

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 <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. 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  $\text{NH}_3$  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  $\mu$ l
- 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 ; H<sub>2</sub> ~ 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 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 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 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 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 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> utilizada;

m<sub>u</sub> – massa da solução de UDMH (P.A.) (Para análise, ex: UDMH-SL-971 da OLIN);

m<sub>m</sub> - 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)<sub>2</sub> 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 do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm<sup>2</sup>;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás H<sub>2</sub> e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm<sup>2</sup>;
- 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 H<sub>2</sub> 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;

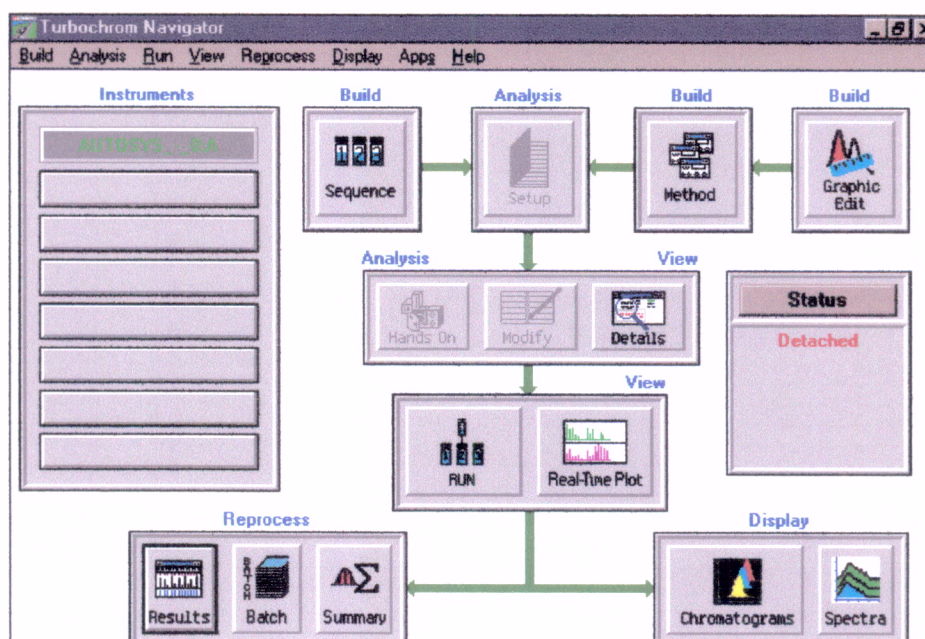


Fig. 1 - Opções do software Turbochrom.

- 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;

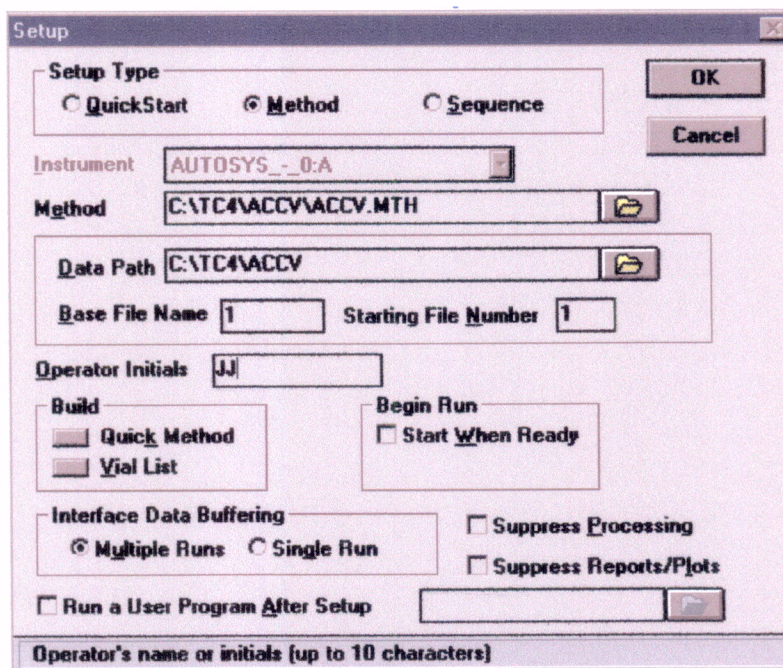


Fig. 2 - Escolha do método para a análise de OCCV.



