



ANALIZADOR TOC TORCH CON OPCIÓN TN

# ANÁLISIS DE INTRUSIÓN DE AGUA DE MAR

Mediante un analizador de Carbono de alta temperatura con determinación de concentración a presión estática y simultáneamente el contenido de Nitrógeno Total enlazado TNb

**AUTOMÁTICO**

---

**GENERACIÓN  
AUTOMÁTICA DE  
CALIBRADO**

---

**AUTODILUCIÓN**

---

**OPCIONALMENTE  
PERMITE EL  
CONTENIDO DE  
NITRÓGENO DE  
MODO SIMULTÁNEO**

---

**ESPECIAL PARA  
MATRICES COMO  
AGUA DE MAR Y  
SALMUERA**

**Nuestro  
departamento de  
aplicaciones está a su  
servicio. Consúltenos  
para demostraciones,  
cursos de formación y  
webinars**



# Análisis de intrusión de agua de mar, mediante un analizador de Carbono de alta temperatura con determinación de concentración a presión estática

## RESUMEN

Las zonas costeras son vulnerables a los cambios climáticos los niveles de mareas y pérdidas de arena han aumentado como consecuencia de estos procesos.

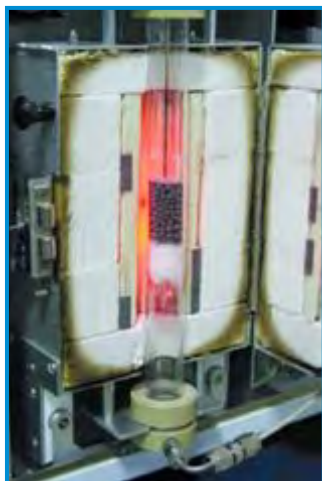
Según “US Geological Survey”, los niveles del mar han aumentado a lo largo de la mayoría de las costas de U.S. y por tanto en el mundo. La subida del nivel del mar tiene un impacto directo en la salinidad de las aguas superficiales y subterráneas a través de la intrusión del agua marina. Esta aplicación se focaliza en el uso de un analizador de alta temperatura para el análisis de aguas con intrusión marina.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de ion cloruro en aguas que deben ser analizadas para estimar el contenido en carbono presenta muchos problemas cuando utilizamos la metódica de oxidación en frío, del carbono a dióxido de carbono.

Los instrumentos basados en oxidación con ion persulfato con o sin luz UV, sufren de la eliminación de los radicales por parte de los iones cloruro y esto supone la pérdida del principal factor de oxidación, esto reduce su eficacia y obliga a largar el tiempo de oxidación necesario. El acomplejado del ion cloruro con el Hg (II) reduce este efecto y pero genera problemas con el residuo generado.

Existen problemas adicionales con la oxidación de cloruro a Cloro, el uso de oxidación con persulfato genera suficiente cantidad de Cloro que puede dar lugar al deterioro del detector del instrumento. La combustión de alta temperatura presente en el otro principio de analizadores no da lugar a la formación de cloro y los cloruros presentes no afectan a la eficacia del catalizador resultando el más apropiado para esta aplicación.



La desventaja en este caso es el efecto desvitrificado del sodio sobre el tubo de combustión de cuarzo. El análisis de salmuera con oxidación de alta temperatura es que el cloruro sódico se funde con el catalizador resultando difícil de eliminar.

## DETECCIÓN

El analizador de Carbono Orgánico Total Torch determina el contenido desarrollado de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de concentración a presión estática (SPC) junto a la detección NDIR.

La tecnología SPC está basada en la medida simple un solo dato del valor de CO<sub>2</sub> presurizado en el interior del detector NDIR. La oxidación de carbono se utiliza a través de la oxidación catalítica mediante combustión a alta temperatura. La salida del detector se sella capturando el CO<sub>2</sub> procedente de la combustión a una presión predeterminada. Una vez alcanzado el valor de la presión predeterminada se toma la lectura de CO<sub>2</sub>. Esta lectura se correlaciona con la cantidad de carbono presente en la muestra ②.

## PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Los parámetros para el análisis de aguas superficiales se muestran a continuación. Un volumen de muestra de 0.5mL es ideal para el análisis de aguas superficiales, permite una cantidad de carbono apreciable en el detector y múltiples réplicas.

Un volumen de caza de agua de 2 mL se utiliza para homogeneizar el circuito de paso de muestra tras la inyección de muestras con partículas en suspensión y sales.

Parámetro	Valor
Volumen de muestra	0.5mL
Volumen de caza de agua	2.0mL
Dilución	1:1
Número de lavados de la línea de inyección	1
Lavado de la línea de inyección	On
Volumen de inyección lavados de línea	0.5mL
Volumen de acido	1.0mL
IC flujo de purga	300mL/min
Tiempo de retraso de gas portador	0.0 min
IC tiempo de purga	1.0 min
Detector flujo barrido	500mL/min
Horno tiempo de barrido	1.0 min
Flujo del sistema	400mL/min



Parámetro	Valor
Purga en vial	Off
Volumen lavado de aguja	2.5mL
Volumen tomado del vial	2.0mL
IC volumen tomado de muestra	2.0 L
Tiempo de estabilizado de línea de base	0.50 min
Detector presión de flujo	175mL/min
Velocidad de jeringa a residuo	8
Velocidad jeringa a ácido	7
Velocidad de jeringa a agua destilada	7
NDIR Presurizado	20 psig
Velocidad de jeringa dispensado de muestra	7
Velocidad de jeringa aspiración de muestra	7
Velocidad de jeringa dispensado IC	7
Velocidad de jeringa aspirado IC	5
NDIR presión estabilizado	0.60 min
Velocidad de jeringa dispensado en el horno,	3
Velocidad de jeringa aspirado horno	5
Temperatura Horno	680°C

## CALIBRACIÓN

Se genera una curva de calibrado mediante auto dilución partiendo de un patrón de 10 mg/L carbono (C). El producto para la preparación del patrón es phtalato hidrógeno potásico (KHP). Las diluciones se ajustan para puntos de 1.0, 5.0, y 10mg/L C. Cada punto de calibrado se analiza por triplicado (Figura 1)

(ABS vs mg / L C)

