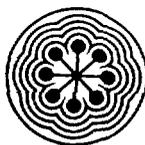


123 -103
P.S. 123



INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES
ELECTRICAS



ININ



VI SEMINARIO IIE-ININ-IMP SOBRE ESPECIALIDADES TECNOLOGICAS

MESA 12

QUIMICA ANALITICA

**15 de julio de 1992
Centro Nuclear, Salazar, Edo. de México**

**VI SEMINARIO IIE-IMP-ININ
SOBRE ESPECIALIDADES TECNOLOGICAS**

**15 DE JULIO DE 1992
SALAZAR, ESTADO DE MEXICO.**

MESA 12. QUIMICA ANALITICA

**Moderador: Quím. Francisco Abascal Garrido. (ININ).
Relator: Quím. Emma García Figueroa M. (IMP).
Relator: Q.F.I. Antonio Martínez Conde. (IIE).**

C O N T E N I D O

INTRODUCCION.

PONENCIAS IIE.

- DETERMINACION DE METALES TOTALES EN AGUAS SUBTERRANEAS MEDIANTE LA TECNICA DE CROMATOGRAFIA DE IONES.
- CROMATOGRAFIA PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZA DE GASES.
- DETERMINACION DEL PH DE SATURACION DEL CaCO_3 EN SOLUCIONES NO IDEALES.

PONENCIAS IMP.

- DETERMINACION DEL MTBE (METIL TERBUTIL ETER) EN GASOLINAS COMERCIALES POR CROMATOGRAFIA DE GASES.
- DETERMINACION DEL SI/Al EN PROMOTORES DE OCTANO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y SISTEMA DISPERSIVO DE ENERGIA.
- DETERMINACION DEL Fe II Y III, Cr III Y VI EN AGUA, POR CROMATOGRAFIA DE IONES.

PONENCIAS ININ.

- ANALISIS DE PIEZAS ARQUEOLOGICAS DE MEXICO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS "X".
- ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ALUMINIO POR LA TECNICA DE ANALISIS POR ACTIVACION.
- DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SEMICUANTITATIVA DE Al Ca, Fe, Na Y Si EN MINERALES Y ROCAS.

CONCLUSIONES.

INTRODUCCION

Con el propósito de continuar con el intercambio de experiencias e impulsar el desarrollo de especialidades comunes entre el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), se celebró el "VI Seminario IIE-IMP-ININ Sobre Especialidades Tecnológicas", el 15 de julio de 1992, en las instalaciones del ININ en Salazar, Estado de México. Se contó con la asistencia de 182 investigadores de las tres instituciones, así como de 32 representantes del sector educativo y energético.

El objetivo del Seminario fue relacionar a los investigadores de una misma especialidad, con la idea de que los especialistas intercambien experiencias y establezcan vías de cooperación. La presencia de los representantes de los sectores educativo y energético en el Seminario tuvo por objeto recoger información para orientar sus acciones en relación con el desarrollo de las especialidades analizadas. Para ello, el evento se organizó en 15 mesas de trabajo, correspondientes a 15 especialidades tecnológicas, en las que se presentaron 131 ponencias, de las cuales 43 correspondieron al IIE; 49 al IMP y 39 al ININ.

Durante el Seminario, las 15 mesas sesionaron simultáneamente, allí se discutieron las ponencias que analizaron el desarrollo de las técnicas y metodologías utilizadas en cada una de las especialidades tecnológicas de interés para las tres instituciones. Asimismo, se discutieron posibles acciones futuras de cooperación interinstitucional, con el propósito de impulsar el desarrollo de la especialidad.

En una sesión plenaria se expusieron ante los directivos de las tres instituciones, las conclusiones a las que llegaron los especialistas en cada una de las mesas de trabajo.

PONENCIAS " IIE "

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

**POENCIA: DETERMINACION DE METALES TOTALES EN AGUAS
SUBTERRANEAS MEDIANTE LA TECNICA DE CROMATOGRAFIA DE
IONES.**

AUTOR: M.I. EDGAR SANTOYO GUTIERREZ

CURRICULUM VITAE:

Ingeniero químico UAEM (1980), Maestro en Ingeniería Química UAEM (1991). Desde 1983 tiene el nombramiento de investigador del Depto. Geotermia (IIE), Area de Geoquímica, donde ha participado en proyectos relacionados con la caracterización química de fluidos geotérmicos y la simulación numérica de procesos químicos en sistemas hidrotermales. Perteneció al Sistema Nacional de Investigadores (SNI).

RESUMEN:

La presencia de ceniza en los alrededores de la planta carboeléctrica de CFE, en Piedras Negras, Coahuila y la posible disolución e infiltración de ésta hacia los acuíferos subterráneos puede ocasionar la contaminación por metales de los fluidos existentes en dichos acuíferos. Con el objeto de prevenir este fenómeno es necesario la implantación de un control químico adecuado en la composición de las aguas provenientes del subsuelo. Debido a lo anterior, se implementó un método analítico basado en la técnica de cromatografía de iones (CI) para monitorear en dichas aguas la concentración de los metales totales presentes (siendo de interés cuantificar: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+}). El sistema CI empleado consistió de una precolumna (HPIC-CG2), una columna separadora (HPIC-CS2) y un reactor de reacción post-columna para formar complejos metálicos de color, los cuales son medidos en un detector de UV-Vis a 520 nm. Para llevar a cabo la separación eficiente de estos metales, se utilizaron dos eluentes diferentes. La determinación de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} fue realizada mediante el uso de un eluente constituido por una mezcla de ácido oxálico (0.01 M) y ácido cítrico (0.0075 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH. La determinación simultánea de Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} fue obtenida al emplear como eluente una mezcla de ácido d-tartárico (0.04 M) y ácido cítrico (0.012 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios tanto en la determinación de los límites de detección (ppb), como en la evaluación de la precisión de la técnica, indicando con ello la aplicación confiable de esta metodología en el monitoreo químico de elementos metálicos de las aguas subterráneas a nivel traza.

**DETERMINACION DE METALES TOTALES EN AGUAS SUBTERRANEAS
MEDIANTE LA TECNICA DE CROMATOGRAFIA DE IONES**

**AUTORES: E. SANTOYO
V. TORRES
S. SANTOYO
M. SALAZAR
M. TORRES**

INSTITUCION: I.I.E.

RESUMEN

La presencia de ceniza en los alrededores de la planta carboeléctrica de CFE, en Piedras Negras, Coahuila y la posible disolución e infiltración de ésta hacia los acuíferos subterráneos puede ocasionar la contaminación por metales de los fluidos existentes en dichos acuíferos. Con el objeto de prevenir este fenómeno es necesario la implantación de un control químico adecuado en la composición de las aguas provenientes del subsuelo. Debido a lo anterior, se implementó un método analítico basado en la técnica de cromatografía de iones (CI) para monitorear en dichas aguas la concentración de los metales totales presentes (siendo de interés cuantificar: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+}).

El sistema CI empleado consistió de una precolumna (HPIC-CG2), una columna separadora (HPIC-CS2) y un reactor de reacción post-columna para formar complejos metálicos de color, los cuales son medidos en un detector de UV-Vis a 520 nm. Para llevar a cabo la separación eficiente de estos metales, se utilizaron dos eluentes diferentes. La determinación de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} fue realizada mediante el uso de un eluente constituido por una mezcla de ácido oxálico (0.01 M) y ácido cítrico (0.0075 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH. La determinación simultánea de Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} fue obtenida al emplear como eluente una mezcla de ácido d-tartárico (0.04 M) y ácido cítrico (0.012 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios tanto en la determinación de los límites de detección (ppb), como en la evaluación de la precisión de la técnica, indicando con ello la aplicación confiable de esta metodología en el monitoreo químico de elementos metálicos de las aguas subterráneas a nivel traza.

INTRODUCCION

El acelerado desarrollo industrial y tecnológico de México durante las últimas décadas ha traído avances sustanciales en todos los sectores de la economía pero también ha ocasionado deterioro en la calidad del medio ambiente. Sistemas naturales como el agua, aire y suelo están sujetos a los riesgos de la contaminación, ya que no existen tecnologías industriales que se encuentren libres de afectación ambiental. La obtención de productos y de energía útiles crean siempre interacciones entre todos los componentes del medio ocasionando en algunos casos cambios irreversibles. En la Central Carboeléctrica de Río Escondido (CFE), el depósito de la ceniza remanente de la combustión del carbón se encuentra en las rocas que sobreyacen al acuífero regional, existiendo la posibilidad de que elementos metálicos contenidos en éstas puedan solubilizarse en el acuífero, modificando así sus características químicas originales.

Debido a este posible riesgo de contaminación, se requiere realizar un estudio para la implantación de técnicas analíticas que permitan determinar la composición química de los metales de manera confiable, rápida y sencilla, con el objeto de llevar un control adecuado de este proceso.

En este trabajo de investigación se presenta de forma general la metodología analítica de Cromatografía de Iones (CI) adaptada para la determinación de la composición de elementos metálicos a niveles de traza (ppb), en muestras de aguas naturales que provienen de acuíferos circunvecinos a la Central Carboeléctrica Río Escondido. Así mismo se incluye los principios básicos del método empleado y las condiciones óptimas de operación encontrados para alcanzar los límites deseados (ppb).

CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS DE CROMATOGRAFIA DE IONES

La cromatografía iónica (CI), fue introducida como un nuevo método analítico por Small et al. (1975). Esta técnica ha sido desarrollada en muy corto tiempo abriendo así nuevas alternativas para la detección de aniones y cationes inorgánicos, compuestos orgánicos, elementos metálicos y tierras raras (Santoyo et al., 1990; Verma, 1991; 1992).

Las separaciones efectuadas en este método son debidas principalmente a las diferencias en la distribución del equilibrio de los componentes en la muestra, particularmente entre la fase móvil (eluyente) y la fase estacionaria (resina de la columna), de tal forma que esta constituye la clave para las separaciones en CI.

Básicamente, la CI emplea tres formas diferentes de separación de las cuales la HPIC (cromatografía de alta resolución) es recomendada para la medición de aniones inorgánicos, cationes y metales pesados (Romero, 1987). El principio esencial de esta forma de detección es un intercambio iónico entre la fase móvil y los grupos de intercambio ligados covalentemente a la fase estacionaria (Figura 1). La fase estacionaria es típicamente una resina basada en un polímero de poliestireno/divinilbenceno.

DETECCION ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV/VIS). Este tipo de detección está basada en la absorción de energía electromagnética característica de ciertas moléculas, de tal forma que esta energía provoca que la valencia de los electrones pase de su estado fundamental a un estado mayor de energía. La longitud de onda absorbida depende del enlace químico que existe dentro de la molécula y de las características de cada una de ellas. Básicamente, el detector empleado en este sistema consiste de una celda fotosensitiva que mide la intensidad de un haz de luz monocromática (energía electromagnética), el cual pasa a través de la celda que contiene la muestra. Cuando las moléculas en la muestra absorben una porción de luz (energía), el detector observa un decremento en la intensidad del haz. Este decremento es directamente proporcional a la cuantificación de la molécula absorbida que está presente en la muestra (Gjerde, 1990).

Los iones que pueden ser detectados con este sistema son principalmente metales de transición o metales pesados después de pasar por una reacción de derivatización con 4-2 piridilazo resorcinol (PAR). Así los iones metálicos separados en la columna como complejos oxalato/citrato, son mezclados con el reactivo PAR en un reactor post-columna para así formar complejos metálicos lixiviados con una absorbancia de aproximadamente 520 nm.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

INSTRUMENTACION. El equipo usado en el presente estudio fue un cromatógrafo de iones marca DIONEX, modelo 2010i equipado con: válvula inyectora electroneumática, loop de muestra de 100 μ l, bomba de doble pistón, reactor de reacción post-columna, detector de UV-Vis (215-570 nm) y un equipo adquirente de datos (Spectra Physics SP4270). Tal configuración es representada esquemáticamente en la Figura 2.

COLUMNAS. En la separación de metales pesados se utiliza una precolumna catiónica (HPIC-CG2) de 4x50 mm y una columna de intercambio catiónico (HPIC-CS2) de 4x250 mm.

REACTIVOS. Las soluciones estándar y los eluentes fueron preparadas con reactivos grado analítico, utilizando agua deionizada. Las soluciones estándar para metales pesados se prepararon a partir de estándares certificados empleados en espectroscopía de absorción atómica de 1000 ppm (Merck).

ELUENTES. Para llevar a cabo la separación de los metales se usaron dos eluentes diferentes. El primero fue una mezcla de ácido oxálico (0.01 M) y ácido cítrico (0.0075 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH para la determinación de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} . El segundo una mezcla de ácido d-tartarico (0.04 M) y ácido cítrico (0.012 M) ajustado a un pH=4.33 con LiOH determinando Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} . Los diferentes tipos de eluentes fueron evaluados en función de su pH, con el objeto de encontrar el valor óptimo de este parámetro en el cual se obtengan los mejores resultados de sensibilidad, separación y resolución. La Figura 3, muestra dicho efecto, en el que se puede observar que el pH óptimo fue igual a 4.33 para ambos eluentes.

DISCUSION DE RESULTADOS

CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACION. Las condiciones óptimas de operación empleadas en la aplicación de la cromatografía de iones para la detección de metales por UV-Visible son resumidas en la Tabla 1.

FLUJO DEL ELUENTE. Según la teoría de Van-Deemter (Dionex, 1986) se obtiene que 1.0 ml/min, es el flujo óptimo del eluyente para obtener la máxima respuesta y resolución relacionada con la separación de los metales (eficiencia en la columna).

REACCION DE DERIVATIZACION. Por lo que se refiere a la eficiencia de la reacción de derivatización (formación del complejo metálico), se encontró que ésta depende fuertemente del flujo de PAR empleado, para lo cual se seleccionó un flujo de PAR equivalente a 0.8 ml/min.

PROCEDIMIENTO. Se prepararon curvas de calibración para Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} , área (respuesta, absorbancia) versus concentración (ppm), para lo cual se usaron estándares de cada metal a determinar en el rango de 0.0039 a 1.0 ppm. Estos rangos de concentración en los estándares resultaron adecuados a los requerimientos de las muestras a analizar. Así estas curvas de calibración representaron la relación lineal entre la respuesta analítica del sistema (área, Y) y la concentración del metal (ppm, X). La mejor linealidad de estos datos se obtuvo usando el método de mínimos cuadrados ($Y=a+bX$), empleando el factor de correlación, r como parámetro indicador de la linealidad de ambas variables (Miller y Miller, 1988). En la Figura 4, se incluye una curva de calibración típica correspondiente al metal Co^{2+} , incluyendo los cromatogramas que corresponden a esa curva de calibración.

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA. Antes de realizar el análisis de las muestras, éstas fueron sometidas a una filtración con membrana 0.2 μ de diámetro de poro (Millipore), con la finalidad de eliminar el paso de partículas extrañas a las columna de separación y así prolongar su vida útil.

ANALISIS QUIMICO DE MUESTRAS. El análisis químico de las muestras de agua procedentes de los acuíferos circunvecinos al depósito de ceniza, demandaba la medición de la concentración de metales en un rango a nivel traza del orden de 0.0039 a 1.0 ppm. Debido a estos requerimientos se modificaron las condiciones típicas de operación del detector de UV-Visible, para finalmente encontrar que los valores de sensibilidad de 0.1 y 0.2 AUFS eran lo suficientemente adecuados para obtener los rangos de concentración deseados. Los límites de detección encontrados para los metales fueron: Pb²⁺: 0.00181, Cu²⁺:0.00133 Co²⁺: 0.00360, Cd²⁺: 0.00134, Zn²⁺: 0.00177 y Ni²⁺: 0.0039 ppm. La Tabla 2 incluye algunos resultados obtenidos en el análisis de éstos.

La Figura 5, muestra cromatogramas típicos encontrados con diferentes eluentes para la separación y cuantificación de los metales (5a: Pb²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺; 5b: Cd²⁺, Zn²⁺ y Ni²⁺). En esta misma figura se puede observar que los tiempos de retención para los metales determinados indica un tiempo total requerido por el análisis de aproximadamente 15 min (Pb²⁺: 2.14, Cu²⁺:4.04 y Co²⁺: 8.16, Cd²⁺: 5.42, Zn²⁺: 11.8 y Ni²⁺: 15.08 min).

Por otro lado, la técnica de CI fue evaluada con respecto a la precisión de la misma, para lo cual se encontró error de hasta de un 5.1 %, el cual se considera satisfactorio, considerando los bajos niveles de concentración determinados.

CONCLUSIONES

Un método para determinar metales a nivel traza por cromatografía de iones ha sido implementado. Los resultados encontrados en este trabajo indicaron que la separación eficiente de los metales en la columna empleada (HPIC-CS2), se lleva a cabo empleando dos diferentes tipos de eluyente (ácido oxálico 0.01 M y ácido cítrico 0.0075 M para Zn²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺; ácido d-tartarico 0.04 M y ácido cítrico 0.012 M para Cd²⁺, Ni²⁺ y Pb²⁺) ajustados a un pH=4.3 con LiOH, un flujo de 1.0 ml/min y flujo de 0.8 ml/min de reactivo PAR. Asimismo, durante la evaluación de la técnica se encontró que los errores debido a la precisión indican valores de hasta un 5%, los cuales se consideran tolerables, considerando los límites de detección tan bajos encontrados. El tiempo requerido para realizar este tipo de análisis está dado por el tiempo de retención del Ni²⁺ (15 min).

Es importante mencionar que durante los análisis de las muestras no se encontraron problemas de interferencias, los cuales están comúnmente presentes en otro tipo de técnicas analíticas, tal es el caso de los efectos de matriz y de traslape de espectros en la absorción atómica (Franklin, 1985).

Debido a esta razón y a los resultados de precisión obtenidos puede concluirse que la metodología implementada de cromatografía de iones para el análisis químico de metales a nivel traza resulta satisfactoria en los límites señalados.

BIBLIOGRAFIA

FRANKLIN G.O. (1985) *American Laboratory*, pp. 65-79

GJERDE D. and J. S. FRITZ (1987) *Ion Chromatography*. Huthing Verlag, Heidelberg Basel New York, 2nd Edition, 283 p.

MILLER J.C. and J.N. MILLER (1988) *Statistics for analytical chemistry*. John Wiley & Sons, 2nd. Edition, 227 p.

ROMERO B.I. (1987) *Caracterización química de la salmuera geotérmica mediante la técnica de cromatografía de iones*. Tesis de Licenciatura, UAEM, 99 p.

SANTOYO E., R.M. BARRAGAN, D. NIEVA and S.P. VERMA (1990) *Application of ion chromatography to the chemical characterization of brines produced from wells of the Los Azufres geothermal field (Mexico)*. International Symp. on Ion Chromatography 1990, San Diego, California, USA, pp.

SMALL H., T. STEVENS and W. BAUMAN (1975) *Novel ion-exchange chromatographic method using conductimetric detection*. *Analytical Chemistry*, Vol. 47, p. 1801.

VERMA S.P. (1992) *Usefulness of liquid chromatography for determination of thirteen rare-earth elements in rocks and minerals*. *Lanthanide and Actinide Research (In Press)*.

VERMA S.P. (1991) *Determination of thirteen rare-earth elements by high-performance liquid chromatography in thirty and of K, Rb, Cs, Sr and Ba by isotope dilution mass spectrometry in eighteen international geochemical reference samples*. *Geostandards Newsletter*, Vol. 15, pp. 129-134.

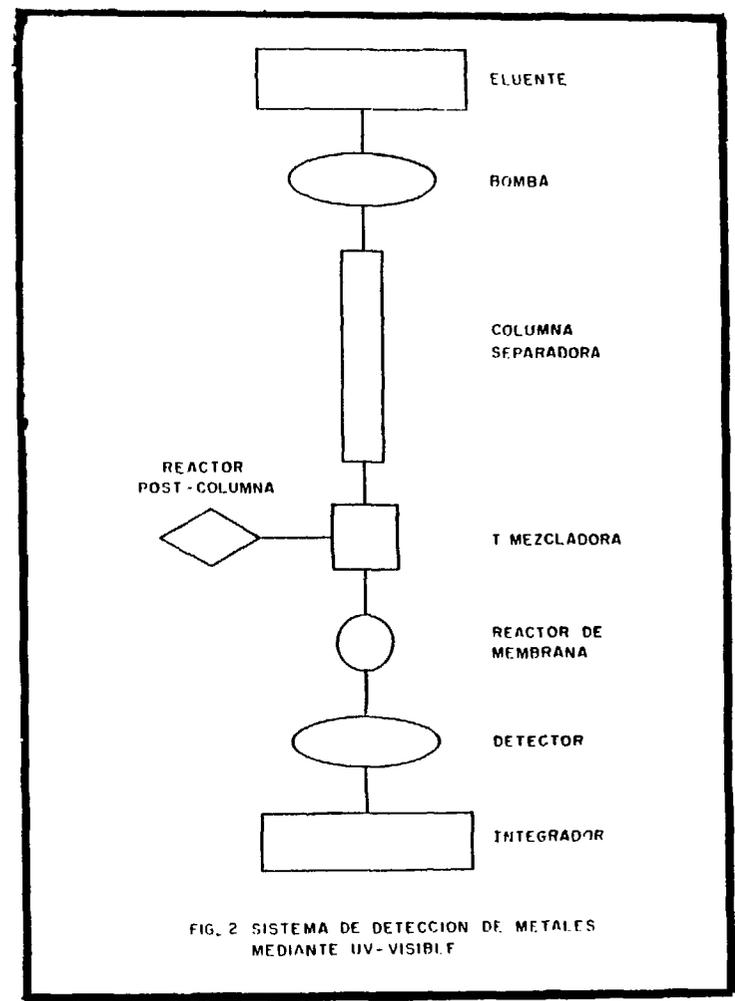
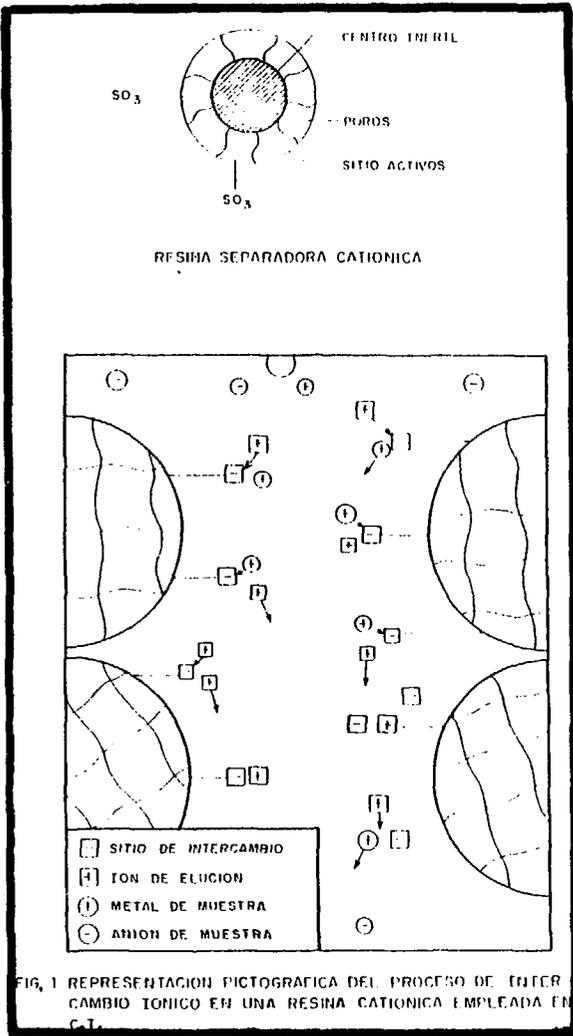
WEISS J. (1986) *Handbook of ion chromatography*. Dionex, Edited by E.L. Johnson, Dionex Co., Sunnyvale, California, USA, 244 p.

