

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-8609-MAN/23

**ANÁLISE DE ANILINA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA
MIL – P – 26536E**

Turíbio Gomes Soares Neto
Jorge Benedito Freire Jofre

**Publicação Interna – sua reprodução para o público externo está sujeita à
autorização da chefia**

INPE
São José dos Campos
2002

RESUMO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de anilina no propelente hidrazina (N_2H_4) utilizada 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.

**ANILINE ANALYSIS IN HIDRAZINE IN AGREEMENT WITH THE MIL - P -
26536E NORM**

ABSTRACT

The main objective of this document is to establish a standard procedure for aniline 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 SÍMBOLOS E SIGLAS	
1. - OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO	9
2. - GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA	9
3. - CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA	9
4. - TEOR DE ANILINA	11
4.1. - Introdução	11
4.2. - Cromatografia Gasosa	11
4.2.1. - Características do Equipamento	11
4.2.2. - Características da Coluna	12
4.2.3. - Condições de Operação	12
4.2.4. - Condições de Aquisição de Dados	12
4.2.5. - Cálculos	13
4.2.6. - Análise em Passos	14
4.2.7. - Criando um Método de Análise em Passos	18
4.2.8. - Criando uma Seqüência em Passos	24
4.2.9. - Modelo de Relatório de Análise	26
4.2.10. - Lista de Checagem dos Procedimentos de Análise	29
4.3. - Espectrofotometria de UV	31
4.3.1. - Características do Equipamento	31
4.3.2. - Condições de Operação	31
4.3.3. - Condições de Aquisição de Dados	32
4.3.4. - Cálculos	32
4.3.5. - Análise em Passos	33
4.3.6. - Criando o Método Aniline.MWP	35
4.3.7. - Criando o Método Anilina.MSC	37

4.3.8. - Arquivo Aniline.txt	40
4.3.9. - Arquivo Aniline.rwp	42
4.3.10. - Modelo de Relatório de Análise	43
4.3.11. - Lista de Checagem dos Procedimentos de Análise	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1 - Opções do software Turbochrom.	15
2 - Escolha do método para análise de anilina.	16
3 - Escolha da seqüência para análise de anilina.	16
4 - Exemplo de identificação das amostras.	17
5 - "Data Channels".	19
6 - Configuração do amostrador automático.	19
7 - Configuração de acionamento de válvulas.	20
8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.	20
9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.	21
10 - Configuração das zonas de aquecimento.	21
11 - Configuração dos detectores.	22
12 - Configurações dos eventos durante a corrida.	23
13 - Configurações das escalas dos gráficos.	23
14 - "Quick Method Editor".	24
15 - "Global Parameters".	25
16 - "Sequence Template".	25
17 - "Sequence Information".	26
18 - "Description".	26
19 - Modelo de formulário padrão.	28
20 - Opções do software lambda 19.	33
21 - Seleção do método aniline.mwp.	34
22 - Método aniline.mwp.	34
23 - "Wave prog.".	36
24 - "Instrument".	36
25 - "Sample MWP".	37
26 - "Method Save As".	37
27 - "Scan".	38
28 - "Instrument".	39

29 - "Sample MSC".	39
30 -"Method Save As".	40
31 - Arquivo "Aniline.txt".	41
32 - Arquivo "Aniline.rwp".	42
33 - Formulário padrão.	44
34 - Relatório de análise gerado pelo software.	45

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1 - Propriedades físicas e químicas dos três graus de pureza da hidrazina	10

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

EPI - Equipamento de proteção individual

MMH - Monometilhidrazina

UDMH - Dimetilhidrazina assimétrica

UV - Ultravioleta

VIS - Visível

NIR - Infravermelho Próximo

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 anilina no propelente hidrazina (N_2H_4) utilizada nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/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 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	MONOPROPELEN TE	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 estão sendo manipulados 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: **6.0 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. TEOR DE ANILINA

4.1. Introdução

A determinação do teor de anilina em hidrazina grau alta pureza é efetuada utilizando-se a técnica de Cromatografia em fase gasosa. Para a hidrazina de pureza grau monopropelente utiliza-se a técnica de Espectrofotometria de UV/VIS/NIR.

4.2. Cromatografia Gasosa

4.2.1. 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

4.2.2. Características da Coluna

- Tenax GC;
- Comprimento - 2 m
- Diâmetro - 1/8 "
- Granulometria - 60/80 mesh

4.2.3. Condições de Operação

- Volume injetado de amostra - 1 μ l
- Temperatura do injetor - 250 °C
- Temperatura do forno - 190 °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 - 250 °C
- Duração da análise - ~ 15 min
- Pressão de alimentação do FID - ar ~ 70 PSI ; H₂ ~ 60 bar

4.2.4. 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 Aniline.mth. A seqüência de amostragem é definida no arquivo Aniline.seq e o resultado da análise é gravado no arquivo Aniline.rpt. Estes arquivos foram criados pelo Me Ch. Blondeau (Blondeau,1999), quando de sua estadia no Brasil, no período de 11/10 à 30/10/99. Esses arquivos serão detalhados posteriormente.

Antecedendo as análises, realiza-se a passivação da coluna através de 3 injeções sucessivas de 1 μ l de N₂H₄. Prepara-se um frasco com o padrão de

anilina e para cada amostra preparam-se 2 frascos, totalizando 3 frascos para o carrossel do amostrador automático, onde são efetuadas três análises por frasco. Esta seqüência de operação é especificada no arquivo Aniline.seq.

4.2.5. Cálculos

Para a determinação do teor de anilina (resposta ao FID) prepara-se um padrão com concentração conhecida de anilina. Por exemplo, misturar 100 g de N_2H_4 e 0,1 g de uma solução aquosa contendo 3.000 ppm de anilina preparada por diluição de um produto de alta pureza (P.A.).

Assim, a área do pico de anilina S_2 medido nesta solução padrão é proporcional a :

$$\frac{M \cdot X + m \cdot A}{M + m} \quad (1)$$

onde :

M - massa de N_2H_4 utilizada;

m - massa da solução de anilina com a 3.000 ppm (ex. 0,1 g);

A - teor de anilina na solução aquosa (ex. 3.000 ppm);

X - teor de anilina na amostra de hidrazina (ppm);

Se S_1 é a área do pico da anilina da hidrazina a ser analisada, então:

$$X = \frac{m \times A \times S_1}{(M + m) S_2 - M \times S_1} \quad (2)$$

4.2.6. 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^2 ;
- 3) Abrir a válvula do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm^2 ;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás H_2 e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm^2 ;
- 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_2 e ajustar pressão para 60 PSI;
- 8) Ligar o disjuntor de segurança;
- 9) Ligar o microcomputador 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 detetor 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 - Aniline.mth (C:\TC4\Anilina\Aniline.mth) e determine Data path - C:\TC4\Anilina, como mostra a figura 2;
- 14) Na tela do "setup" escolher a opção "sequence". Escolha a seqüência Aniline.seq (C:\tc4\Anilina\Aniline.seq) e determine o data path - C:\TC4\Anilina, conforme a figura 3;

