

Metodología para la determinación de hidrógeno difusible en procesos de soldadura mediante cromatografía de gases

*Piloto Rodríguez Ramón**, *García Hernández Tiel***, *Basterrechea Rey Mario****

(Recibido el 18 de marzo de 2004. Aceptado el 1 de junio de 2004)

Resumen

En este trabajo se desarrolló una metodología analítica, mediante cromatografía de gases, para la determinación de hidrógeno difusible en electrodos ordinarios del tipo E-7018, empleando para ello una columna empaquetada y nitrógeno como gas portador y de referencia. El método consistió en un tratamiento previo a la soldadura, además de un tratamiento posterior en una cámara para recolección de hidrógeno.

El análisis cuantitativo se realizó mediante el método del estándar externo. Se comprobó que la metodología es selectiva, y la linealidad entre 0-20 μL de hidrógeno es adecuada, con un rango dinámico lineal (RDL) entre 0,69-17,28 μL con coeficientes de correlación (r) mayores de 0,99 en todos los casos. El estudio de la exactitud del método refleja valores medios de 99,46%. Los límites de detección y cuantificación mostraron valores acordes al tipo de matriz y suficientes para las necesidades prácticas que nos propusimos. Fue realizada una comparación de los resultados obtenidos mediante esta metodología con los obtenidos mediante el método de la glicerina. La metodología desarrollada puede emplearse convenientemente para las mediciones de rutina de contenido de hidrógeno difusible en electrodos ordinarios E-7018.

----- *Palabras clave:* electrodos E-7018, hidrógeno difusible, soldadura.

* Profesor Asistente. Teléfono (537) 260 50 60. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría". Calle 127s/n. Marianao. Ciudad de La Habana, Cuba. rpiloto@ceter.cujae.edu.cu.

** Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría.

*** Universidad de La Habana. Facultad de Química. Ciudad de La Habana, Cuba.

Method for diffusible hydrogen analysis in welding materials by gas chromatography

Abstract

A new method was developed by gas chromatography for diffusible hydrogen analysis in E-7018 ordinary electrodes, using a packed column and nitrogen as reference and carrier gas. The method includes two thermal treatments to the weld pieces, before and after the welding process.

The quantitative analysis was made using the external standard method. The method is selective, and the linearity is adequate between 0-20 μL of hydrogen, with a dynamic range between 0,69-17,28 μL . The correlation coefficient higher than 0,99 in all cases indicate good correlation. The accuracy has a mean value of 99,46%. The detection and quantification limits have values adequate to our aims. There were found differences between both methods, glycerine and gas chromatography. The developed and proposed method can be used for routine analysis of hydrogen in welding materials using E-7018 electrodes.

----- *Key words:* E-7018 electrodes, welding, diffusible hydrogen.

Introducción

En una gran cantidad de procesos que involucran soldaduras, suelen requerirse muchas veces electrodos con un determinado contenido máximo de hidrógeno [1]. Esto es con el objetivo de minimizar el agrietamiento o ruptura de las superficies una vez realizado el proceso de soldadura, que se debe fundamentalmente al hidrógeno ocluido en éstas una vez realizadas. Durante las soldaduras con arco se produce hidrógeno mediante la descomposición de compuestos hidrogenados que entran en el arco. Existen al menos tres fuentes de estos compuestos hidrogenados: los consumibles para el proceso de soldadura, cualquier tipo de pintura presente en el material y el agua, cuando esta se utiliza para el proceso de enfriamiento, pues muchos procesos de enfriamiento están basados en el uso de cubetas de agua con hielo, aunque otros utilizan nitrógeno líquido, etc. Pero también el aire de la atmósfera con su humedad propia es una fuente importante de hidrógeno [1, 2].

Lo anteriormente planteado hace que el análisis químico del contenido de hidrógeno difusible en los electrodos que posteriormente serán utilizados en los procesos de soldadura, sea de gran importancia tanto para vendedores de estos insumos como para los consumidores. En nuestra institución existe una planta de producción de electrodos con cerca de diez años de existencia. Los diferentes tipos de electrodos que ofertan tienen demanda en el mercado, pero la necesidad de introducir su producto en el mercado de divisas les ha exigido disponer de este parámetro de control de la calidad de sus lotes de productos.