TABLA 1. CONDICIONES DE OPERACION OPTIMAS PARA LA DETECCION DE METALES A NIVEL TRAZA.

ELUENTES	0.01 M ACIDO OXALICO 0.0075 M ACIDO CITRICO
	0.040 M ACIDO D-TARTARICO 0.012 M ACIDO CITRICO
FLUJO DEL ELUENTE	1.0 ml/min.
REACTIVO COLORANTE PAR	4X10 ⁻⁴ M RESORCINOL 3 M HIDROXIDO DE AMONIO
FLUJO REACTIVO COLORANTE PAR	0.8 ml/min.
COLUMNA	HPIC-CS 2 HPIC-CG 2
ESCALA DE ABSORBANCIA	0.2 AUFS
LONGITUD DE ONDA UV-Vis	520 nm.
TEMPERATURA	25°C
PRESION	800-900 PSI
VALVULA INYECTORA	100 µl

TABLA 2. COMPOSICION QUIMICA DE METALES DETERMINADOS POR C.I. EN AGUAS SUBTERRANEAS.

NOMBRE MUESTRA	METALES (Concentración, ppm)					
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
HIDROBINES-2	.00564	.00209	.00892	.01621	.00704	.00374
N-003-IIE	.00546	<.0013	ND	.22203	.00226	ND
POZO 131	.00304	.00471	.00164	.00817	.00089	ND
POZO 161	.00330	.00169	.00156	ND	.00226	.00179
POZO 127	.00350	ND	.00133	.01304	.00677	ND



EFFECTO DEL pH DEL ELUENTE SOBRE LA
SEPARACION DE METALES DE TRANSICION
EN LA COLUMNA HPIC-CS2

(ELUENTE - 0.010 MOL-L⁻¹ ACIDO OXALICO,
0.0075 MOL-L⁻¹ ACIDO CITRICO, pH AJUSTADO
CON LiOH)

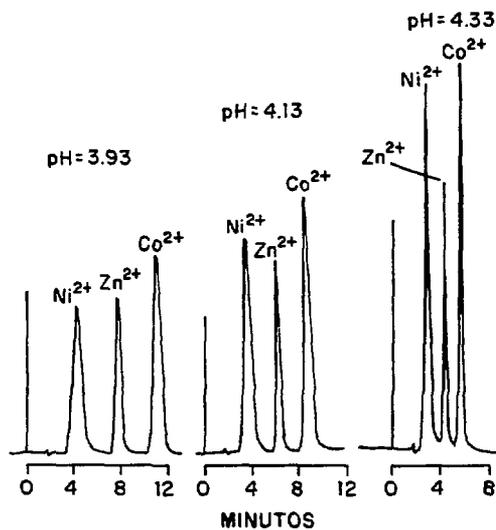
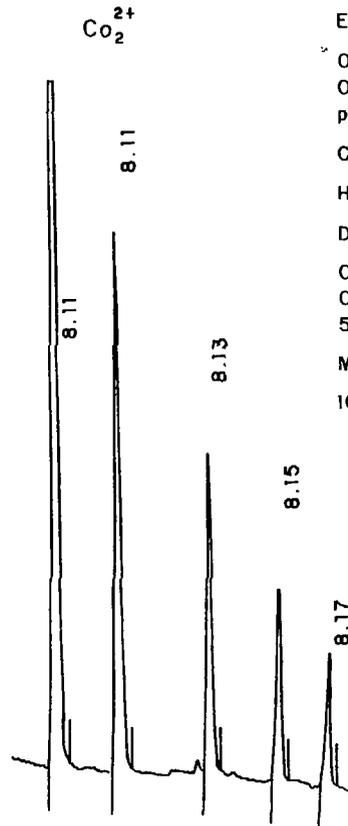


FIGURA 3

RESPUESTA DEL DETECTOR
(ABSORBANCIA)

0.2
AUFS



ELUENTE

0.01 M ACIDO OXALICO
0.0075 M ACIDO CITRICO
pH = 4.3 CON LiOH

COLUMNA

HPIC - CS2

DETECTOR

0.4 mM PAR

0.2 AUFS

520 nm

MUESTRA

100 μ l

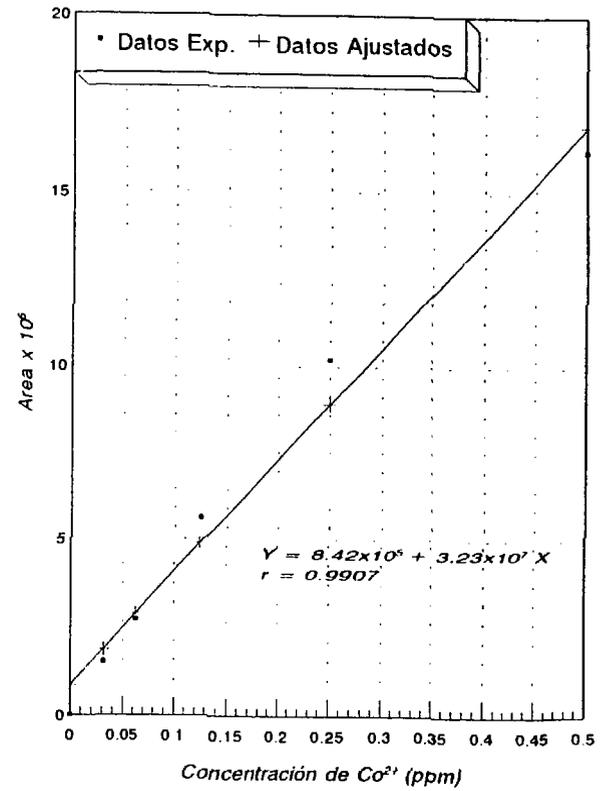
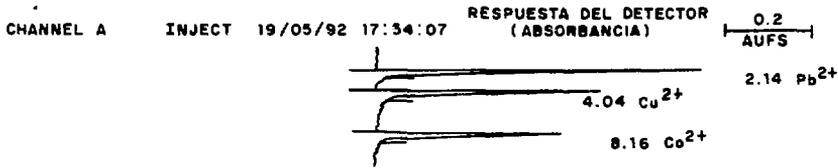
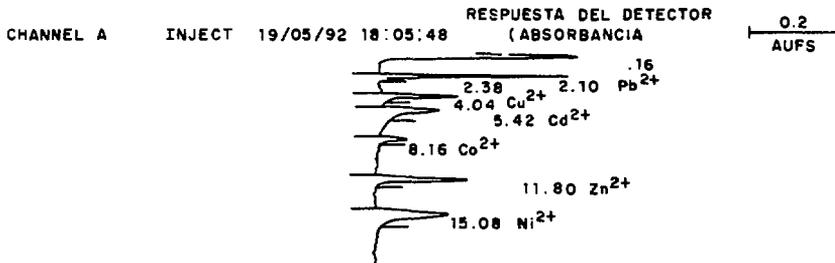


FIG. 4 CURVA DE CALIBRACION TIPICA PARA Co²⁺.



19/05/92 17:34:07 CH="A" PS=1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 4	INDEX 4
PEAK #	AREA %	RT	AREA BC
1	35.117	2.14	5460975 01
2	33.898	4.04	5271354 01
3	30.985	8.16	4818295 01
TOTAL	100.		15550624



19/05/92 18:05:48 CH="A" PS=1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 5	INDEX 5
PEAK #	AREA %	RT	AREA BC
1	13.318	0.16	2226608 01
2	15.024	2.1	2511733 02
3	2.883	2.38	481981 03
4	10.509	4.04	1756915 01
5	13.622	5.42	2277413 01
6	3.869	8.16	646767 01
7	17.633	11.8	2947964 01
8	23.141	15.08	3868841 01
TOTAL	100.		16718222

FIG. 5 CROMATOGRAMAS TÍPICOS PARA LA ELUCIÓN EFICIENTE DE METALES POR CI, EMPLEANDO UNA COLUMNA HPIC-CS2 Y UV-VIS

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

PONENCIA: CROMATOGRAFIA PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZA DE GASES

AUTOR: ANTONIO MARTINEZ CONDE

CURRICULUM VITAE:

QUIMICO FARMACEUTICO INDUSTRIAL, EGRESADO DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIBLIOTECARIAS DEL IPN, PASANTE MAESTRIA QUIMICA ORGANICA DEL DINVESTAV DEL IPN.

- 5 AÑOS DE EXPERIENCIA EN EL DISEÑO DE METODOLOGIA ANALITICA PARA LA DETERMINACION DE PLAGUICIDAS RESIDUALES EN ALIMENTOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES/ESPECTROMETRIA DE MASAS.
- 10 AÑOS DE EXPERIENCIA EN LA SOLUCION DE PROBLEMAS ANALITICOS DIVERSOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS.
- ACTUALMENTE DISEÑO DE METODOLOGIA PARA EL ANALISIS CROMATOGRAFICO DE GASES ALTAMENTE REACTIVOS.

RESUMEN:

La determinación de impurezas en gases es un requisito para saber si estos cumplen o no con las especificaciones para su uso particular. Fueron determinadas las impurezas presentes en los gases dieléctricos comerciales CF₄ y SF₆ descompuesto por efecto de arcos eléctricos.

Fue utilizada la técnica de cromatografía gas-sólido con columnas empacadas, detección por conductividad térmica y válvula muestreadora con núcleo de grafito para la inyección de la muestra.

Se encontró que, para la medición de CF₄ y SF₆, no se requiere tratar químicamente las columnas cromatográficas ni el detector, pero el SF₆ arqueado lo requirió. Los análisis practicados a una misma muestra de SF₆ arqueado, con diferentes tiempos transcurriendo después de un muestro dieron resultados diferentes, observándose que la relación de los componentes más reactivos es fuertemente dependiente del grado de humedad presente en la válvula y el recipiente de muestreo. No fueron identificados todos los componentes de la muestra arqueada.

Muestra arqueada por carecer de patrones analíticos. Se concluye que en los datos analíticos de estas muestras debe ser incluido el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis, además debe ser estandarizada en tratamiento para las tabletas de muestreo

Se tiene la perspectiva de interaccionar con aquéllos Institutos que utilicen SF₆ en sus equipos y requieran conocer el grado de subproductos contaminantes presentes.

CROMATOGRAFIA PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZAS EN GASES.

AUTOR: ANTONIO MARTINEZ CONDE
INSTITUCION: IIE

INTRODUCCION

La creciente aplicación del SF₆ (1,12,15-17) en interruptores de circuito y en líneas de transmisión aisladas con gas, en aceleradores electrostáticos, en equipos de rayos-X, y el creciente interés en los mecanismos de descomposición y en las propiedades de los productos de descomposición del SF₆ ha generado la necesidad de disponer de las metodologías analíticas que permitan conocer la composición de las mezclas obtenidas por medio de la aplicación de diversas formas de energía al SF₆ (1-5,8,9,12,15-17).

Específicamente en este trabajo se trata lo relacionado con el análisis de los gases que se forman a partir del SF₆ cuando este es sometido a arcos eléctricos en el interior de una cámara experimental de interrupción de circuito.

El estudio de la descomposición del SF₆, además de tener aplicación tanto en el diseño de interruptores eléctricos como en el control de su funcionamiento y mantenimiento, tiene un uso potencial como fuente de fluoruro atómico para el grabado de semiconductores en la industria de los circuitos integrados (13) y en la producción de descargas eléctricas utilizadas en láseres químicos de HF vibracionalmente excitados. Desde hace más de dos décadas se utiliza la descomposición del SF₆ por medio de laser con la finalidad de efectuar separaciones isotópicas de Uranio (14). No se ha reportado información suficiente que permita conocer cualitativa y cuantitativamente los productos de descomposición del SF₆ sometido a descargas eléctricas o descompuesto por otras formas de energía.

ANTECEDENTES

El hexafluoruro de azufre, SF₆, es un compuesto gaseoso a temperatura ambiente, presenta alta conductividad y estabilidad térmicas, no es tóxico, es altamente dieléctrico y tiene la

propiedad de extinguir arcos eléctricos. Durante los últimos 20 años ha sido utilizado crecientemente como dieléctrico en líneas de transmisión aisladas con gas, aceleradores electrostáticos, equipos de rayos-X, interruptores de circuito y transformadores. En presencia de arco eléctrico o efecto corona, que se pueden presentar como fallas de aislamiento, el SF₆ se descompone dando origen a diversos productos tales como (1): SOF₂, SO₂F₂, SOF₄, SF₄, HF, WF₆, CF₄, CO₂, SO₂, SiF₄, COF₂, COS, S₂F₂, S₂F₁₀, H₂S, CO, S₂OF₁₀, Si(CH₃)₂F₂, SOF, AlF₃, CuF₂, FeF₃ y otros más. Los últimos tres compuestos son sólidos, en tanto que los demás son gaseosos, los elementos diferente de azufre y flúor son aportados por trazas de humedad y por los materiales del equipo fallado. Aunque el SF₆ es químicamente estable y no provoca problemas ambientales, sus productos son corrosivos y tóxicos. La estabilidad química del SF₆ es debida a que el pequeño átomo central de azufre está protegido extremadamente bien de ataques nucleofílicos por los seis átomos de flúor. Sin embargo, el SF₆ puede ser disociado por descargas eléctricas produciendo radicales e iones positivos y negativos.

Se han postulado las siguientes reacciones, como el resultado de captura electrónica a bajo voltaje (2,3):



Estos radicales pueden recombinarse en el arco para formar SF₆, F₂ y S₂F₁₀.

Se supone que a voltajes mayores están presentes también los iones SF₅⁺, SF₄⁺, SF₃⁺, SF₂⁺, SF⁺ además los correspondientes iones negativos que se recombinan formando los complejos activados (S₂F₁₀)⁺, (SF₆)⁺ y (SF₄)⁺. Los radicales, iones y complejos activados pueden también reaccionar con vapores metálicos, óxidos, humedad, oxígeno y compuestos orgánicos. En presencia de humedad los compuestos SF₄ y SOF₄ se hidrolizan rápidamente de acuerdo con las siguientes reacciones (3):



Se han publicado varios trabajos relacionados con la medición de los compuestos resultantes de la descomposición de SF₆ por efecto de arcos eléctricos generados en el interior de cámaras experimentales. Los principales productos observados fueron: fluoruro de tionilo (SOF₂) y tetrafluoruro de carbono (CF₄), los compuestos altamente tóxicos S₂F₁₀ y S₂OF₁₀ fueron encontrados por varios autores (3,4).

Los materiales poliméricos tales como el polietileno, teflón y resinas fenólicas se utilizan frecuentemente como aisladores sólidos en el interior de equipos aislados con SF₆, la presencia

de estos materiales influencia la producción de subproductos (4,5). Cuando los arcos se presentan cerca de materiales poliméricos, los principales gases que se encuentran son CF_4 , CO_2 , SO_2F_2 y SOF_2 , mientras que cuando se presentan cerca de los espaciadores se forman CS_2 y COS principalmente.

Los efectos toxicológicos del SF_6 son los mismos que se presentan por asfixia, pero se ha encontrado (4) que concentraciones de 100 ppm (volumen) de SF_2 , SOF_2 , HF y WF_6 causan la muerte a ratas en una exposición de una hora, sufriendo daños pulmonares, mientras que el SO_2F_2 causa convulsiones y es letal en exposiciones de una hora a un ambiente de 2000 ppm (volumen).

Se recomienda la utilización de campanas de extracción, tanto a la salida del cromatógrafo como en el almacén de muestras.

El análisis de gases es una poderosa herramienta para el diagnóstico de las condiciones internas de equipos aislados con este gas, la localización precisa de la falla durante una prueba o bajo condiciones de servicio es a menudo muy difícil. En muchas circunstancias se pueden detectar signos de problemas por inspección visual del exterior del equipo, aunque a menudo algunas técnicas relacionan el olor a huevo podrido, ocasionado por la presencia de algunos subproductos, con la localización de una falla por arco en un compartimento específico. Sin embargo, esta prueba es desalentada por organizaciones de salud debido a problemas de toxicidad.

Respecto a la metodología analítica, la que mas información proporciona es la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas.

Los investigadores de EPRI en su informe No. E6-5089 "Characterization for arc by products of SF_6 and polymeric construction materials" después de fracasar en sus intentos por analizar estas mezclas subcontrataron los servicios de análisis de la compañía ALLIED CHEM. CORP., pero estos no mencionan datos de la metodología, sólo se menciona que los resultados obtenidos fueron posibles debido a modificaciones instrumentales de su propiedad y que fue utilizado un cromatógrafo exclusivamente para estos gases, la utilización de cromatógrafos no exclusivos para estas muestras condujo siempre a fracasos analíticos.

Todavía en 1988 es posible reconocer la problemática analítica que estos gases representan, en el trabajo de Ye y Lin (6) el pico cromatográfico de aire a veces sale antes y a veces después que el del SF_6 , lo cual evidencia la falta de tratamiento químico a la columna cromatográfica, esto fue también observado en nuestro laboratorio y fue corregido por medio de un tratamiento químico a base de SO_2 .

PARTE EXPERIMENTAL

Cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian modelo 3700 equipado con detector de conductividad térmica

(TCD) y válvula de muestreo de 6 puertos con núcleo de grafito y lazo de teflón (Valco Instruments Co. Inc.).

Columnas. Todos los análisis fueron efectuados utilizando columnas de acero inoxidable empacadas con Porapak "N", 80-100 mallas, 2m x 3mm. Durante los primeros análisis de SF₆ arqueado se observó variación en las áreas de respuesta de los picos correspondientes a SO₂ y al que tiene T_r = 9.15 min (Fig.1), esto fue eliminado por medio de un tratamiento consistente en hacer fluir SO₂ puro por la columna, tapando ambos extremos de la misma y calentándola a 120°C durante 6 horas, después de las cuales fue purgada durante 12 horas con 17 ml He/min a 140°C. Este tratamiento no ha sido mencionado en ninguno de los trabajos consultados que utilizaron cromatografía de gases para analizar las mezclas de SF₆ descompuesto (2-5, 8, 9, 12). La figura 2 ilustra el efecto del tratamiento.

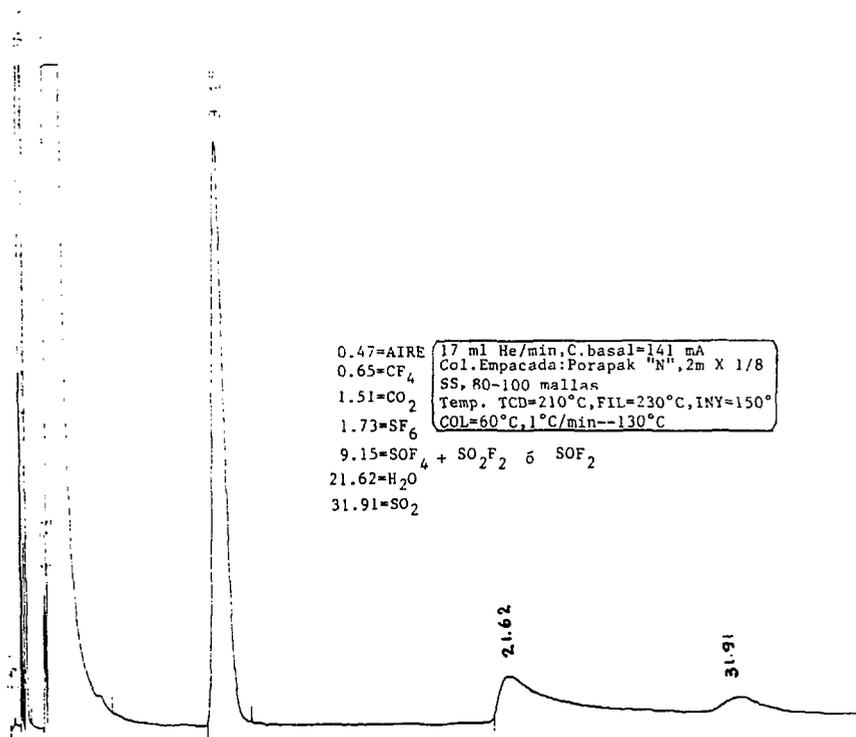


Figura 1. Cromatograma de SF₆ arqueado.