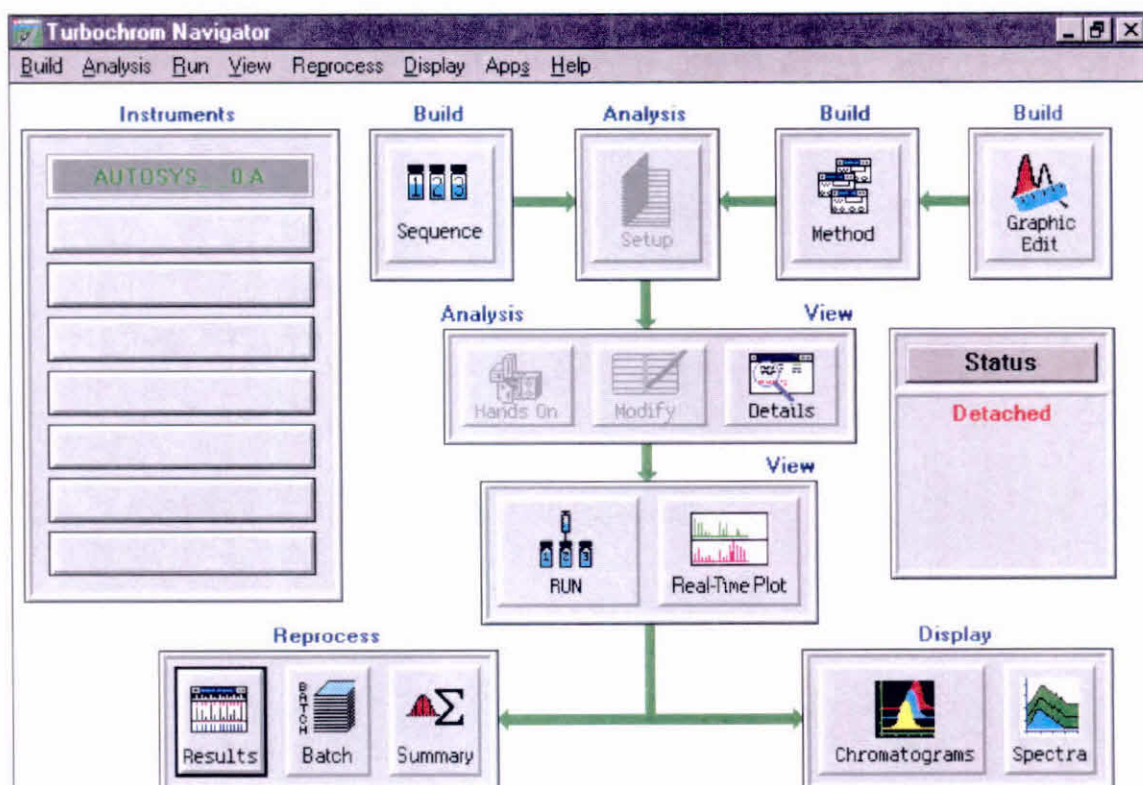


Fig. 1 – Opções do software Turbochrom.

- 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 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;

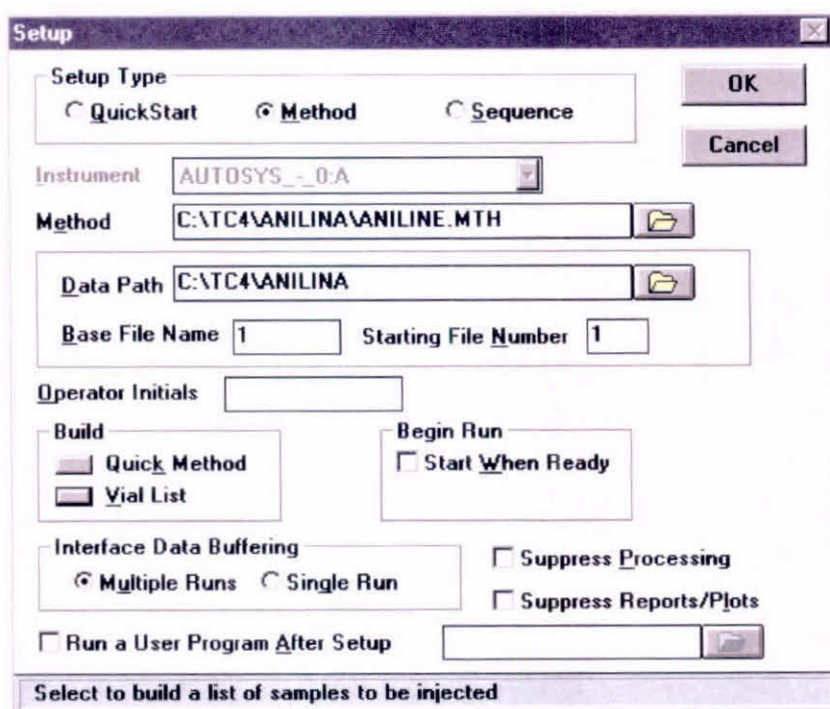


Fig. 2 – Escolha do método para a análise de anilina.

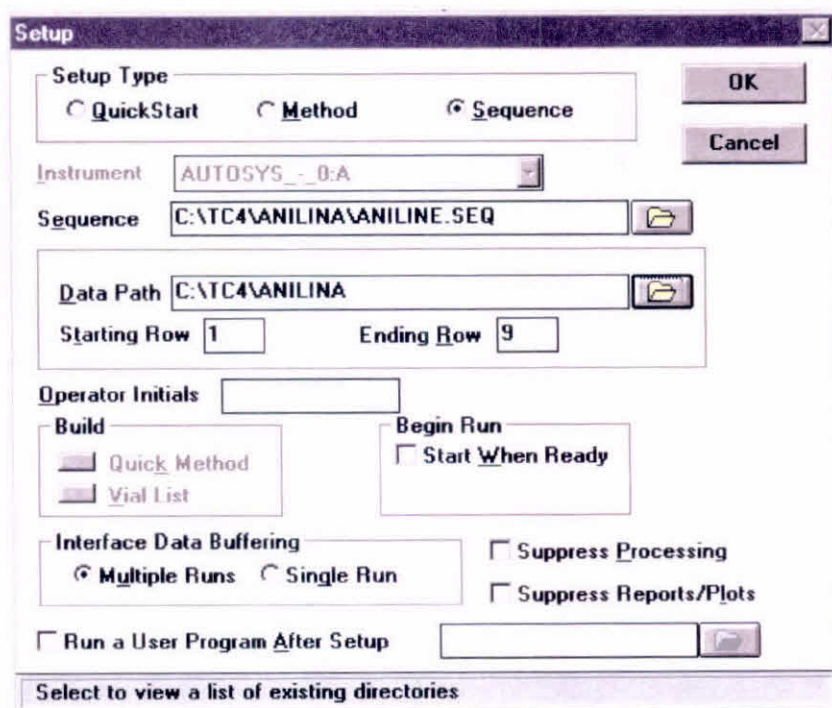


Fig. 3 – Escolha da seqüência para a análise de anilina.

Row	Type	Name	Samp #	Site	Vial
1	Std Check	Aniline 5	0	B	1
2	Std Check	Aniline 5	0	B	1
3	Std Check	Aniline 5	0	B	1
4	Sample	N2H4	1	B	2
5	Sample	N2H4	1	B	2

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 4.2.5;
- 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”;
- 24) Verificar com o detector se existe vazamento de propelente para o ambiente;
- 25) Guardar amostra de N_2H_4 no freezer;
- 26) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente em torno de 40 minutos o sistema está estável;
- 27) Executar o comando “real time”;
- 28) Ligar a chama manualmente utilizando painel frontal do equipamento. Verificar se realmente está acesa a chama. Aguardar cerca de 5 minutos para estabilizar linha de base;
- 29) Iniciar análise através do comando “Start Run”. Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando “real time”;

- 30) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;
- 31) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna);
- 32) 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);
- 33) Verificar condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando "details";
- 34) Fechar o programa turbochrom;
- 35) Desligar o equipamento;
- 36) Desligar o microcomputador e a impressora;
- 37) Fechar as válvulas de posto;
- 38) Fechar as válvulas dos cilindros de gás.

4.2.7. 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 "Aniline.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.

Data Channels

Data Channel

A

B

Dual

Source

Channel **A**

Channel **B**

Set Data Rate

By Peak **W**idth at Base (s)

By Sampling **R**ate (pts/s)

Sore All Data From Run Data Points: 937

Delay Time (min)

Run Time (min)

OK **Cancel**

Collect data from channel A only

Fig. 5 – “Data Channels”.

Autosampler

Injection Source : **M**anual **A**utosampler

Syringe **C**apacity (µL)

Injection **V**olume (µL)

Injection **S**peed

Pre-Injection Solvent **W**ashes

Pre-Injection Sample **W**ashes

Post-Injection Solvent Washes **(A)**

Post-Injection Solvent Washes **(B)**

Sample **P**umps

Viscosity **D**elay

Wash/Waste Vial **S**et

OK **Cancel**

The autosampler will be used

Fig. 6 – Configuração do amostrador automático.