Existen métodos ya establecidos para este tipo de análisis [3], como son el del mercurio, glicerina, y otros más recientes como la cromatografía de gases. Los primeros tienen sus características particulares en cuanto a dificultad del análisis, costos, así como exactitud de los resultados obtenidos, etc. El método que se propone en el presente trabajo requiere mayor tecnología y posee mayor grado de dificultad, más aún cuando

fue necesario diseñar y construir el sistema de recolección de muestras, así como diseñar la metodología analítica totalmente.

El presente trabajo estuvo encaminado a hacer una valoración de la factibilidad del montaje de la técnica cromatográfica para el análisis de control de calidad de los electrodos analizados.

Determinación de hidrógeno difusible mediante cromatografía de gases

Se diseñó y construyó un recolector de hidrógeno de acero inoxidable de forma cilíndrica y con unas dimensiones tales que permitiera la introducción de la probeta en la cámara de recolección. La figura 1 representa la forma general del recolector. Su volumen es de 300 mL aproximadamente.

Para el estudio mediante cromatografía de gases, se dispuso de un cromatógrafo de gases Konik, modelo K4000A, del año 1998. Toda la información experimental se obtenía a través de la interface de dicho equipo con una computadora que disponía del software para cromatografía EZChrom. Se disponía en el laboratorio de columnas empaquetadas para separación de gases Molecular Sieve 13X. Las condiciones óptimas

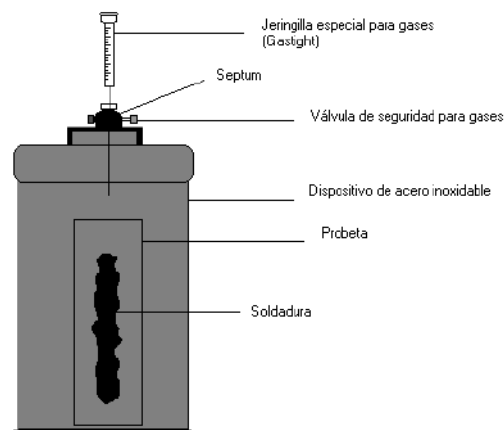


Figura 1 Dispositivo para recolección con el método de la cromatografía de gases

obtenidas utilizando la Molecular Sieve 13X son las siguientes: columna: Molecular Sieve 13X, 40 °C (5 min) 20 °C/min hasta 180 °C. Inyector 200 °C. Detector TCD a 200 °C, 165 mA y atenuación de la señal en posición 4. Flujo de gas portador (N₂) Fc = 12 cm³/min, volumen de inyección de 1 mL de mezcla estándar.

En estas condiciones se obtienen resultados reproducibles para la determinación de hidrógeno, y el pico de este analito se resuelve con un tiempo de retención de 0,50 min. El pico correspondiente al componente más cercano de la mezcla, en este caso el oxígeno, tiene $t_R = 1,16$ min aproximadamente. Un volumen de inyección de 2 mL de estándar es suficiente para sobrecargar la columna cromatográfica de hidrógeno.

La curva de calibración fue obtenida a partir de una mezcla estándar Scotty Special Gases de sistema de 1 mL de estándar. Supelco, con una composición de hidrógeno 0,96% molar y efectuando inyecciones en él.

La metodología que se propone para el análisis mediante cromatografía de gases es la siguiente:

1. Tomar la probeta de acero previamente cortada a las dimensiones adecuadas.
2. Introducir la en mufla a 400 °C durante 1 hora.
3. Dejar la probeta que se enfríe a temperatura ambiente.
4. Pesar la probeta.
5. Tomar el electrodo que se utilizará para la soldadura e introducirlo en la estufa a 150 °C durante una hora para eliminar la humedad.
6. Preparar el equipo de soldadura y establecer una corriente de trabajo de 110 A.
7. Preparar el sistema de enfriamiento con agua congelada.
8. Proceder a la soldadura.
9. Introducir inmediatamente la probeta incandescente mediante una pinza en el sistema de enfriamiento.

10. Esperar 20 s.
11. Sacar la probeta e introducirla en el dispositivo y cerrar herméticamente. Asegurarse que la válvula superior esté en posición cerrada.
12. Hacer vacío por encima a través de la válvula.
13. Cerrar la válvula (entre las etapas 8 y 13 solo deben transcurrir como máximo 40 s. Por lo que es evidente que el trabajo debe hacerse entre dos personas y no una).
14. Introducir todo el dispositivo inmediatamente en el sistema de calentamiento a 50 °C.
15. Anotar la fecha y hora.
16. Medir presión y temperatura ambiente, así como la temperatura de bulbo húmedo.
17. A las 72 horas, sacar el dispositivo y dejar enfriar a temperatura ambiente.
18. Introducir por la parte superior del dispositivo con la válvula en posición abierta la jeringuilla para gases y proceder a la toma de muestra de 5 mL.
19. Inyectar la muestra en el cromatógrafo de gases.
20. Analizar los resultados (la curva de calibración da los resultados en mL de hidrógeno).
21. Pesar la probeta.
22. Realizar los cálculos de contenido de hidrógeno llevados a mL/100 g de depósito.

