

UN DETECTOR DE DESCARGA DE PUNTA (ALTAMENTE SENSIBLE) PARA  
LA CROMATOLOGRAFIA DE GAS

H. Fuchs  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia  
Maracaibo , Venezuela

RESUMEN

El detector descrito permite -por descarga de punta con Argón como gas portador- la determinación de menos de  $10^{-10}$  g de sustancias volátiles como hexano, acetona, benceno y otros . Por disminución de descarga se pueden detectar gases permanentes.

ABSTRACT

The detector described allows the detection of less than  $10^{-10}$  g of volatile substances like hexane, acetone or benzene by means of a point discharge in Argon . Permanent gases can be detected by a decrease of the discharge current.

Detectores de descarga sin fuentes radioactivas son conocidos en la cromatografía de gas como altamente sensibles y parcialmente específicos a las sustancias [1].

La mayoría de estos detectores trabajan a presión reducida usándose para la indicación el cambio de valores eléctricos, o la emisión de luz. Por otra parte están descritos también, métodos que permiten una indicación a presión atmosférica.

Lovelock [2] ha descrito un detector de descarga de chispa, que usa para su operación estable una fuente de ionización radioactiva aparentemente débil o una descarga de corona al electrodo. Este detector es muy sensible para la mayoría de las sustancias orgánicas.

Descargas sin electrodos a presión atmosférica son descritas por Arnikaar, Rao y Karmarkar [3] con voltaje alterno a una frecuencia de 50 Hz, por Sternberg y Poulson [4] con voltaje de Tesla y por Karmen y Bowman [5] con voltaje alterno de alta frecuencia y usados con buen éxito, con lo cual la inestabilidad fue evitada a causa de la contaminación o variabilidad de los electrodos a otros detectores de descarga.

Haahti, Nikkari y Kulonen [6] usan un detector de descarga trabajando con Argón de una construcción adecuada sin fuente radioactiva para la determinación de ésteres de ácidos grasos de cadenas largas. Este método está en discusión también por Upham, Lindgreen y Nichols [7].

Para la determinación de gases permanentes, Karmen, Giuffrida y Bowman [8] han introducido en la cromatografía de gas un detector de descarga de voltaje continuo.

La presencia de una fuente radioactiva es de poca importancia cuando se utiliza el He como gas portador en este sistema. Usando simultáneamente Argón y alto voltaje este detector fue colocado para la determinación muy sensible de sustancias orgánicas, por ejemplo para ácidos de grasa [9].

Para la determinación de gases permanentes, Evrard, Thevelin y Joosens [10] han propuesto el Argón como gas portador con un conte-

nido de 220 ppm etileno.

Por medio del empleo de una descarga [1,11] adicional o por fotoionización [12,13] fue mejorada la estabilidad de detectores sin fuentes radioactivas y se han obtenido resultados mejor reproducidos.

E. Schnell y Platz [14] describen un detector de descarga de chispa, el que evita inestabilidades y retrasos del encendido de la chispa debido al ensuciamiento o variabilidad de la superficie de los electrodos por el empleo de una punta muy fina de platino como ánodo, la cual se limpia a sí misma a consecuencia de las chispas. En este sistema es necesaria una fuente de ionización adicional.

Para poner en función el detector y para obtener una línea cero no influida y recta, es preciso atravesar siempre un pequeño umbral de la concentración, aunque la determinación de sustancias con un tiempo de retención relativamente largo, cuyos picos ya resultan muy anchos, es menos realizable. Este detector no es apto para la determinación sensible de gases inertes.

Durante la investigación de las condiciones de la descarga, hemos averiguado que a tensiones de corriente antes del encendido de la chispa, ya existe una descarga de punta permanente, la cual por el refuerzo o por la debilitación de sustancias desconocidas en el Argón como gas portador, ya funciona como una indicación muy sensible.

Sustancias orgánicas como hidrocarburos, éteres, alcoholes, cetonas, amplifican la descarga; gases inertes con excepción del hidrógeno, debilitan la descarga.

Las intensidades de la corriente sobre las condiciones descritas usando Argón como gas portador, se mueven entre  $1 \times 10^{-6}$  hasta  $3 \times 10^{-6}$  amperios.