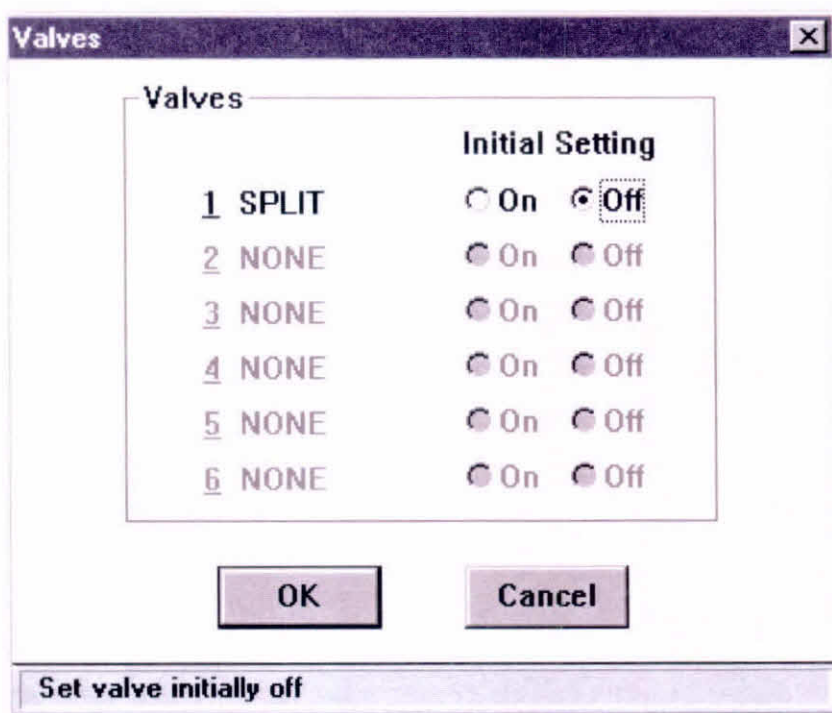


Fig. 7 - Configuração de acionamento de válvulas.

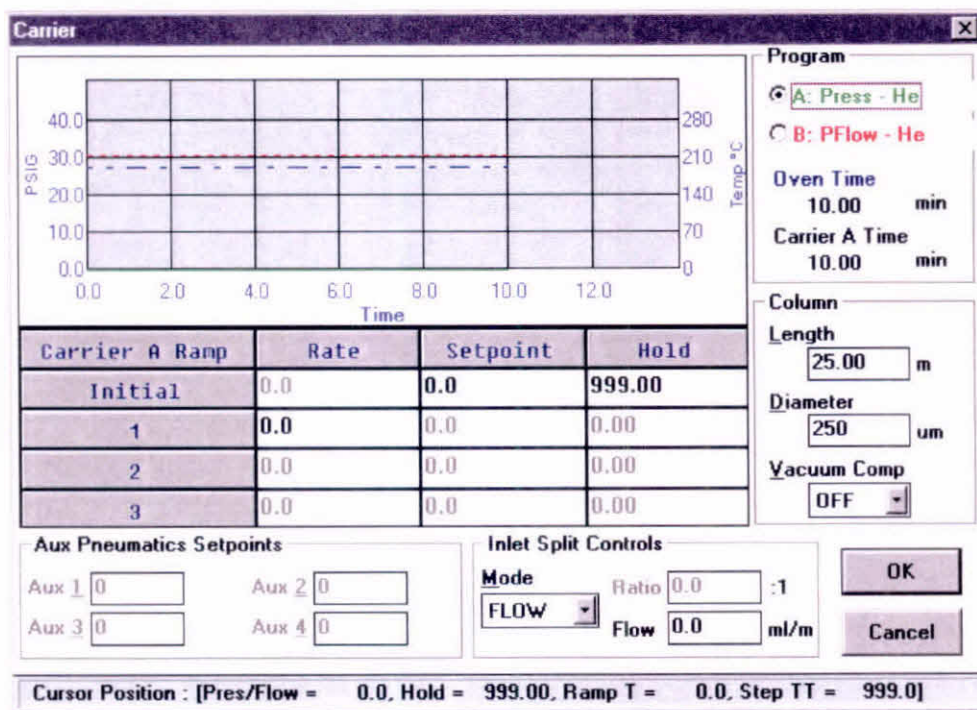


Fig. 8 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna capilar.

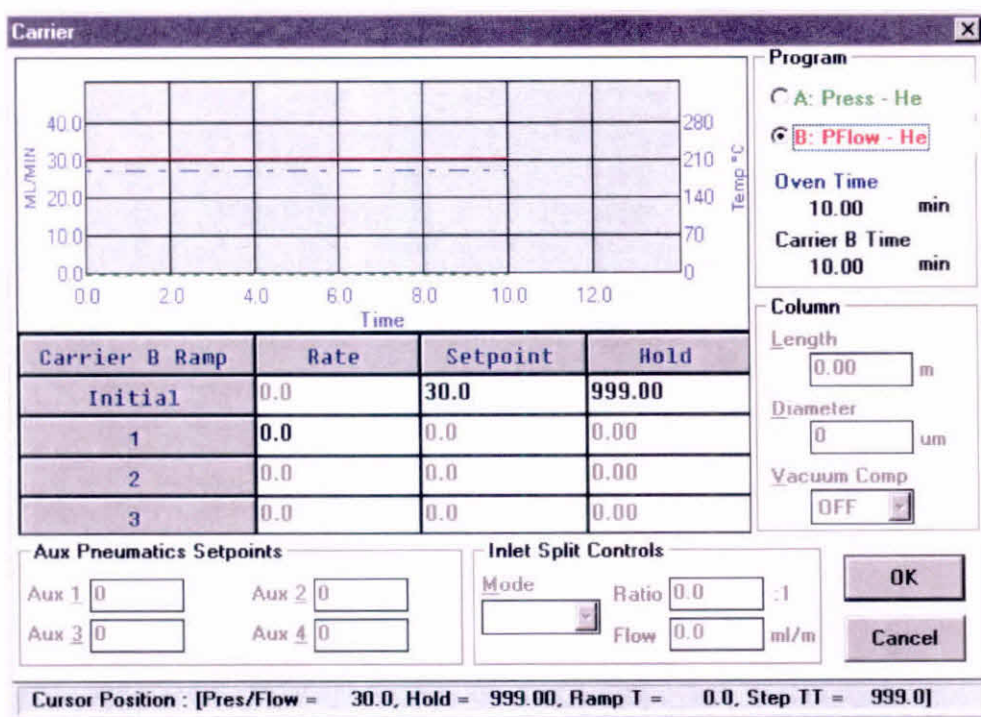


Fig. 9 - Configuração do fluxo de gás de arraste para coluna empacotada.

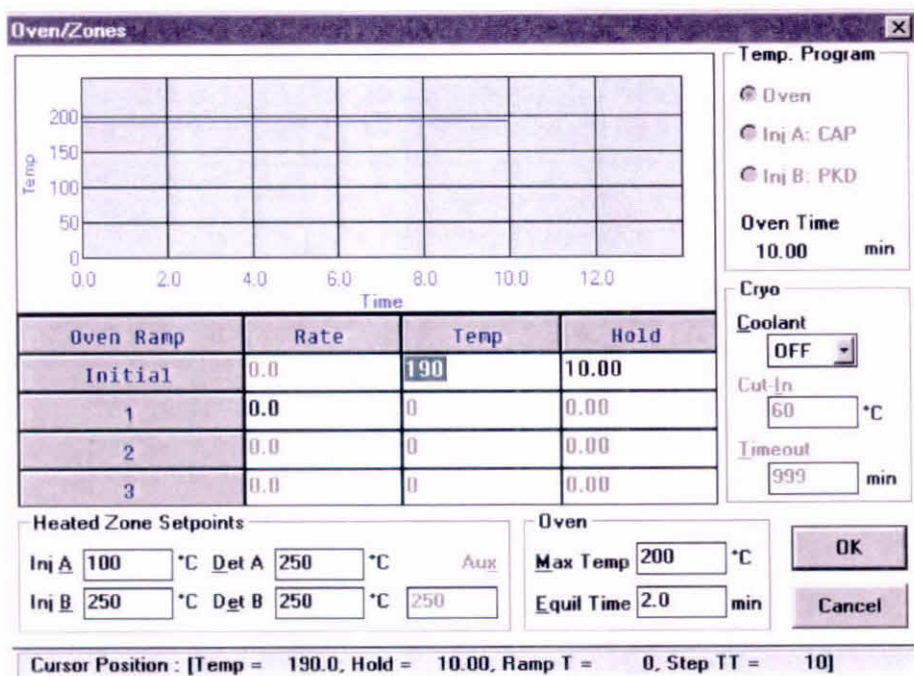


Fig. 10 - Configuração das zonas de aquecimento.

