



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**ESTUDIO CROMATOGRAFICO DEL FOSFATO DE TRIBUTILO  
(TBP) Y SUS PRODUCTOS DE DEGRADACION**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**Q U I M I C O**

**P R E S E N T A :**

**JOSE LUIS JURADO BAIZAVAL**

**MEXICO, D. F.**

**1980**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTUDIO CROMATOGRAFICO DEL FOSFATO DE TRIBUTILO (TBP)  
Y SUS PRODUCTOS DE DEGRADACION**

**C O N T E N I D O**

<b>1. INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. PROCESO DE PURIFICACION DEL URANIO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. EL FOSFATO DE TRIBUTILO Y SUS PRODUCTOS DE DEGRADACION DENTRO DEL PROCESO DE PURIFICACION DEL URANIO. ....</b>	<b>5</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>10</b>
<b>3. BREVE INTRODUCCION A LOS METODOS USADOS .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. DEFINICION DE <math>R_f</math> Y SU RELACION CON EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION .....</b>	<b>13</b>
<b>3.2. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.1. Flujo óptimo del gas acarreador .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE DATOS .....</b>	<b>18</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. CROMATOGRAFIA EN PAPEL .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1.1. Material usado .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1.2. Reactivos utilizados .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1.3. Dimensiones del papel .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1.4. Revelador usado .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1.5. Fase móvil .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1.6. Saturación de cámara .....</b>	<b>22</b>
<b>4.1.7. Separación y purificación del <math>H_2MBP</math> y del <math>HDBP</math> ..</b>	<b>22</b>
<b>4.1.7.1. Determinación de la pureza del <math>H_2MBP</math> .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.7.2. Determinación de la pureza del <math>HDBP</math> .....</b>	<b>25</b>

4.1.8. Estudio cuantitativo de cromatografía en papel ..	26
4.1.8.1. Estudio del área de la mancha producida de acuerdo a la cantidad aplicada .....	26
4.1.8.2. Estudio Cuantitativo en mezclas .....	27
4.2. CROMATOGRAFIA GAS - LIQUIDO .....	28
4.2.1. Metilación de muestras .....	28
4.2.1.1 Síntesis del diazometano .....	28
4.2.1.2. Reacciones de metilación .....	30
4.2.2. Material utilizado .....	33
4.2.3. Elección de la columna apropiada .....	31
4.2.4. Determinación del flujo óptimo del gas acarreador .....	33
4.2.5. Estudio sobre la respuesta del detector .....	34
4.2.6. Estudio de la posibilidad de detectar y cuantificar los productos de degradación del TBP en la mezcla queroseno-TBP .....	36
5. RESULTADOS Y DISCUSION ....	38
5.1. CROMATOGRAFIA EN PAPEL .....	38
5.1.1. Selección de la fase móvil .....	38
5.1.2. Sobre la presaturación de la cámara .....	40
5.1.3. Pureza del H <sub>2</sub> MBP .....	44
5.1.4. Pureza del HDBP .....	45
5.1.5. Resultados del estudio cuantitativo por cromatografía en papel .....	46
5.1.5.1. El caso del TBP y el ácido fosfórico .....	57
5.1.6. Resultados del estudio en mezclas .....	58
5.2. CROMATOGRAFIA GAS - LIQUIDO .....	61
5.2.1. Elección de la columna .....	61
5.2.2. Flujo óptimo del gas acarreador .....	64
5.2.3. Resultados sobre la respuesta del detector con las sustancias en estudio .....	67
5.2.4. Resultados sobre la posibilidad de determinar los productos de degradación en una mezcla queroseno-TBP .....	78

<b>CONCLUSIONES</b>	.....	<b>83</b>
<b>FIGURAS</b>	.....	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	.....	<b>96</b>

## 1. INTRODUCCION.

### 1.1. PROCESO DE PURIFICACION DEL URANIO.

En la actualidad, en que la demanda de energía es cada día mayor, se ha tratado de explotar otras fuentes energéticas, y entre las nuevas fuentes ha tomado importancia la energía nuclear, principalmente la que se genera del uranio como materia prima, el cual se obtiene a partir de minerales como la carnotita y la tiuyamunita.

El contenido de uranio en la corteza terrestre es bajo y los depósitos de concentración alta son escasos, así que la purificación de este elemento involucra varias etapas que se muestran en el diagrama 1 y se explican brevemente a continuación.

Puesto que el mineral tiene una concentración pequeña de uranio (cuando más del 10%), cuando se extrae de la mina es necesario realizar una preconcentración, esta se efectúa más frecuentemente por métodos químicos debido a que es más selectiva. Si el uranio se encuentra en el mineral de interés en forma tetravalente, en el proceso de preconcentración se le agrega un oxidante y de ser necesario un catalizador, para asegurar que todo el uranio este en su forma hexavalente ( $UO_2^{2+}$ ) que es soluble.