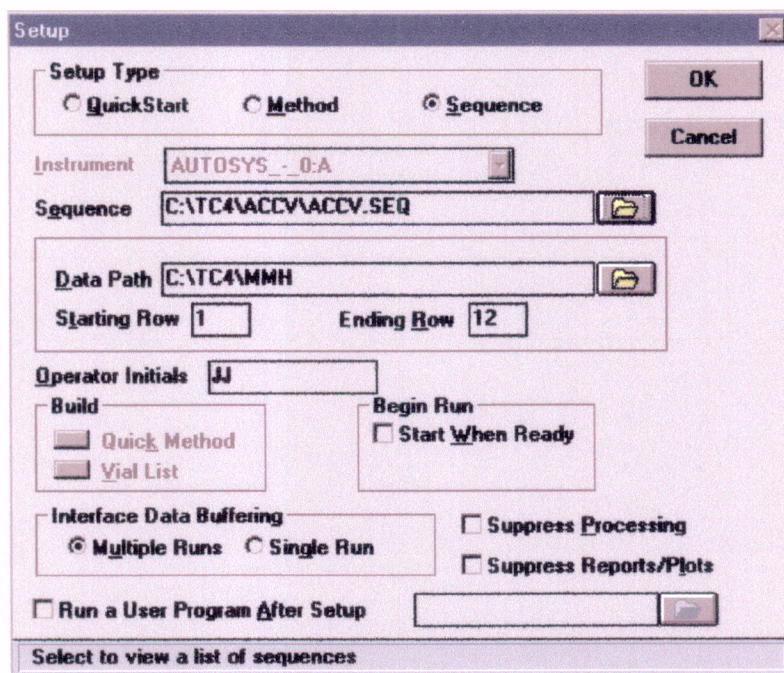


Fig. 3 - Escolha da seqüência para a análise de OCCV.

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  $\mu$ 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 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.



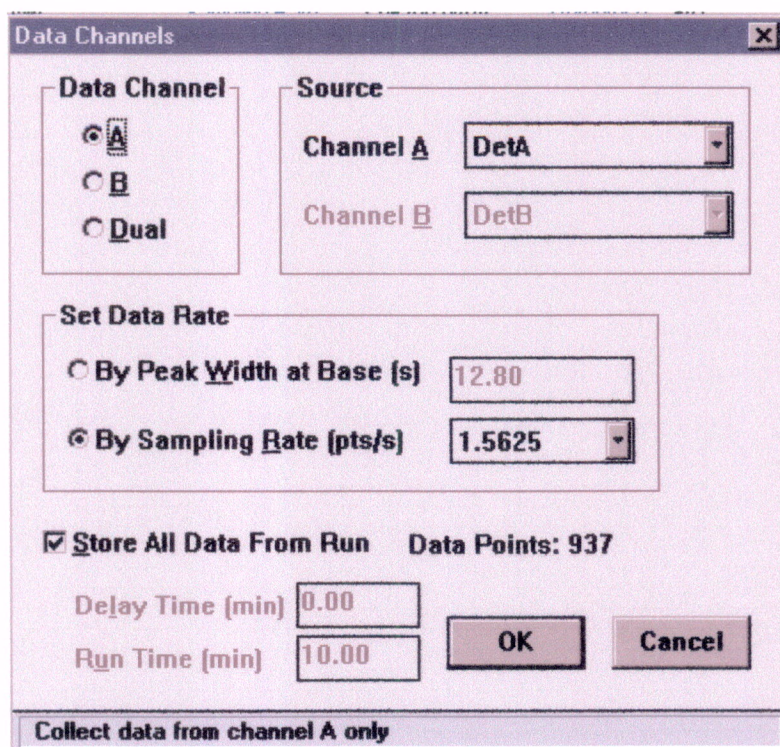


Fig. 5 - "Data Channels".

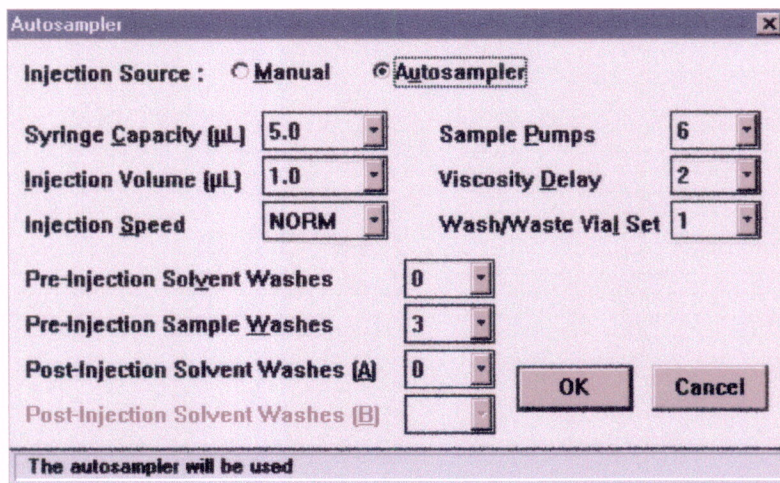


Fig. 6 - Configuração do amostrador automático.