Procedimiento de análisis. los inyectores del cromatógrafo fueron calentados, durante el tiempo de purga de la columna, a 180°C con la columna conectada solamente por el extremo del inyector, después la temperatura de los inyectores y la del horno de la columna fue bajada a 50°C y se conectó al extremo correspondiente al detector. Se conectó el recipiente de muestra al tubing correspondiente de la válvula de muestreo, se hizo fluir la muestra a través del lazo y se inyectó. Este procedimiento se repitió hasta que el pico correspondiente al aire fue el más pequeño obtenible y fue repetitivo durante tres corridas consecutivas. Los patrones analíticos fueron introducidos de la misma forma y directamente del recipiente en que los envió el proveedor, utilizando siempre líneas de tubing de acero inoxidable y conectores Swagelock.

Los volúmenes inyectados, tanto de muestras como de estándares, fueron los correspondientes a un lazo de teflón calibrado con capacidad de 52.44±0.50 µl, a 27°C y a presión atmosférica de 650 mm Hg.

Las identificaciones fueron efectuadas por comparación de los T_r de estándares y confirmados por adición, seguida de corridas cromatográficas a 3 temperaturas. Las cuantificaciones se efectuaron por relación directa del área del pico de la muestra contra el área del pico del estándar, que había sido previamente analizado y la concentración de su pureza corregida restándole las impurezas encontradas.

Las variaciones en la exactitud de las mediciones reportadas se refieren a la desviación estándar, la cual fue calculada con base en 3 a 6 repeticiones analíticas.

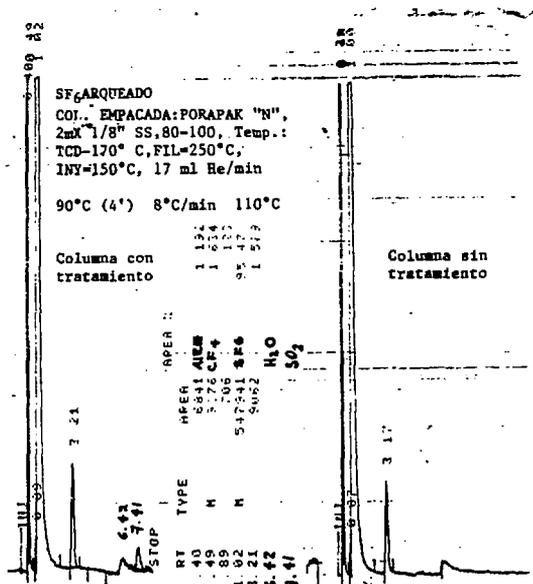


Figura 2. Cromatogramas de SF₆ arqueado en los que se observa el efecto del tratamiento a la columna.

RESULTADOS

Una vez que se observó que no había picos entre el gas matriz y las impurezas se procedió a efectuar corridas a mayores temperaturas con el objeto de optimizar el tiempo de análisis sin reducir la calidad de la separación.

Determinación de aire en CF_4 . Fueron corridas cuatro muestras, el muestreo se efectuó haciendo fluir el CF_4 desde el recipiente original (Matheson Gas Products) hasta el extremo abierto de la válvula muestreadora, pasando por el lazo de muestreo. La corriente fue de 238 mA y las temperaturas las siguientes: columna 50°C, inyector 40°C.

$$\text{AIRE}/CF_4 = 0.365\% \pm 0.02\% \text{ (volumen)}$$

NOTA: En las cuatro muestras fue observado un pico cromatográfico correspondiente a H_2O que no presenta reproducibilidad, este método no es adecuado para la medición de humedad.

Determinación de AIRE y CF_4 en SF_6 nuevo. Fueron corridas seis muestras que se hicieron fluir desde el recipiente original del fabricante (Air Products and Chemicals) hasta la válvula muestreadora. La corriente basal fue de 236 mA y las temperaturas las siguientes: columna 80°C, inyector 40°C.

$$\text{AIRE}/SF_6 = 0.127\% \pm 0.006\% \text{ (volumen)}$$

$$CF_4/SF_6 = 0.0240\% \pm 0.0038\% \text{ (volumen)}$$

Tanto el contenido de AIRE como el de CF_4 están por debajo del máximo permitido por la norma IEC 376 que establece como máximos permisibles 0.25% y 0.083% (volumen) respectivamente en SF_6 nuevo para usos eléctricos.

Determinación de AIRE, CF_4 , CO_2 y SO_2 en SF_6 sometido a arqueo eléctrico. Una vez que el SF_6 de la determinación anterior fue transferido a la cámara experimental de pruebas y se llevó a cabo la experimentación de arqueo se tomó una muestra, haciéndola fluir hacia una botella de acero inoxidable (marca Whitey con la clasificación DOT-3E1800, 6 EK 081, con válvulas de acero inoxidable de la misma marca, designadas como 1VM4) previamente evacuada a 110°C durante 30 minutos. Fueron hechas tres corridas cromatográficas haciendo fluir la muestra desde el recipiente de muestreo. La corriente basal fue de 237 mA, la temperatura de la columna fue programada a 60°C (4') -----^{8°C}min--- 130°C.

$$\text{AIRE}/SF_6 \text{ ARQUEADO} = 2.19 \pm 0.032\% \text{ (volumen)}$$

$$CF_4/SF_6 \text{ ARQUEADO} = 1.87\% \pm 0.001\% \text{ (volumen)}$$

$$CO_2/SF_6 \text{ ARQUEADO} = 0.117\% \pm 0.003\% \text{ (volumen)}$$

$$SO_2/SF_6 \text{ ARQUEADO} = 0.35\% \pm 0.03\% \text{ (volumen)}$$

DISCUSION DE RESULTADOS

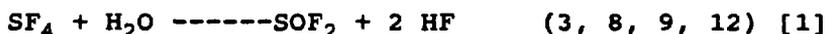
La concentración tan alta de aire encontrado en la muestra arqueada (2.19%) con respecto a la muestra de SF₆ nuevo (0.126%) sugiere que haya habido una entrada de aire a la cámara experimental de interrupción o durante el muestreo.

Si la muestra se hubiera contaminado en el interior de la cámara, la relación O₂/N₂ hubiera disminuido debido a que el O₂ habría reaccionado por efecto del arqueo eléctrico, pero si la muestra se hubiera contaminado durante la transferencia hacia el recipiente de muestreo la relación O₂/N₂ debería ser la misma que en el aire, es decir 20.946/78.084 (7), comprobaciones de este tipo son fácilmente llevadas a cabo por medio de cromatografía con columnas empacadas con tamiz molecular 5A (18).

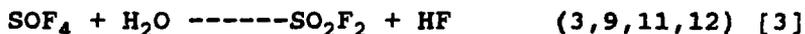
La presencia de 0.0240% de CF₄ en el SF₆ nuevo contra 1.87% en el SF₆ arqueado permite sugerir que el arqueo se llevó a cabo muy cerca de aisladores de teflón, cuya fórmula general es: CF₃-(CF₂-CF₂)_n-CF₃ y puede aportar carbono y flúor para la síntesis de CF₄.

Los picos marcados con ? y con 9.15 no fueron identificados por no contar con los estándares correspondientes, el primero no es reportado por Van Brunt (8) ni por Boudene (4).

La presencia de H₂O, aunque no fue cuantificada, indica que la siguiente reacción [1] (9, 10), sustentada por estudios de RMN, debió ocurrir, quedando un exceso estequiométrico de H₂O que condujo a la reacción secundaria de hidrólisis [2] que dió origen a SO₂ el cual fue determinado cuantitativamente en este trabajo.



Continuando con los efectos de la presencia del H₂O en la muestra de SF₆ arqueado, es conveniente aclarar que el compuesto SOF₄, que ha sido reportado casi por todos los autores que han estudiado la descomposición del SF₆, podría no estar presente en la muestra investigada en este trabajo, la razón de esto es que por medio de la reacción [3] (3,9,11, 12) se transforma en SO₂F₂ y si el H₂O fue detectado significa que la transformación mencionada ocurrió en su totalidad, para demostrar esto es necesaria la utilización de un sistema de cromatografía de gases /espectrometría de masas que permita conocer que compuesto o compuestos están presentes en el pico con T_r = 9.15.



CONCLUSIONES

1. Es posible obtener separaciones cromatográficas de SF₆, la mayoría de sus productos de descomposición, por medio del uso de columnas cromatográficas empacadas, tratadas con SO₂.
2. La detección de los compuestos separados cromatograficamente se lleva a cabo de manera reproducible utilizando un detector de conductividad térmica.
3. La inyección de la muestra de SF₆ arqueado se llevó a cabo exitosamente por medio de una válvula de muestreo de acero inoxidable, núcleo de grafito y lazo de teflón.
4. Mediante esta metodología es posible determinar cuando una muestra de SF₆ nuevo cumple con las especificaciones respecto de los contaminantes: aire y CF₄.
5. Por limitaciones en el número de estándares es posible determinar solamente: aire, CF₄, CO₂ y SO₂, en muestras de SF₆ arqueado, aunque los cromatogramas aquí mostrados evidencien la presencia de mayor número de compuestos.

REFERENCIAS

1. F.Y. Chu. SF₆ Decomposition in Gas Insulated Equipment. IEEE Transactions on Electrical Insulation. Vol. E1-21 No.5. October 1986.
2. D.Edelsen , C.A. Bieling and G.T. Kohman. Electrical Decomposition of SF₆ .Industrial and Engineering Chemistry.Vol.45,pags. 2094-2096,1953.
3. F.J.J.G. Janssen.Measurements at the sub-ppm level of sulphur-fluoride compounds resulting from the decomposition of SF₆ by arc discharge. Kema Scientific and Technological Reports. 2(2) 9-18 (1984).
4. C.Boudene , J.L. Cluet, G.Keib and G. Wind. Identification and study o some properties of compounds resulting from the decomposition of SF₆ under the effect of electrical arcing in circuit breakers .Revue Generale de l'Electricite , No. special. 45-78 (1974).
5. A. Baker, R. Dothlefsen, J. Dodds.Study of arc by Products in gas insulated Equipment. EPRI EL-1646.Research Project 1204-1. 1980.

6. Ye, Y.; Lin, Y. Rapid Determination of SF₆ and BrClF₂C in Air by Gas Chromatography . Fenxi Huaxue, Vol. 16 . 1 pp 46- , 1988.
7. S.S. Butcher, R.J. Charlson. An Introduction to Air Chemistry Academic Press, 1972.
8. R.J. Van Brunt. Production Rates for Oxyfluorides: SOF₂ , SO₂F₂ and SOF₄ in SF₆ Corona Discharges.
9. K. Hirooka and H. Kuwahara . Decomposition Products of SF₆ Gas by High-Current Arc and their Reaction Mechanism. Elec. Eng. Japan 95, 14-19. (1975).
10. R.E. Dodd, et al. Trans. Faraday Soc., vol. 52, 1052, 1956.
11. F.B. Dudley, G.H. Cady and D.F. Eggers, J. Am. Chem. Soc. 78 , 1553. (1956).
12. G. Bruno, P. Cappezzuto and F. Cramarossa, Journal of Fluorine Chemistry, 14 (1979) 115-129.
13. C.J. Mogab, A.C. Adams and D.L. Adams and D.L. Flamm, J. Appl. Phys., 49 (7) , 3796 (1978).
14. F. Brunner, T.C. Cotter, K.L. Kompa and D. Proch, J. Chem. Phys. 67 (1547) (1977).
15. D'Agostino, Riccardo. Plasma Etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ Mixtures. J. Appl. Phys. 52 (1), 162-167 , January 1981.
16. I. Sauers. Sensitive Detection of by Products Formed in Electrically discharged SF₆. IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-21, No. 2, 105-110, April 1986.
17. I. Sauers, H.W. Ellis , and L.G. Christophorou. Neutral Decomposition Products in Spark Breakdown of SF₆ . IEEE Transactions on Electrical Insulation. Vol. EI-21, No. 2, 11-120, April 1986.
18. T. Bryan. Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography. Varian Associates Inc. Palo Alto Calif. 1977.

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

PONENCIA: DETERMINACION DEL PH DE SATURACION DEL CaCO_3
EN SOLUCIONES NO IDEALES

AUTORES: SUSANA SILVIA MARTINEZ (LICENCIATURA EN ING.
QUIMICA-MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS-QUIMICA
ANALITICA)
RANCISCA ALARCON CARGAJAL (PASANTE DE ING. QUIMICA)

CURRICULUM VITAE:

Francisca Alarcón Carbajal pasante de Ing. Química, egresada del Instituto Tecnológico de Zacatepec, Morelos. Generación 1985-1990.

RESUMEN:

El pH de saturación del Carbonato de Calcio es un parámetro que permite conocer el Índice de Langelier (IL) el cual indica el potencial de disolución o incrustación del Carbonato de Calcio y, que a nivel industrial, se emplea como indicador de la corrosividad del agua.

El pHs se evaluó empleando diferentes métodos de cálculo (reportados en la literatura) partiendo de la composición química de soluciones acuosas saturadas de Carbonato de Calcio mediante programas de cómputo.

La corrosividad del agua a diferentes niveles de saturación de Carbonato de Calcio se evaluó mediante testigos de corrosión (de acero al carbón) en prueba de jarras usando el método de pérdida de peso y agua sintética cuya composición es similar a la de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas. Estas pruebas se diseñaron para determinar si el Índice de Langelier, ampliamente empleado a nivel industrial, es un indicador adecuado del potencial corrosivo del agua.

Se encontró que no existe una relación definida entre la velocidad de corrosión y el Índice de Langelier. algunas aguas con Índice de Langelier negativo fueron menos corrosivas comparadas con las de un Índice de Langelier positivo. La disminución del Índice de Langelier no se correlaciona con el incremento en la velocidad de corrosión.

De acuerdo con lo registro se puede concluir que no basta con el Índice de Langelier para determinar la corrosividad del agua sino que es necesario considerar otros factores. Se pueden realizar trabajos de investigación en forma conjunta para probar nuevos criterios operacionales más realistas y poder así interpretar la dinámica del sistema de enfriamiento y disminuir los problemas asociados con su operación.

DETERMINACION DEL pH DE SATURACION DEL CaCO_3 EN
SOLUCIONES NO IDEALES.

AUTORES: SUSANA SILVA MTZ.
FRANCISCA ALARCON C.
LOURDES RUIZ G.
INSTITUTO: IIE.

INTRODUCCION.

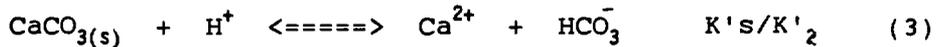
En la operación de los sistemas de enfriamiento (abiertos con recirculación) se requiere establecer el compromiso de operar a altos ciclos de concentración (ciclos de concentración, se define como la relación entre la concentración de una especie química en el agua de circulación y la concentración de la misma especie en el agua de repuesto) disminuyendo los requerimientos del consumo de agua y evitando la formación de incrustaciones y/o corrosión en el condensador. Los efectos de concentración en las torres de enfriamiento debido a la evaporación, pueden resultar en la formación de precipitados predominando el Carbonato de Calcio (CaCO_3). De acuerdo con esto, los sistemas de enfriamiento deberían controlarse, ya sea mediante un tratamiento químico o limitando los ciclos de concentración de tal forma que el agua se sature con Carbonato de Calcio. Esto disminuye la corrosión o la precipitación. La operación cercana al límite de saturación del CaCO_3 aumenta la alcalinidad y su capacidad buffer lo cual minimiza la corrosión sin formación de precipitados en el condensador[1]. Para lograr esto se requiere controlar el pH del sistema tan cerca como sea posible al pH de saturación del Carbonato de Calcio (pHs).

El cálculo del pHs con exactitud es difícil debido a la complejidad del equilibrio químico y su dependencia de la actividad de los iones presentes en el agua. El pHs depende de la solubilidad del Carbonato de Calcio y del equilibrio químico de la alcalinidad en el agua. La solubilidad depende a su vez, de la temperatura, de la composición química del agua (concentración de las especies químicas), densidad de carga, interacciones electrostáticas de corto y largo alcance de las especies iónicas, etc.

En la literatura se proponen diversas ecuaciones para calcular el pHs. En este estudio se comparan tres métodos de cálculo del pH de saturación[1-3] con el método gráfico[4]. La velocidad de corrosión del agua a diferentes niveles de saturación del Carbonato de Calcio también se evaluó usando testigos de acero al carbón en la prueba de jarras. La velocidad de corrosión se calculó con el método de pérdida de peso[5] y el agua empleada fue agua sintética cuya composición química es similar al agua de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas.

CALCULO DEL pH DE SATURACION, (pHs).

El cálculo del pHs en forma simplificada, involucra los siguientes equilibrios químicos. El efecto del pH sobre el equilibrio de la solubilidad se establece como sigue:



en condiciones de saturación del CaCO_3 y aplicando el principio de la ley de acción de masas al equilibrio en la ecuación (3) se tiene:

$$K' = \frac{K's}{K'_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

despejando $[\text{H}^+]$ de (4):

$$[\text{H}^+] = \frac{K'_2}{K's} [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

aplicando logaritmos, la ecuación (5) se transforma en:

$$\log[\text{H}^+] = \log K'_2 - \log K's + \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{HCO}_3^-] \quad (6)$$

si aplicamos la notación $\text{pX} = -\log\text{X}$ en la ecuación (6) se tiene:

$$\text{p}[\text{H}^+] = \text{p}K'_2 - \text{p}K's - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log[\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

en el intervalo de pH de operación de los sistemas de enfriamiento abiertos ($6.5 < \text{pH} < 9.0$) se puede hacer la aproximación de que:

$$[\text{HCO}_3^-] \simeq \text{alcalinidad (ALC)}.$$

por lo tanto, la ecuación (7) se puede reescribir como:

$$\text{pHs} = \text{p}K'_2 - \text{p}K's - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log(\text{ALC}) \quad (8)$$

Las constantes K_2 y K'_2 son constantes condicionales las cuales están en función de los coeficientes de actividad y la fuerza iónica. pK'_2 y pK_2 se pueden expresar en términos de las constantes termodinámicas y los coeficientes de actividad:

$$pK'_2 = pK_2 + \log(f_H) + \log(f_{CO_3}) - \log(f_{HCO_3}) \quad (9)$$

$$pK'_s = pK_s + \log(f_{Ca}) + \log(f_{CO_3}) \quad (10)$$

Es importante hacer énfasis que dependiendo de la precisión con que se calculen los coeficientes de actividad se obtendrá buena precisión en el cálculo de pHs. Por otro lado si no se considera la formación de pares de iones, la concentración de calcio libre, ($[Ca^{2+}]$), se puede considerar como calcio total ($[Ca]_T$), por lo tanto:

$$pHs = pK'_2 - pK'_s + pCa + pALC \quad (11)$$

donde: pCa y pALC representan las concentraciones totales de calcio y alcalinidad y se expresan como moles/litro y en equivalentes/litro respectivamente. Las ecuaciones evaluadas en el presente trabajo, para el cálculo del pHs, se representan en la tabla 1.

TABLA 1.

ECUACIONES	REF.
$pHs = 12.65 - 0.0142T - \log Ca - \log ALC + \log STD / 10$ (Para $T < 77^\circ F$)	(1i) [2]
$pHs = 12.27 - 0.00915T - \log Ca - \log ALC + \log STD / 10$ (Para $T > 77^\circ F$)	(1ia)
$pHs = A + B - C - D.$ Donde: A = Toma en cuenta el efecto de la temperatura. B = Corrige la fuerza iónica. C = Se obtiene tomando como referencia la concentración de la dureza al calcio (ppm como $CaCO_3$). D = Se obtiene tomando como referencia la concentración de la alcalinidad total (ppm como $CaCO_3$).	(2i) [3]
$pHs = pK_2 - pK_s + p[Ca^{2+}] + p([ALC] + [H^+] - Kw/[H^+]) + \log(1 + 2K_2/[H^+]).$ Donde: K_2 = Constante de disociación del bicarbonato. K_s = Producto de solubilidad del Carbonato de Calcio. Kw = Constante de disociación del agua.	(3i) [1]
Método gráfico	(4i) [4]

NOTA: Las concentraciones de calcio y alcalinidad se expresan en ppm como CaCO_3 .

Una vez que se conoce el pH de saturación del sistema acuoso, el índice de Langelier (IL) se calcula por la ecuación (12):

$$\text{IL} = \text{pHa} - \text{pHs} \quad (12)$$

donde pHa es el pH actual del sistema acuoso bajo estudio.

El índice la Langelier es un parámetro empleado ampliamente a escala industrial como indicador del potencial de disolución ó incrustación del Carbonato de Calcio.

También es considerado como indicador de la corrosividad del agua. Si IL es positivo el agua tiene características no corrosivas (protectiva), si el IL es negativo, el agua tiene un potencial corrosivo (agresiva) y si el IL es cero se considera que el agua es estable. La exactitud con que se calcula el pH de saturación de Carbonato de Calcio (pHs) es importante puesto que de éste depende el IL usado como indicador de la corrosividad del agua.

La velocidad de corrosión fué evaluada con la siguiente ecuación:

$$\text{VC} = (\text{H}(\text{W}_1 - \text{W}_2) / \text{W}_1 \times \text{D}) \times 1.825 \times 10^2 \quad (13)$$

Donde:

VC = Velocidad de corrosión (mmpy).

H = Espesor del testigo (mm).

W_1 = Peso inicial del testigo (mg).

W_2 = Peso final del testigo (mg).

D = Tiempo de exposición (días).

EXPERIMENTACION (PRUEBA DE JARRAS).

I.- EVALUACION DEL ESTADO DE SATURACION DEL CaCO_3 .

