

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-8948-MAN/28

**ANÁLISE DE OUTROS COMPOSTOS CARBONÁCEOS
VOLÁTEIS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL-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 outros compostos carbonáceos voláteis 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.

**OTHERS VOLATILE CARBONACEUOUS COMPOUNDS 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 others volatile carbonaceous compounds 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. - ANÁLISE DE OUTROS COMPOSTOS CARBONÁCEOS VOLÁTEIS.....	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	17
4.9. - Criando uma Seqüência em Passos	23
5. - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE	26
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 OCCV.	14
3 - Escolha da seqüência para análise de OCCV.	15
4 - Exemplo de identificação das amostras.	15
5 - “Data Channels”.	18
6 - Configuração do amostrador automático.	18
7 - Configuração de acionamento de válvulas.	19
8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.	19
9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.	20
10 - Configuração das zonas de aquecimento.	20
11 - Configuração dos detectores.	21
12 - Configurações dos eventos durante a corrida.	22
13 - Configurações das escalas dos gráficos.	22
14 - “Quick Method Editor”.	23
15 - “Global Parameters”.	24
16 - “Sequence Template”.	24
17 - “Sequence Information”.	25
18 - “Description”.	25
19 - Modelo de formulário padrão.	27
20 - Resultado emitido 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

OCCV - Outros Compostos Carbonáceos Voláteis

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 outros compostos carbonáceos voláteis 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 ₂ H ₄ (% em peso)	≥98	≥98,5	≥99,0
H ₂ O (% em peso)	≤1,5	≤1,0	0,5 ≤ H ₂ O ≤ 1,0
NH ₃ (% 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 ₂ (% 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. ANÁLISE DE OUTROS COMPOSTOS CARBONÁCEOS VOLÁTEIS

4.1. Introdução

A determinação do teor de OCCV em hidrazina grau alta pureza e grau monopropelente é efetuada somente pela técnica de cromatografia em fase gasosa. Utiliza-se a coluna PEG 1540 e o FID como detector. Os resultados são expressos pela soma da % UDMH (mistura de UDMH + metanol + álcool isopropílico - não separados) e da % MMH. A NH_3 não é quantificada como OCCV. A quantificação é realizada relativamente à quantidade de MMH e UDMH presente no padrão.

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 – 5 µl
- Temperatura do injetor – 120 °C
- Temperatura do forno – 75 °C em isoterma
- Gás de arraste – He (pureza em He $\geq 99,995$ %)
- Vazão do gás de arraste – 30 ml/min
- Temperatura do detector FID – 150 °C
- Duração da análise – ~ 45 min
- Pressão de alimentação do FID - ar ~ 70 PSI ; H₂ ~ 60 bar

4.5. Condições de Aquisição de Dados

Os parâmetros de atenuação, integração, área de descarte, tempos de retenção, etc são definidos no software turbochrom, de acordo com o arquivo denominado de ACCV.mth. A seqüência de amostragem é definida no arquivo ACCV.seq e o resultado da análise é gravado no arquivo ACCV.rpt. Estes arquivos se encontram no diretório “C:\TC4\ACCV” e 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.

Antecedendo as análises, realiza-se a passivação da coluna através de 3 injeções sucessivas de 5 µl de N₂H₄. Prepara-se um frasco com o padrão de UDMH + MMH, e para cada amostra, prepara-se 2 frascos totalizando assim 3 frascos para o carrocel do amostrador automático, onde são efetuadas três análises por frasco. Esta seqüência de operação é especificada no arquivo ACCV.seq.

4.6. Cálculos

Para a determinação do teor de MMH e UDMH (resposta ao FID) prepara-se um padrão com concentrações conhecidas de MMH e UDMH. Por exemplo, misturar 1µl de MMH (P.A.) + 1µl de UDMH (P.A.) + 2ml de N₂H₄. Ao injetarmos no cromatógrafo esta mistura, o cromatograma resultante apresentará dois picos: o primeiro com tempo de retenção de 4.90 minutos é o UDMH (área S1); e o segundo com 15.5 minutos é o MMH (área S2). Obs: Esses volumes serão tomados com seringas cromatográficas como descrito acima.

Assim as área do picos de UDMH (S1) e MMH (S2) medidos nesta solução padrão são proporcionais a :

$$S1 \cong \frac{M \times X + m_u \times A}{M + m_u} \quad (1)$$

$$S2 \cong \frac{M \times Y + m_m \times B}{M + m_m} \quad (2)$$

Onde:

M – massa de N₂H₄ utilizada;

m_u – massa da solução de UDMH (P.A.) (Para análise, ex: UDMH-SL-971 da OLIN);

m_m - massa da solução de MMH (P.A.) (Para análise, ex: MMH- Art 806066 da Merk);