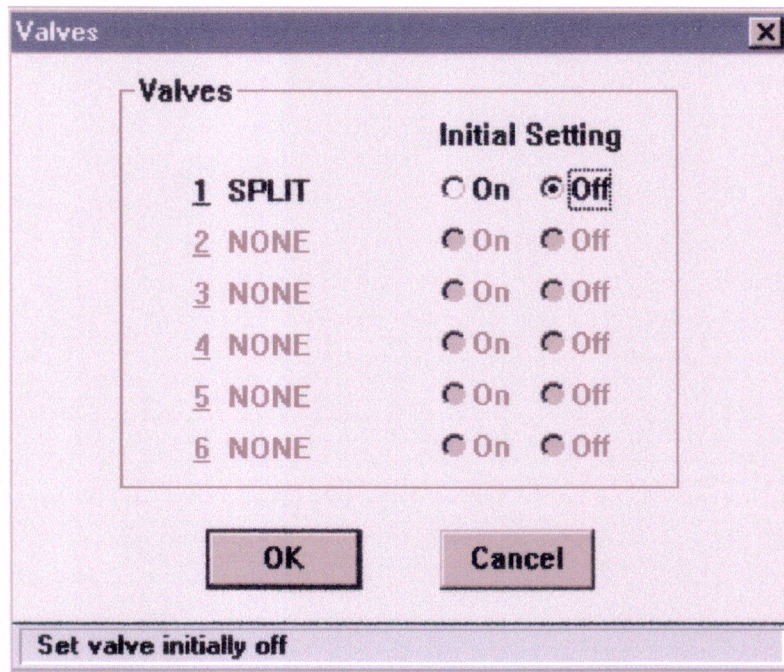


Fig. 7 - Configuração de acionamento de válvulas.

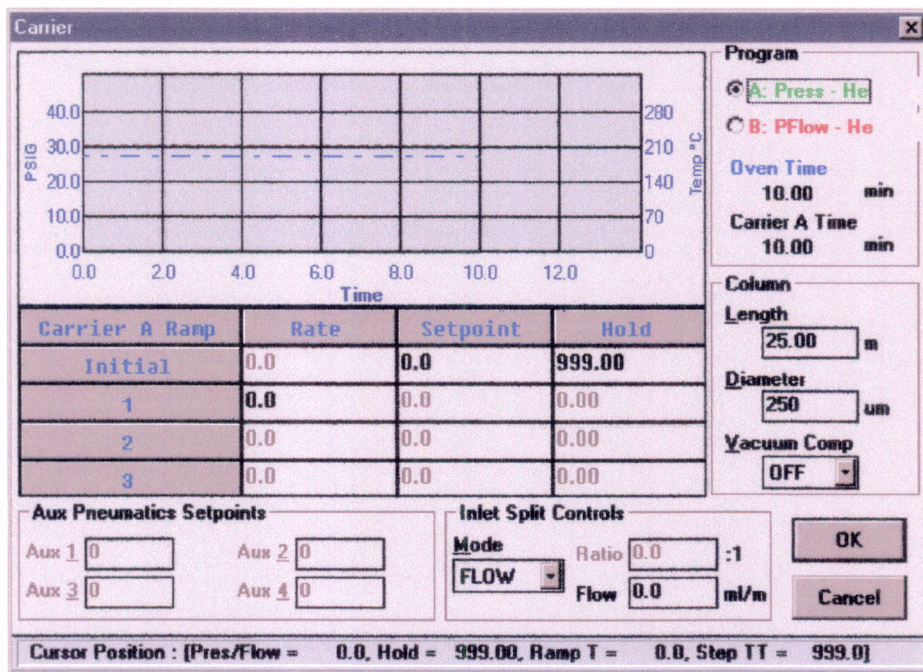


Fig. 8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.