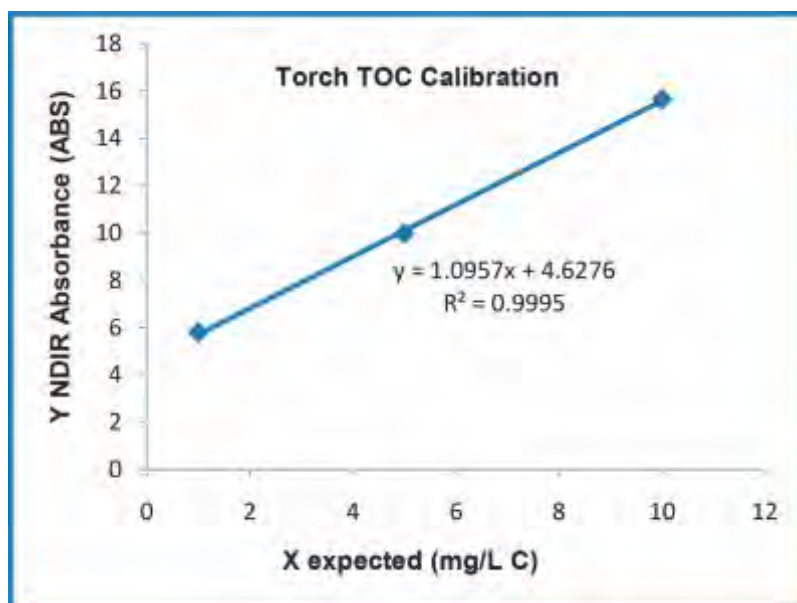


Figura 1 - Curva de calibración lineal generada por el analizador TOC TORCH

## RESULTADOS

Muestra	TOC Valor (mg/L C)	TOC menos TOC del agua de mar	TOC tras 30 inyecciones de 0.5mL agua de mar
Agua destilada		0.017 ± 0.029	
Agua destilada / 5 ppm C		4.95 ± 0.041	
Agua de mar (SW)		2.13 ± 0.131	
Agua de mar + 1 ppm C/KHP	3.23 ± 0.213	1.10	1.33
Agua de mar + 5 ppm C/KHP	7.14 ± 0.098	5.01	5.40
Agua de mar + 10 ppm C/KHP	11.23 ± 0.062	9.10	9.73
Agua destilada / 5 ppm C		5.12 ± 0.205	

Las muestras fueron tomadas de la costa oeste del océano atlántico, estas tienen una salinidad del 3.2% – 3.5% 3. Todos los análisis se ejecutaron en el modo TOC, el cual se basa en la adición de ácido a la muestra y su purga posterior para eliminar el contenido de carbono inorgánico.

Dado que el agua de mar contienen grandes cantidades de carbono inorgánico comparado con los niveles de carbono orgánico. Se precisa añadir grandes cantidades de ácido así como optimizar los flujos y tiempos de purga necesarios.

El volumen de muestra de 0.5mL y volumen de carga de agua 2.0mL aseguran que una cantidad representativa y detectable de carbono alcanza el detector y la sal no obtura los pasos de muestra. La presión normal del detector se sitúa entre 45psig – 60psig se reduce a 20psig para reducir los efectos de la sal en el tubo de combustión. Las presiones en el rango habitual pueden ser utilizadas si la muestra contiene poca sal o se reducen los volúmenes de inyección. Se utiliza la temperatura estándar de 680°C para las muestras Salinas.

Los valores de TOC detectados en agua de mar fue 2.13mg/LC ± 0.131. Este valor de TOC en el agua de mar es la media de 20 medidas. Sustrayendo el valor del TOC en el agua de mar de las muestras fortificadas genera unos rendimientos de; 1.10mg/LC, 5.01mg/LC y 9.10mg/LC.

Los valores mostrados de TOC en tabla 2 no son evaluados para la exactitud del método si no para ver el efecto matriz de la concentración salina sobre la respuesta de los valores de TOC en los patrones.

Tras 100 inyecciones de 0.5 mL de agua de mar se analizan en series de 10 introduciendo patrones de KHP entre ellas.

El depósito de sales en el catalizador ocasionará una reducción de la respuesta de carbono y resultados erróneos en las muestras (4).

El analizador Torch se ha diseñado para facilitar el análisis operativo. El tubo de combustión está dispuesto en un horno de apertura frontal y que permite un acceso simple incluso durante el análisis. El limpiador de halógenos y la química se sitúa en el frente del equipo con acceso directo incluso durante el análisis. Una aguja de inyección más corta se incorpora para soportar las duras condiciones de salinidad y elevadas temperaturas. El analizador Torch es muy idóneo para este tipo de aplicación.



# Análisis de Nitrógeno simultáneamente al análisis de Carbono Orgánico Total mediante combustión a alta temperatura

## RESUMEN

La moderna tecnología de combustión de alta temperatura (HTC) asociada con detección de quimioluminiscencia (CLD) proporciona un método rápido y eficiente para controlar la carga de nitrógeno mediante el análisis de nitrógeno Total (TN). El Control de nitrógeno puede ser una función integral para el control de proceso de tratamiento de aguas residuales y otras aplicaciones industriales, incluyendo el análisis de agua de mar. Debido a que pueden realizar simultáneamente el análisis de TN junto al análisis de carbono orgánico Total (TOC), los beneficios analíticos son evidentes, dada la productividad del instrumento, frente a las técnicas de análisis de nitrógeno existentes. Esta presentación demuestra la eficacia de la tecnología combinada con el análisis de nitrógeno total y el valor TOC para una gran variedad de aplicaciones.