La forma más adecuada del detector es un tubo de vidrio con una entrada y salida de gas [14]. Dentro del tubo está montado un alambre de platino con una punta de diámetro de 0,05 mm frente a un disco de platino de un diámetro de 5 mm en una distancia variable de 1 hasta 2 mm.

El cambio de la intensidad de corriente fue registrado por la

medición de la disminución del voltage con una resistencia variable, según el computador usado para las identificaciones descritas en la Figura 1.

El empleo de un registrador de compensación posibilitaba un aumento gradualmente de la sensibilidad del detector.

Por el consumo insignificante de corriente es posible construir aparatos que funcionan con baterías como fuente de alta tensión de corriente.

Además de Argón, empleamos Helio, Hidrógeno y Nitrógeno como gases portadores y constatamos que se produce dentro de un intervalo determinado de la tensión de corriente y con una cierta distancia de los electrodos, una descarga de punta variable por mezclas con otras sustancias volátiles. Sin embargo, la sensibilidad más grande del detector resultaba usando Argón como gas portador. Por esto los experimentos descritos en este trabajo los realizamos solamente con Argón (99,97% de pureza).

Muy importante es el uso de Argón seco. Secamos el Argón antes de la entrada de la prueba en una columna corta llena con tamiz molecular A5 (secado en vacío a una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ ) o con pentóxido de fósforo.

El vapor de agua disminuye la sensibilidad del detector considerablemente. Para evitar este efecto y para obtener resultados reproducibles, secamos columnas cromatográficas recién preparadas de una hasta dos horas con Argón seco a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  más alta que la temperatura de trabajo del sistema cromatográfico. Figura 2.

La Figura 3 indica un cromatograma de una cantidad de  $1 \times 10^{-6}$  g de acetona, n-hexano y benceno a varias tensiones de corriente y a invariables condiciones de la sensibilidad del registrador de compensación.

La Figura 4 indica cromatogramas de acetona, n-hexano y benceno a la sensibilidad más alta y más baja del conmutador descrito.

La Figura 5 indica la dependencia de la concentración en la señal del registrador para n-hexano.

Todos estos cromatogramas son registrados bajo las siguientes

condiciones:

Columna. Tubo de vidrio: 1 m largo  
diámetro: 4 mm.

Carga de columna. Cromosorb W con 10% squalan.

Gas portador. Argón 99,97% de pureza.

Velocidad de fluido: 0,2 ml/sec

Distancia de los electrodos. 1,5 mm.

#### INYECCION DE MUESTRA

En forma de gas con una jeringa. Un tubo de vidrio con un volumen de 500 ml, cerrado con dos válvulas y una tapa de goma se llenó sobre presión atmosférica con nitrógeno purificado. Con una jeringa Hamilton se inyectaron por la tapa las sustancias orgánicas líquidas. Después de la evaporación y mezcla de éstas, se tomaron muestras gaseosas del tubo con una jeringa de 1 ml y se inyectaron delante de la columna. Este método permite la obtención de resultados de buena reproducción.

REFERENCIAS

- [1] VGL. D. JENTSCH und E. OTTE : "Detektoren in der Gaschromatographie", Methoden der Analyse in der Chemie, Bd.14. Frankfurt/Main: Akademische Verlagsges. 1970. S.353ff.
- [2] I.E. LOVELOCK : Nature , (London) 1S1, 1460 (1958).
- [3] H.J. ARNIKAR, T.S. RAO und K.H. KARMARKAR : J. Chromatography 26, 30 (1967); 3S, 126, (1968).
- [4] J.C. STERNBERG und R.E. POULSON : J. Chromatography 3, 406 , (1960).
- [5] A. KARMEN und R.L. BOWMAN : Ann. N.Y. Acad. Sci. 72,714 (1959); Gas Chromatography (2nd Symposium). Hrsg. H.J. Noebels , R. F. Wall und N. Brenner. New York: Academic Press. 1961. S. 65.
- [6] E.A. HAAHTI, T. NIKKARI und E. KULONEN: Acta Chim. Scand. 13, 372 (1960); J. Chromatography 3, 372 (1960).
- [7] F.T. UPHAM, F.T. LINDGREEN und A.V. NICHOLS: Analyt. Chemistry 33, 845 (1961).
- [8] A. KARMEN , L. GIUFFRIDA und R.L. BOWMAN : Nature (London) 191 906 (1961).
- [9] A. KARMEN und R.L. BOWMAN: Gas Chromatography (3rd Symposium) . Hrsg. N. Brenner, J.E. Callen und M.D. Weiss . New York: Academic Press. 1962. S. 189; Nature (London) 196, 62 (1962).
- [10] E. EVRARD, M. THEVELIN und J.V. JOOSENS : Nature (London) 193 , 59 (1962).
- [11] M. YAMANE : J. Chromatography 9, 162 (1962); 11, 158 (1963).
- [12] I.E. LOVELOCK : Nature (London) 1SS, 401 (1960).
- [13] M. YAMANE : J. Chromatography 14, 355 (1964).
- [14] E. SCHNELL und TH. PLATZ : Mikrochim. Acta [Wien] 1969, 1285.