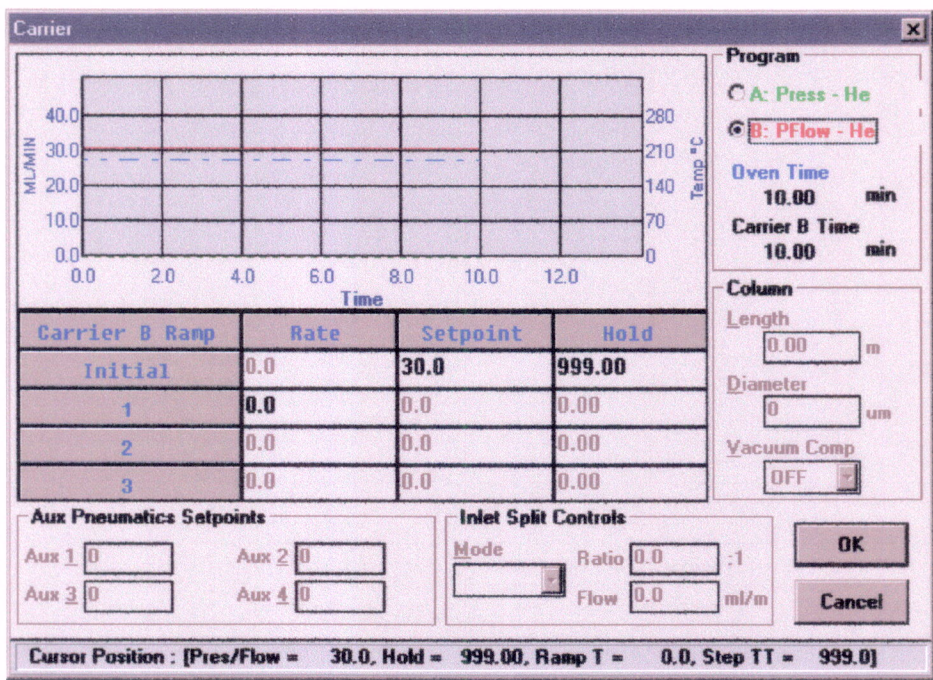


Fig. 9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.

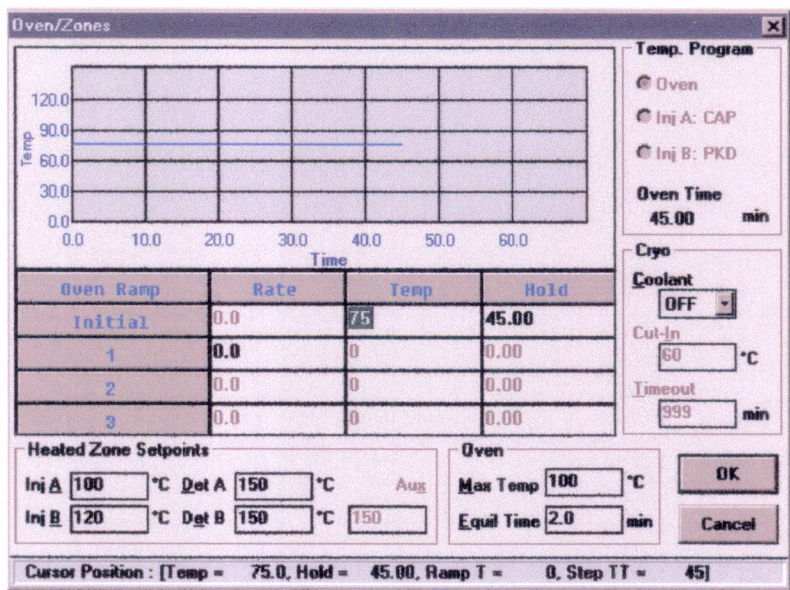


Fig. 10 - Configuração das zonas de aquecimento.