El producto de la preconcentración contiene una alta proporción de uranio, generalmente superior al 50% en  $U_3O_8$ , así que se realiza una purificación muy selectiva para obtener algún derivado de uranio puro. Los métodos de purificación más comunes son los de intercambio iónico en una resina o el de extracción

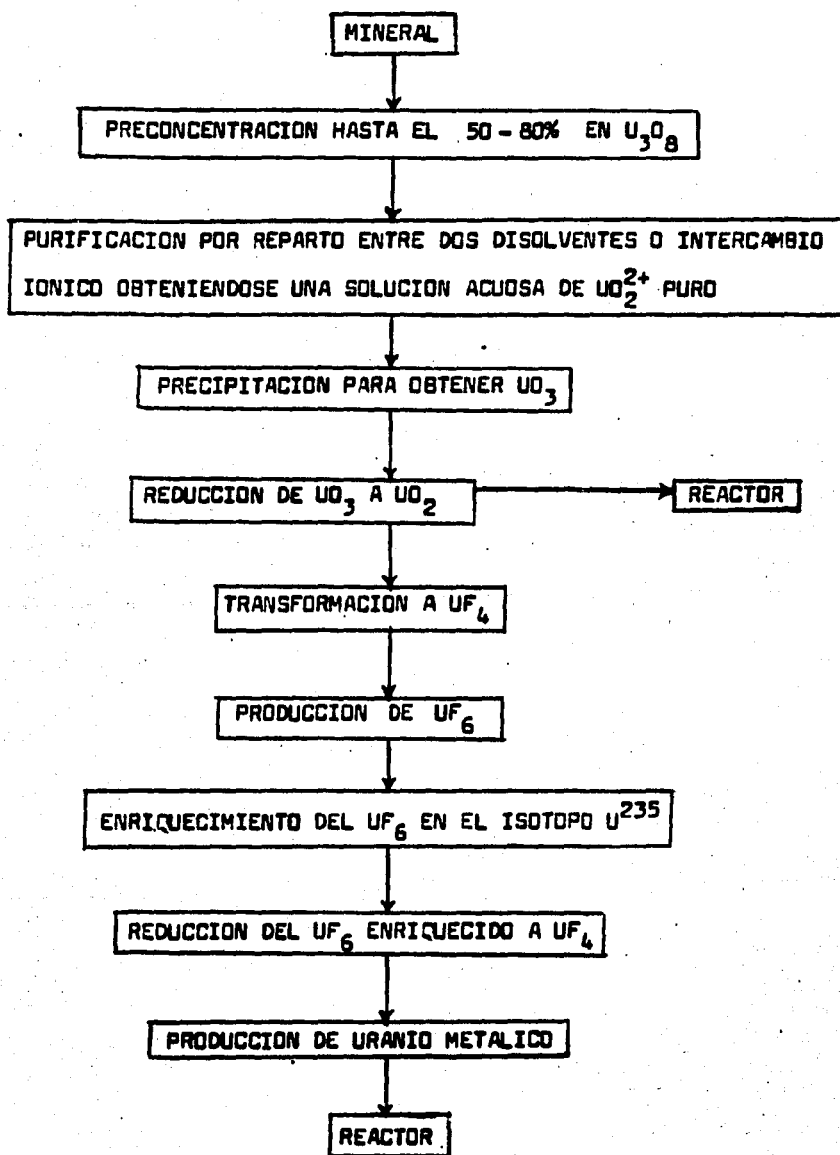


DIAGRAMA 1. Esquematzación de la obtención de uranio para la producción de energía nuclear (principalmente).

por disolventes inmiscibles. El primero se prefiere cuando la cantidad de uranio es pequeña, y el segundo se usa industrialmente para grandes cantidades.

El método de extracción por disolventes consta de dos etapas: en la primera de ellas se efectua una extracción en la que se pone en contacto una fase acuosa resultado de la preconcentración del mineral y una fase orgánica, con objeto de que a la fase orgánica pase una especie constituida de uranio y el agente extractor. Esta especie debe ser preferentemente soluble en la fase orgánica y debe ser específica para el uranio, de manera que no forme complejos, solubles en la fase orgánica, con otros cationes.