Determinación de hidrógeno difusible mediante el método de la glicerina

Este método fue utilizado fundamentalmente para realizar una comparación de este con los resultados obtenidos con la cromatografía de gases. Este método consiste en la introducción de probetas de acero sobre las cuales se ha realizado previamente un cordón de soldadura con unas

dimensiones determinadas, en un tubo recolector o eudiómetro. Se somete a un tratamiento térmico que dura 72 horas y durante este tiempo se recolecta en el tubo todo el hidrógeno que difunde el material. Este hidrógeno desplaza parte de la glicerina que se encuentra dentro de este y mediante lectura visual se puede conocer la cantidad en volumen de hidrógeno difusible presente en la muestra.

Las probetas elegidas como material de prueba [3] deben ser de acero. Las dimensiones recomendadas son: 25 ± 2 mm (ancho) x 12 ± 2 (grueso) x 80 ± 5 (largo), con ángulos todos de 90° . En lugar de una pieza de 80 mm se pueden colocar dos piezas de 40 ± 5 mm cada una. Entonces estas deben ser analizadas por separado y combinar luego los resultados. Las dimensiones mínimas del bloque de metal aportado serán, como mínimo, de $25 \times 76 \times 16$ mm [4]. En nuestro caso han sido utilizadas para el estudio probetas de $85 \times 25 \times 25$ mm. La masa promedio de estas probetas es de 340 g.

Resultados experimentales

Se realizaron un total de 20 determinaciones de hidrógeno difusible mediante el método de la glicerina. Para cada uno de estos experimentos

fueron medidas la presión atmosférica en el momento de realización de la soldadura y las temperaturas ambiente y de bulbo húmedo para la determinación de las humedades relativas (φ) tanto al realizar la soldadura como en el momento de realizar la lectura en el eudiómetro de glicerina desplazada, tal y como recomienda la literatura. Una muestra representativa de los resultados obtenidos se muestra en la tabla 1. Los valores calculados para contenido de hidrógeno difusible, reportados en mL/100 g de depósito varían entre 6,2 y 7,7. Estos valores fueron determinados a partir de la masa de depósito obtenida mediante diferencia de masa entre la probeta con depósito y previamente pesada sin realizar aún el mismo. Entonces era inferida mediante proporcionalidad la cantidad de hidrógeno para un depósito de 100 g. La cantidad de volumen de glicerina desplazado para las muestras analizadas estaban entre 0,5-1 mL. La masa de estos depósitos es de 12 g aproximadamente. El valor medio de hidrógeno difusible de los mismos es de 7,1 mL/100 g.

Método de la cromatografía de gases

En las condiciones descritas en el apartado anterior se obtienen resultados reproducibles para la determinación de hidrógeno y el pico de este analito se resuelve con un tiempo de retención

Tabla 1 Resultados del método de la glicerina

| <i>Exp. N.º</i> | <i>H₂</i> (mL/100 g) | <i>Temp. Amb.</i> (°C) | φ (%) <i>soldadura</i> | φ (%) <i>análisis</i> | <i>Presión</i> (mbar) |
|-----------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 7,0 | 30,0 | 74 | 76 | 1.010 |
| 2 | 6,7 | 31,0 | 76 | 76 | 1.011 |
| 3 | 6,3 | 29,0 | 74 | 74 | 1.011 |
| 4 | 6,2 | 29,0 | 81 | 76 | 1.009 |
| 5 | 6,9 | 30,0 | 67 | 76 | 1.013 |
| 6 | 6,8 | 30,0 | 72 | 81 | 1.014 |
| 7 | 7,1 | 28,5 | 76 | 76 | 1.013 |
| 8 | 7,2 | 29,1 | 74 | 81 | 1.012 |
| 9 | 7,4 | 28,5 | 81 | 80 | 1.011 |
| 10 | 7,4 | 28,5 | 81 | 76 | 1.011 |

