>N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Reservatório | <b>Lote:</b><br>#8LC316FK1                  | <b>Fabr.:</b>                       |
| <b>QUANTIDADE AMOSTRADA</b><br>500 ml                        | <b>PONTO DE COLETA</b><br>Reservatório BTSA | <b>DATA/ HORA</b><br>05/10/00 09:30 |
| <b>Responsável pela amostragem</b><br>Álvaro e Domingos      | <b>Especificação do Fabr.</b><br>99.3%      |                                     |

**DADOS DA ANÁLISE**

|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>Norma:</b><br>MIL-P-26536E                      | <b>Técnica:</b><br>Cromatografia Gasosa | <b>Determinação</b><br>%H <sub>2</sub> O em N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |
| <b>Responsável pela análise</b><br>Jofre / Turibio | <b>N ° DE REPETIÇÃO</b><br>03           | <b>DATA/HORA</b><br>05/10/00 13:00  |

**RESULTADOS**

| <b>DETEMINAÇÃO</b>              | <b>ENCONTRADO</b> | <b>ACEITÁVEL ATÉ</b> |
|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| % N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 99.25%            | ≥98%                 |
| % H <sub>2</sub> O              | 0.75%             | ≤1.5 %               |

Fig. 21 – Modelo de formulário padrão.



Software Version: 4.1<2f12>  
 Date: 09/05/01 08:27  
 Sample Name : N2H4 05/10/00 lote 8Lc316fk1-Reser.  
 Data File : C:\TC4\HIDRAZ~1\RESULT~2\BAQUI~1\RESERV~\04-10-03.Raw  
 Sequence File : C:\TC4\HIDRAZ~1\RESULT~2\1909.SEQ Cycle: 3 Channel: B  
 Instrument : AUTOSYS - O:A Rack/Vial: 0/1 Operator: JJ  
 Sample Amont : 1.0000 Dilution Factor: 1.00

## HYRAZINE ASSAY AND WATER

Analyse by Chromatographie according Specifications MIL-PRF-26536E

| Peak # | Component Name | Time [ min ] | Area [µV*s] | Area [ % ] | Norm [ |
|--------|----------------|--------------|-------------|------------|--------|
| 0      | Air            | 0.30         | 0           | 0.00       | 0      |
| 0      | Ammonia        | 0.85         | 0           | 0.00       | 0      |
| 0      | Methylamine    | 5.00         | 0           | 0.00       | 0      |
| 2      | Water          | 5.55         | 34357       | 0.75       | 0      |
| 3      | Hydrazine      | 12.45        | 4575168     | 99.25      | 0      |
|        |                |              | 4609526     | 100.00     | 0      |

Approved by:

Fig. 22 - Resultados emitidos pelo software Turbochrom

## 6. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.

Ao iniciar uma análise o operador deverá ter obrigatoriamente em mãos a lista de checagem para conferir, de maneira simplificada, os passos da análise. Caso haja dúvida, consultar o item **4.7 Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE PUREZA E TEOR DE ÁGUA E AMÔNIA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DE PUREZA E TEOR DE ÁGUA E AMÔNIA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**);
- 2) Preparar solução de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  a 3% p/p (Ex.: 120 g para 4 l de solução);
- 3) Abrir a válvula do cilindro de gás He e ajustar a pressão de saída para 7  $\text{Kgf/cm}^2$ ;
- 4) Abrir a válvula de posto de He e ajustar pressão para 90 PSI;
- 5) Ligar o disjuntor de segurança;
- 6) Ligar o micro e impressora;
- 7) Ligar o cromatógrafo Autosystem XL no interruptor frontal do equipamento. O equipamento, automaticamente, executará o método 5 por “default”. Este método já está ajustado para também trabalhar com FID sem passagem de gás pelo detetor TCD, assim sendo, a corrente no TCD deverá ser igual a zero (“Range” = 0);
- 8) Carregar o programa turbochrom;
- 9) Executar os comandos “run” e a seguir opção “take control”;
- 10) Executar os comandos “Setup”, e após escolher o método: method - N2H4.mth (C:\TC4\Hidraz~1\N2H4.mth) e determinar o Data path - C:\TC4\Hidraz~1.
- 11) Na tela do “setup” escolher a opção “sequence”. Escolher a seqüência N2H4.seq (C:\tc4\Hidraz~1\N2H4.seq) e determinar o data path - C:\TC4\Hidraz1;

- 12) Habilitar novamente a opção “method” e escolher “Vial List”. Completar os campos para identificação das amostras, conforme o exemplo da figura 4;
- 13) Salvar este novo “Vial List” e fechar este aplicativo;
- 14) Após definirmos método, seqüência e “Vial List”, na tela setup clicar OK. Neste momento, o equipamento assumirá as condições de análise;
- 15) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria;
- 16) Pegar 3 frascos novos de amostras (Part number AV-1242) e colocar no suporte na capela;
- 17) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produto tóxico;
- 18) Colocar máscara, óculos e luvas. Pegar amostra de  $N_2H_4$  no freezer. Encher os frascos na capela utilizando pipeta Eppendorf com capacidade de 1000  $\mu$ l com ponteira descartável. Transportar frascos de amostras para o carrossel automático do cromatógrafo. Colocar a partir da posição 1 externa a amostra 1 (“vial” 1) e na seqüência a amostra 2 (“vial” 2) e a amostra 3 (“vial” 3);
- 19) Colocar os dois frascos maiores com água, para descarte, na posição 1 e 2 do “Waste”;
- 20) Verificar com o detector se existe vazamento de propelente para o ambiente;
- 21) Guardar amostra de  $N_2H_4$  no freezer;
- 22) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente em torno de 40 minutos o sistema está estável;
- 23) Executar o comando “real time”;
- 24) Iniciar análise através do comando “Start Run”. Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando “real time”;
- 25) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;

- 26) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna);
- 27) Após o término da análise da última amostra injetada, executar o adaptado para estas condições de trabalho, para resfriamento da coluna (C:\TC4\DATA1\IPARK.mth);
- 28) Verificar condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando “details”;
- 29) Fechar o programa turbochrom;
- 30) Desligar o equipamento;
- 31) Desligar o computador e impressora;
- 32) Fechar a válvula de posto;
- 33) Fechar a válvula do cilindro de gás;
- 34) Descontaminar com a solução de hipoclorito de cálcio todo material em contato com a hidrazina;
- 35) Emitir relatório de acordo com o item **5. Modelo de Relatório de Análise.**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Military International Standard (MIL). **MIL - PFR - 2653E - Performance specification propellant hydrazine.** USA, 1997.

Calegão, I. C. C; Ferreira, J. L. G.; Ferreira, M. A. **Segurança e manuseio de hidrazina anidra.** São José dos Campos: INPE, 1995. 44p. (INPE - 5644 - MAN/04).

Bressan, C.; Calegão, I. C. C; Ferreira, M. A; Vieira, R. L. **Procedimento de transferência de hidrazina anidra grau monopropelente.** Cachoeira Paulista: INPE, 1996. 27p. (INPE - 5983 - MAN/09).

Blondeau, C. **Rapport d'activites journalier.** Cachoeira Paulista: INPE, 1999. Relatório de atividades.