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

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

Section A - Detector FID:

- Range: 20
- Time constant: 200
- PMT%: 0
- Polarity: (+) Positive, (-) Negative
- Autozero: ON, OFF, Value: 1
- INT: Attenuation: -6, Offset: 5.0 mV
- Gases: H2: 45.0 mL/m, Air: 450.0 mL/m

Section B - Detector TCD+R:

- Range: 0
- Time constant: 200
- PMT%: 0
- Polarity: (+) Positive, (-) Negative
- Autozero: ON, OFF, Value: 1
- INT: Attenuation: -2, 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.

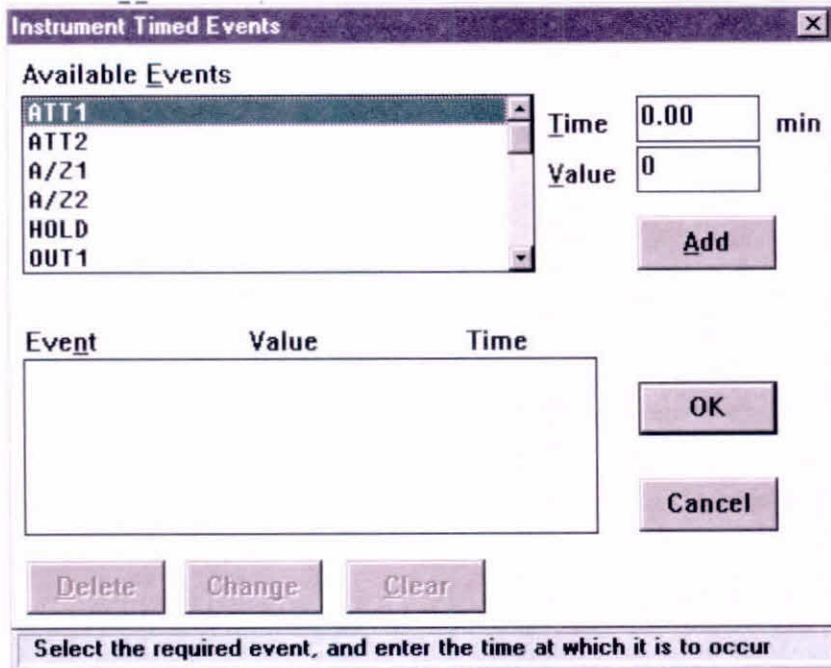


Fig. 12 - Configurações dos eventos durante a corrida.

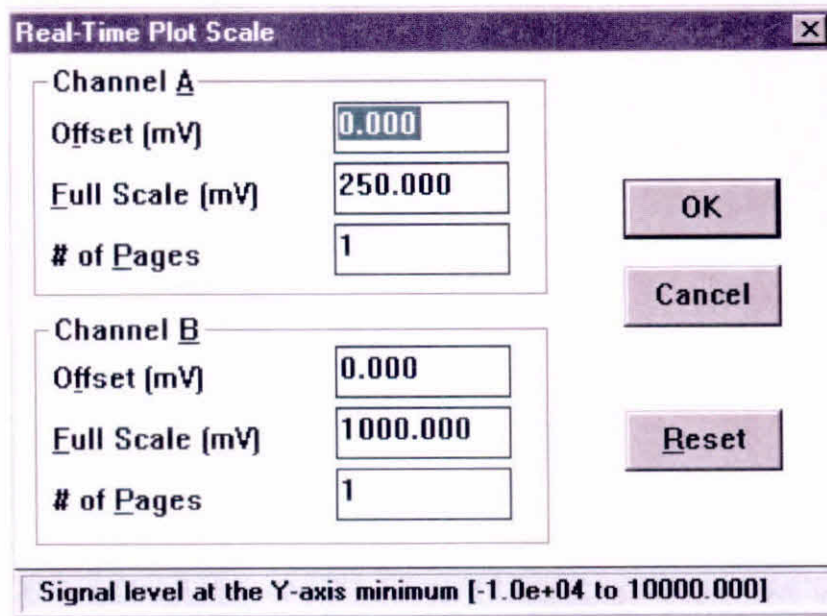


Fig. 13 - Configurações das escalas dos gráficos



Fig. 14 - "Quick Method Editor",

4.2.8. 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 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.

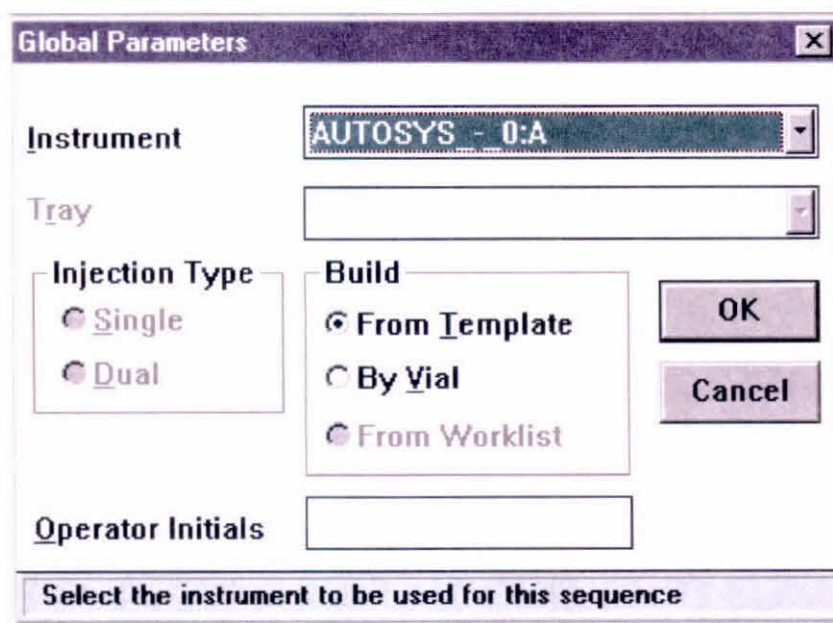


Fig. 15 - "Global Parameters".

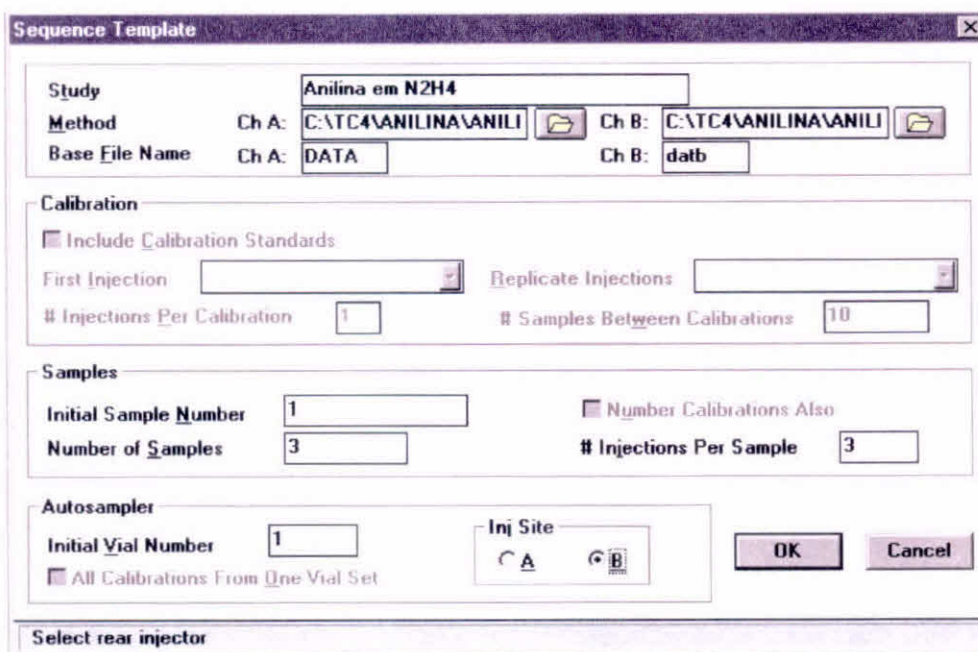


Fig. 16 - "Sequence Template".