A – pureza da solução de UDMH (P.A.), ex: 99.5% = 995000 ppm

B – pureza da solução de MMH (PA), ex: 98% = 980000 ppm

X – teor de UDMH na hidrazina a ser analisada

Y – teor de MMH na hidrazina a ser analisada

Se S3 é a área do pico de UDMH e S4 o de MMH na hidrazina a ser analisada, então:

$$X = \frac{m_u \times A \times S1}{(M + m_u)S3 - M \times S1} \quad (3)$$

$$Y = \frac{m_m \times B \times S2}{(M + m_m)S4 - M \times S2} \quad (4)$$

Como as densidades de UDMH e MMH são respectivamente 0.79 g/ml e 0.874 g/ml a 25°C e da hidrazina 1.00 g/ml, então:

$$X = \frac{0.79 \times 995000 \times S1}{(2000 + 0.79)S3 - 2000 \times S1} \text{ (ppm)} \quad (5)$$

$$Y = \frac{0.874 \times 980000 \times S2}{(2000 + 0.874)S4 - 2000 \times S2} \text{ (ppm)} \quad (6)$$

4.7. Análise em Passos

- 1) Preparar solução de Ca(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/cm²;
- 3) Abrir a válvula do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm²;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás H₂ e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm²;
- 5) Abrir a válvula de posto de He e ajustar pressão para 90 PSI;
- 6) Abrir a válvula de posto de ar sintético e ajustar pressão para 70 PSI;
- 7) Abrir a válvula de posto de H₂ e ajustar pressão para 60 PSI;
- 8) Ligar o disjuntor de segurança;

- 9) Ligar o micro e a impressora;
- 10) 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);
- 11) 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;
- 12) Executar os comandos “run” e a seguir opção ‘take control’;
- 13) Executar os comandos “Setup”, escolha o método: method - ACCV.mth (C:\TC4\ACCV\ACCV.mth) e determine Data path - C:\TC4\ACCV, como mostra a figura 2;
- 14) Na tela do “setup” escolher a opção “sequence”. Escolha a seqüência ACCV.seq (C:\TC4\ACCV\ACCV.seq) e determine o data path - C:\TC4\ACCV, conforme a figura 3;

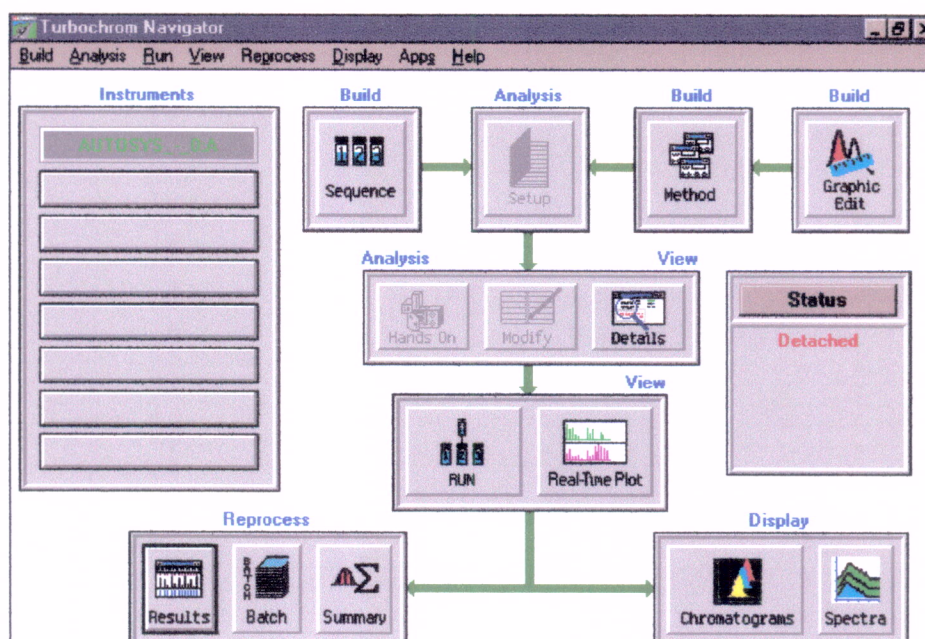


Fig. 1 - Opções do software Turbochrom.

- 15) 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;
- 16) Após definirmos método, seqüência e “Vial List”, na tela setup clicar OK. Neste momento, o equipamento assumirá as condições de análise;
- 17) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e a carga da bateria;
- 18) Pegar 3 frascos novos de amostras (Part number AV-1242) e colocar no suporte na capela;
- 19) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produtos tóxicos;