## INTRODUCCIÓN

Aunque el método de nitrógeno Kjeldahl Total (TKN) es el método estándar actual para el análisis de nitrógeno orgánico, es extremadamente tedioso, lento y perjudicial para el medio ambiente. Una forma más rápida y más fácil es establecer el control simultáneo del carbono y nitrógeno (TOC/TNb) mediante la tecnología de combustión de alta temperatura. Esta tecnología permite el análisis de nitrógeno total orgánico e inorgánico enlazado. Sin embargo, excluye el nitrógeno elemental. En esta determinación la muestra se somete a temperaturas de hasta 1.000°C en presencia de oxígeno. Esta combustión convierte el nitrógeno de la muestra a óxido nítrico. El propio detector genera Ozono que al combinarse con el óxido nítrico genera dióxido de nitrógeno en un estado excitado ( $\text{NO}_2^*$ ). El  $\text{NO}_2^*$  decae a su estado fundamental, emitiendo luz. Esta luz se denomina quimioluminiscencia y es cuantificable mediante un fotomultiplicador y con ello corresponde a la cantidad específica de nitrógeno en la muestra.

## TECNOLOGÍA DE CONCENTRACIÓN DE PRESIÓN ESTÁTICA

El Analizador de alta temperatura modelo Torch no sólo utiliza la detección mediante quimioluminiscencia junto a la tecnología del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR), sino que incluye la tecnología de medida de la concentración a presión estática (SPC) (patentada). La Tecnología SPC es un proceso por el cual una sola se efectúa una medida de  $\text{CO}_2$  en el detector NDIR. El proceso se basa en el cierre de la válvula de salida del detector durante la oxidación de la muestra, que se produce dentro del tubo de combustión dentro del horno, toda muestra entonces se presuriza en un ajuste de presión predeterminado con un gas portador.

\* Indica que el compuesto es en su estado excitado.

Esta presión arrastra el CO<sub>2</sub> hacia el detector. Una vez que se logra el equilibrio de presión el CO<sub>2</sub> presurizado dentro del detector, se mide. La cantidad de CO<sub>2</sub> detectado corresponde a la cantidad de carbono en la muestra y este valor se reporta en partes por millón (ppm).

## CONDICIONES DEL INSTRUMENTO EXPERIMENTAL

La plantilla del método genérico para análisis de TNb, representado en la tabla 2, se utilizó en este estudio. El software TekLink™ permite el acceso a todos los parámetros del método para una mayor flexibilidad de análisis de la muestra.

Parámetros generales	Valor
Volumen de muestra	0,50 mL
Volumen de residuos	
Chase	1,00 mL
Dilución	1:1
Número de lavados de línea de inyección	1
Lavado de línea de inyección	En
Volumen de inyección línea enjuague	0,50 mL
Tiempo de retardo de Gas portador	0,40 minutos
Tiempo de flujo de presión	min 0.00
Detector flujo de barrido	500mL/min.
Tiempo de barrido de horno	mínimo 1,00
Flujo de sistema	200mL/min
Detector flujo de barrido	500mL/min.
Tiempo de barrido de horno	mínimo 1,00
Flujo de sistema	500mL/min

Tabla 2 - Parámetros del método de programación utilizados para la generación de la curva de calibración y comprobar mediante patrones de chequeo, la idoneidad del análisis.