Sequence Information - Channel B

Options Choices Help

Row	Type	Study	Name	Samp #	Vial	Method	Rpt	Data
1	Sample	Anilina em	STD check	1	1	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb001
2	Sample	Anilina em	STD check	1	1	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb002
3	Sample	Anilina em	STD check	1	1	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb003
4	Sample	Anilina em	N2H4	2	2	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb004
5	Sample	Anilina em	N2H4	2	2	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb005
6	Sample	Anilina em	N2H4	2	2	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb006
7	Sample	Anilina em	N2H4	3	3	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb007
8	Sample	Anilina em	N2H4	3	3	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb008
9	Sample	Anilina em	N2H4	3	3	C:\IC4\A	C:\IC4\A	datb009

Fig. 17 – “Sequence Information”.

Description

Operator Initials JJ

OK Cancel

Description Start Audit Log

Sequência para análise de anilina em N2H4

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

Fig. 18 – “Description”.

4.2.9. 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	Nº de repetição 03	Data/hora 05/10/00 13:00

Resultados

Determinação	Encontrado	Aceitável até
% Anilina em N ₂ H ₄		≤ 30 ppm

Fig. 19 – Modelo de formulário padrão.

4.2.10. 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 **4.2.6. Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE ANILINA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DE ANILINA 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^2 ;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de gás ar sintético e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm^2 ;
- 5) Abrir a válvula do cilindro de gás H_2 e ajustar a pressão de saída para 6 Kgf/cm^2 ;
- 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_2 e ajustar pressão para 60 PSI;
- 9) Ligar o disjuntor de segurança;
- 10) Ligar o micro e a 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 programa turbochrom;
- 13) Executar os comandos "run" e a seguir opção "take control";
- 14) Executar os comandos "Setup", e após escolher o método: method - Aniline.mth (C:\TC4\Anilina\Aniline.mth) e determinar Data path - C:\TC4\Anilina;

- 15) Na tela do "SETUP" escolher a "sequence". Escolher a sequência Aniline.seq (C:\tc4\Anilina\Aniline.seq e determinar Data path - C:\TC4\Anilina;
- 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. Pegar a amostra de N_2H_4 no freezer e encher 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;
- 23) Colocar os dois frascos maiores com água, para descarte, na posição 1 e 2 do "Waste";
- 24) Verificar com o detector se existe vazamento;
- 25) Guardar amostra de N_2H_4 no freezer;
- 26) Verificar estabilidade da linha de base. Normalmente após 40 minutos consegue-se esta estabilidade;
- 27) Executar o comando "real time";
- 28) Ligar a chama manualmente utilizando painel frontal do equipamento. Aguardar cerca de 5 minutos para estabilizar linha de base;
- 29) Iniciar análise através do comando "Start Run". Acompanhar gráfico do cromatograma através do comando "real time";

- 30) Após o término de análise de cada injeção, o computador emite um relatório das concentrações e um gráfico do respectivo cromatograma;
- 31) Desprezar os três primeiros resultados (passivação da coluna);
- 32) 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).
- 33) Verificar condições do cromatógrafo após o resfriamento através do comando "details";
- 34) Fechar o programa turbochrom;
- 35) Desligar o equipamento;
- 36) Desligar o computador e impressora;
- 37) Fechar as válvulas de posto;
- 38) Fechar as válvulas dos cilindros de gás;
- 39) Descontaminar com a solução de hipoclorito de cálcio todo material em contato com a hidrazina;
- 40) Emitir relatório de acordo com o item 4.2.9. **Modelo de Relatório de Análise.**

4.3. Espectrofotometria de UV

4.3.1. Características do Equipamento

Espectrofotômetro de UV/VIS/NIR, modelo Lambda 19 da Perkin Elmer, com Sistema de Controle e aquisição de dados.

4.3.2. Condições de Operação

Operar equipamento com a temperatura da sala controlada em torno de 20°C. Usar cubetas de 10 mm de caminho ótico. Antecedendo as análises é conveniente deixar o equipamento ligado por cerca de 15 minutos para

aquecimento de suas lâmpadas e estabilização de seus componentes eletrônicos.

4.3.3. Condições de Aquisição de Dados

Os parâmetros de análise são definidos pelo software Winlab através de dois arquivos: Aniline.MSC, o qual utiliza o método "SCAN"; e Aniline.MWP que utiliza o método "wavepeak". O método "wavepeak" apresenta um programa denominado de aniline.txt, o qual calcula a concentração de anilina na hidrazina. Para tanto, emprega-se o valor do coeficiente de absorvidade molar da anilina medido a 280 nm. Estes arquivos foram criados pelo Me. Ch. Blondeau (Blondeau, 1999), quando de sua estadia no Brasil, no período de 11/10 à 30/10/99. Esses arquivos serão detalhados posteriormente.

4.3.4. Cálculos

Determina-se o teor de anilina aplicando-se a Lei de Beer-Lambert e assumindo o valor de absorvidade molar(ϵ_{280}) de $1,4703 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 0,7\%$ em solução de água pura, à 280 nm e 20 °C.

$$A = \epsilon_{\sigma} \cdot l \cdot C$$

onde,

A = absorbância;

ϵ_{σ} = Absorvidade molar sendo função do(a):

- soluto;
- comprimento de onda λ e;
- temperatura;

l = caminho ótico da célula de medida;

C = concentração em soluto (ppm);

O valor de (ϵ_{280}) foi obtido em medidas realizadas pela SEP.

4.3.5. 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) Ligar o micro e impressora;
- 3) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal no equipamento;
- 4) Carregar programa UV Winlab usando o atalho Lambda 19 no Windows;
- 5) Aparecerá a tela correspondente à figura 20. Clicar em “Wp”, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 21. Carregar o método aniline.mwp clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;

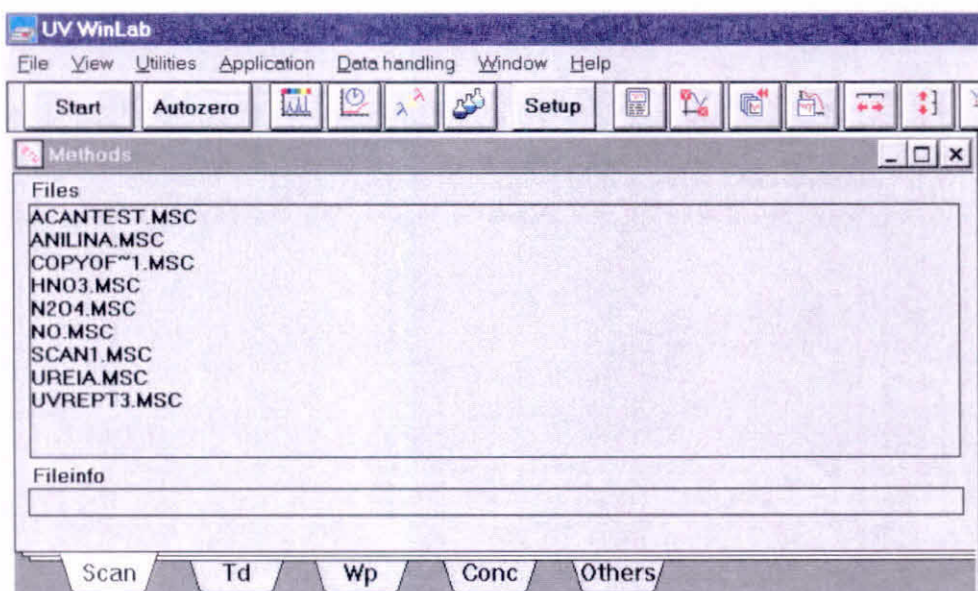


Fig. 20 - Opções do software Lambda 19.