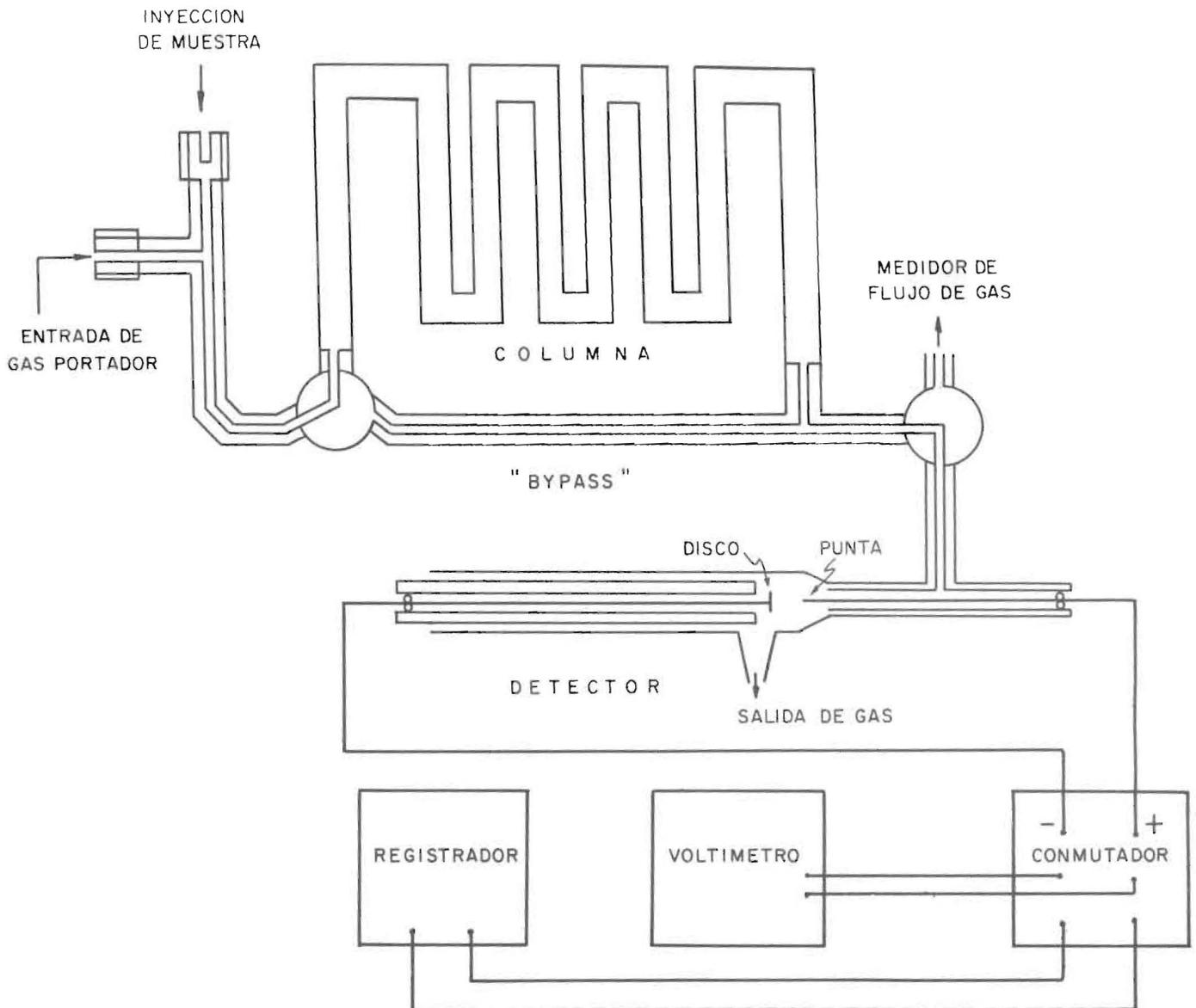


Fig.2.- Esquema general del sistema cromatográfico.