Parámetros avanzados	Valor
Mezclador imán activar	De
Volumen de enjuague de la aguja	2,5 mL
Primer volumen de frasco	2.0mL
Línea de base tiempo de estabilizar	min 0,25
Detector de presión de flujo	175mL/min
Jeringa velocidad residuos	10
Jeringa velocidad DI agua	7
Presurización de NDIR	50 psig
Jeringa velocidad muestra dispensar	7
Jeringa velocidad muestra aspirado	7
Jeringa velocidad IC dispensar	7
Jeringa velocidad IC aspirado	5
Estabilizar la presión NDIR	0,60 min
Filtro de nivel bajo NDIR	De
Jeringa velocidad horno dispensar	3
Jeringa velocidad horno aspirado	5
Temperatura del horno	750oC
Tiempo de estabilización de expansion TN	min 0,25
Tiempo de barrido de Detector de TN	minuto 1,25



## CALIBRACIÓN

Utilizando los parámetros del método preestablecidos y enumerados en la tabla 1, se generó una curva de calibración con un estándar de nitrógeno de 5,0 ppm de nitrato de potasio.

La función auto dilución del software TekLink™ permite crear los puntos restantes de la curva de calibrado como se muestra en la Figura 2.

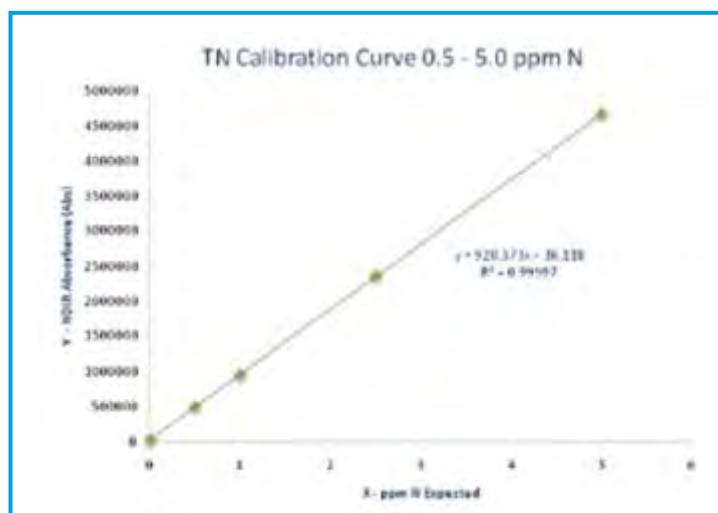


Figura 2 - Curva de calibración nitrógeno generada utilizando los parámetros del método predeterminado.

Concentración (ppm N)	Dilución	Identificación de la muestra	Min / Max (% dev)	Resultado (ppm N)	STD. dev.	RSD	Recuperación
1,0	1:50	[TN] Controles [1,0 ppm]	0,9 / 1,1 (90% y 110%)	1,0191 ppm (PASS)	0,0204 ppm	2,00 %	101,9 %
2,5	1:2	[TN] Comprueba [2,5 ppm]	2,25/2,75 (90% y 110%)	2,6215 ppm (PASS)	0,0194 ppm	0,74 %	104,9 %
5,0	1:1	[TN] Comprueba [5,0 ppm]	4,50/5,50 (90% y 110%)	4,9275 ppm (PASS)	0,0174 ppm	0,354%	98,6 %