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

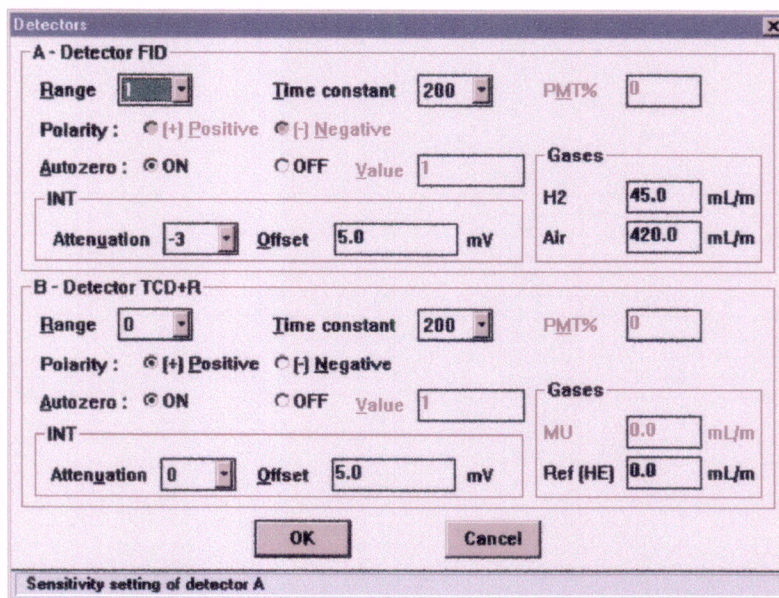


Fig. 11 - Configuração dos detectores.

- 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.



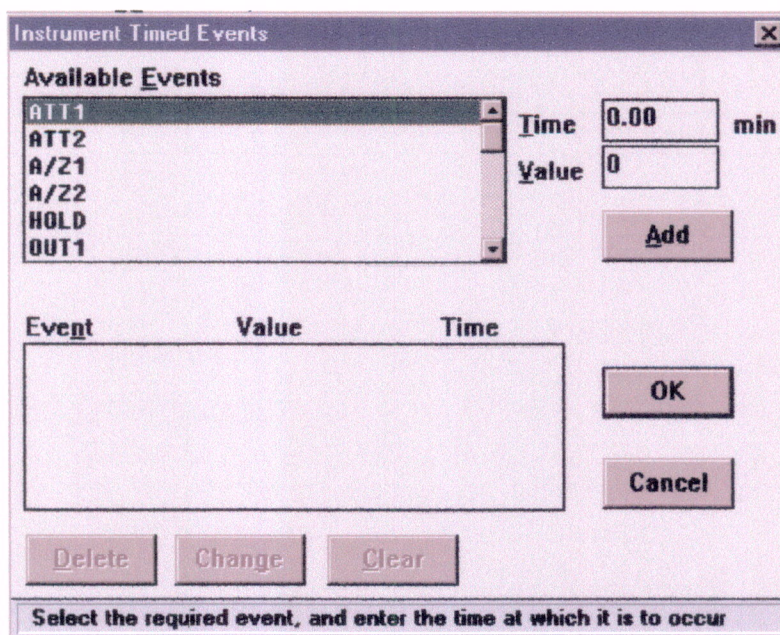


Fig. 12 - Configurações dos eventos durante a corrida.