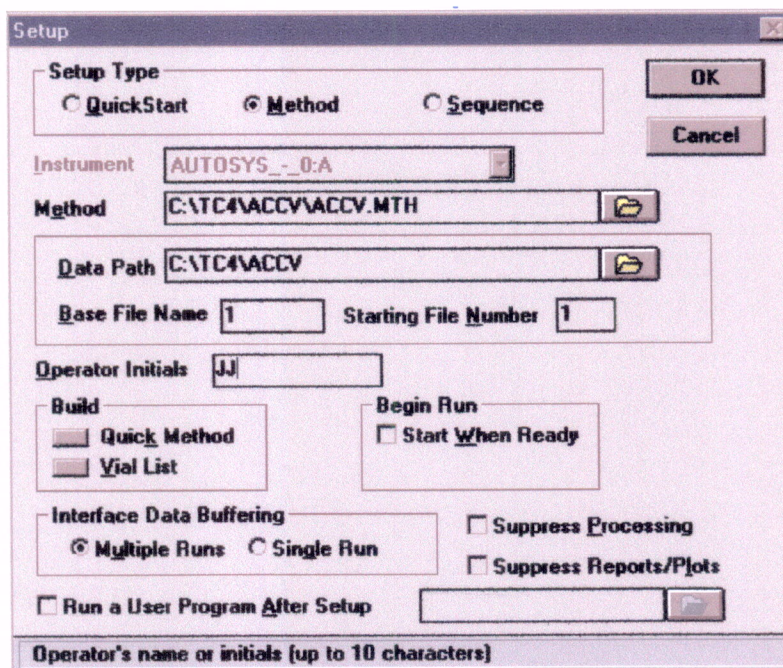


Fig. 2 - Escolha do método para a análise de OCCV.

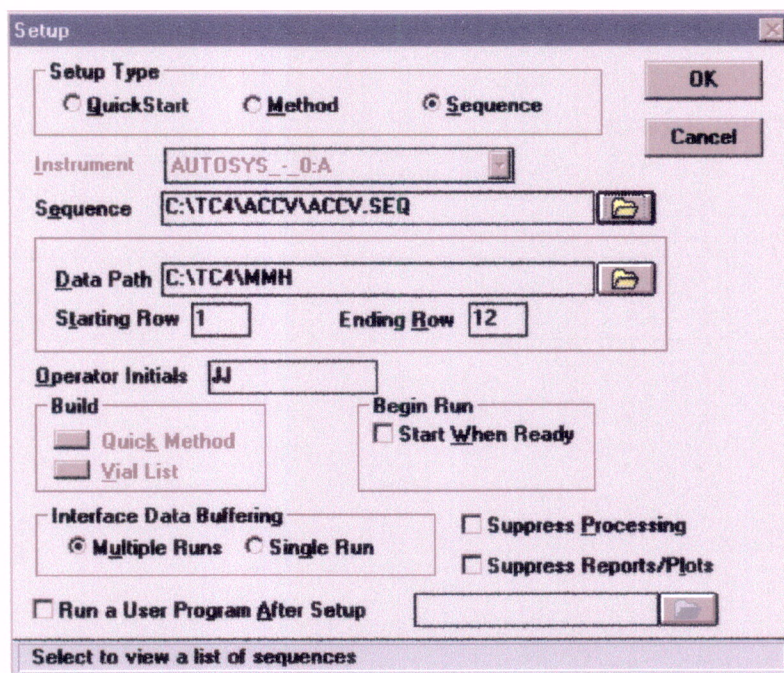


Fig. 3 - Escolha da seqüência para a análise de OCCV.

Row	Type	Name	Samp #	Site/Vial
1	Sample	Pass	1	B 1
2	Sample	Pass	2	B 1
3	Sample	Pass	1	B 1
4	Sample	1	4	B 1
5	Sample	1	5	B 1
6	Sample	1	6	B 1
7	Sample	2	7	B 2
8	Sample	2	8	B 2
9	Sample	2	9	B 2
10	Sample	STD CHECK	10	B 3
11	Sample	STD CHECK	11	B 3
12	Sample	STD CHECK	12	B 3

Fig. 4 - Exemplo de identificação das amostras.

- 20) Colocar máscara, óculos e luvas. Pegar amostra de N_2H_4 no freezer. Preparar na capela um padrão conforme descrito no item 4.6.;
- 21) Encher os frascos na capela utilizando pipeta Eppendorf com capacidade de 1000 μ 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 o padrão (“vial” 3);
- 22) Colocar os dois frascos maiores com água, para descarte, na posição 1 e 2 do “Waste”;
- 23) Verificar com o detector se existe vazamento de propelente para o ambiente;
- 24) Guardar amostra de N_2H_4 no freezer;
- 25) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente em torno de 40 minutos o sistema está estável;
- 26) Executar o comando “real time”;
- 27) Ligar a chama manualmente utilizando painel frontal do equipamento. Verificar se realmente está acesa a chama. Aguardar cerca de cinco minutos para estabilizar linha de base;
- 28) Iniciar análise através do comando “Start Run”. Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando “real time”;
- 29) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;
- 30) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna);
- 31) 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);
- 32) Verificar as condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando “details”;
- 33) Fechar o programa turbochrom;
- 34) Desligar o equipamento;

- 35) Desligar o computador e impressora;
- 36) Fechar as válvulas de posto;
- 37) Fechar as válvulas dos cilindros 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 “ACCV.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.