(t_R) de 0,60 min. El pico cromatográfico correspondiente al componente más cercano de la mezcla, en este caso el oxígeno, tiene $t_R = 1,16$ min. El otro posible interferente más cercano en este análisis es resuelto por la columna cromatográfica a los 3,20 min y es el pico correspondiente al metano de la mezcla estándar. El cromatograma típico se muestra en la figura 2. El monóxido de carbono es resuelto después de los 5 minutos y el dióxido de carbono no es resuelto por la columna debido a que queda retenido en ésta [4]. Esto implica un tratamiento térmico final al análisis de muestra con el objetivo de eliminarlo de la columna. Es por ello que finalmente proponemos llevar la columna hasta 180 °C y mantenerla a esta temperatura final durante 2 min. Se pudo comprobar que un volumen de inyección de 2 mL es suficiente para sobrecargar la columna cromatográfica con el analito.

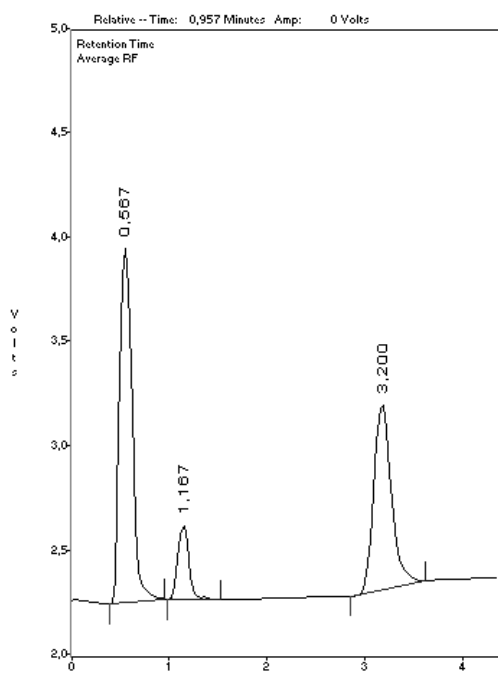


Figura 2 Cromatograma típico para la mezcla estándar

Se pudo comprobar desde un principio que la metodología desarrollada es capaz de identificar inequívocamente al hidrógeno del resto de los gases que pueden estar presentes en dicha matriz, véase figura 2, incluyendo posibles impurezas. El componente más cercano en cuanto a tiempo de retención en la columna es el oxígeno ($t_R = 1,16$ min), el cual queda en todos los análisis perfectamente resuelto del pico correspondiente al hidrógeno. Por lo que se concluye que el método es selectivo para el hidrógeno.

Se realizó una evaluación de la linealidad del sistema introduciendo en el mismo el analito procedente del estándar [4, 5, 6] a ocho concentraciones diferentes. Se procedió a la construcción de la curva de calibración área del pico *versus* mL de hidrógeno. Se construyó utilizando como abscisa el volumen de hidrógeno y no su concentración, debido a que el propósito de la técnica analítica diseñada es estimar el contenido de hidrógeno en volumen precisamente. El rango de construcción de la curva de calibración fue seleccionado acorde a los órdenes en que el analito debe estar presente en las muestras reales de nuestro interés.

La ecuación de regresión de la línea de calibración responde a un valor de $r = 0,991$. Este análisis indica según el coeficiente de correlación (r), que es superior a 0,99; que las variables analizadas, área y volumen de analito, están fuertemente correlacionadas. Se realizó un estudio de RDL para el detector utilizado y el analito de nuestro interés, calculando los factores de respuesta acorde a Grob 4. En este caso solamente 19,2 μL de analito (2 mL de muestra) está fuera de la linealidad. Este 5% cae entre 2,02-2,23 de FR. Por tanto se puede plantear que el sistema tiene un RDL establecido entre 1,92-17,28 μL de analito.

Algunos autores [4, 5, 6] plantean que el RDL abarca desde el valor máximo obtenido hasta un valor mínimo extrapolado que coincide con el valor hallado para el límite de detección del método. Por lo que atendiendo a este criterio se puede plantear que el RDL comprende entre 0,69-17,28 μL .