Se prepararon aguas sintéticas pesando cantidades adecuadas de NaHCO_3 , CaCl_2 , NaCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4 . Los niveles de pH, calcio y alcalinidad se ajustaron para obtener índices de Langelier en el intervalo de -2.64 a 2.00. El estado de saturación con respecto al Carbonato de Calcio se determinó equilibrando cada agua sintética con CaCO_3 en polvo (reactivo analítico) en un reactor de acrílico, manteniéndolo a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) con agitación durante 24 horas (ver figura 1). Al inicio y al final de la equilibración se determinaron las

concentraciones de calcio, alcalinidad y pH[6]. La diferencia entre la concentración inicial y final de calcio y alcalinidad antes y después de la equilibración, se usó como base para decidir si el agua se saturó con CaCO_3 [7].

II.- EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.

Los testigos de acero al carbón se utilizaron para observar la influencia de la composición química del agua (IL) sobre la corrosión del material. Cada jarra (experimento), con el agua sintética bajo estudio, se colocó sobre una parrilla de agitación con una barra de agitación y se colocaron cuatro testigos de corrosión (2.49 cm x 1.23 cm x 0.185 cm), los cuales fueron retirados a diferentes intervalos de tiempo.

Todas las superficies de cada testigo estuvieron en contacto con el agua sintética. Los testigos se limpiaron siguiendo la NORMA D2688-79[5]. Cada experimento se llevó a cabo a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ con agitación y una concentración de oxígeno disuelto de 7.5 mg/lt (la concentración del oxígeno se tomó de tablas[3] de acuerdo con la presión atmosférica). El peso de cada testigo fue registrado al inicio y al final de cada prueba. El índice de saturación de Langelier se ajustó en el intervalo de -1.5 a +1.9 adicionando cantidades apropiadas de reactivos químicos y modificando el calcio, la alcalinidad y el pH de acuerdo al índice de Langelier (IL) adecuado.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

I.- ECUACIONES USADAS PARA EL CALCULO DEL pHs.

En la tabla 2 se presentan los pHs calculados con las ecuaciones presentadas en la tabla 1. Se hizo un programa de cómputo para facilitar el cálculo del pHs de cada ecuación.

La ecuación (1i), solo toma en cuenta la concentración total de calcio, alcalinidad, los sólidos totales disueltos y la temperatura.

En la ecuación (2i), el pHs está en función de cuatro literales las cuales corrigen el efecto de la temperatura, fuerza iónica y las concentraciones de calcio y alcalinidad. Cada literal se obtiene de una tabla[3]. Al programar esta ecuación, los datos de cada tabla se ajustaron a un polinomio. De ésta forma se evitó obtener los valores de cada literal en su tabla respectiva.

La ecuación (3i) está en función de la constante de disociación del bicarbonato, del producto de solubilidad del Carbonato de Calcio, de la concentración de calcio, alcalinidad y del ión hidrógeno. Al programar esta ecuación se consideró el cálculo de los coeficientes de actividad (efecto de la fuerza iónica) usando la ecuación de Debye-Hückel[8].

La ecuación (4i), representa al método gráfico en el cual el pHs está en función de la temperatura, sólidos totales disueltos, la dureza al calcio y la alcalinidad.

Se puede observar que los cuatro métodos de cálculo mencionados

consideran prácticamente los mismos parámetros. Por otro lado, los valores del pHS obtenidos con estos métodos de cálculo son similares (Tabla 2).

Las ecuaciones (2i) y (3i) toman el efecto de los coeficientes de actividad (fuerza iónica) en el cálculo del pHS.

II.- EVALUACION EXPERIMENTAL DEL ESTADO DE SATURACION DEL SISTEMA ACUOSO.

La equilibración del sistema acuoso con Carbonato de Calcio permite conocer si un agua disolverá ó precipitará el CaCO_3 . La figura 1, muestra la variación de la alcalinidad y el pH con el tiempo en la prueba de equilibración del agua destilada con Carbonato de Calcio (prueba similar a la prueba de Marble) a 25°C . Esta figura muestra que después de 20 horas de equilibración no hay cambio apreciable en el pH y en la concentración de la alcalinidad. De acuerdo con esto, el tiempo de equilibración en las pruebas de jarras seleccionado fue de 24 ± 0.5 horas.

La composición de las aguas sintéticas con diferentes grados de saturación se presenta en la tabla 3. Estas aguas se corrieron experimentalmente para evaluar su potencial de precipitación/corrosión (tendencia a precipitar ó disolver el CaCO_3) antes de ser empleadas en el estudio de la velocidad de corrosión. En la tabla 4 se presentan los resultados de las pruebas de equilibración y muestra que en todas las aguas sintéticas con IL(+) precipitan calcita mientras que todas con IL(-) la disuelven. Aún cuando el agua sintética No. 11 no presenta concentración de calcio, disuelve al Carbonato de Calcio (ésto se aprecia por la variación del pH y las concentraciones de calcio y alcalinidad).

III.- EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.

En la tabla 5, se presentan las aguas sintéticas con diferentes índices de saturación empleadas en la evaluación de la velocidad de corrosión.

Las figuras 2 y 3 presentan la variación de la velocidad de corrosión en función del índice de Langelier. En la figura 2, la velocidad de corrosión del testigo de acero al carbón para los IL(-) es muy alta en las primeras 8 horas de exposición del testigo en cada medio acuoso, mientras que la velocidad de corrosión disminuye a un tiempo de exposición del testigo de 55 horas. Lo mismo se observa para los IL(+), a un tiempo de 8 horas se observa una velocidad de corrosión menor que para los IL(-), sin embargo a 55 horas de exposición las aguas con IL de +0.28 y +0.42 observan un incremento en la velocidad de corrosión mientras que el resto (con IL positivo y negativo) presentan una disminución de la velocidad de corrosión con mayor tiempo de exposición.

En las figuras 4 y 5 se observa que no existe una correlación definida entre la velocidad de corrosión y el índice de Langelier. Esto se comprueba también en la figura 3 donde aguas con IL negativo (-1.6 y -0.26) son menos corrosivas que las aguas con IL positivo (+0.28 y +0.42).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES.

- No existe una relación definida entre la velocidad de corrosión y el índice de Langelier.
- Un índice de Langelier positivo ó negativo no es indicativo del potencial corrosivo del agua puesto que en ambos casos (IL(+/-)) se observó corrosión.
- Altas concentraciones de SO_4 y Cl^- aumentan la velocidad de corrosión.
- Una disminución del IL no es indicativa del incremento de la velocidad de corrosión.

RECOMENDACIONES.

- Es recomendable evaluar la velocidad de corrosión a tiempos más prolongados para observar su comportamiento en función del tiempo y el efecto de otras especies presentes sobre ésta.
- Se recomienda evaluar el contenido de fierro en el agua sintética después de haber expuesto el testigo en el medio acuoso a diferentes intervalos de tiempo para observar su variación a lo largo del experimento.
- Dado el desarrollo de la computación en la actualidad, es recomendable sustituir los métodos gráficos por cálculos computacionales en los cuales se podrían considerar otras variables, además de ser más exactos.

TABLA 2.

Agua sintética	EC. 1 pHS	EC. 2 pHS	EC. 3 pHS	MET. GRAF. pHS
1	7.08	7.12	6.96	7.11
2	7.44	7.50	7.31	7.49
3	7.39	7.75	7.26	7.47
4	8.21	8.25	8.13	8.53
5	7.39	7.43	7.22	7.26
6	8.36	8.39	8.32	8.66
7	7.89	7.95	7.76	7.34
8	8.31	8.36	8.20	8.39
9	9.49	9.52	9.60	9.91

TABLA 3.

EXP	ALCT ppm CaCO ₃	Ca ppm CaCO ₃	Mg ppm CaCO ₃	Na ppm ión	Cl ppm ión	SO ₄ ppm ión	STD	pHa
1	222.62	284.42	27.12	139.76	264.08	18.97	820.21	8.94
2	167.26	236.80	49.29	76.94	174.66	37.39	601.27	8.50
3	155.36	212.25	108.50	109.66	162.13	166.78	740.22	8.23
4	64.29	96.25	148.33	35.47	44.3	185.44	418.61	8.19
5	104.76	279.07	139.29	103.55	216.09	222.9	816.43	7.91
6	47.02	95.17	12.33	21.63	52.14	32.37	204.67	7.91
7	63.1	149.02	168.46	59.41	116.46	208.6	562.19	7.10
8	50.0	90.32	115.87	53.29	71.25	163.41	413.36	6.72
9	5.95	23.47	40.67	14.93	35.44	38.60	115.55	6.93
10	12.04	13.03	----	---	---	----	20.75	9.40
11	1.34	---	----	---	---	---	2.25	6.02

TABLA 4.

MUESTRA	DCa (Inic)	DCa (Exp)	ALCT (Inic)	ALC (Exp)	pHa	pHf	IL
1	113.77	48.67	271.6	93.03	8.94	7.97	2.06
2	94.72	52.82	204.06	113.94	8.50	8.26	1.40
3	84.90	72.82	189.54	134.93	8.23	8.30	1.04
4	38.50	48.30	78.43	78.24	8.19	8.02	0.26
5	111.63	91.69	127.81	98.58	8.21	7.68	0.97
6	38.07	48.29	57.37	73.93	7.91	8.44	-0.15
7	59.61	56.60	76.98	83.79	7.10	8.44	-0.67
8	36.07	42.26	61.0	71.47	6.72	8.39	-1.34
9	9.38	20.85	7.26	20.95	6.93	8.15	-2.64
10	----	5.21	14.7	14.7	9.40	9.40	-0.27
11	----	5.21	1.64	14.7	6.02	9.87	-1.27

TABLA 5.

EXP	DCa ppm Ca CaCO ₃	DMg ppm Mg CaCO ₃	Na ppm ión	Cl ppm ión	SO ₄ ppm ión	ALCT ppm CaCO ₃	pHa	IL
1	274.70	16.75	134.37	242.33	23.29	217.11	8.94	1.94
2	174.25	44.50	64.89	126.99	37.39	141.07	8.34	0.99
3	200.50	102.83	103.08	153.74	158.64	144.05	8.58	1.34
4	63.30	20.12	35.46	46.11	31.95	61.90	8.42	0.27
5	280.65	137.87	101.11	257.33	161.98	104.91	7.45	0.28
6	58.67	13.96	20.74	27.55	32.23	45.09	8.74	0.42
7	135.22	146.92	57.61	106.56	182.71	65.03	7.10	-0.66
8	75.20	86.08	47.38	60.38	129.73	43.01	6.70	-1.50
9	12.50	---	---	---	---	13.0	9.35	-0.25
10	---	---	---	---	---	2.1	6.00	--

REFERENCIAS:

1. R. R. Musil, H. J. Nielsen.
Computer Modeling of Cooling Water.
Chemistry. Presented at the 45th Annual.
Meeting International Water Conference.
Pittsburgh, Pennsylvania. October 22-24, 1984.
Sargent & Lundy. Engineers.
2. J. R. Hefler.
Determination of saturation pH by Hand Calculator.
Voluntary paper submitted for publication August, 1982.
3. Hach. Water Analysis Handbook.
Hach Company (303) 669-3050. Loveland, CO. U.S.A.
- 4a. Betz. Handbook of Industrial Water Conditioning.
(Page 177-179), 1980.
- 4b. Principles of Industrial Water Treatment Drew Chemical Corporation.
One Drew Chemical. Plaza Boonton, New Jersey 07005. 1988.
5. Standard Test Methods for: Corrosivity of water in the absence of heat
transfer (Weight loss Methods).
Designation: D2688-79.
6. Standard Methods for the Examination of water and Wastewater,
12th Edition.
American Public Health Association, Inc.
7. Merril, D. T. and R. L. Sanks. 1978
Corrosion Control by Deposition of CaCO_3 films:
Part 3, A Practical Approach for Plant Operators.
J. Amer. Wat. Works. Assoc. 70(1): 12-18.
8. R. W. Ramette.
Equilibrio y Análisis Químico.
1983.
9. Alarcón Carbajal. Estudio del pH de saturación del Carbonato de Calcio
(Tesis en preparación). 1992.

FIGURA 1

VARIACION DE LA ALCALINIDAD Y DEL pH DE LA SATURACION DEL CaCO_3 EN AGUA A 25°C.

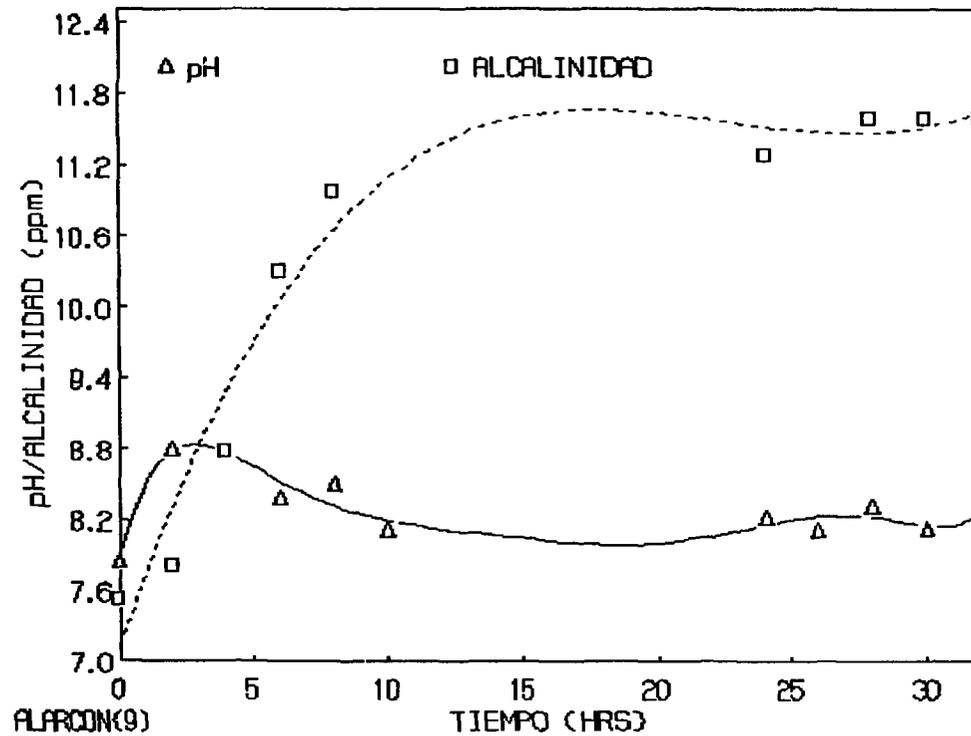


FIGURA 2

EFFECTO DEL INDICE DE LANGELIER SOBRE LA VELOCIDAD DE COROSION

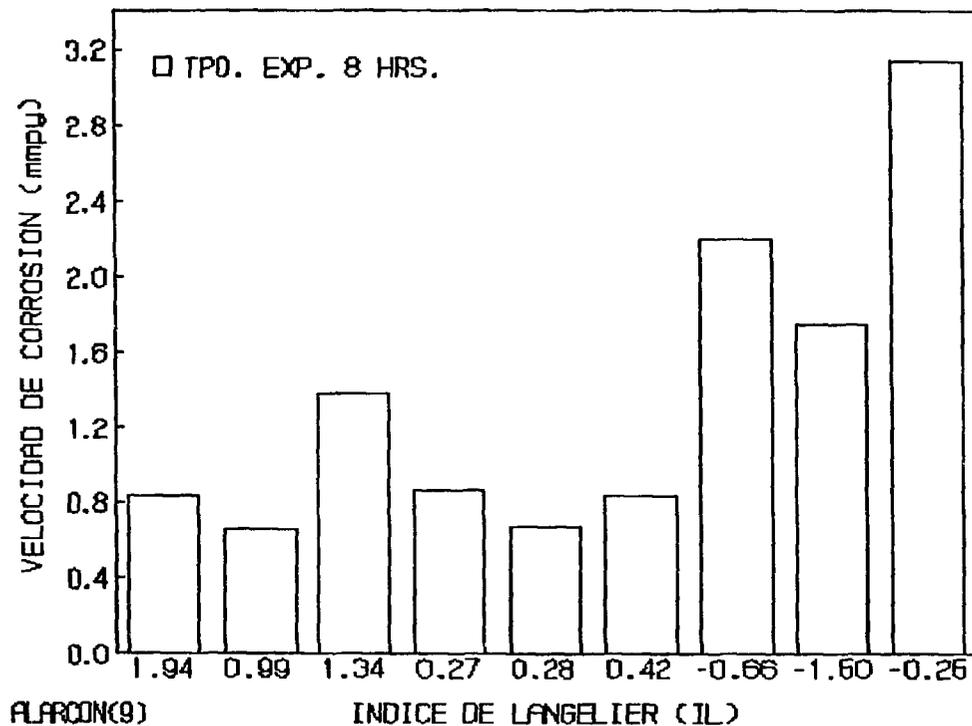


FIGURA 3

EFECTO DEL INDICE DE LANGELIER SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION

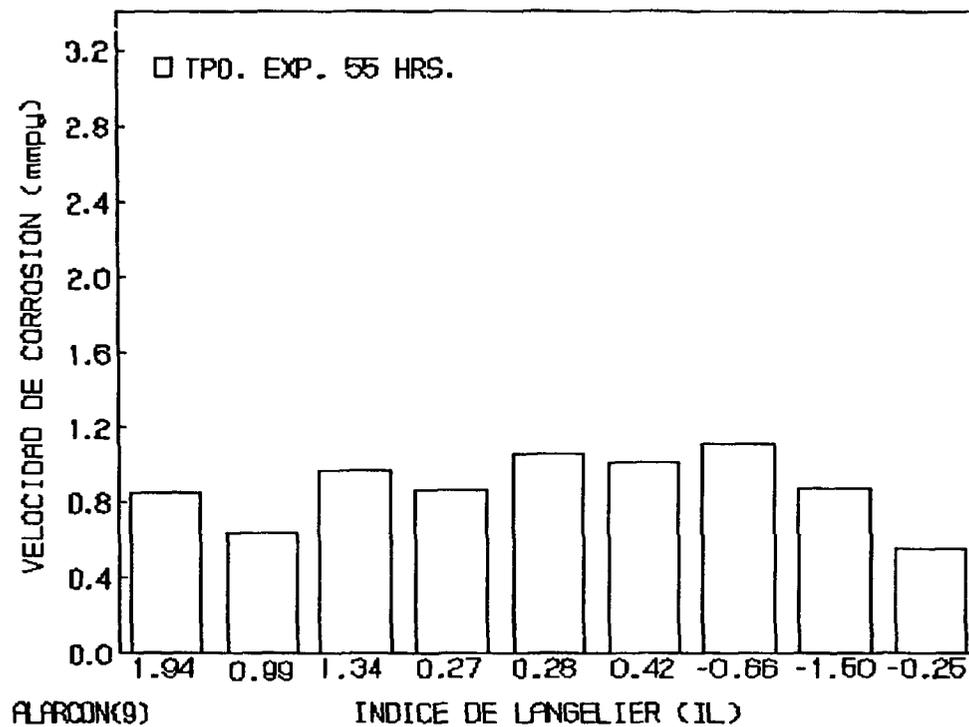


FIGURA 4

EFFECTO DEL INDICE DE LANGELIER EN LA VELOCIDAD DE CORROSION.

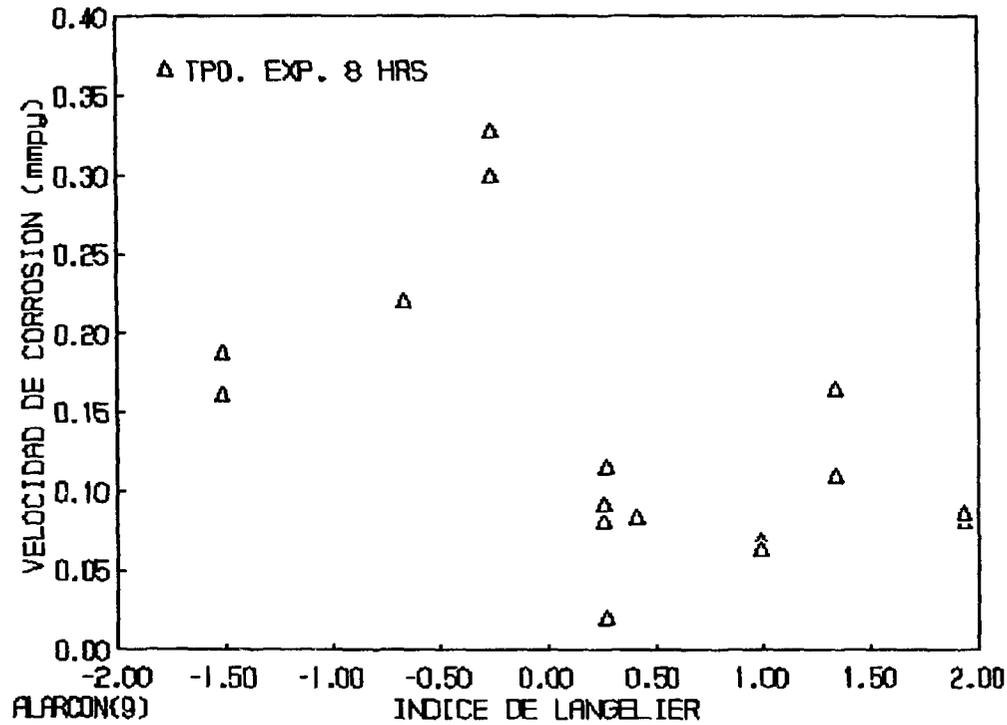
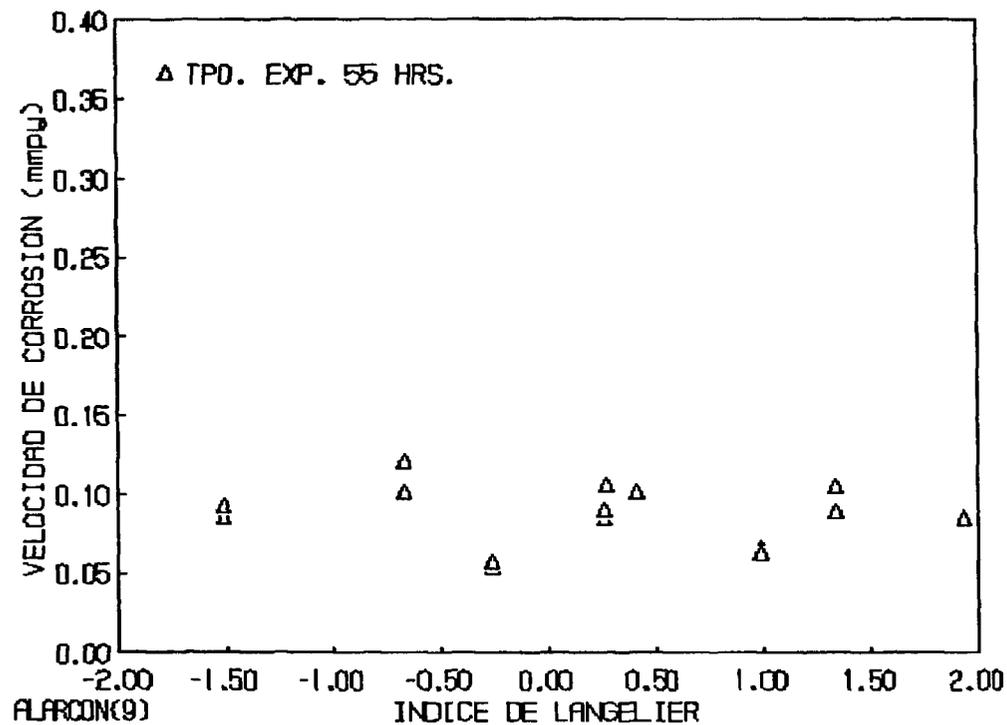


FIGURA 5

EFFECTO DEL INDICE DE LANGELIER EN LA VELOCIDAD DE CORROSION



PONENCIAS " IMP "

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

PONENCIA: DETERMINACION DE MTBE (METIL TERBUTIL ETER) EN GASOLINAS COMERCIALES POR CROMATOLOGRAFIA DE GASES.