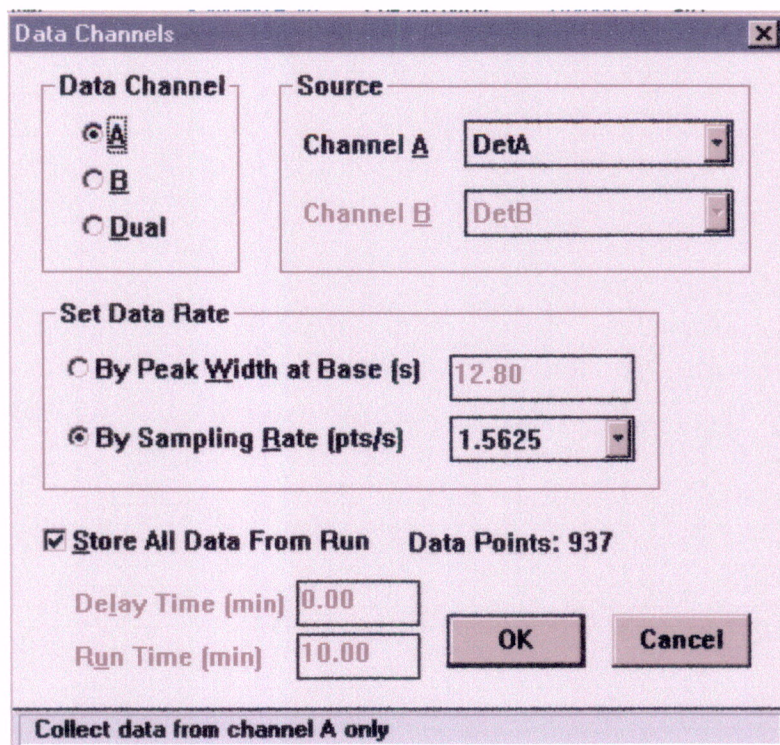


Fig. 5 - "Data Channels".

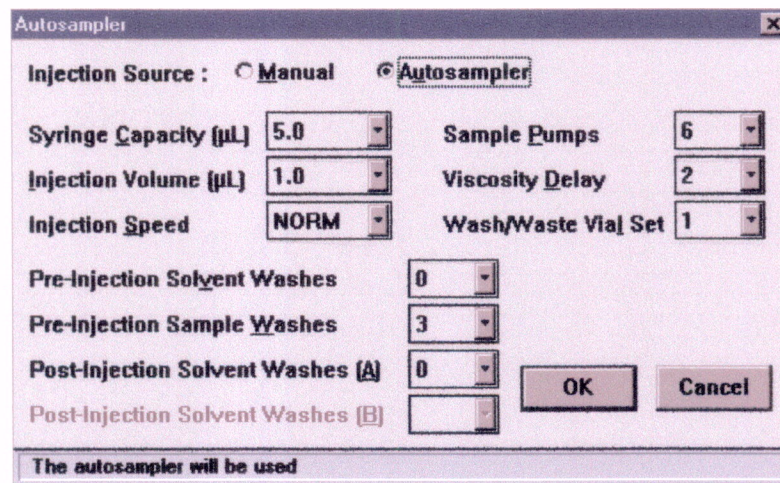


Fig. 6 - Configuração do amostrador automático.

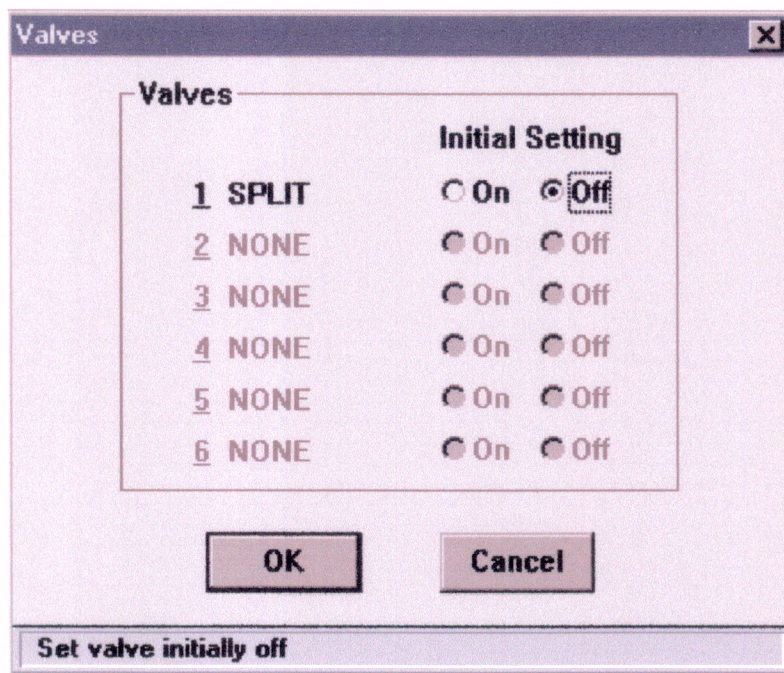


Fig. 7 - Configuração de acionamento de válvulas.