- 6) Aparecerá a tela correspondente ao método aniline.mwp (figura 22). Colocar as duas cubetas no equipamento com água destilada e executar o comando autozero;
- 7) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria;
- 8) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produtos tóxicos;

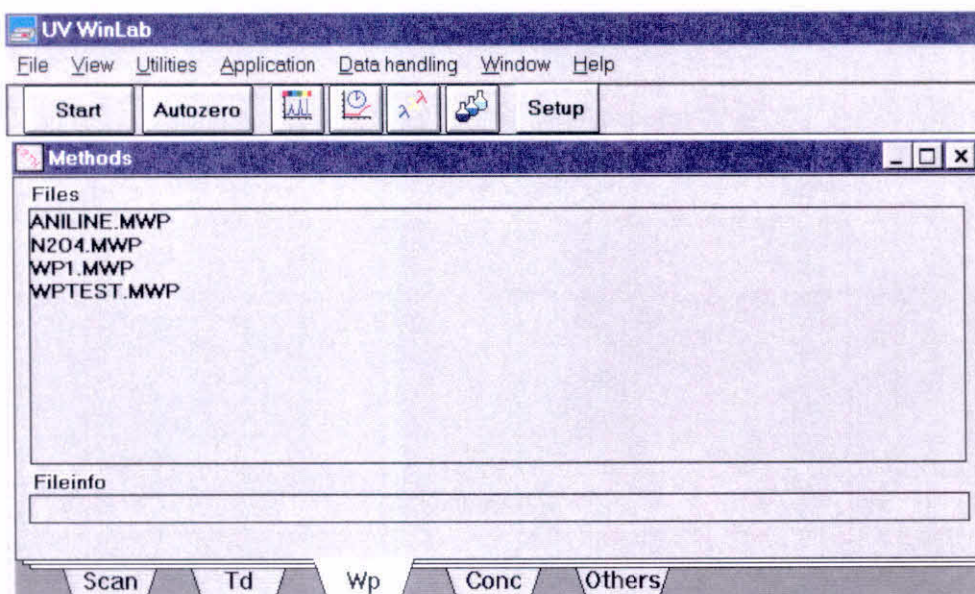


Fig. 21 - Seleção do método aniline.mwp

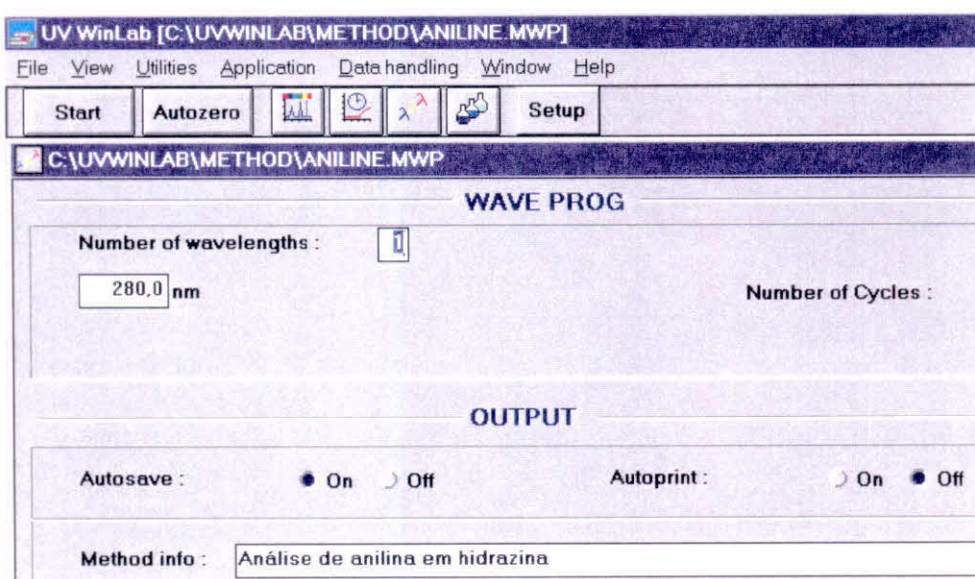


Fig. 22 - Método aniline.mwp.

- 9) Colocar máscara, óculos e luvas. Pegar a amostra de N_2H_4 no freezer e pipetar 1 ml para balão volumétrico de 100 ml na capela, utilizando

- pipeta “ependorf” com capacidade de 1000 µl com ponteira descartável. Completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- 10) Verificar com o detector se existe contaminação no ambiente;
 - 11) Guardar a amostra de N₂H₄ no freezer;
 - 12) Verificar estabilidade do espectrofotômetro;
 - 13) Encher a cubeta com a amostra e colocá-la no porta amostra na posição mais próxima do operador. Executar o comando “Start”;
 - 14) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Anilina.rwp;
 - 15) Clicar em “Scan” (figura 1) e repetir a análise da mesma amostra utilizando-se do método aniline.msc, da mesma forma feita anteriormente para o método aniline.mwp;
 - 16) Neutralizar a solução de hidrazina no becker contendo hipoclorito;
 - 17) Efetuar os cálculos complementares para determinação da porcentagem de anilina;

4.3.6. Criando o Método Aniline.MWP

- 1) Na barra de ferramenta do software Lambda 19, clicar em “Application” e selecionar “Wave prog”. Aparecerá a tela correspondente à figura 23.
- 2) Preencha a primeira página identificada no rodapé como sendo “Wavep.” Seguindo o modelo da figura 23.
- 3) Passe para a página seguinte identificada como “Inst.”. Preencha os campos de configuração para “Instrument”, conforme a figura 24.
- 4) Preencha a última página designada para identificação das amostras, conforme a figura 25.
- 5) Salvar esse novo método usando os recursos da barra de ferramenta do software Lambda 19 clicando em “File-Save as”, como mostra a figura 26.

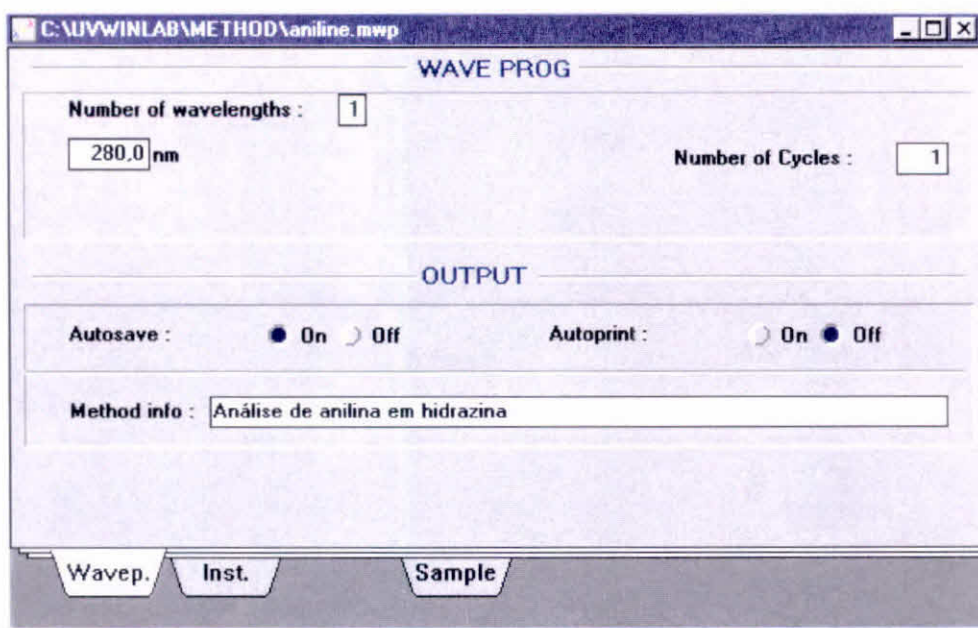


Fig. 23 - "Wave prog".