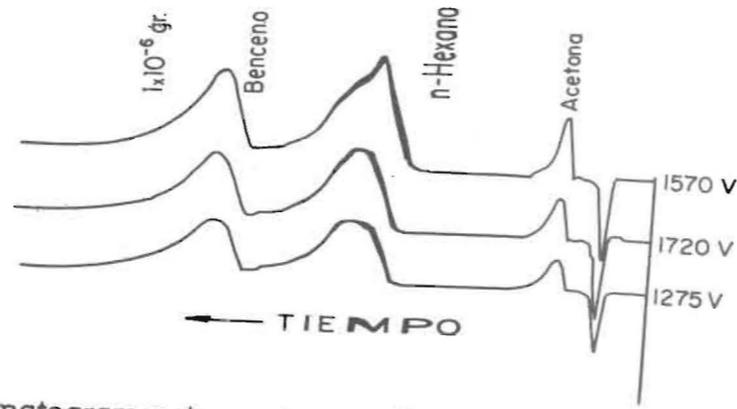


Fig. 3.- Cromatogramas de una mezcla de acetona, n-hexano y benceno ( $1 \times 10^{-6}$  gr. c/u) a diferentes voltajes del detector.

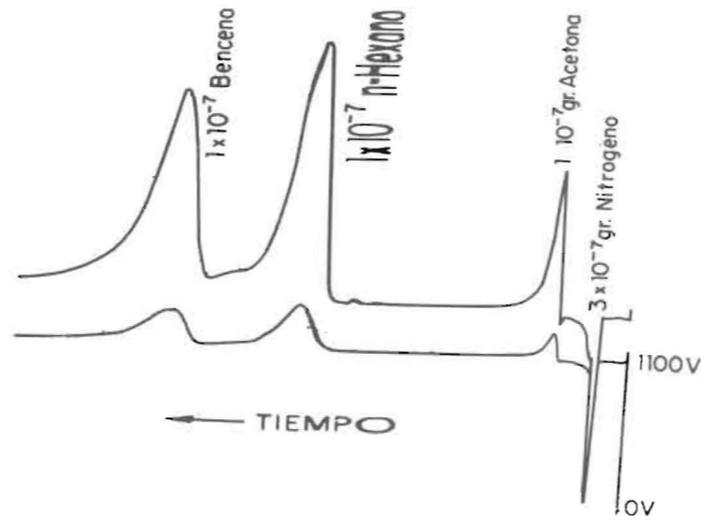


Fig. 4.- Cromatogramas de una mezcla de acetona, n-hexano y benceno ( $1 \times 10^{-7}$  gr. c/u), con alta y baja sensibilidad del conmutador.

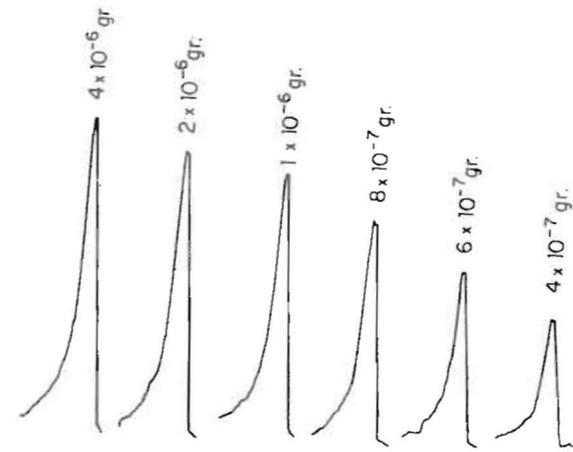


Fig. 5.- Dependencia de concentración para n-hexano.