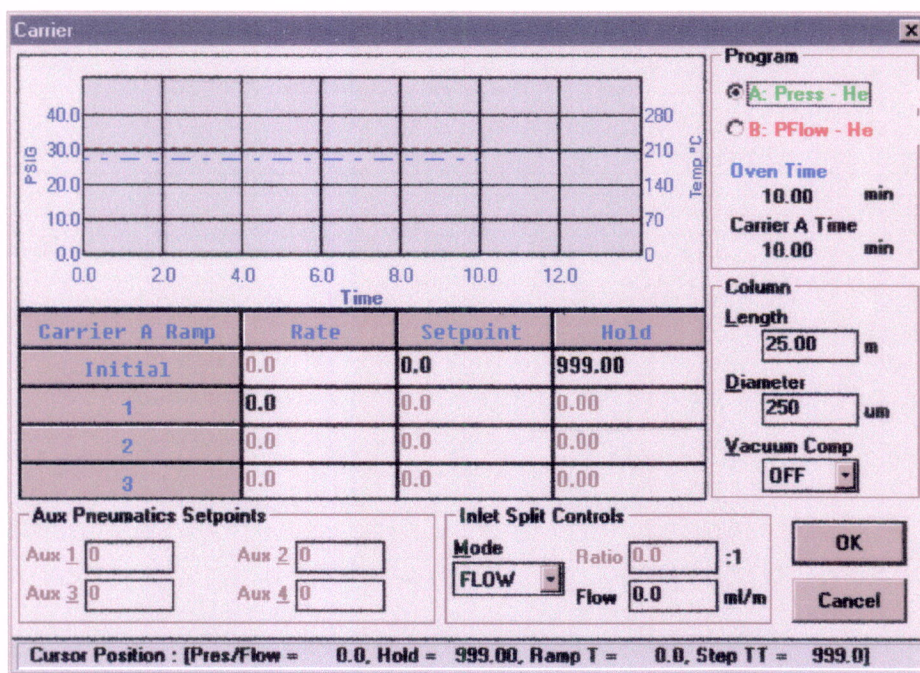


Fig. 8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.

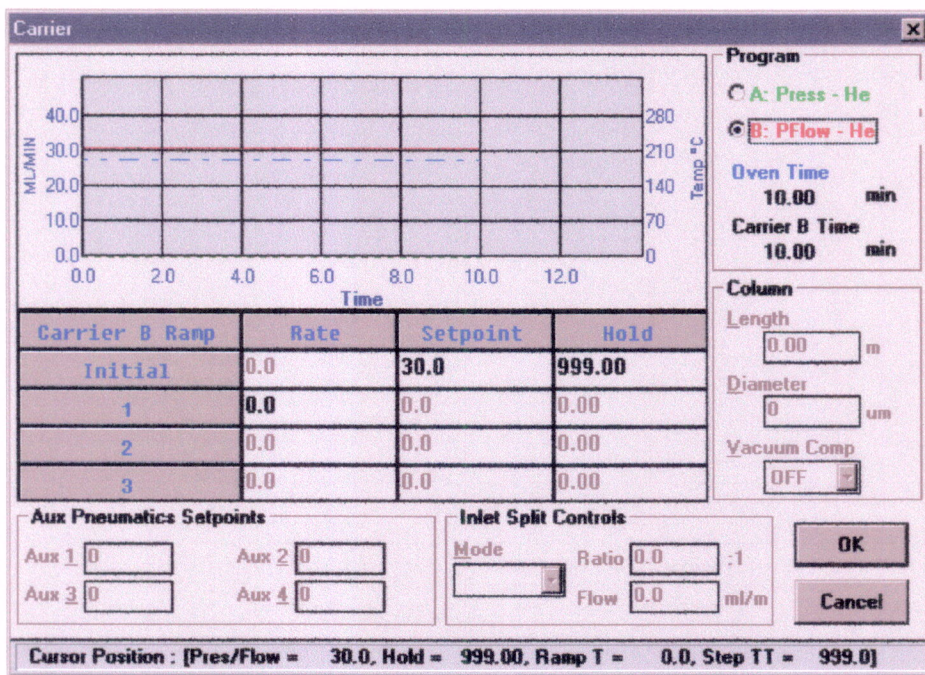


Fig. 9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.

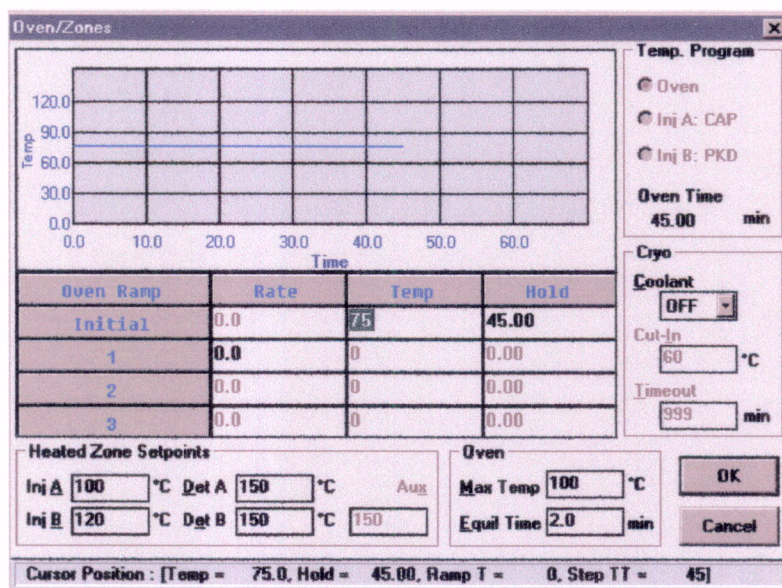


Fig. 10 - Configuração das zonas de aquecimento.