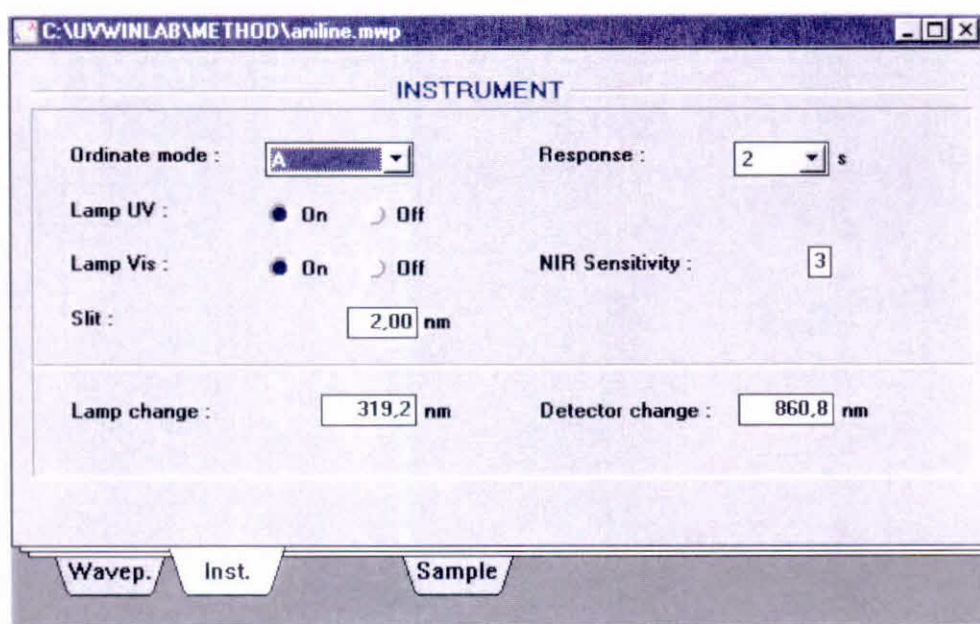


Fig.24 - "Instrument".

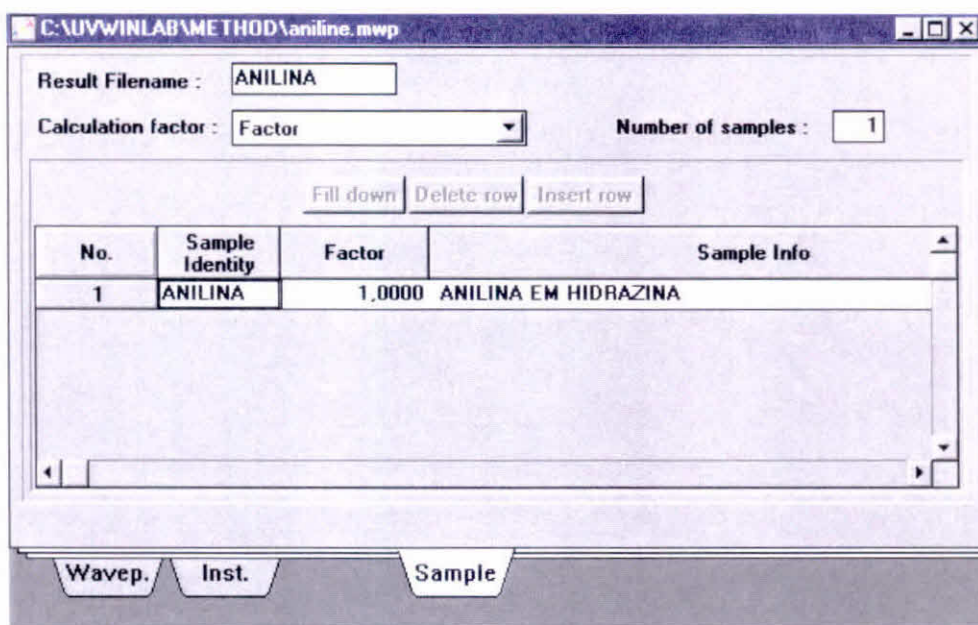


Fig. 25 - "Sample MWP".

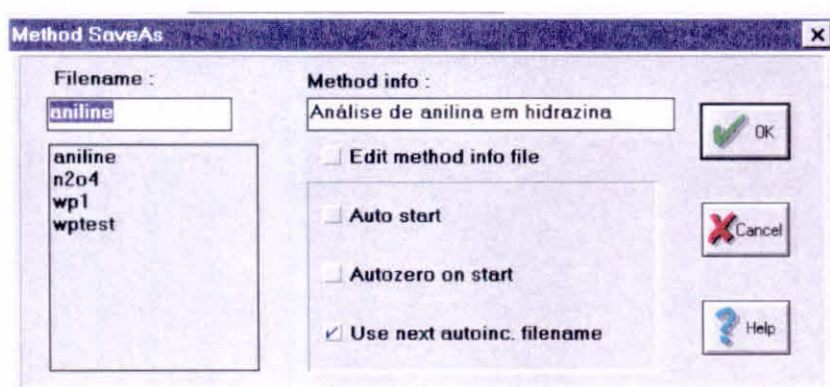


Fig. 26 - "Method Save As".

4.3.7. Criando o Método Anilina.MSC

- 1) Na barra de ferramenta do software Lambda 19, clicar em Application e selecionar "Scan". Aparecerá a tela correspondente à figura 27.

- 2) Preencha a primeira página identificada no rodapé como sendo "Scan." Seguindo o modelo da figura 27.
- 3) Passe para a página seguinte identificada como "Inst.". Preencha os campos de configuração para "Instrument", conforme a figura 28.
- 4) Preencha a última página designada para identificação das amostras, conforme a figura 29.
- 5) Salvar esse novo método usando os recursos da barra de ferramenta do software Lambda 19 clicando em "File-Save as", como mostra a figura 30.

The screenshot shows a software window titled "SCAN" with the following configuration options:

- SCAN Section:**
 - Start wavelength: 330.0 nm
 - End wavelength: 250.0 nm
 - Data interval: 0.50 nm
 - Number of cycles: 1
- OUTPUT Section:**
 - Autosave: On Off
 - Autoprint: On Off
 - Autolist: On Off
 - Ordinate max.: 1.000
 - Ordinate min.: -0.100
 - Display: Serial (dropdown menu)
- End of Run Application:** (empty text field)
- Method info:** Análise de Anilina em N2H4

At the bottom of the window, there are three tabs: "Scan.", "Inst.", and "Sample". The "Scan." tab is currently selected.

Fig. 27 - "Scan".

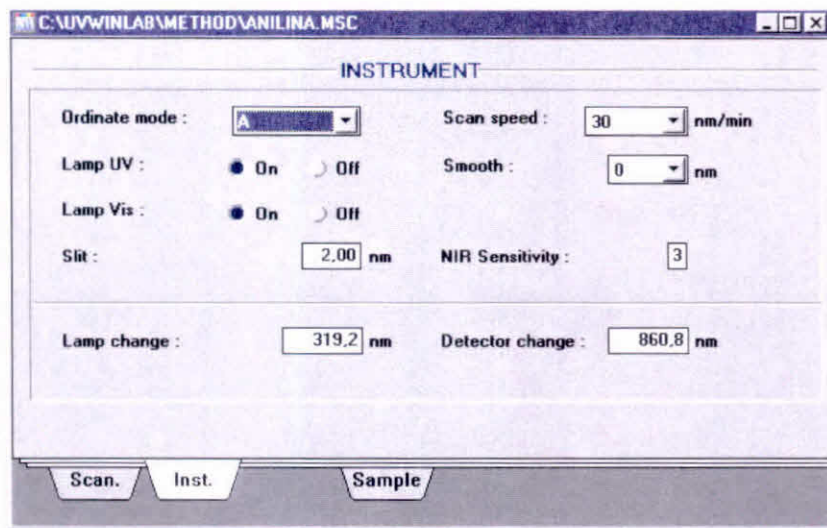


Fig. 28 – “Instrument”.