Los resultados de las determinaciones de hidrógeno difusible mediante el método cromatográfico se muestran en la tabla 2. El valor medio de las determinaciones es de 11 mL/100 g. En la figura 3 se muestran algunos de los cromatogramas obtenidos tanto para la mezcla estándar como para muestras analizadas. En todos los casos los volúmenes de inyección fueron de 3 mL. En la gráfica se muestran cinco cromatogramas divididos en tres partes. En la parte superior e inferior se muestran tres cromatogramas correspondientes a muestras, mientras que en la parte central de la figura se muestran dos cromatogramas, uno correspondiente a la mezcla estándar y otro correspondiente a una de las muestras analizadas. El primer pico de los cromatogramas corresponde al hidrógeno, el segundo al oxígeno y el tercero al metano.

Por otra parte, el estudio de precisión mostró una buena repetibilidad y reproducibilidad de los resultados de acuerdo con los criterios de aceptación, mientras que los factores estudiados para el ensayo de robustez no influyeron significativamente en los resultados, por lo cual podemos considerar que dichos métodos son precisos.

Para evaluar la exactitud se aplicó el estudio de la recuperación media y el 100% al aplicar el *test de Student* (t_{exp}), confirmando la buena exactitud del método. Además, se comprobó que el método es específico, ya que el resto de los analitos que pueden estar presentes en la matriz analizada no interfieren en la determinación.

Los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los análisis fueron menores que el coeficiente de variación permitido para el método. De esta manera se comprobó experimentalmente la utilidad del procedimiento establecido para la validación de métodos analíticos de determinación de hidrógeno difusible y queda abierto el camino para la utilización regular de esta metodología, así como para profundizar más en el proceso de validación.

Los límites de detección y cuantificación obtenidos fueron de 0,69 y 1,32 μ L respectivamente.

Un análisis comparativo de los resultados obtenidos por ambos métodos muestra que en el análisis mediante el método de la glicerina se obtienen valores de hidrógeno que oscilan para un valor medio de 7,1 mL/100 g; sin embargo, los resultados obtenidos para el método cromatográfico

Tabla 2 Resultados experimentales del método de la cromatografía de gases

| <i>Exp. N.º</i> | H_2 (mL/100 g) | Temp. Amb. (°C) | φ (%) soldadura | φ (%) análisis | Presión (mbar) |
|-----------------|---------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 12,0 | 26,0 | 66 | 70 | 1.010 |
| 2 | 10,4 | 28,0 | 64 | 65 | 1.009 |
| 3 | 10,9 | 30,0 | 70 | 65 | 1.008 |
| 4 | 11,9 | 28,0 | 65 | 75 | 1.013 |
| 5 | 14,2 | 22,5 | 59 | 67 | 1.014 |
| 6 | 11,0 | 30,0 | 70 | 72 | 1.022 |
| 7 | 9,1 | 29,5 | 62 | 70 | 1.020 |
| 8 | 8,2 | 28,5 | 77 | 66 | 1.017 |
| 9 | 10,3 | 30,0 | 66 | 60 | 1.018 |
| 10 | 11,3 | 30,5 | 70 | 62 | 1.019 |