AUTOR: QUIM. EUNICE DEL CARMEN FLORES ASTORGA.

CURRICULUM VITAE:

Licenciada en Química Universidad de Guadalajara.

RESUMEN:

La necesidad de mejorar el medio ambiente evitando la contaminación provocada por la emisiones de gases de escape de motores a gasolina, hizo necesario la adición de un compuesto oxigenado -- (metil Terbutil Eter) a las gasolinas comerciales.

El control de la concentración de este compuesto se realiza por medio de un Cromatógrafo dedicado, que consiste en un juego de válvulas con columnas empacadas y capilares en donde separar los alcoholes de los hidrocarburos constituyentes de gasolina, (MÉTODO ASTM D-4815).

En el presente trabajo se propone un método alterno que consiste en cuantificar el MTBE por medio de estandar interno (ETER ETILICO) en una columna capilar no polar. Se reportan las condiciones de operación y factores de respuesta, demostrándose además la validez de este método.

DETERMINACION DE METIL TERT BUTIL ETER (MTBE) EN GASOLINAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

Q. EUNICE DEL C. FLORES ASTORGA.
Q. JOSE MANUEL SANCHEZ R.
I.Q. MARILU GONZALEZ FERNANDEZ.
I.M.P.

Objetivo.:

Este método propone una alternativa para la cuantificación del MTBE, utilizando una columna capilar en donde también se determinan las parafinas, isoparafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos (PIONA), en la gasolina.

El MTBE se determina utilizando estandar interno y los hidrocarburos de la gasolina por normalización, tanto en % Peso como en % Volumen.

El método tradicional ASTM D 4815 utiliza un arreglo de columnas: una capilar y una empacada acoplada a una válvula desviadora de flujo. Se determinan alcoholes y éteres separados de los hidrocarburos de las gasolinas que eluyen en un sólo componente.

Resumen del método.:

El éter etílico se adicionó como estandar interno a la gasolina. Se prepararon estandares de concentración conocida de MTBE y se analizaron con un detector de ionización de flama de hidrógeno. Las áreas de los componentes, fueron proporcionales a su concentración.

La concentración del MTBE se calculó con respecto al estandar interno obteniendo una curva de calibración en donde se interpolan las muestras problema.

Introducción.:

Las condiciones de altitud sobre el nivel del mar de la Zona Metropolitana de la Cd. de México propician que la combustión en los automóviles sea incompleta. Además, la gran población vehicular existente hace necesaria la eliminación de plomo en gasolina para mejorar la calidad del aire (1).

Los éteres y los alcoholes se adicionan a la gasolina, para aumentar su número de Octano y son reconocidos por sus beneficios en la disminución del CO en las emisiones vehiculares (2). Todos estos motivos obligaron a Pemex a adicionar el Metil Tert Butil

Eter a las gasolinas comerciales, por lo cual se hizo necesario implantar un método cromatográfico para el control de la concentración de este compuesto que fuera rápido y confiable.

Equipo utilizado.:

Un cromatógrafo equipado con inyector para columnas capilares y detector de ionización de flama de hidrógeno, con integradora y/o computadora con software para cálculo de PIONA. La columna capilar utilizada es de Metil Silicón de 50 mts. químicamente unida, con 0.5 μ m. de espesor de película y 0.2 mm. de diámetro. Las condiciones de operación se muestran en la tabla No. 1.

TABLA No. 1.

Condiciones de Operación.:

Temperatura del inyector	250 oC
Temperatura del detector	300 oC
Programación de temperatura de la columna:	
Temperatura inicial	0 oC
Tiempo inicial	15 Min.
Nivel 1	
Velocidad de programación	1.5 oC/Min.
Temperatura final	70 oC
Tiempo final	0.0 Min.
Nivel 2	
Velocidad de programación	3 oC/Min.
Temperatura final	130 oC
Tiempo final	60 Min.
Velocidad de la carta	0.8 Cm/Min.
Gas de acarreo	Helio
Velocidad de flujo en la columna	1 Ml/Min.
Relación de fuga: 1 a 150	
Velocidad flujo de Aire	400 Ml/Min.
Velocidad de flujo de Hidrógeno	30 Ml/Min.
Velocidad de flujo de gas auxiliar (Nitrógeno)	30 Ml/Min.
Volumen de inyección	1 μ l

Calibración.:

Después de determinar el tiempo de retención del MTBE y del éter Etilico se adicionaron a la gasolina encontrando que no coeluyen con algún hidrocarburo como se muestra en el cromatograma 1, por lo que se procedio a la preparación de estándares como sigue:
A 100 ml de gasolina libre de MTBE se adicionaron 2, 5 y 7 ml. de MTBE y 5 ml de éter Etilico respectivamente (tabla No. 2).
Estos estándares se inyectaron en el cromatógrafo 8 veces cada uno utilizando un automuestreador.
Con las áreas obtenidas se calcularon los factores de respuesta en % Volumen y en % Peso, su Desviación Estándar y el % de Error como se muestra en la tabla No. 3.
La muestra se prepara de la misma manera que los estándares adicionando 5 ml. de éter Etilico a 100 ml. de gasolina problema.

Cálculos.:

La relación de área del MTBE con el área del éter Etilico de la muestra problema se multiplica por el factor de respuesta obteniendo la concentración del MTBE. La diferencia al 100% son los hidrocarburos de la gasolina.

Conclusiones.:

El análisis PIONA por cromatografía es uno de los métodos más usados en el control de calidad de la gasolina y si en el mismo análisis se puede cuantificar el aditivo, resulta más versátil (Tabla No. 4).
Como se observa en la tabla No. 3 el % de Error de los factores de respuesta es menor al 0.5%, por lo que podemos concluir que el método es confiable y exacto para la cuantificación del Metil Tert Butil Eter cuando se utilice automuestreador.
La Desviación Estándar y el % de Error cuando se inyecta manualmente es del 2%, por lo que se recomienda el uso del automuestreador.

Estándares MTBE-ETER-NAFTA

	STD 1 Masa (gr)	% W	% Vol.
ETER	0.8534	4.76	5
MTBE	0.3699	2.06	2
AFORO	17.9245		

	STD 2 Masa (gr)	% W	% Vol.
ETER	0.8544	4.77	5
MTBE	0.9102	5.08	5
AFORO	17.9125		

	STD 3 Masa (gr)	% W	% Vol.
ETER	0.8448	4.73	5
MTBE	1.2802	7.16	7
AFORO	17.8718		

STD. 1	(AMT/AREA) MTBE		(AMT/AREA) ETER		FACTOR	
	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL
1	0.0073	0.0071	0.0084	0.0088	0.8723	0.8063
2	0.0054	0.0052	0.0062	0.0065	0.8713	0.8053
3	0.0056	0.0055	0.0065	0.0068	0.8736	0.8074
4	0.0064	0.0062	0.0073	0.0077	0.8685	0.8027
5	0.0067	0.0065	0.0077	0.0081	0.8685	0.8028
6	0.0062	0.0060	0.0071	0.0075	0.8682	0.8024
7	0.0066	0.0064	0.0075	0.0079	0.8784	0.8119
8	0.0062	0.0060	0.0071	0.0075	0.8722	0.8061

PROMEDIO 0.0063 0.0061 0.0072 0.0076 0.8716 0.8056
 DESV. STD 0.0032 0.0030
 % ERROR 0.37 0.37

STD. 2	(AMT/AREA) MTBE		(AMT/AREA) ETER		FACTOR	
	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL
1	0.0056	0.0055	0.0064	0.0067	0.8845	0.8305
2	0.0055	0.0054	0.0062	0.0065	0.8848	0.8308
3	0.0054	0.0053	0.0061	0.0064	0.8906	0.8363
4	0.0054	0.0053	0.0061	0.0063	0.8870	0.8329
5	0.0055	0.0054	0.0062	0.0065	0.8869	0.8328
6	0.0051	0.0050	0.0058	0.0060	0.8866	0.8325
7	0.0053	0.0052	0.0060	0.0063	0.8881	0.8339
8	0.0054	0.0053	0.0061	0.0064	0.8874	0.8332

PROMEDIO 0.0054 0.0053 0.0061 0.0064 0.8870 0.8329
 DESV. STD 0.0018 0.0017
 % ERROR 0.20 0.20

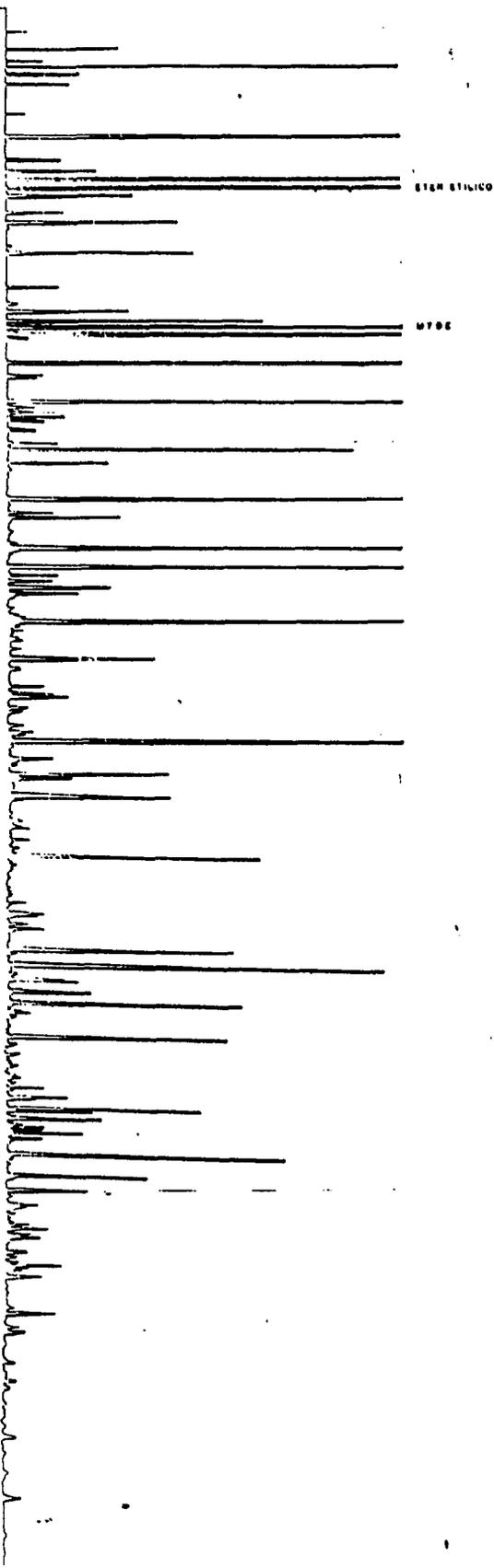
STD. 3	(AMT/AREA) MTBE		(AMT/AREA) ETER		FACTOR	
	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL	%PESO	%VOL
1	0.0051	0.0050	0.0058	0.0061	0.8804	0.8142
2	0.0054	0.0052	0.0061	0.0064	0.8789	0.8129
3	0.0054	0.0053	0.0061	0.0065	0.8805	0.8143
4	0.0052	0.0051	0.0060	0.0063	0.8798	0.8137
5	0.0053	0.0052	0.0060	0.0063	0.8825	0.8162
6	0.0054	0.0053	0.0062	0.0065	0.8829	0.8166
7	0.0056	0.0055	0.0064	0.0068	0.8770	0.8111
8	0.0050	0.0049	0.0057	0.0060	0.8811	0.8149

PROMEDIO 0.0053 0.0052 0.0060 0.0064 0.8804 0.8142
 DESV. STD 0.0018 0.0016
 % ERROR 0.20 0.20

FACTORES DE RESPUESTA 0.879659 0.817564

TABLA No. 4

	%PESO	%VOLUMEN
TOTAL Parafina	21.30	23.18
TOTAL Isoparafina	35.29	37.74
TOTAL Olefinas	6.38	6.71
TOTAL Nafténicos	7.81	7.23
TOTAL Aromáticos	23.65	19.39
MTBE	5.57	5.75
	-----	-----
TOTAL	100.00	100.00
	-----	-----



BIBLIOGRAFIA

- 1).- R.W. Raynolds
J.S. Smith
The Oil And Gas Journal.
June 16, 1975.
- 2).- William J. Piel
Arco Chemical Company
1989 National Conference on Octane & Oxygenates
March, 21-23, Sn. Fco. Hilton Hotel.
- 3).- ASTM D 4815-88
Pág. 631 a 635.

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

PONENCIA: DETERMINACION DE Si/Al EN PROMOTORES DE OCTANO --
POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y SISTEMA
DISPERSIVO DE ENERGIA.

AUTOR: QUIM. EMMA GARCIA FIGUEROA MEDINA

CURRICULUM VITAE:

Licenciatura en Química UNA, Especialidad en IR Raman en Francia, ha trabajado UV, Fluorescencia UV, IR, Raman, Emisión de -- Plasma; actualmente trabaja Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión y es Investigador Numerario del I.M.P.

RESUMEN:

La relación Si/Al afecta la estabilidad térmica e hidrotérmica - de una zeolita así como su selectividad en los procesos de Refinación como parte de los catalizadores FCC.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar los alcances y limitaciones, así como la cuantitatividad de la técnica de Microscopia Electrónica en combinación con el Sistema Dispersivo de - Energía en la determinación de la relación Si/Al de zeolitas que se utilizan en catalizadores FCC y en los catalizadores FCC del tipo Promotores de Octano.

Para esto, utilizando el microscopio electrónico de barrido y el sistema dispersivo de energía se hicieron determinaciones de Si y de Al en forma puntual y en forma global, en nuestras molidas y sin moler de zeolita (Faujasita) y de catalizador FCC Promotor de Octano usando estándares preparados en el laboratorio y sin - estándares de acuerdo al software de la computadora del sistema dispersivo.

Los resultados muestran que la técnica es cuantitativa para un - intervalo de concentraciones y bajo ciertas condiciones. Sin em bargo se considera importante que se comparen estos datos con -- los que puedan obtenerse con otra técnica para estas muestras o la comparación con otro microscopio y su sistema dispersivo.

DETERMINACION DE RELACION Si/Al EN PROMOTORES DE OCTANO POR
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO
Y SISTEMA DISPERSIVO DE ENERGIA.

Q.EMMA GARCIAFIGUEROA MEDINA

I.M.P.

La adición de plomo a la gasolina ha sido una forma económica de alcanzar los requerimientos de octano en la refinería, sin embargo, el límite de plomo permitido en las gasolinas se ha reducido y ahora las refinerías deben optar por otras alternativas para alcanzar el octano requerido.

Las refinerías pueden producir gasolina de alto octano y pueden adicionar promotores de octano a la gasolina.

Para las refinerías con plantas FCC, maximizar el octano de la gasolina es una excelente alternativa.

El cracking catalítico revolucionó a principios de los 60s cuando se introdujeron los catalizadores conteniendo zeolitas cristalinas.

Las zeolitas cristalinas presentan mejores propiedades catalíticas que los catalizadores amorfos.

Los catalizadores FCC (catalizadores de craqueo en lecho fluido) están constituidos de una zeolita y de una matriz.

Algunos catalizadores también contienen un tercer componente que puede ser uno o varios aditivos tendientes a incrementar la resistencia a los metales, reducción de emisiones SOx o facilitar la oxidación de CO.

La matriz de un catalizador FCC puede incluir: arcillas, alúmina activa, aditivos especiales y un aglutinante para mantener unidos los componentes del catalizador.

La zeolita es un silicoaluminato cristalino en la que los átomos de aluminio y silicio están unidos por oxígeno en un arreglo de octaedro truncado llamado unidad de sodalita, 4 unidades de sodalita se acomodan en una configuración tetrahedral alrededor de una quinta unidad de sodalita; todas las unidades están unidas por prismas hexagonales formando los bloques de zeolitas X y Y.

Las cargas negativas de los átomos de aluminio tetracoordinados se balancean por cationes monovalentes como el sodio y son intercambiables por iones amonio.

El sodio en las supercavidades dentro de las unidades de sodalita puede intercambiarse con tierras raras y estos incrementa la estabilidad de la zeolita.

Los factores que afectan la estabilidad térmica e hidrotérmica del catalizador están relacionados a la zeolita y a la matriz.

La mayoría de los catalizadores comerciales contienen entre 15 y 40% de zeolita, la cual tiene la mayor contribución a la actividad catalítica y a la selectividad del catalizador FCC. Las zeolitas que se utilizan en los catalizadores FCC son sintéticas del tipo de la Faujasita Y y de las zeolitas Y ricas en sílice.

La relación silicio /aluminio determina el tipo de zeolita y el tamaño de la celda unitaria.

La técnica de Rayos X permite determinar el tamaño de la celda unitaria y a partir de éste valor es posible determinar la relación silicio/aluminio (4).

Las zeolitas para catalizadores FCC se preparan a partir de zeolitas NaY bien cristalizadas que tienen una relación molar sílice/alúmina de 5 o mayor.

La relación sílice/alúmina tiene gran influencia sobre la estabilidad hidrotérmica del catalizador.

Un incremento de la relación sílice/alúmina en la red, incrementa la estabilidad de la zeolita.

Un incremento de la relación sílice/alúmina en la red está asociada con una disminución en el tamaño de la celda unitaria; y la estabilidad de la zeolita se incrementa con la disminución del tamaño de celda unitaria.

La Microscopía Electrónica de Barrido en combinación con el Sistema Dispersivo se ha utilizado en la determinación de la relación silicio/aluminio a lo largo de un cristal de zeolita (5).

El objetivo del presente trabajo fué estudiar los alcances y limitaciones, así como la cuantitatividad de la técnica de microscopía electrónica en combinación con el sistema dispersivo de energía en la determinación de la relación Si/Al o sílice/alúmina en zeolitas que se utilizan en catalizadores FCC así como en los componentes de la matriz y en los catalizadores FCC del tipo promotores de octano.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y Equipo:

Se utilizaron alfa alúmina Condea , sílice Merck y carbonato de calcio de J.T. Baker.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo 35CF.

Se utilizó un sistema Dispersivo de Energía KeveX con detector de Rayos-X de Si/Li y ventana de Be, y con un sistema de adquisición de datos Microanalyst 7500 con el que se capturaron los espectros de rayos x y se hicieron las determinaciones cuantitativas.

Procedimiento:

Estándares.- Se prepararon 5 mezclas de concentraciones conocidas de sílice y de alúmina.

Estas mezclas se molieron por separado y se empastillaron en una pastilladora para IR, obteniéndose pastillas de aproximadamente 1 cm. de diámetro y 1 mm. de espesor, que se pegaron con pasta de grafito sobre soportes de grafito.

Muestras.- Las muestras que se reportan se prepararon:

a) Molidas, empastilladas y pegadas sobre un soporte de grafito.

b) Molidas con una concentración conocida de carbonato de calcio como estandar interno, empastilladas y pegadas sobre un soporte de grafito.

c) Sin moler, fijadas con pasta de grafito sobre un soporte de grafito y recubiertas con una película de grafito.

Análisis mediante el microscopio electrónico de barrido y el sistema dispersivo de energía.- Los estándares se analizaron cuantitativamente en forma global a una amplificación de 200X, utilizando el programa del sistema Microanalyst que utiliza correcciones ZAF y ASAP. Se removieron los picos de escape y se sustrajo el ruido de fondo antes de llevar a cabo el análisis cuantitativo.