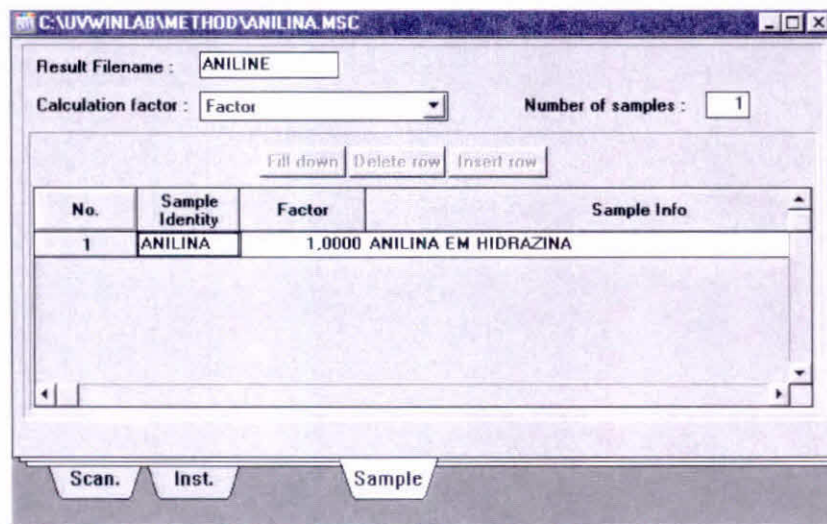


Fig. 29 – “Sample MSC”.

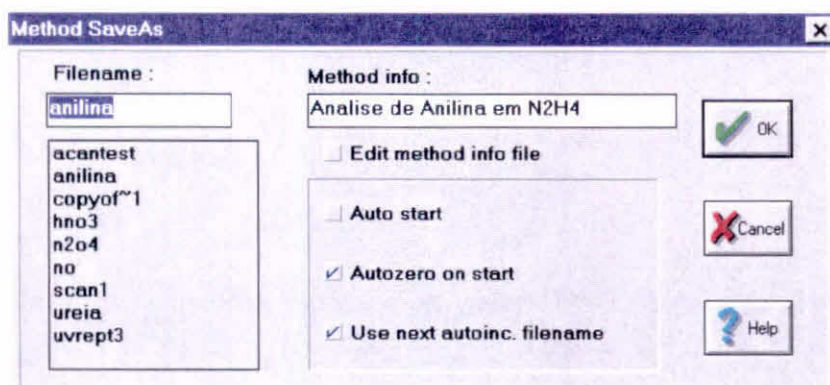


Fig. 30 – “Method Save As”.

4.3.8. Arquivo Aniline.txt

Esse arquivo,mostrado na figura 31, tem como objetivo efetuar o cálculo da concentração da anilina para gerar o relatório mostrado na figura 34. Necessariamente deverá estar gravado no diretório: C:\UUVINLAB\Method – Aniline.txt.

Anilina analysis by spectrophotometry

Anilina in N2H4 measurement

Date: \$D Time: \$T Method: \$M
Slit: \$SI nm
AnalYst: \$SO

Sample ID Cyc Factor \$W1[4.0] nm

\$SI \$CN \$F[2.2] \$v1[2.4] \$SC\$R

Reference : Distillated Water

Windows : Quartz Suprasil 1 cm

$$(v2=v1*100/1,4703)$

Anilina in N2H4 (ppm at 280 nm) : $$(v2[3.3] \times \text{dilution factor} (\text{mN2H4} + \text{mwater} / \text{mN2H4}))$

mN2H4 (g) :

mWater (g) :

dilution factor :

Anilina in N2H4 (ppm) :

(Specifications N2H4 Monopropellent Grade MIL-P 26536 Anilina max : 0.50 %)

Fig. 31 - Arquivo "Aniline.txt."

4.3.9 Arquivo Aniline.rwp

Esse arquivo, mostrado na figura 32, irá imprimir o relatório mostrado na figura 34 após o término da análise realizada pelo método Aniline.mwp.

Aniline analysis by spectrophotometry				
Anilina in N2H4 measurement				
Sample ID	Cyc	Factor	280	nm
<hr/>				
ANILINA	1	1	0,4350	ANILINA EM HIDRAZINA
<hr/>				
Reference : Distillated Water				
Windows : Quartz Suprasil 1 cm				
Anilina in N2H4 (ppm at 280 nm) : 29.586 x dilution factor (mN2H4 + mwater / mN2H4)				
mN2H4 (g) : 0.921				
mWater (g) : 101.184				
dilution factor : $(0.921 + 101.184) / 0.921 = 110.863$				
Anilina in N2H4 (ppm) : 3280 ou 0,32%				
(Specifications N2H4 Monopropellent Grade MIL-P 26536 Anilina max : 0.50 %)				

Fig. 32 - Arquivo Aniline.rwp.

4.3.10. 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 33.
- b) Anexos correspondentes aos resultados emitidos pelo software Lambda 19, figura 34.
- c) Anexo correspondente ao gráfico do espectro de absorção gerado na análise pelo método scan.



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.:
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: Espectrofotometria	Determinação % de Anilina em N ₂ H ₄
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N ° de repetição 06	Data/hora 05/10/00 13:00

Resultados

Determinação % Anilina em N ₂ H ₄	Encontrado	Aceitável até ≤ 30 ppm

Fig. 33 – Formulário padrão.

Aniline analysis by spectrophotometry

Aniline in N2H4 measurement

sample	ID	Cyc	Factor	280 nm	
Aniline	1	1	1	0.4350	ANILINA EM HIDRAZINA

Reference: Distillated Water

Windows: Quarts Suprasil 1cm

Aniline in N2H4 (ppm at 280 nm) : $29.586 \times \text{dilution} \left(\frac{mN2H4 + mWater}{mN2H4} \right)$

MN2H4 (g): 0.921

MWater (g): 101.184

Dilution factor: $(0.921+101.184)/0.921=110.863$

Aniline in N2H4 (ppm): 3280 ou 0.32%

(Specification N2H4 Monopropellent Grade Mil-P26536 Aniline max: 0.50%)

Fig. 34 – Relatório de análise gerado pelo software.

4.3.11. 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 **4.3.5. Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE ANILINA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DE ANILINA 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) Ligar o micro e a impressora;
- 4) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal no equipamento;
- 5) Carregar o programa UV Winlab usando o atalho Lanbda 19 no Windows;
- 6) Aparecerá a tela correspondente à figura 20. Clicar em “Wp”, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 21. Carregar o método aniline.mwp clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 7) Aparecerá a tela correspondente ao método aniline.mwp (figura 22). Colocar as duas cubetas no equipamento com água destilada e executar o comando autozero;
- 8) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria;
- 9) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produtos tóxicos;
- 10) Colocar máscara, óculos e luvas. Pegar a amostra de N_2H_4 no freezer e pipetar 1 ml para balão volumétrico de 100 ml na capela, utilizando pipeta “ependorf” com capacidade de 1000 μl com ponteira descartável. Completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- 11) Verificar com o detector se existe contaminação no ambiente;
- 12) Guardar a amostra de N_2H_4 no freezer;

- 13) Verificar estabilidade do espectrofotômetro;
- 14) Encher a cubeta com a amostra e colocá-la no porta amostra na posição mais próxima do operador. Executar o comando "Start";
- 15) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Anilina.rwp;
- 16) Clicar em "Scan" (figura 20) e repetir a análise da mesma amostra utilizando-se do método aniline.msc, da mesma forma feita anteriormente para o método aniline.mwp;
- 17) Neutralizar a solução de hidrazina no becker contendo hipoclorito;
- 18) Efetuar os cálculos complementares para determinação da porcentagem de anilina;

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



Título

ANÁLISE DE ANILINA EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL-P-26536E

- 896

Autor

Turibio Gomes Soares Neto, Jorge Benedito Freire Jofre 3

Tradutor

Editor

Origem	Projeto	Série	No. de Páginas	No. de Fotos	No. de Mapas
LCP	ATLCP		49	0	0

Tipo

RPQ PRE NTC PRP MAN PUD TAE

Divulgação

Externa Interna Reservada Lista de Distribuição Anexa

Periódico / Evento

Convênio

Autorização Preliminar

26/11/01
Data

Turibio Gomes Soares Neto
Chefe do Laboratório de Combustão e Propulsão

Revisão Técnica

Solicitada Dispensada

Cláudio R. P. de Souza
Titular de Nível "A"
Chefe do Centro Espacial de São Carlos
Portaria n.º 773 - Interno

Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Carla Ap. Zacharias
Assinatura do Revisor

Revisão de Linguagem

Solicitada Dispensada

Titular de Nível "A"

Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Carla Ap. Zacharias
Assinatura do Revisor

Autorização Final

___/___/___
Data

Titular da Unidade

Palavras Chave

HIDRAZINA, ANÁLISE, ANILINA.