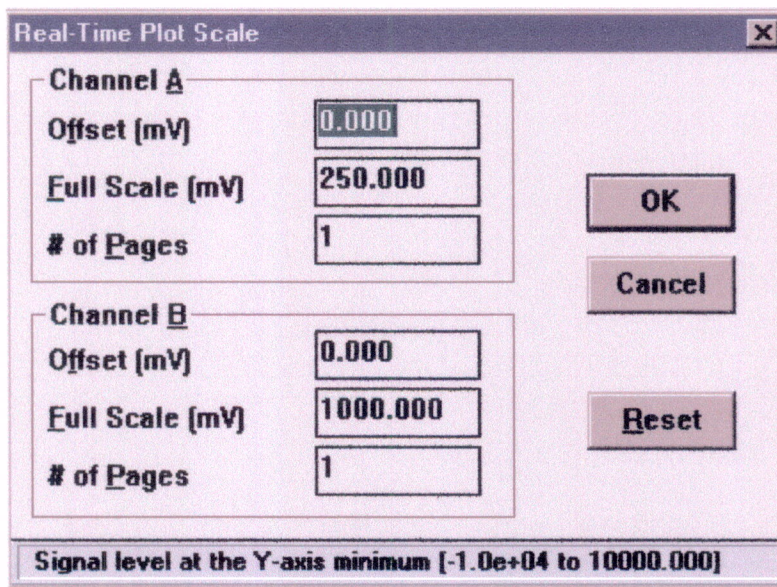


Fig. 13 - Configurações das escalas dos gráficos

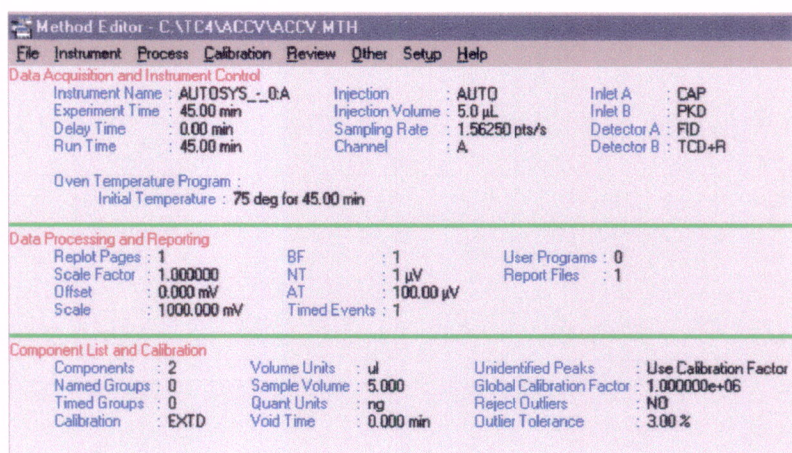


Fig. 14 - "Quick Method Editor".

#### 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.



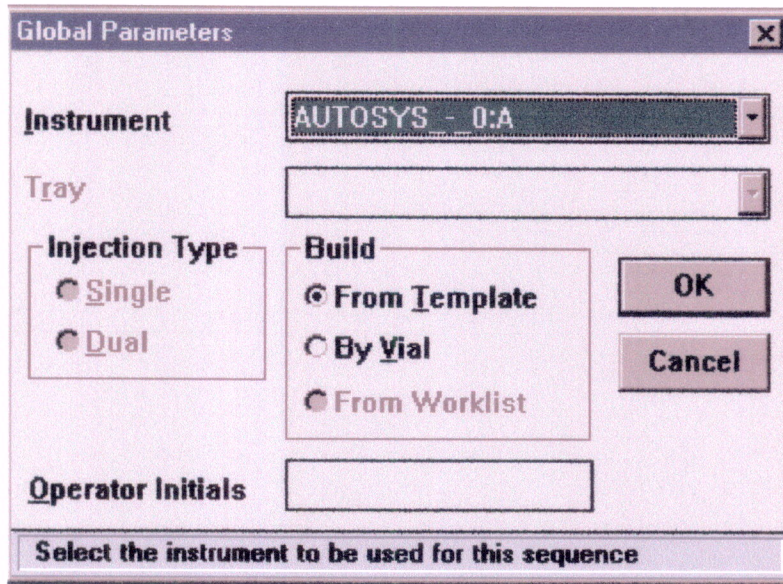


Fig. 15 - "Global Parameters".

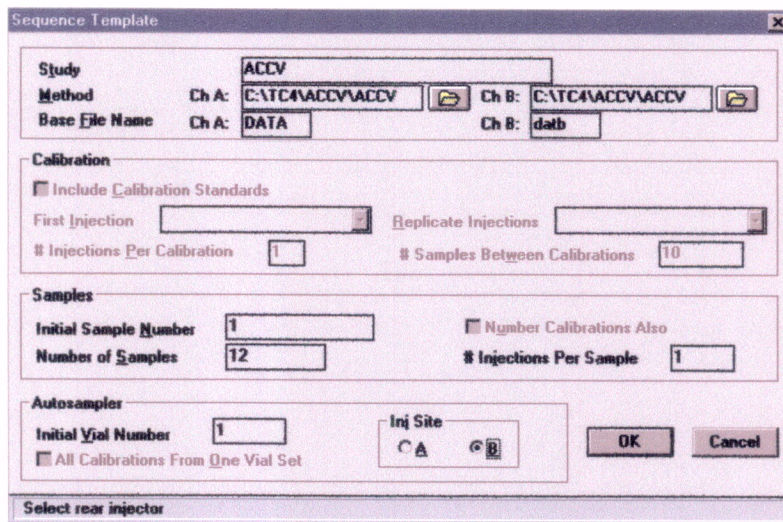


Fig. 16 - "Sequence Template".

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**

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

**Dados da análise**

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

**Resultados**

<b>Determinação</b>	<b>Encontrado</b>	<b>Aceitável até</b>
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/cm<sup>2</sup>;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm<sup>2</sup>;
- 5) Abrir a válvula do cilindro de gás H<sub>2</sub> e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm<sup>2</sup>;
- 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 H<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 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 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 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.