- 9) A figura 11 corresponde à configuração dos detectores (FID e TCD). Note que o range do TCD é igual a zero.

The image shows a software window titled "Detectors" with two sections for configuring detectors. The top section is for "A - Detector FID" and the bottom section is for "B - Detector TCD+R".

A - Detector FID:

- Range: 1
- Time constant: 200
- PMT%: 0
- Polarity: (+) Positive (-) Negative
- Autozero: ON OFF Value: 1
- INT: Attenuation: -3 Offset: 5.0 mV
- Gases: H2: 45.0 mL/m, Air: 420.0 mL/m

B - Detector TCD+R:

- Range: 0
- Time constant: 200
- PMT%: 0
- Polarity: (+) Positive (-) Negative
- Autozero: ON OFF Value: 1
- INT: Attenuation: 0 Offset: 5.0 mV
- Gases: MU: 0.0 mL/m, Ref (HE): 0.0 mL/m

Buttons: OK, Cancel

Footer: Sensitivity setting of detector A

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.

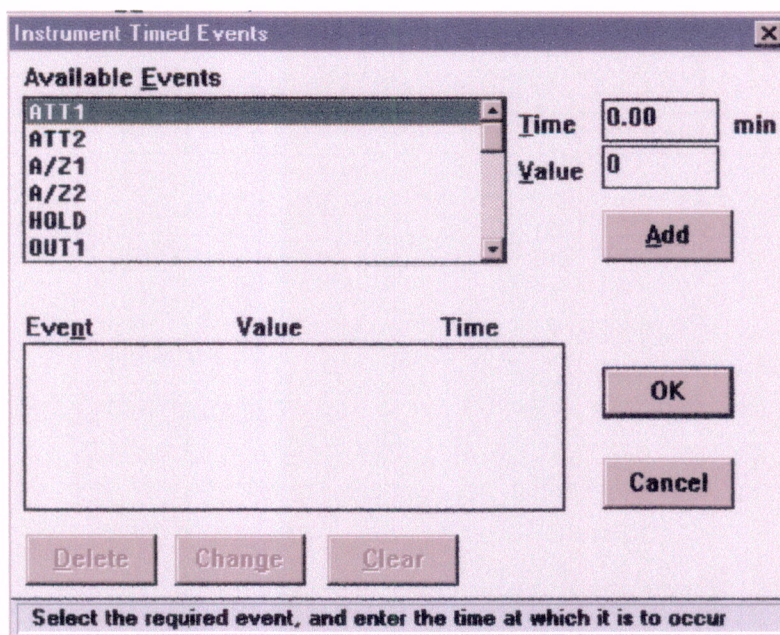


Fig. 12 - Configurações dos eventos durante a corrida.

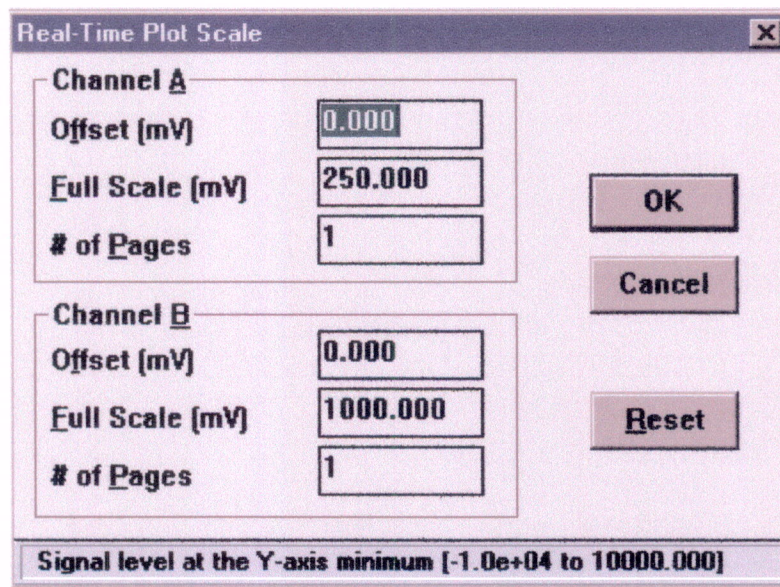


Fig. 13 - Configurações das escalas dos gráficos

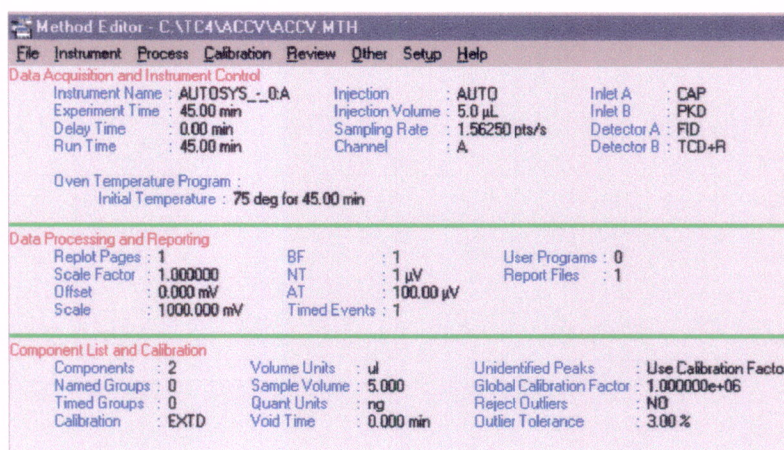


Fig. 14 - "Quick Method Editor".