Las muestras se analizaron en forma puntual y/o global, y utilizando diferentes métodos de cuantificación; esto es, directo con el programa de la computadora, con estandar interno y análisis cuantitativo por match.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los requerimientos generales para la aplicación de las correcciones ASAP, ZAF y Match para el Microanalyst 7500 son las siguientes:

Para ASAP, la muestra debe ser infinitamente gruesa con respecto al haz de electrones debe ser de composición homogénea en la región analizada y tener una superficie plana y pulida. Todos los elementos presentes deben ser analizados.

Para ZAF, la muestra debe ser infinitamente gruesa con respecto al haz electrónico, ser de composición homogénea y debe tener una superficie plana y pulida. Por lo menos un elemento de los presentes debe guardarse en la memoria como estandar y tanto estándares como muestras desconocidas deben tener valores de referencia para la corriente del haz y la geometría del instrumento asociada con ellos.

Para MATCH, deben guardarse en la memoria estándares (Match) con los elementos de interés presentes en el intervalo de concentraciones en el que estén en las muestras problema. El sistema de datos proporciona los resultados como porcentaje en peso o como porcentaje atómico de aluminio o de silicio o de alúmina y de sílice y la relación se calculó por métodos convencionales.

En la Tabla I se presentan las condiciones experimentales de análisis que se utilizaron tanto en los estándares como en las muestras.

En la Tabla II se reportan los valores de relación sílice/alúmina que se obtuvieron para los estándares que se prepararon. En esta tabla se comparan los valores calculados por estequiometría, los valores observados utilizando el programa del sistema de datos sin proporcionar estándares y los valores obtenidos al utilizar estos estándares como estándares match y luego determinarlos como otras muestras. Como puede observarse hay grandes variaciones cuando la concentración de uno de los elementos está por abajo de 2% (caso del aluminio en el estándar 1).

En la Tabla III se comparan resultados obtenidos para dos zeolitas con clave 118 y 119 analizadas con los estándares almacenados en el sistema de datos por Kevex y los obtenidos al analizarlas con los estándares preparados y almacenados como Match.

En muchos casos de determinaciones cuantitativas de elementos o de compuestos es difícil mantener constantes algunas condiciones de análisis como corriente del haz, flujo de un gas, etc.; por lo que resulta conveniente adicionar un estándar interno que permita corregir estos cambios.

En la Tabla IV se presentan los valores de relación sílice/alúmina que se obtuvieron para catalizadores FCC y promotor utilizando estándar interno. En la misma tabla se comparan con valores obtenidos con los estándares almacenados de origen en el sistema.

El microscopio electrónico de barrido permite con el sistema dispersivo de energía permite obtener espectros globales de la muestra o espectros de un punto de la misma, en este caso en la Tabla V se presentan los valores que se obtuvieron al analizar 4 muestras (Caolinita, Faujasita, Promotor y un catalizador FCC en forma global y en forma puntual. Se utilizaron los estándares propios del sistema.

En las Tablas anteriores se reportan datos de muestras molidas y empastilladas. En las Figs. 1, 2 y 3 se presentan 3 campos de una muestra de catalizador con promotor preparada en forma directa sin moler y sobre las partículas se marcan los números que indican que para cada partícula de catalizador se hizo un análisis puntual.

La Tabla VI enlista los valores de relación sílice/alúmina que se obtuvieron de los análisis puntuales que se llevaron a cabo sobre las partículas de los 3 campos de las Figs.1, 2 y 3. Como puede apreciarse la técnica permite como ya se ha publicado para partículas de zeolita (5) conocer la homogeneidad en composición de las partículas que constituyen un material, en este caso del catalizador preparado por mezcla de varios compuestos.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que la técnica es cuantitativa para un intervalo de concentraciones y bajo ciertas condiciones de análisis.

Sería interesante comparar esta técnica con otras técnicas con las que se determine sílice y alúmina utilizando los mismos estándares y las mismas muestras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - Zoller, J.R. et al., Optimization of FCC Catalyst for maximum octane. NPRA ANNUAL Meeting March 23-25 1986 Westin Bonaventure Hotel Los Angeles. USA National Petroleum Refiners Association.
- 2 - Scherzer, J., Designing FCC catalysts with high silica Y zeolites. Applied Catalysis 76, (1991) 1-32.
- 3 - Pine, L.A. et al., Prediction of Cracking Catalyst Behavior by zeolite unit cell model. Journal of Catalysis 85, 466-476 (1984).
- 4 - Fichtner-Schmitter, H. et al, Unit Cell Constants of Zeolites Stabilized by Dealumination. Crystal Research Technology 19, 1984, 1, K1-K3.
- 5 - Lyman, C.E. et al., Compositional Variations Across Zeolite Particles Intrazeolite Chemistry 1983, 12, 200-215.

TABLA I

CONDICIONES EXPERIMENTALES DE ANALISIS

- Voltaje de aceleración	25 keV
- Tiempo de adquisición	200 s
- Tiempo muerto	45%
- Amplificación	200X

TABLA II
ESTANDARES PREPARADOS CON SILICE Y
ALUMINA

ESTANDAR	SILICE	ALUMINMA	RELACION SILICE/ALUMINA		
	% P	%P	CALCULADA	OBSERVADA	MATCH
E1	99.0	1.0	99.0	33.2	54.01
E2	97.0	2.9	32.98	29.49	28.47
E3	95.0	5.0	19.00	17.32	16.73
E4	80.0	20.0	4.00	3.69	3.83
E5	60.0	40.0	1.5	1.6	1.58

TABLA III
RELACION SILICE/ALUMINA
COMPARACION ESTANDARES DEL SISTEMA Y METODO MATCH

MUESTRA	RELACION SILICE/ALUMINA	
	SISTEMA	MATCH
ZEOLITA 118	13.6	12.32
ZEOLITA 119	13.3	11.42

TABLA IV
RELACION SILICE/ALUMINA
COMPARACION FORMA GLOBAL FORMA PUNTUAL

MUESTRA	GLOBAL	PUNTUAL
CAOLINITA	1.15	1.14
FAUJASITA	3.00	3.29
PROMOTOR	2.20	2.18
CAT. FCC	0.77	NO SE HIZO

TABLA VI

REL. SILICE/ALUMINA QUE SE OBTUVO EN FORMA PUNTUAL DE CADA UNA DE LAS PARTICULAS DE LAS FIGS.1, 2 Y 3 DE LA MUESTRA CAT. C/P

PARTICULA NO.	FIG.1	FIG.2	FIG.3
1	1.04	1.84	0.84
2	1.08	1.87	0.80
3	1.09	1.81	0.91
4	0.90	1.90	0.76
5	0.90	1.88	0.82
6	0.94	1.81	0.71
7	0.93	1.96	0.88
8	0.93	1.83	0.76
9	0.96	1.80	0.83
10	0.89	1.92	0.86
11	0.89	1.94	0.82
12	0.94	2.00	0.85
13	0.75		0.81
14	0.97		1.00
15	0.98		

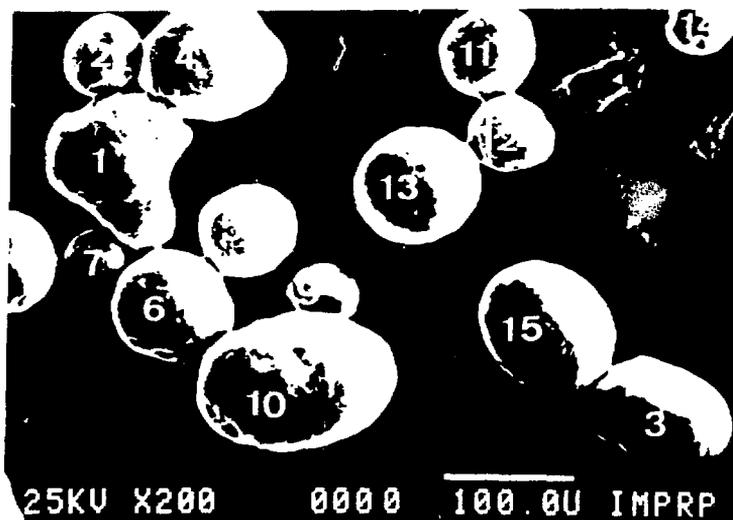


FIG.1 CAMPO 1 DE LA MUESTRA CAT C/P (PARTICULAS ANALIZADAS EN FORMA PUNTUAL).

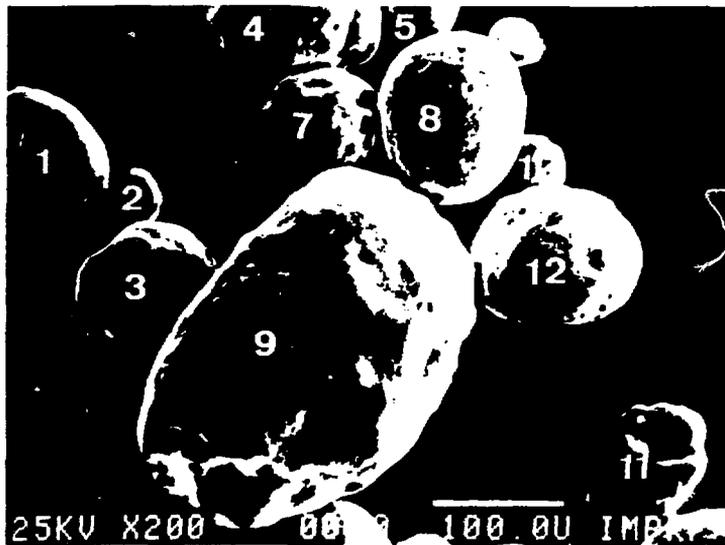


FIG.2 CAMPO 2 DE LA MUESTRA CAT C/P (PARTICULAS ANALIZADAS EN FORMA PUNTUAL).

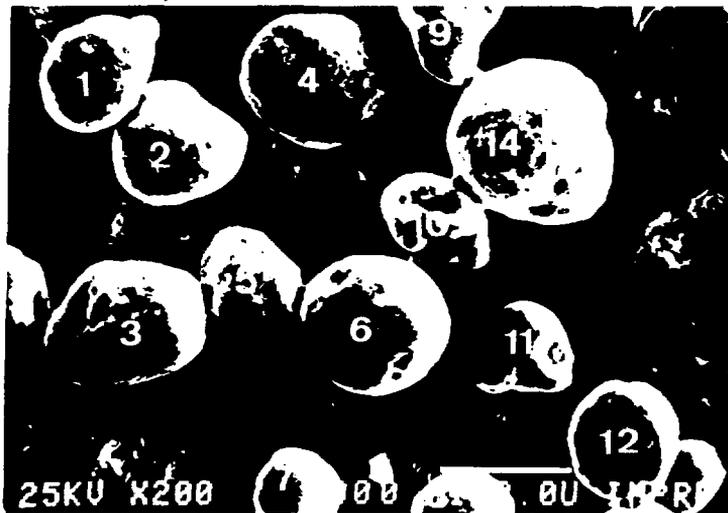


FIG.3 CAMPO 3 DE LA MUESTRA CAT C/P (PARTICULAS ANALIZADAS EN FORMA PUNTUAL).

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

PONENCIA: DETERMINACION DE FE II Y III, CR III Y VI EN AGUA
POR CROMATOGRAFIA DE IONES.

AUTOR: Q. SANTIAGO HORACIO SEPULVEDA CONTRERAS

CURRICULUM VITAE:

Licenciatura en Química Industrial, Universidad Autónoma de Puebla. Experiencia Profesional: Profesor de Química en la Facultad de Ciencias de la UNAM, de mayo de 1987 a agosto de 1989. - Químico al servicio de la División de Química Analítica en el -- Instituto Mexicano del Petróleo, desde mayo de 1989.

RESUMEN:

La cromatografía de iones, como técnica analítica tiene pocos -- años de desarrollo; y se inició particularmente en el análisis -- de aniones inorgánicos. Con los avances logrados con nuevos tipos de columnas y el uso de diversos detectores, han extendido -- las posibilidades de la cromatografía iónica, para la detección y cuantificación de metales, iones orgánicos y complejos metálicos. Dentro de la determinación de metales, la diferenciación -- de estados de oxidación, es uno de los avances que han sido lo-- grados por dicha técnica; como por ejemplo, se puede analizar Cr III y Cr VI, Fe II y Fe III y otros. En el caso del Cromo, el -- principal interés está en el Cr VI, debido que en sus formas de $CrO_4(2-)$ y $Cr_2O_7(2-)$ es un fuerte oxidante, y por lo tanto un -- contaminante para sistemas biológicos y ambientales.

El equipo utilizado para los análisis es un cromatógrafo Dionex con detector UV-Visible; y los métodos desarrollados tienen la finalidad de lograr la separación, identificación y cuantificación de los diferentes estados de oxidación del Fe y el Cr en -- soluciones acuosas.

DETERMINACION DE Fe II Y III, Cr III Y VI EN AGUA,
POR CROMATOGRAFIA DE IONES.

Q. SANTIAGO HORACIO SEPULVEDA CONTRERAS
I. M. P.

La cromatografía de iones, que como técnica analítica tiene pocos años de desarrollo, ha logrado con el uso de diversos tipos de columnas y detectores, la detección y cuantificación de aniones inorgánicos y orgánicos, metales y complejos metálicos.

Dentro de la determinación de metales, la diferenciación de estados de oxidación, es uno de los avances logrados por dicha técnica; como por ejemplo, se puede analizar Cr III y VI, Fe II y III, y otros. En el caso del Cromo, el principal interés está en el Cr VI, debido a que es un contaminante para sistemas biológicos y ambientales.

El cromo es comúnmente usado en diversas industrias debido a sus características y a las de sus compuestos. El uso predominante del mismo en la industria, desafortunadamente introduce un problema ambiental.

El cromo existe principalmente en los estados de oxidación III y VI, de los cuales el Cr III no constituye un problema grave, debido a que es muy poco reactivo y esto provoca una baja toxicidad del mismo. La especie hexavalente, dependiendo del pH, existe principalmente como ácido crómico y sus sales; es un fuerte oxidante y por lo tanto un contaminante para sistemas biológicos. Este hecho obliga a la regulación del cromo en el medio ambiente, evitando así daños irreversibles a sistemas biológicos.

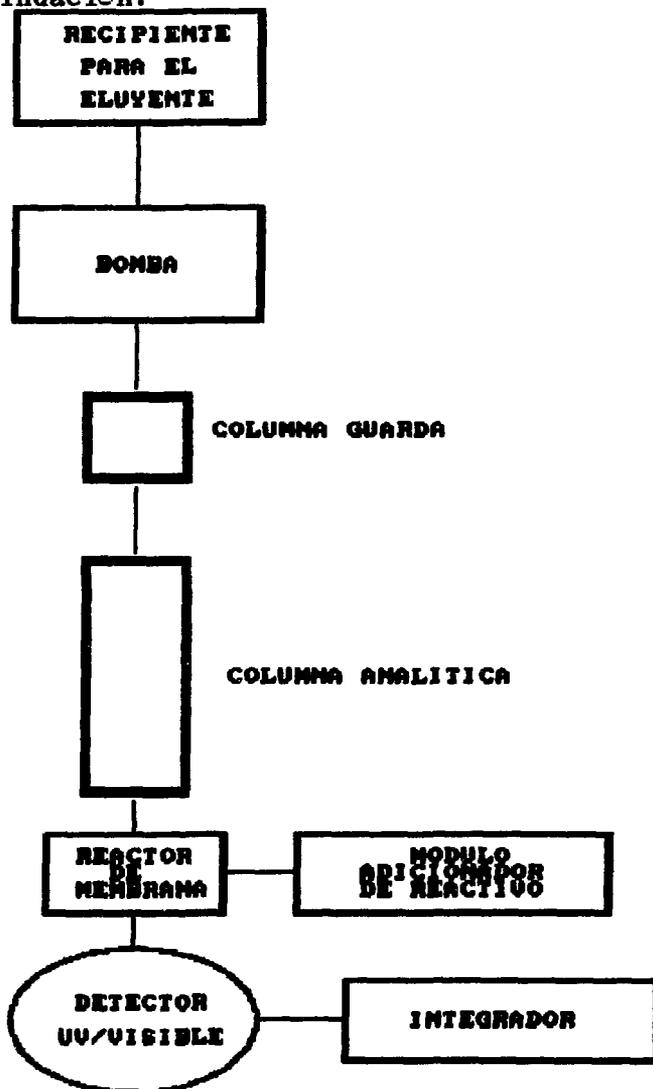
Objetivos.

- 1) Utilizar la cromatografía de iones como técnica analítica para la determinación de cromo, debido a la importancia de este como contaminante para el medio ambiente.
- 2) Utilizar también dicha técnica para lograr la separación, identificación y cuantificación de los diferentes estados de oxidación del hierro y el cromo.

Metodología y técnicas utilizadas.

Descripción del aparato:

El equipo de cromatografía iónica utilizado es un DIONEX 4500i, con detector UV-Visible, columnas HPIC-CG5 y HPIC-CS5, loop de 50 μ l y módulo adicionador de reactivo; cuyo diagrama se presenta a continuación.



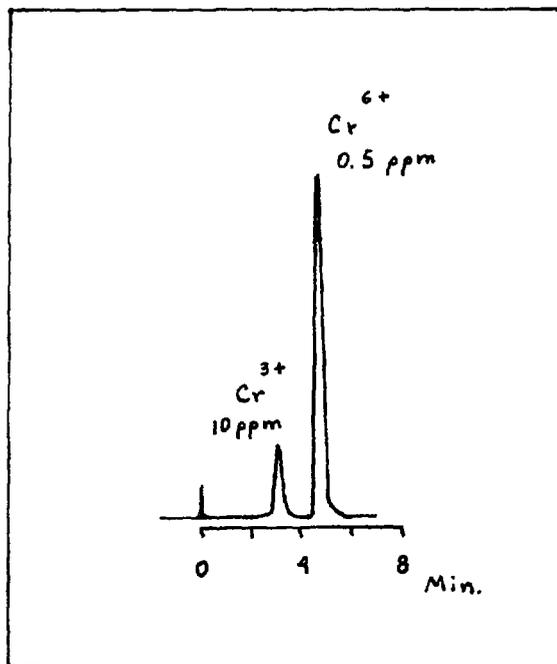
Método utilizado para la determinación de cromo III y VI:

El método se basa en los complejos formados por el Cr III con el ácido piridin-2,6-dicarboxílico (PDCA) y el Cr VI con la 1,5-difenilcarbohidrazida (DPC). Las absorbancias en la región visible de estos complejos a 520 nm, permite su detección fotométrica.

A continuación se presentan las condiciones de trabajo y un cromatograma mostrando los tiempos de retención característicos para el cromo III y VI.

Condiciones

Loop (Volumen de muestra):	50 μ l
Columnas:	HPIC-CG5 (Columna guarda) HPIC-CS5 (Columna analítica)
Eluyente:	2 mM PDCA 2 mM Na ₂ HPO ₄ 10 mM NaI 50 mM CH ₃ CO ₂ NH ₄ 2.8 mM LiOH 1.0 ml/min
Flujo:	
Reactivo adicionado después de la columna:	2 mM DPC, 10 % CH ₃ OH 0.9 N H ₂ SO ₄
Longitud de onda en el detector:	520 nm



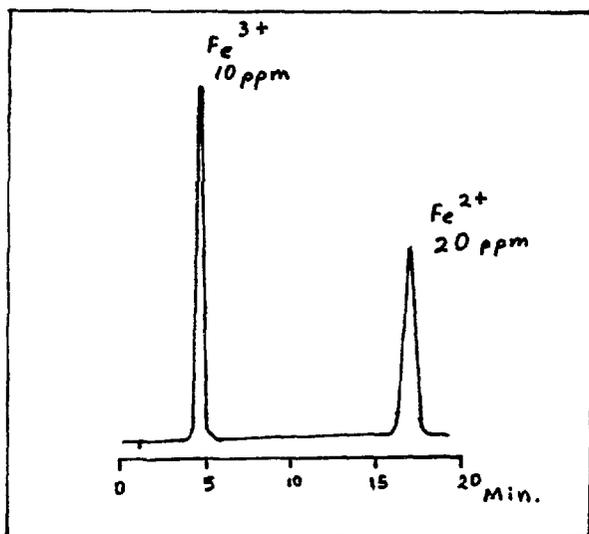
Método utilizado para la determinación de fierro II y III:

El método se basa en la separación de los complejos aniónicos formados por el fierro y el ácido piridin-2,6-dicarboxílico, que es adicionado al eluyente. El fierro es detectado y cuantificado por la absorbancia a 520 nm, de el complejo que se forma con el [4-(2-piridilazo)resorcinol], conocido como PAR. Este reactivo es adicionado después de la columna y antes del detector con la ayuda de un módulo adicionador de reactivo.

A continuación se presentan las condiciones de trabajo y un cromatograma mostrando los tiempos de retención característicos para el fierro II y III.

Condiciones

Loop (Volumen de muestra):	50 μ l
Columnas:	HPIC-CG5 (Columna guarda) HPIC-CS5 (Columna analítica)
Eluyente:	6 mM PDCA 50 mM Acido Acético 50 mM Acetato de Sodio
Flujo:	1 ml/min
Reactivo adicionado después de la columna:	0.3 mM PAR 1 M Acido Acético 3 M Hidróxido de Amonio
Longitud de onda en el detector:	520 nm



Conclusiones.

Utilizando la cromatografía de iones, ha sido posible detectar y cuantificar el fierro II y III, y el cromo III y VI; lo que hace a dicha técnica, un potente auxiliar de otras técnicas analíticas, a través de las cuales no es posible detectar diferentes estados de oxidación en metales.

Utilizar la cromatografía de iones para la detección y cuantificación del cromo VI, puede ser de gran ayuda en la actualidad; debido a la gran importancia que está recibiendo la protección del medio ambiente, y los esfuerzos que se están haciendo por conservarlo limpio y habitable, no solo para el ser humano, sino también para cualquier ser vivo.

PONENCIAS " ININ "

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

PONENCIA: "ANALISIS DE PIEZAS ARQUEOLOGICAS DE MEXICO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X".