Tabla 3 - Estándares de calibración verificación del Torch

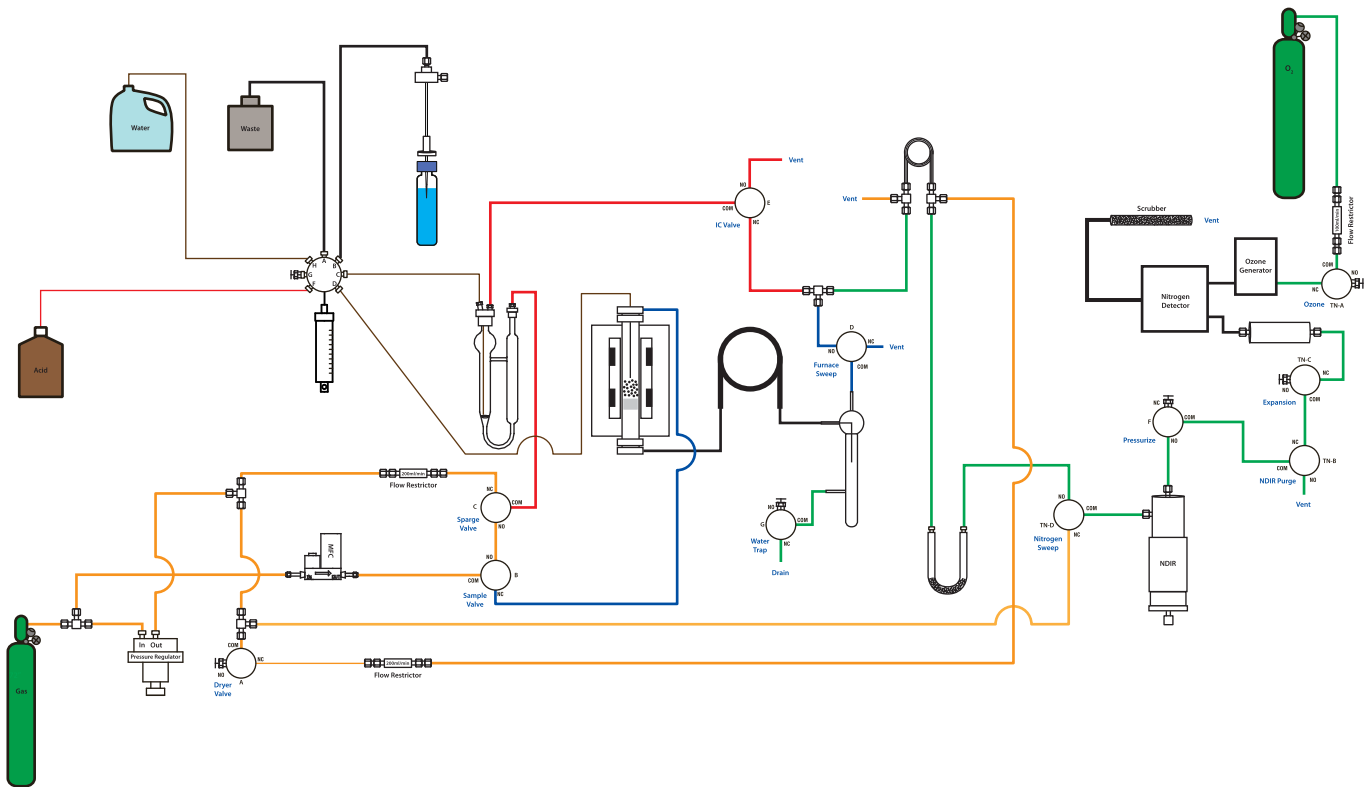


Figura 3 - Diagrama de conexión del analizador TOC asociado al módulo de Nitrógeno TN

## RESULTADOS / CONCLUSIÓN

La curva de calibración generada es lineal con un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) mayor que 0.9999. Se efectuaron tres réplicas para cada patrón de verificación. Los resultados en la tabla 3 reflejan la excelente precisión del análisis de Nitrógeno en el modelo Torch dotado de la opción TN.

Todos los resultados tienen una desviación estándar de 20 ppb o menos. Los resultados de los patrones también fueron precisos y se establecieron dentro del 5% del valor verdadero, tabla 2.

Torch genera una gran precisión junto a la flexibilidad del análisis TOC/TN simultáneo utilizando una única plataforma un mismo inyector automático.

## REFERENCIAS

- ① US Geological Survey, <http://pubs.usgs.gov/fs/fs095-02/fs095-02.html>, February 24, 2011
- ② Manual TOC Torch
- ③ Center for Environmental Sciences and Engineering, University of Connecticut
- ④ Booth, R.A, "Measuring Carbon in Salty Waters" Application note, Tekmar, Mason, OH