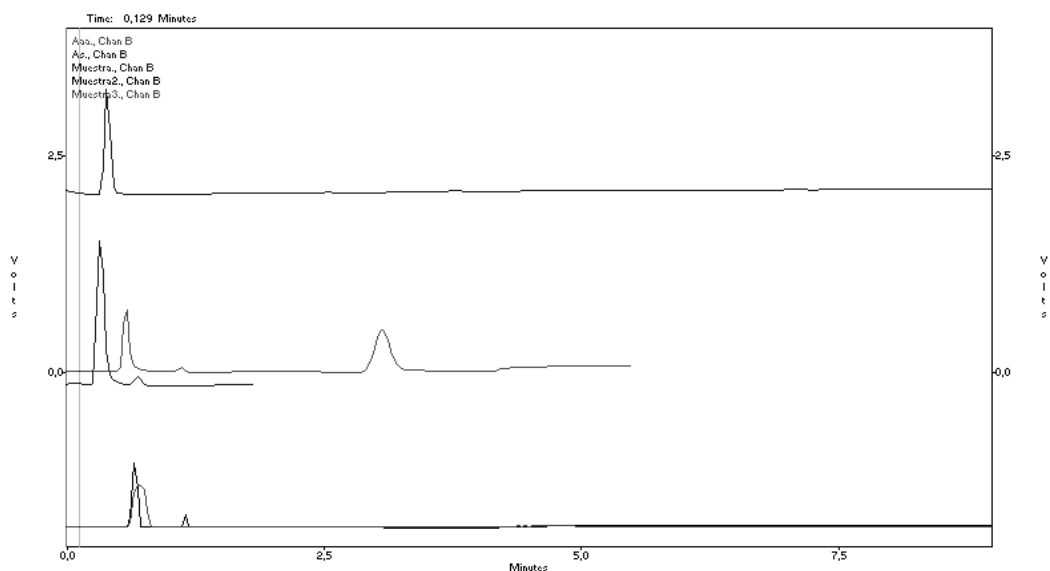


Figura 3 Cromatogramas típicos para la mezcla estándar y muestras reales

ofrecen resultados que presentan un valor medio de 11,0 mL/100 g. Un resultado superior en alrededor de 3 mL más por cada 100 g de depósito. Esto se debe, a nuestro entender, fundamentalmente que a pesar de ser electrodos del mismo tipo, el método de la glicerina presenta una exactitud con características que diferencian los resultados obtenidos con respecto al del mercurio [2], por lo que se piensa que fundamentalmente se debe a esta situación la diferencia con respecto al método cromatográfico que como ya fue determinado presenta una exactitud adecuada.

Conclusiones

Fueron desarrolladas en el trabajo dos técnicas de análisis químico para la determinación de hidrógeno difusible en electrodos del tipo E-7018 para soldaduras. Se diseñaron y construyeron los sistemas de recolección de muestras, así como fueron elaboradas y puestas a punto las técnicas de análisis químico respectivas.

El análisis de los resultados obtenidos con el método de la glicerina da un valor medio de 7,1 mL/100 g de depósito obtenido. En el rango de temperatu-

Tabla 3 Resultados de la validación del método cromatográfico

| Parámetro | Procesamiento estadístico | Resultado obtenido | Criterio de aceptación | Características de la técnica |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Linealidad | R y RDL | R = 0,991 | R ≥ 0,99 | 0,69-17,28 μL |
| Precisión | CV (%) | 0,29-3,49 % | CV ≤ 3% | 1,38% |
| Reproducibilidad | CV (%) | CV = 2,92% | CV ≤ 3% | 2,92% |
| Robustez | Factorización | No significativo | No significativo | Robusta |
| Exactitud | Test de Student | $t_{exp} < t_{(0,05;4)} = 2,776$ | $t_{exp} < t_{(0,05;4)} = 2,776$ | 99,46% |

ras, presiones y humedades relativas a las que se desarrollaron los experimentos no evidencian influencia en los resultados obtenidos, debido fundamentalmente al rango estrecho de humedades en que se realizaron los mismos.

El método cromatográfico presenta un valor medio de hidrógeno difusible de 11,0 mL/100 g de depósito, el cual es superior al obtenido mediante glicerina. El método cromatográfico es selectivo para la detección de hidrógeno en presencia de otros analitos. Los estudios de linealidad y RDL muestran que el sistema ofrece respuestas lineales para cambios en las concentraciones de analitos en el rango de concentraciones analizado. El método presenta límites de detección de 0,69 μ L y cuantificación de 1,32 μ L. Los valores obtenidos de coeficientes de variación para los estudios de precisión y precisión intermedia caen por debajo del valor máximo permisible recomendado por la literatura.

Este método ofrece valores de contenido de hidrógeno ligeramente superiores a los del método de la glicerina, debido fundamentalmente a problemas con la exactitud presentes en este último.

La metodología desarrollada en el presente trabajo puede ser empleada y validada para la determinación de hidrógeno difusible en procesos de soldadura con arco realizados con electrodos E-7018.

Referencias

1. Funderburk, Scott. "Selecting filler metals: low hydrogen". En: *Welding Innovation*. Vol. 17, N.º 1. 2000.
2. American Welding Society. "Standard methods for determination of the Diffusible Hydrogen content of Martensitic, Bainitic and Ferritic Steel Weld Metal produced by arc welding". 1993. p. 16.
3. UNE 14-614-83. "Determinación del Hidrógeno en metal aportado procedente de la utilización de electrodos revestidos en la soldadura de aceros suaves y de baja aleación". En: *Instituto Español de Normalización*. 1983.
4. Grob, Robert. *Modern Practice of Gas Chromatography*. Wiley Interscience. New York. 3th Edition. 1995.
5. Schmid, María. "Gestión de Calidad III". En: *Noticias Técnicas del Laboratorio*. N.º 4. 2001.
6. Schmid, María. "Gestión de Calidad II". En: *Noticias Técnicas del Laboratorio*. N.º 2. 2001.