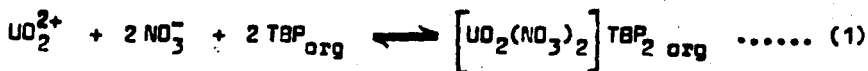
En la segunda etapa se pone la fase orgánica de la extracción anterior, que ahora esta cargada de uranio, en contacto con agua desionizada para que el uranio pase a la nueva fase acuosa y se genere una solución de uranio puro.

Los agentes extractores de mayor importancia son los derivados alquílicos del ácido fosfórico o aminas. El uranio se extrae con los derivados del ácido fosfórico porque con ellos forma complejos solubles en la fase orgánica. Se prefiere el uso de esteres dialquílicos y trialquílicos.

De los derivados trialquílicos, el que se usa preferentemente es el fosfato de tributilo (más correctamente fosfato de tri-n-butilo y que en lo subsiguiente se simbolizará como TBP). Como esta sustancia y sus productos de degradación son el objeto de estudio de este trabajo, se abundará a continuación sobre el tema.



La reacción de extracción con el TBP es la siguiente:



de la que se deduce que para que se forme la especie extraíble en la fase orgánica, en la fase acuosa debe existir el ion nitrato; por lo que, si no lo contiene, se le debe agregar el producto de la preconcentración. Generalmente se le agrega ácido nítrico hasta que tenga una concentración de 3M. Con esta alta concentración de ácido se disuelve mucha de la materia insoluble y se asegura que el equilibrio (1) se desplace hacia la formación del complejo extraíble en la fase orgánica, además se requiere de un medio ácido para asegurar que sea  $\text{UO}_2^{2+}$  la especie del uranio que predomine, ya que en medios alcalinos predominan los uranatos que son insolubles.

Ya que se formó el complejo en la fase orgánica, se procede a realizar un lavado para quitar impurezas indeseables como el molibdeno y el vanadio. Este lavado se efectúa con agua desmineralizada acidulada con ácido nítrico, conteniendo iones nitrato o nitrato de uranilo que se recircula a la parte de la extracción inicial.

La disolución orgánica que ahora tiene al uranio en su forma compleja, se pone en contacto con agua desmineralizada para efectuar la desextracción que conduce a la formación de una disolución de nitrato de uranilo puro.

Teniendo al nitrato de uranilo puro en solución acuosa, es necesario eliminar el ion nitrato, lo que se logra precipitando el uranio con hidróxido de amonio o urea. El precipitado de

uranato de amonio se descompone térmicamente para producir el trióxido de uranio ( $UO_3$ ). Otra alternativa es tratar la disolución de nitrato de uranilo para generar el ácido peroxiuránico que también se descompone térmicamente para formar el  $UO_3$ .

La etapa siguiente consiste en reducir el uranio para formar el dióxido de uranio, lo que generalmente se hace con hidrógeno.

De acuerdo al uso que se le vaya a dar, el uranio puede usarse directamente como dióxido de uranio, o se le aplica otro procedimiento para enriquecerlo en el isótopo 235 y transformarlo a uranio metálico.

Bibliografía general, que se encuentra al final del trabajo, para esta sección: (12), (13) y (14).

## 1.2. EL FOSFATO DE TRIBUTILO Y SUS PRODUCTOS DE DEGRADACION DENTRO DEL PROCESO DE PURIFICACION DEL URANIO.

Cuando se inició la purificación del uranio a nivel de planta piloto en países que contaban con la tecnología necesaria, se mantuvo un control en todas las etapas de este proceso con el objeto de evaluar constantemente su eficiencia.

En el método de purificación del uranilo por extracción con disolventes, usando el fosfato de tributilo como agente extractor, se notó que la eficiencia de esta parte del proceso disminuía considerablemente con el paso del tiempo, lo que ocasionó que se iniciaran estudios para encontrar la razón de este fenómeno y solucionar este problema.

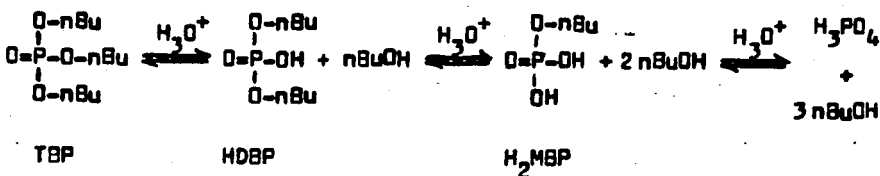
El problema podría estar ocasionado por la presencia de alguna sustancia que formara algún complejo con el uranio soluble en la fase orgánica y que no pudiera ser reextraído, o bien alguna sustancia que ocasionara la baja en el rendimiento de la purificación. También había que considerar que se presentaban problemas de emulsificación que no permitían una buena separación de las fases.