AUTOR (ES): BIOL. PEDRO AVILA PEREZ, Q.F.B. GRACIELA ZARAZUA ORTEGA y YOLANDA CITLALI GUERRERO CARBAJAL.

CURRICULUM VITAE:

Egresado de la Carrera de Biólogo de la Universidad Autónoma de Guadalajara.
Ingresó al ININ, Abril de 1988, al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X.
Profesionista B, a partir de septiembre de 1991. Encargado del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, a partir de mayo de 1992.

RESUMEN:

En este trabajo se analizaron diferentes piezas pertenecientes a los museos de Antropología e Historia y del Templo de la Cd. de México.
Fueron analizados con un detector de HgI_2 (Yoduro de Mercurio) perteneciente a XSIRIUS INC. de los E.E.U.U. el cual se encuentra en etapa experimental, un multicanal Norland, 2 Fuentes de Am-241 y una PC. Silicon Valley, perteneciente al ININ, y un sistema de excitación (porta fuentes) perteneciente a la Universidad de Roma.
Se cuantificaron Au, Ag, Cu, Zn y Mo, dependiendo del tipo de cultura. Las culturas estudiadas fueron la Mexica, Mixteca, Occidente o Michoacana y Maya. Este trabajo se realizó en cooperación con el INAH, Universidad de Roma, XSIRIUS INC., OIEA e ININ.

ANALISIS DE PIEZAS ARQUEOLOGICAS DE MEXICO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Biol. Pedro Avila Pérez.

Q.F.B. Graciela Zarazúa Ortega.

P. de Biol. Y. Citlali Guerrero Carbajal.

I.N.I.N.

INTRODUCCION

Desde el punto de vista arqueológico, es importante conocer la composición cualitativa y cuantitativa de algunas piezas, con el fin de poder caracterizarlas de acuerdo a su época y cultura. Al mismo tiempo, es posible conocer por medio de su composición, las técnicas utilizadas en su elaboración.

Durante la conquista de la Gran Tenochtitlan, el oro fue uno de los elementos más codiciado por los españoles. este oro existía en forma de brazaletes, orejeras, narigueras, idolos amorfos, etc., piezas que eran usadas como ornamento por los indígenas antes de la llegada de los españoles.

Sin embargo, hoy en día no se conoce totalmente la composición de muchas piezas de oro, así como su relación con otros elementos que lo acompañan, como son la plata, cobre, paladio y algunas impurezas como el molibdeno y el hierro. El oro en forma natural tiene un rango de contenido de plata del 2% al 40% y un rango de contenido de cobre del 0.2% al 2%.

Debido el alto valor histórico de tales piezas es importante contar con una técnica que nos permita conocer la composición elemental de una pieza sin ser destruida, tal es el caso de la Técnica de Espectrometria por Fluorescencia de Rayos X, cuyas características mas relevantes son:

- 1.- El análisis es absolutamente no destructivo y consiste en la simple excitación de la muestra por medio de una fuente radiactiva, la cual produce emisión de rayos X característicos, los cuales son recolectados en un detector y clasificados en un analizador multicanal.
- 2.- El tiempo de análisis es muy pequeño (de alrededor de 100 segundos) lo que permite realizar un gran número de mediciones en un corto intervalo de tiempo.
- 3.- El análisis es superficial, en cuanto que la máxima penetración de los rayos es de 10-20 micras.
- 4.- Es un análisis multielemental lo que nos permite ver al mismo tiempo los elementos que conforman a la muestra.

Se han realizado una serie de estudios de piezas de oro, tal es el caso de Kowalski y Reimers (1972), quienes analizaron una serie de monedas de oro medievales por Fluorescencia de Rayos X y Análisis por Activación Neutrónica. Ellos encontraron valores de plata de alrededor del 11%, 1.5% para cobre y el resto para el oro.

Cesáreo y Von Hase (1973), analizaron piezas de oro romanas (etruscas), pertenecientes a los siglos VIII-VII a.C. Ellos encontraron valores para la plata del 15% al 37% y de cobre del 0.1% al 10%. Para el caso del oro se presentaron valores desde 57.0% hasta 97.7%.

MATERIALES Y METODOS

Fueron analizadas 22 diferentes piezas de oro del Museo del Templo Mayor de la Ciudad de México. Para su análisis se utilizó un sistema de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con los siguientes componentes:

- a) Un detector de Ioduro de Mercurio (HgI_2), perteneciente a Xirius Inc., el cual se encuentra en etapa experimental.
- b) Un amplificador Ortec modelo 572 perteneciente al I.N.I.N.
- c) Colimador para fuentes radiactivas perteneciente a la Universidad de Roma.
- d) Multicanal Norland modelo 5400, perteneciente al I.N.I.N.
- e) 2 fuentes radiactivas de Americio 241 pertenecientes al I.N.I.N.
- f) Computadora Silicon Valley (80286) con coprocesador matemático.
- g) Programas Recyfor y Axil, para la captura de datos y el análisis de espectros.

El tiempo de conteo fue de 100 segundos y en algunas muestras se realizaron de 2 a 4 conteos en diferentes posiciones.

El ángulo de incidencia es de aproximadamente 45° , con una distancia de 3 cm entre la muestra y el detector.

Los espectros de las muestras fueron colectados por el multicanal y de ahí enviados a la computadora para su análisis. Los espectros fueron trabajados por medio del programa Axil.

Para la cuantificación de las muestras se utilizó patrones de laminillas de oro, con plata y cobre en diferentes concentraciones. Se midió la relación existente entre el oro, plata y cobre, con el fin de cuantificar las muestras desconocidas. A continuación se corrigieron los datos de acuerdo a la sensibilidad de los elementos respecto a la fuente de americio, cuya principal línea de emisión es una gamma de 59.5 keV. Este método aunque no nos permite dar un resultado muy exacto, si nos permite dar una aproximación bastante cercana a la real, la única condición es que la suma del oro más cobre más plata sea igual a 100.

RESULTADOS

Los resultados son presentados en la tabla I.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran algunos espectros de las muestras analizadas.

Así mismo se anexan copias de el catálogo del Museo del Templo Mayor, donde se pueden observar las piezas que fueron analizadas en este trabajo.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los rangos de concentración para el oro variaron desde 45.09% hasta 92.01%, para la plata desde 7.99% hasta 47.07%, para el cobre de no detectado hasta 9.39%.

En algunas muestras tales como la CFO26, BPEOP55, P17CR, C168052, y C252938, se presentaron grandes variaciones entre los diferentes conteos de una misma muestra. Esto puede ser explicado, debido a que en algunos casos los conteos se realizaron en diferentes lugares de la pieza pudiendo variar la composición de la misma, por otro lado, el cambio de geometría entre los conteos debido a la estructura de las muestras, así como a las variaciones estadísticas del mismo sistema contribuyeron a las variaciones observadas.

La composición de las piezas de oro precolombinas fueron similares a las encontradas por Cesáreo y Hase (1976), para los oros Etruscos de Italia. Las piezas analizadas por ellos pertenecen al Museo Gregoriano del Vaticano, al Museo Nacional de Villa Giulia y al Museo Nacional de Tarquinia de Roma, Italia.

Las variaciones que se observaron entre los diferentes objetos examinados, se relacionan con las diferentes formas de trabajado que se le dieron a estos objetos, por ejemplo objetos pequeños y con trabajos complicados de trenzado, son los que presentaron menores concentraciones de oro y mayores de plata y cobre (muestras CFO26, CMO2, BPEOP55, y C168052), esto quizás motivado por la necesidad de contar con elementos de mayor dureza y maleabilidad. Por otro lado, objetos con superficie lisa, tales como laminas, orejeras, placas circulares, etc., fueron las que presentaron mayores concentraciones de oro y menores de plata y cobre (muestras PUL126, PC01P23, OOML25, T220012, etc.), esta diferencia es debido a que el oro en estos últimos trabajos no necesita combinarse con otros elementos para la formación de estas estructuras.

Los espectros obtenidos con el detector de Ioduro de Mercurio, fueron bastante claros, para el tiempo de conteo utilizados, sin embargo, la resolución del detector, es aparentemente menor a la de uno de Silicio-Litio. La ventaja de que el detector de HgI₂ no necesita de nitrógeno líquido para su mantenimiento, así como, la facilidad de su transporte lo ubican a la vanguardia para este tipo de trabajos, lo que se confirma con su próximo envío a el planeta Marte por parte de la N.A.S.A.

Por último se puede concluir lo siguiente:

- 1.- Los oros precolombinos de México, presentan concentraciones de oro, plata y cobre, similares a las de oros Etruscos de Italia.
- 2.- Variaciones en el trabajo de las piezas de oro, producen diferencias en las concentraciones de los elementos presentes en los mismos.
- 3.- Cambios en la geometría de las piezas producen variaciones en los conteos de una misma muestra.
- 4.- Es posible realizar análisis "*in situ*" de piezas arqueológicas, utilizando un sistema de detección de Ioduro de Mercurio, aunque la resolución sea menor a la de un Detector de Silicio-Litio.

BIBLIOGRAFIA

- Cesáreo R. y Von Hase F. W. (1976). *Analisi Di Ori Etruschi Del VII Sec. A.C. Con Uno Strumento Portatile Che Impieca La Tecnica Della Fluorescenza X Eccitata Da Radioisotopi*. Congreso Internacional: Aplicaciones de Metodos Nucleares en el Campo de la Opera y del Arte. Roma, Italia. Mayo 24-29.
- Iwaczyk J. S., Dorri N., Wang M., Szczebiot R.W. and Dabrowski A. J. (1991). *20 Element HgI₂ Energy Dispersive X-Ray Array Detector System*. IEEE Nuclear Science Symposium. Santa Fe, Nuevo México, Noviembre 2-9.
- Herglotz H. K. y Birks L. S. (1978). *X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc. New York. 518 pp.

TABLA I. PIEZAS DE ORO PERTENECIENTES AL MUSEO DEL TEMPLO MAYOR.

OBJETO EXAMINADO	Au(%)	Ag(%)	Cu(%)
PULCERA. PUL126			
1.....	80.61	19.39	-----
2.....	82.01	17.99	-----
CASCABEL DE ORO. C168844A			
1.....	78.25	15.96	5.79
2.....	76.85	18.33	4.82
PENDIENTE MINIATURA DE ORO EN FORMA DE LENGUA BIFIDA. P252941			
1.....	76.39	23.61	-----
OREJERA. O8716612			
1.....	76.32	23.68	-----
OREJERA. U8716612			
1.....	75.85	24.15	-----
CUENTA DE FILIGRANA DE ORO No. 26. CF026			
1.....	59.27	35.70	5.03
2.....	54.26	36.87	8.87
PLACA CIRCULAR DE ORO DE UNA PERFORACION No. 23. PC01P23			
1.....	92.01	7.99	-----
2.....	91.93	8.07	-----
OREJERA DE ORO DE MEDIA LUNA No. 25. OOML25			
1.....	82.35	17.65	-----
2.....	82.92	17.08	-----
FRAGMENTO DE BROCHE. B252890			
1.....	79.91	20.09	-----
2.....	78.02	21.98	-----
PLACA CIRCULAR CON DOS PERFORACIONES No. 127. PC2P127			
1.....	73.52	26.48	-----
2.....	73.25	26.75	-----
FRAGMENTO DE CUENTA DE ORO CON NUCLEO DE BARRO. FCBO54			
1.....	78.14	21.86	-----
2.....	76.24	23.76	-----

TABLA I. CONTINUACION.

CASCABEL MINIATURA DE ORO No.			
2. CMOZ			
1.....	67.67	32.33	-----
2.....	66.92	33.08	-----
BROCHE DE PLUMA CON ESPIGA EN			
ORO-PLATA No. 55. BPEOP55			
1.....	69.73	30.27	-----
2.....	56.99	43.01	-----
PULCERA DE 17 CUENTAS			
REDONDAS. P17CR			
1.....	69.03	28.43	2.54
2.....	54.38	42.21	3.41
3.....	52.11	45.44	2.45
CASCABEL DE ORO. C168052			
1.....	45.09	47.07	7.84
2.....	50.20	40.41	9.39
CASCABEL DE ORO. C252938			
1.....	64.21	29.29	6.50
2.....	78.92	19.24	1.84
3.....	73.62	20.65	5.73
PENDIENTE MINIATURA DE ORO EN			
FORMA DE LENGUA BIFIDA.			
P252941			
1.....	79.26	20.74	-----
PENDIENTE DE ORO EN FORMA DE			
LENGUA BIFIDA. P25294			
1.....	69.79	28.91	1.31
2.....	68.03	30.55	1.42
TEJO DE ORO. T220012A			
1.....	75.01	21.06	3.93
2.....	75.20	22.25	2.55
3.....	74.51	23.12	2.37

Spectrum CF026-1.SPE

Iteration 4

ChiSquare =

1.8

Dif = .0

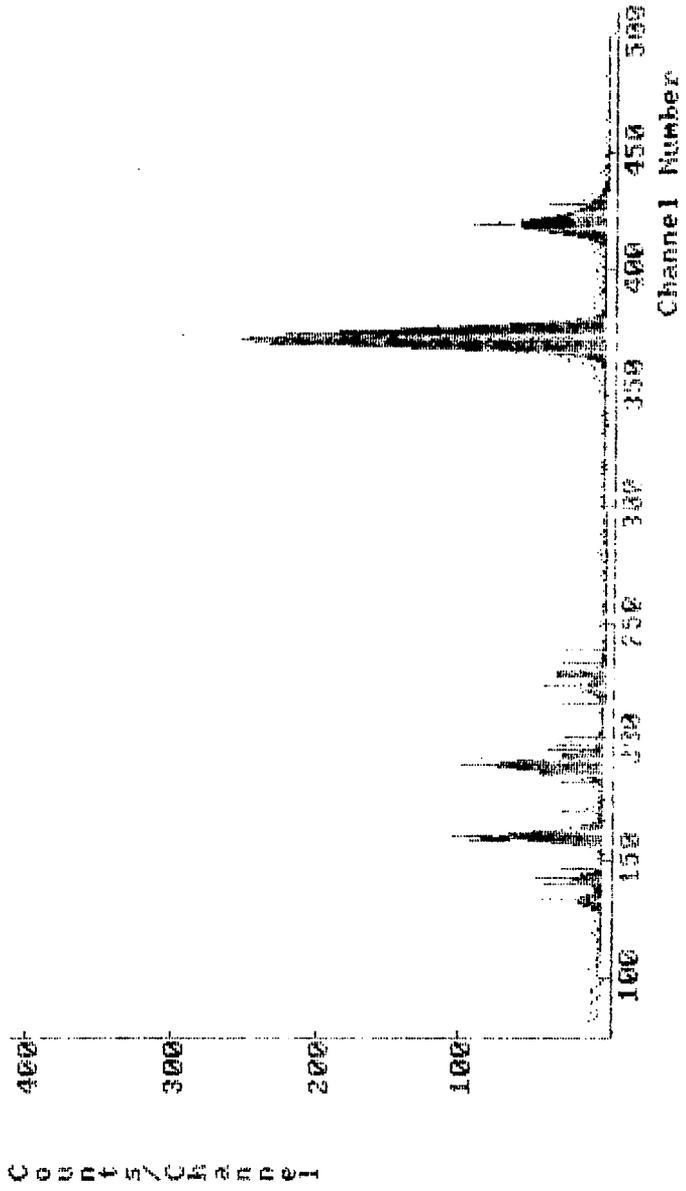


FIGURA No. 1

Spectrum POOLPZJA.SPE

Iteration 5; ChiSquare =

1.6; Dif = .0

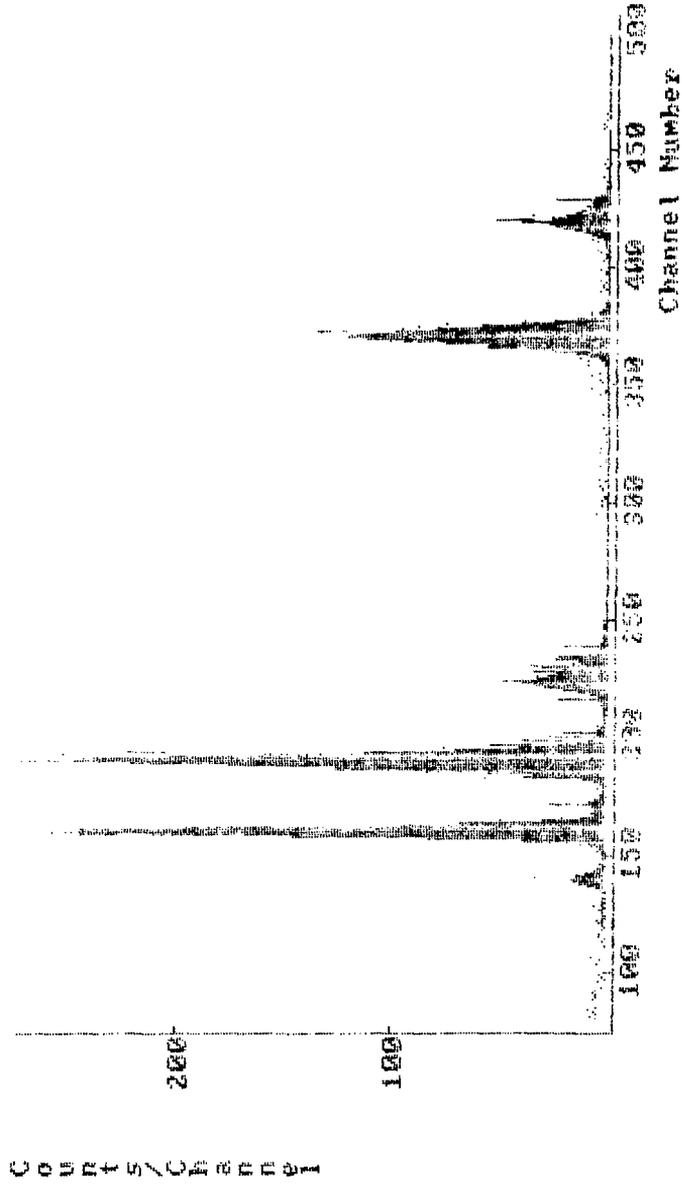


FIGURA No. 2

Spectrum T220012B.SPE Iteration 3: ChiSquare = 2.2; Diff = -0.2

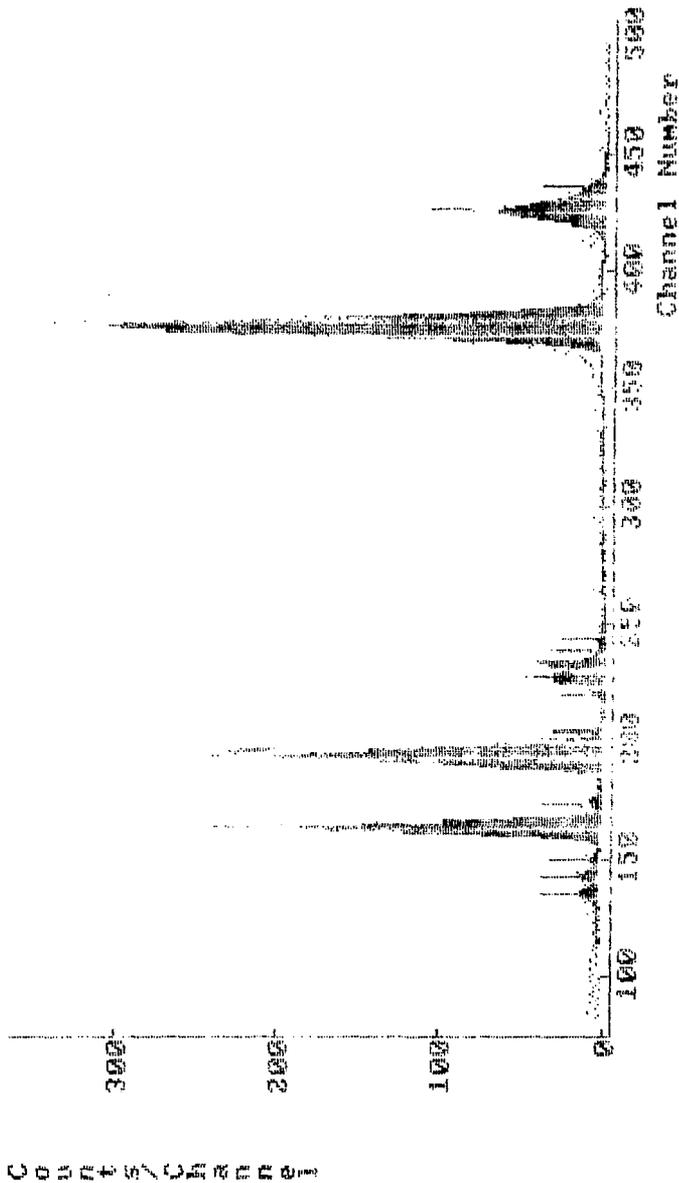


FIGURA No. 3

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

PONENCIA: "ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ALUMINIO POR LA TECNICA DE ANALISIS POR ACTIVACION"

AUTOR (ES): Q.F.B. CARMEN LOPEZ REYES y SILVANO CARDENAS PUEBLA

CURRICULUM VITAE:

Encargada de la Sección de Análisis por Activación en la que ha trabajado desde 1980. Ha participado en cursos de especialización en el extranjero, sobre radioquímica para la determinación de elementos. En el Laboratorio de Análisis por Activación del Centro Nuclear, ha realizado estudios multielementales en todo tipo de materiales: orgánicos, metales, minerales, agua, sedimentos, etc. Su formación académica es la de Q.F.B. con estudios de maestría en Ciencias Nucleares, de la Facultad de Química de la UNAM.

RESUMEN:

El análisis por activación instrumental es una técnica relativamente rápida que nos ayuda a conocer la composición elemental de un material.