4.9. Criando uma Sequência 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 15.
- 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 16. 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 17.
- 7) Salve as configurações usando "File-save as:", preenchendo a opção para descrição dessa nova seqüência como mostra a figura 18.

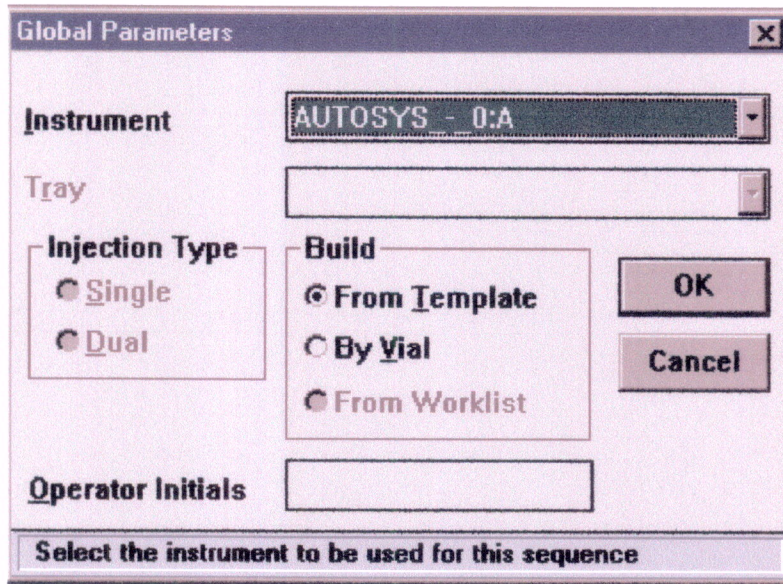


Fig. 15 - "Global Parameters".

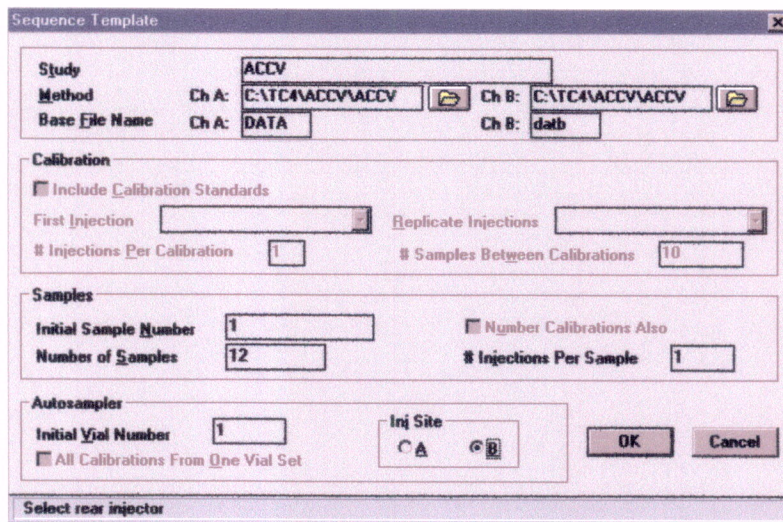


Fig. 16 - "Sequence Template".

Sequence Information - Channel B

Options Choices Help

Row	Type	Name	Samp #	Site	Vial
1	Sample	Pass	1	B	1
2	Sample	Pass	2	B	1
3	Sample	Pass	1	B	1
4	Sample	1	4	B	1
5	Sample	1	5	B	1
6	Sample	1	6	B	1
7	Sample	2	7	B	2
8	Sample	2	8	B	2
9	Sample	2	9	B	2
10	Sample	STD CHECK	10	B	3
11	Sample	STD CHECK	11	B	3
12	Sample	STD CHECK	12	B	3

Fig. 17 - "Sequence Information".

Description

Operator Initials JJ OK Cancel

Description Start Audit Log

Sequência para análise de ACCV em N2H4

Enter descriptive text. Use Ctrl+M to start a new line

Fig. 18 - "Description".

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 19.
- b) Anexos correspondentes aos resultados emitidos pelo software Turbochrom.
- 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

Amostra N ₂ H ₄ Reservatório	Lote: #8LC316FK1	Fabr.: OLIN
Quantidade amostrada 500 ml	Ponto de Coleta Reservatório BTSA	Data/ hora 05/10/00 09:30
Responsável pela amostragem Álvaro e Domingos	Especificação do Fabr. 99.3%	

Dados da análise

Norma: MIL-P-26536E	Técnica: Cromatografia Gasosa	Determinação % de Anilina em N ₂ H ₄
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N ° de repetição 03	Data/hora 05/10/00 13:00

Resultados

Determinação	Encontrado	Aceitável até
ACCV		200 ppm Monopropelente
		5 ppm Alta pureza

Fig. 19 - Modelo de formulário padrão.