Se emplea principalmente en la determinación de elementos traza, pero en el caso de elementos mayores es necesario hacer algunas consideraciones como son las diferentes reacciones nucleares que se llevan a cabo, debido a que el flujo neutrónico es una mezcla de neutrones térmicos y rápidos, lo que nos llevaría a interpretar la presencia y/o cuantificar erroneamente algunos elementos.

En este trabajo se describe la forma en que fue analizado un pedazo de contenedor con aproximadamente un 85% de aluminio. Los elementos que se determinaron fueron zinc, manganeso, antimonio, galio, cobre, cloro y samario.

INSTRUMENTAL

ESTUDIO MULTIELEMENTAL EN ALUMINIO DE ALTA PUREZA EMPLEANDO LA TECNICA DE ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS.

Q.F.B. CARMEN LOPEZ REYES Y
TEC. QUIM. SILVANO CARDENAS PUEBLA

RESUMEN.

Al emplear la técnica de Análisis por Activación en el estudio de materiales de alta pureza, es necesario tomar en consideración los diferentes tipos de reacciones nucleares que se llevan a cabo en un reactor. Esto nos ayudará a evitar errores al considerar la presencia de algunos elementos como parte de la composición del material.

En éste trabajo se realizó el análisis de un trabajo de contenedor de aluminio con una pureza del 90%, empleando los neutrones térmicos del reactor.

Los elementos determinados fueron: Al, Cu, Mn, Cl, Ga, Na, Zn, Sb y Sm.

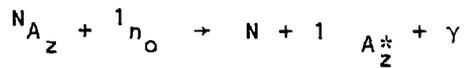
INTRODUCCION.

La técnica de análisis por activación es ampliamente usada en la determinación de elementos traza en todo tipo de materiales sólidos y líquidos. Tiene como características al ser una técnica sensible, multielemental y no destructora.

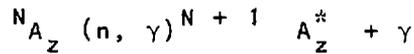
Este trabajo se desarrolló en el laboratorio de análisis por activación del Departamento de Análisis Químicos del Centro Nuclear de México, que cuenta con un reactor tipo piscina, TRIGA MARK III

La muestra es sometida al flujo de neutrones provenientes, la reacción que se lleva a cabo es la captura neutrónica, dando como resultado un isótopo radiactivo del elemento original, éste radioisótopo al decaer emite radiaciones β y γ características.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



La reacción breve es:



La radiación incluida es medida empleando un detector de estado sólido de germanio hiperpuro, acoplado a un analizador de altura de pulso de 8192 canales, calibrado a 1 KeV/canal.

Es necesario considerar que el flujo neutrónico es una mezcla de neutrones rápidos, epitérmicos y térmicos. Dada la pureza del material es muy probable que se lleven a cabo las reacciones (n, p); (n, Zn); n, α); esto se puede explicar con la ecuación general de activación:

$$A = N \psi \Theta \pi \left(1 - e^{-\frac{0.693 T_i}{T 1/2}} \right)$$

donde:

A Actividad del radionúclido a un tiempo T_i de irradiación.

N Número de átomos blanco presentes

ψ Flujo neutrónico

Θ Abundancia isotópica

π Sección transversal

T_i Tiempo de irradiación

$T 1/2$ Vida medio del radionúclido

EXPERIMENTACION.

I. Análisis cualitativo

La muestra de aluminio se corta en trozos pequeños, se lavan con agua y acetona para eliminar contaminantes externos, ya secos se seleccionan trozos pequeños (≈ 8 mg) y se preparan para su irradiados por 1 seg., 1 min., 5 min y 30 min.

Una vez activo el material, se cuenta en el espectrómetro gamma y se obtiene el espectro, se seleccionan las fotocopias y se marcan los máximos de cada pico. La identificación se lleva a cabo empleando tablas de energía (Leclere, 1974) y el manual de espectros gamma (Crou Thamel, 1975).

Los elementos identificados fueron

Al, Cu, Mn, Cl, Ga, Na, Zn, Sb y Sm

II. Análisis cuantitativo

a) Características nucleares.

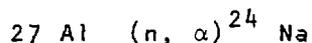
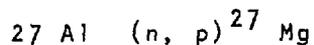
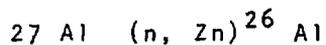
Radionúclido	T 1/2	E (KeV)
Al - 28	2.31 m	1779
Cl - 38	37.29 m	1642
Mg - 27	9.45 m	844
Mn - 56	2.58 h	846
Zn - 69	13.8 h	439
Na - 24	15 h	1368
Ga - 72	14.3 h	834
Cu - 64	12.8 h	1346
Sb - 122	2.75 d	564
Sm - 155	1.96 d	103

m - minutos

h - horas

d - días

b) Reacciones nucleares de interferencia



Se observa que el Mg y el Na son productos de reacciones de interferencia por lo que no se cuantificaron, debido a que no se puede diferenciar si son componentes normales del material o si son solo producto de la reacción.

c) Cuantificación.

La cuantificación se llevó a cabo empleando la técnica del comparador, que consiste en irradiar en el mismo rabbit la muestra y el patrón multielemental.

Una vez irradiados se dejan decaer el necesario y se cuentan por separado empleando la misma geometría de conteo en el espectrómetro gamma.

Las condiciones de cuantificación fueron:

i) Tiempo de irradiación 1 seg.

Tiempos de decaimiento

1er. conteo 10 min - 3 lucitas

2do. conteo 20 min - contacto

Elementos	Concentración
-----------	---------------

Al	122 μg
----	-------------------

Al	103.1 μg
----	---------------------

ii) Tiempo de irradiación 1 min

Tiempo de decaimiento 3 h

Mn	8.48 μg - contacto
----	-------------------------------

iii) Tiempo de irradiación 30 min

Tiempo de decaimiento:

1er. conteo 24 h

2do. conteo 2 d

Elemento	Concentración
Cu	31.2 µg
Zn	205.96 µg
Ga	16.4 µg
Sb	8.3 µg
Sm	2.58 µg

Una vez obtenida la información, se determinan para cada elemento las áreas bajo la curva de la muestra y el patrón, se hace la corrección por decaimiento empleando la siguiente ecuación:

$$A_f = A_o e^{-\lambda t}$$

donde:

A_f - Actividad final

A_o - Actividad inicial

λ - Constante de decaimiento

t - Tiempo de decaimiento

Una vez corregidas las actividades se aplica la siguiente relación:

$$\frac{A_{fm}}{A_{fp}} = \frac{W_m}{W_p}$$

$$W_m = \frac{A_m}{A_p} W_p$$

- W_m - Concentración del elemento en la muestra
- W_p - Concentración del elemento en el patrón
- A_m - Actividad inicial de la muestra
- A_f - Actividad inicial del patrón

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos

Tabla 1. Composición del contenedor de aluminio

Elemento	Concentración
Al	89.44 ± 1.35% µg/g
Cu	1070.56 ± 226 µg/g
Mn	257.39 ± 1.25 µg/g
Cl	5598.03 ± 495.75 µg/g
Ga	221.12 ± 9.75 µg/g
Zn	1163.61 ± 200.96 µg/g
Sb	3.49 ± 0.28 µg/g

CONCLUSION:

La técnica de análisis por activación es empleada principalmente en la determinación de elementos traza. Cuando se analizan materiales de alta pureza, es necesario considerar las reacciones nucleares de interferencia que se pueden producir debido a la naturaleza del flujo neutrónico. Esto ayuda a evitar el considerar algunos elementos como parte de la composición del material.

REFERENCIAS.

1. CROUTHAMEL, C.E., Applied gamma ray spectrometry, Pergamen Press, great Britain, 1975.

2. Z. C. LECLERC, A. Cornes, Neutron activation analysis tables
Heyden and Son Std., London, 1974
3. M. RAKOVIC, Activation Analyssis, Idiffe Books LTD, London,
1970.
4. A. TRAVESI. Análisis por Activación Neutrónica, servicios
de publicaciones de la JEN, Madrid, 1975

MESA No. 12: QUIMICA ANALITICA

INSTITUCION: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

PONENCIA: "DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SEMICUANTITATIVA DE Al, Ca, Fe, Na y Si EN MINERALES Y ROCAS"

AUTOR (ES): GERARDO BARRAGAN RIOS, ING. ROMEO F. RODRIGUEZ LOYA Y QUIM. FRANCISCO ABASCAL GARRIDO.

CURRICULUM VITAE:

Técnico Especializado, en el área Espectrografía de Emisión, con una experiencia de 19 años en la Industria Nuclear. Ha trabajado diferentes técnicas analíticas dentro del Departamento de Análisis Químicos. Actualmente desarrolla la técnica de disco rotatorio para incorporarla al trabajo cotidiano de la Sección de Espectrometría de Emisión.

RESUMEN:

Se describe un método para determinar semicuantitativamente Al, Ca, Fe, Na y Si en Minerales y rocas, se emplea la técnica de combustión total que utiliza en forma conjunta óxido de Germanio (GeO_2) y tetraborato de Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), el primero actúa como regulador y patrón interno, y el segundo como regulador y fundente. La excitación se lleva a cabo en un espectrógrafo de emisión de tres metros de longitud focal. Para certificar los resultados obtenidos, se hace un estudio comparativo con la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

**DETERMINACION ESPECTROGRAFICA SEMICUANTITATIVA DE
Al, Ca, Fe, Na y Si EN MINERALES Y ROCAS**

Téc. Gerardo de J. Barragán R.
Quím. Francisco Abascal G.
Ing. Romeo F. Rodríguez L.
I.N.I.N.

1. INTRODUCCION.

El Departamento de Análisis Químicos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, para realizar su función dentro de la Gerencia de Servicios Técnicos Nucleares está dividida en cuatro áreas de trabajo analítico que son: Area de Análisis Convencionales e Instrumentales; Area de Espectroquímica; Area de Análisis por Activación Neutrónica y Area de Fluorescencia de Rayos X. Dentro de estas cuatro áreas se realizan los análisis químicos multielementales convencionales e instrumentales; espectroquímicos y por técnicas analíticas nucleares de muestras diversas para usuarios internos y externos del ININ, desarrollando también nuevos métodos acordes con las necesidades que se presentan.

Una de las necesidades analíticas cotidianas en la sección de Espectroquímica, es la de dar respuesta inmediata a un sin número de análisis de la más variada naturaleza, teniendo en cuenta solamente el orden de concentración de uno o varios elementos de interés.

El presente trabajo tiene como finalidad, desarrollar un método espectroquímico semicuantitativo de gran utilidad para la determinación de: Al, Ca, Fe, Na y Si en minerales y rocas. Dicho método consiste en mezclar la muestra y patrones con Oxido de Germanio (GeO_2), que actúa como regulador y patrón interno; de Tetraborato de Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), empleado como regulador y fundente. Para cubrir un amplio intervalo de concentraciones se utiliza combustión total de la muestra mediante arco de corriente continúa de 10 amperes que permite obtener sensibilidades aceptables a pesar de la dilución previa de los patrones y muestras con grafito para la determinación de concentraciones elevadas.

La excitación se lleva a cabo en un espectrógrafo de emisión de 3 m de distancia focal, con rejilla de difracción de 30000 surcos por pulgada y tiempo de exposición de 30 seg. Los resultados se obtuvieron a lo largo de diez días consecutivos analizando cada día una muestra, representativa del patrón certificado NBS-1C, en idénticas condiciones de peso y excitación; empleando para esto, el método de comparación de las densidades de ennegrecimiento de las líneas espectrales entre los patrones previamente preparados y las muestras patrón NBS-1C.

2. FUNDAMENTO.

Los análisis semicuantitativos tienen como finalidad poder determinar en muestras de la más variada naturaleza, el orden de concentración de un elemento por comparación de la densidad de ennegrecimiento de una de sus líneas características con respecto a la de la misma línea en una serie de patrones excitados en idénticas condiciones que la muestra.

Los patrones se preparan generalmente, a partir de un material base (sulfato amónico, grafito, óxido de cobre, carbonato sódico, etc.) al que se le añaden los distintos elementos de interés, normalmente en forma de óxidos variando su concentración. La muestra se mezcla en proporción adecuada, según la concentración de los elementos con el mismo material base utilizado para los patrones, excitándose en las mismas condiciones que aquéllos.

2.1. Métodos de Análisis Semicuantitativo.

Según el procedimiento utilizado para la comparación de las densidades de ennegrecimiento de las líneas entre patrones y muestras, los métodos semicuantitativos pueden ser: Método de comparación de líneas por interpolación visual; Método de dilución; Método de aparición de las líneas últimas.

2.1.1. Método de Comparación de Líneas por Interpolación Visual.

Se basa en un examen visual comparativo entre un espectro desconocido y una serie de espectros patrones, utilizando un densitómetro comparador de doble campo. En el caso de que la densidad de ennegrecimiento de una línea en la muestra problema no corresponda a ninguna de las líneas espectrales de los patrones, se interpolará visualmente la línea problema con las densidades mayor y menor de las líneas espectrales de los patrones. Para facilitar esta interpolación, algunos autores hacen uso indistinto de dos sectores, que permiten la apreciación de las densidades en función ya sea, de la longitud de la línea en el espectro o bien por el número de escalones que aparecen; estos dos sectores son: Sector logarítmico y Sector escalonado respectivamente.

2.1.2. Método de Dilución.

Este método descrito por Mitteldorf, se basa en una serie de diluciones de la muestra, para que a través de dichas diluciones la concentración de los elementos constituyentes sea lo más parecida posible a la de los patrones.

2.1.3. Método de Aparición de las Líneas Últimas.

Dicho método se funda en que el espectro de un elemento posee, en general, varias líneas últimas de diferente sensibilidad, de forma que cada una de

ellas no aparecerá más que a una concentración dada del elemento en la muestra. Así por ejemplo, se ha encontrado que en unas condiciones determinadas, las líneas últimas del aluminio aparecen a las siguientes concentraciones mínimas: 3082Å 0.01% 2575Å 0.1%; 2367Å 0.3% 2378Å 1.0% y 3054Å 3.0% 3060Å 1.0%. Por lo que la aparición de algunas de estas líneas en el espectro de la muestra nos dirá una orden de concentración del aluminio en la misma.

3. DILUCION ESQUEMATICA DE PATRONES.

Se han preparado una serie de 7 patrones cuyas concentraciones en tanto por ciento de óxido sobre la muestra son:

T A B L A 1

	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , SiO_2	10%	3%	1%	0.3%	0.1%	0.03%	0.01%
Na_2O	—	3%	1%	0.3 %	0.1%	0.03%	0.01%

4. PREPARACION DE MUESTRAS Y PATRONES.

4.1. **Muestra diluida 1:9.** Una parte representativa de la muestra original bien pulverizada, se diluye con grafito Q.P. en proporción 1:9 y se mezcla con los portadores GeO_2 y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en la proporción siguiente:

0.1 g de muestra (1:9)
 0.1 g de GeO_2
 0.3 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 0.3 g de Polvo de grafito

4.2. **Muestra original.** Una parte representativa de la muestra original bien pulverizada, se mezcla con los portadores GeO_2 y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en la proporción siguiente:

0.1 g de Muestra original
0.1 g de GeO_2
0.3 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
0.3 g de Polvo de grafito

4.3. Patrones. Una parte representativa de cada uno de los patrones previamente preparados (0.1 g) se mezclan con los portadores GeO_2 y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en la proporción siguiente:

0.1 g de Patrón (1,...7)
0.1 g de GeO_2
0.3 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
0.3 g de Polvo de grafito

4.4. Peso de electrodos para la Impresión. Para análisis semicuantitativo se impresionan los espectrogramas de patrones y muestras por triplicado en electrodos de grafito nacional de $1/4 \text{ } \emptyset$ y 11 mm de longitud con cráter de $4 \times 4.5 \text{ mm}$ y un peso de 30 mg.

5. CONDICIONES DE EXCITACION.

Espectrógrafo: Baird Atomic de 3 m de distancia focal.
Calibrado según procedimiento P.AQ-025.
Verificado por G. de Calidad (ININ)(SINALP).

Excitación: Arco de corriente directa de 10 amp y 110 volts.

Electrodos: Grafito Nacional. Anodo $1/4 \text{ } \emptyset$ y 11 mm de longitud con cráter de $4 \times 4.5 \text{ mm}$.
Cátodo: $1/4 \text{ } \emptyset$ terminado en punta.

Distancia entre:
Electrodos: 4 mm.

Iluminación del:
Espectrógrafo: Imágen sobre la abertura.

Abertura: 15μ hecha en México.

Tiempo de Exposición: 30 seg.

Rejilla de difracción: 30 k.

Zona Espectral: De 2200 a 3500 A

5.1. Registro de Espectros.

- Emulsión Fotográfica: Eastman Kodak S.D. # 1
- Revelador: Kodak D-19.
- Fijador: Kodak F-5.

5.2. Tiempo de Revelado.

- Fotoprocador de revelado: Barid Atomic con lavado y secado de placas.
- Sol. reveladora: 4.0 min.
- Sol. Neutralizadora: 30 seg.
- Sol. Fijadora: 10 min.
- Tiempo de lavado: 10 min.
- Tiempo de secado: 10 min.

5.3. Líneas Utilizadas.

<u>Elemento</u>	<u>Línea/Å</u>	<u>Intervalo de Concentración</u>
Al	2660.4	10% - 0.3% Al_2O_3
Al	3082.2	0.3 - 0.01% Al_2O_3
Ca	3179.3	10% - 0.01% CaO
Fe	2767.5	10% - 1.0% Fe_2O_3
	2599.57	1.0% - 0.01% Fe_2O_3
Na	3302.3	3% - 0.01% Na_2O
Si	2528.1	10% - 0.01% SiO_2

6. RESULTADOS.

Para efectuar la determinación, se utiliza un densitómetro de doble campo. Marca Baird Atomic. Modelo RC-5, empleando el método de comparación de líneas por interpolación visual, que es un examen visual comparativo entre un espectro desconocido y una serie de espectros patrones. Esta operación se hace con cada uno de los elementos problema por triplicado. Ha de tenerse presente que las concentraciones obtenidas para las muestras diluidas deberán de multiplicarse por diez.

7. ESTUDIO COMPARATIVO.

Para certificar nuestros resultados, analizamos un patrón de NBS-1C cuyas concentraciones en % de óxido sobre la muestra son las siguientes:

Compuesto	NBS - 1C	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅
Al ₂ O ₃	1.30 %	1.25	1.28	1.32	1.28	1.35
CaO	50.3 %	51.01	50.5	52.03	50.5	49.05
Fe ₂ O ₃	0.55 %	0.60	0.58	0.65	0.60	0.65
Na ₂ O	0.02 %	0.02	0.015	0.023	0.028	0.03
SiO ₂	6.84 %	6.92	7.00	6.52	7.09	7.50

Compuesto	NBS - 1C	D ₆	D ₇	D ₈	D ₉	D ₁₀
Al ₂ O ₃	1.30 %	1.28	1.29	1.31	1.29	1.27
CaO	50.3 %	50.5	52.01	51.3	50.5	50.0
Fe ₂ O ₃	0.55 %	0.60	0.58	0.65	0.61	0.65
Na ₂ O	0.02 %	0.025	0.023	0.023	0.018	0.019
SiO ₂	6.84 %	6.85	6.92	7.00	6.50	7.20

8. CONCLUSIONES.

- Por la respuesta de las líneas espectrales estudiadas, se puede llegar a concluir, que se puede desarrollar un método cuantitativo, que permita la determinación de los elementos propuestos con una mayor exactitud y precisión.
- El método desarrollado es de gran interés para posteriores análisis por vía química o espectroquímica, ya que da un orden de concentración de los elementos en cuestión y hace posible prever las interferencias que se puedan presentar.
- Permite la respuesta inmediata en grandes series de muestras, con el consiguiente ahorro de tiempo y de costo.

9. REFERENCIAS.

1. "Chemical Spectroscopy".
W.R. Brode.
John Wiley and Sons. Inc., New York, 1952.
2. "Principles and Practice of Spectrochemical Analysis".
N.H. Nachtrieb.
Mc Graw-Hill Book, Co. Inc., New York, 1950.
3. "Curso sobre Espectrometría de Emisión y de Absorción Atómica y sus Aplicaciones al Análisis Químico".
Carlos Capdevila, Experto de Asistencia Técnica de la OIEA.
México. 1969.
4. "Informe sobre Espectrometría de Emisión".
Carlos Capdevila, Experto de Asistencia Técnica de la OIEA.
México. 1969.
5. "Wavelength Tables".
Massachusetts Institute of Technology.
7th. Edition. Hallifax Lithograph Corporation
Cambridge. Massachusetts. USA 1969.

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

Temas de interés común:

- 1.- En esta mesa fueron presentadas nueve ponencias en las que estuvieron representadas siete técnicas analíticas, que son las siguientes:
 1. de Microscopía Electrónica de Barrido.
 2. de Cromatografía de Gases.
 - 1 de Fluorescencia de Rayos X.
 - 2 de Cromatografía de Iones.
 - 1 de Espectrometría.
 - 1 de Análisis por Activación Nuclear.
 - 1 de Potenciometría Apoyada en Programas de Cómputo.

- 2.- Se encontraron convergencias en varias áreas de la química analítica y se proponen intercambios de muestras y comparaciones de resultados analíticos interlaboratorios con el fin de evaluar y validar técnicas instrumentales.

- 3.- Propuestas:
 - a.- Se propusieron varias técnicas analíticas en las que se trabajará de inmediato.
 - b.- Se proponen fechas para visitas recíprocas interlaboratorias con los propósitos de concretar proyectos de trabajo de interés común y de invitar a otras personas a participar en nuestras áreas de interés.
 - c.- Se propone que los próximos seminarios sean de mayor de mayor duración con el fin de que se expongan los trabajos de manera más completa y para que más gente participe y exista mayor probabilidad de generar trabajos interinstitucionales.

d.- Se propone generar un directorio de los laboratorios y del personal que trabaja sobre técnicas y materiales comunes, esto con el fin de establecer nuevas vías de comunicación.