Software Version: 4.1<2f12>
Date: 30/07/01 10:31
Sample Name : PAS
Data File : C:\TC4\RESIDUOS\ACCV001.RAW
Sequence File : C:\TC4\RESIDUOS\ACCV.SEQ
Instrument : AUTOSYS - O:A Rack/Vial: 0/1 Operator: JJ
Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor: 1.00

ANALYSE OF CARBONACEUOUS MATERIALS IN HIDRAZINE

Analyse by Gas Chromatographie (FID) according Specifications MIL-PRF-26536E

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]	Area [%]	Norm []
6	UDMH	7.785	100.00	0.00	0
0	MMH	15.500	0.00	0.00	0

Approved by:

Fig. 20 - Resultado emitido 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 OUTROS COMPOSTOS CARBONÁCEOS VOLÁTEIS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3. do documento **ANÁLISE DE OUTROS COMPOSTOS CARBONÁCEOS VOLÁTEIS 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 Kgf/cm²;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm²;
- 5) Abrir a válvula do cilindro de gás H₂ e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm²;
- 6) Abrir a válvula de posto de He e ajustar pressão para 90 PSI;
- 7) Abrir a válvula de posto de ar sintético e ajustar pressão para 70 PSI;
- 8) Abrir a válvula de posto de H₂ e ajustar pressão para 60 PSI;
- 9) Ligar o disjuntor de segurança;
- 10) Ligar o micro e impressora;
- 11) Ligar o cromatógrafo Autosystem XI. O equipamento executa o método 5 por default. Este método já está ajustado para também trabalhar com FID sem passagem de gás pelo detetor TCD;
- 12) Carregar o programa turbochrom;
- 13) Executar os comandos “run” e a seguir opção “take control”;

- 14) Executar os comandos Setup, e após escolher o método: method – ACCV.mth (C:\TC4\ACCV\ACCV.mth) e determinar Data path – C:\TC4\ACCV;
- 15) Na tela do SETUP escolher a “sequence”. Escolher a sequência ACCV.seq (C:\TC4\ACCV\ACCV.seq) e determinar Data path – C:\TC4\ACCV;
- 16) Habilitar novamente a opção “method” e escolher “Vial List”. Completar os campos para identificação das amostras;
- 17) Salvar este novo “Vial List” e fechar este aplicativo;
- 18) Após definirmos método, sequência e “Vial List”, na tela SETUP clicar OK. Neste momento o equipamento assumirá as condições de análise.
- 19) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria;
- 20) Pegar 3 frascos de amostras novos(Part number AV-1242) e colocar no suporte na capela;
- 21) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produtos tóxicos;
- 22) Colocar máscara, óculos e luvas. Preparar padrão com concentrações conhecidas de MMH + UDMH do seguinte modo: Para a determinação do teor de MMH e UDMH (resposta ao FID) prepara-se um padrão com concentrações conhecidas de MMH e UDMH. Por exemplo, misturar 1µl de MMH (P.A.) + 1µl de UDMH (P.A.) + 2ml de N₂H₄. Os volumes deverão ser tomados com seringas cromatográficas da marca HAMILTON P/N 80366, sendo as seringas marcadas com número 1 para MMH, número 2 para UDMH e número 3 como reserva.
- 23) Pegar amostra de N₂H₄ no freezer e encher frascos na capela utilizando pipeta eppendorf com capacidade de 1000 µl com ponteira descartável. Transportar frascos do padrão e das amostras para o carrocel automático do cromatógrafo. Colocar a partir da posição 1 externa amostra 1 (vial1) e na sequência a amostra 2 (vial 2) e o padrão (vial 3);

- 24) Colocar os dois frascos maiores com água, para descarte, na posição 1 e 2 do Waste;
- 25) Verificar com o detector se existe vazamento;
- 26) Guardar amostra de N_2H_4 no freezer;
- 27) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente após 40 minutos consegue-se esta estabilidade;
- 28) Executar o comando “real time”;
- 29) Ligar a chama manualmente utilizando painel frontal do equipamento. Aguardar cerca de cinco minutos para estabilizar linha de base;
- 30) Iniciar análise através do comando Start Run. Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando “real time”;
- 31) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;
- 32) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna)
- 33) Após o término da análise da última amostra injetada, executar o programa PARK.MTH, criado pelo técnico da PERKIN ELMER, para resfriamento da coluna (C:\TC4\DATA1\PARK.mth).
- 34) Verificar as condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando “details”;
- 35) Fechar o programa turbochrom;
- 36) Desligar o equipamento;
- 37) Desligar o computador e impressora;
- 38) Fechar as válvulas de posto;
- 39) Fechar as válvulas dos cilindros de gás;
- 40) Descontaminar com a solução de hipoclorito de cálcio todo material em contato com a hidrazina;
- 41) Emitir relatório de acordo com o item **5. Modelo de Relatório de Análise.**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Military International Standard (MIL). **MIL – PFR - 26536E - 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.