Como en el proceso no se introducían otros reactivos, la(s) sustancia(s) debía(n) generarse dentro de la fase orgánica, puesto que esta es la que se recircula en el proceso. De aquí que los estudios se enfocaran hacia los productos de degradación del disolvente usado (que puede ser queroseno, hexano, dodecano técnico, etc.) y del agente extractor (fosfato de tributilo).

Dado que el proceso se realiza en presencia de un medio muy ácido ( $\text{HNO}_3$  3M) y de radioactividad, se de esperarse que los productos de degradación provengan de la oxidación, hidrólisis y/o radiólisis.

Los estudios realizados sobre la degradación del disolvente <sup>(1,2)</sup> mostraron que la influencia de esta degradación sobre la baja en eficiencia del proceso de extracción no era considerable, quedando los productos de degradación del fosfato de tributilo como posibles causantes.

El fosfato de tributilo se hidroliza consecutivamente hasta formar ácido fosfórico según:



Como el ácido fosfórico y el fosfato ácido de mono-n-butilo ( $\text{H}_2\text{MBP}$ ) son muy solubles en fase acuosa, los estudios se centraron sobre el fosfato ácido de di-n-butilo, y condujeron a establecer que el HDBP o fosfato de dibutilo forma un complejo con el uranio según:



De donde se deduce que la especie formada con el HDBP no depende de la concentración de nitratos en la fase acuosa como es el caso del complejo formado con TBP (eq. 1). También se puede concluir que el compuesto formado por el uranio con el HDBP es neutro, además de ser más estable que el correspondiente al TBP, como lo muestran las constantes de equilibrio<sup>(4)</sup>, que para la reacción (2) es del orden de  $10^5$  y para la reacción (1) es de aproximadamente 10. De aquí se desprende que la especie que contiene  $\text{DBP}^-$  es difícilmente reextraíble, además que esta requiere la presencia de  $\text{H}^+$  en la fase acuosa, lo que no es el caso en el procedimiento industrial, pues la reextracción se realiza con agua desmineralizada.

Si se considera el efecto de la acidez de la fase acuosa que contiene el producto de la preconcentración se tiene que, para iguales concentraciones de las especies participantes, en medio ligeramente ácido o alcalino el uranio se extrae primordialmente por el HDBP. En medios muy ácidos el uranio se extrae principalmente por el TBP.

Aunque el HDBP se encuentre en pequeñas proporciones, aun a partir de  $10^{-4}M^{(7)}$ , su efecto es apreciable, puesto que ocasiona que el uranio quede retenido en la fase orgánica. El hecho de que su efecto sea tan considerable ha conducido, a partir de datos experimentales, a postular la formación de especies en que intervienen tanto el HDBP como el TBP:  $UO_2NO_3DBP \cdot TBP^{(4)}$

La hipótesis de que la baja en la eficiencia se debe al HDBP se ve reforzada debido a que tanto esta especie, como el  $H_2MBP$  tienen estructuras que les confieren características de agentes tensoactivos, explicando así la emulsificación observada.

Una vez que se encontró la razón de la baja en la eficiencia del proceso, se procedió a buscar la forma de eliminar el HDBP de la fase orgánica en el momento en que su concentración fuera suficiente para que la eficiencia del proceso empezara a declinar. Se encontró<sup>(1)</sup> que los productos de degradación se podían quitar de la fase orgánica al tratar esta con una disolución de carbonato de sodio, o bien exponiéndole a la acción de un adsorbente como la alumina o la bauxita activadas.

Al tener la forma de eliminar de la fase orgánica la interferencia en la purificación del uranio, persistía el problema de saber en que momento la degradación había llegado al punto en que era necesario el tratamiento de la fase orgánica.

Este problema remanente se solucionó con un método analítico que detecte en que momento la concentración de HDBP alcanza el valor de interferencia en el proceso. Consecuentemente se iniciaron estudios para encontrar el método adecuado, y así surgieron métodos como el de cromatografía en papel<sup>(5,6)</sup>, cromatografía en caps fina<sup>(10)</sup>, espectrofotometría<sup>(7)</sup>, y de titulación

potenciométrica<sup>(8)</sup>; sin embargo, estos métodos o no tienen la sensibilidad requerida, o son demasiado tardados.

C. J. Hardy<sup>(9)</sup> sugirió que la cromatografía de gases podría ser un método rápido y sensible para analizar el TBP y sus productos de degradación, lo cual es cierto, pero se presentan los inconvenientes de que los productos de hidrólisis del TBP tienen dificultad de migración en la columna por su baja volatilidad y pueden reaccionar descomponiéndose, o con la fase estacionaria. De aquí que el mismo autor propone la metilación del HDBP y el H<sub>2</sub>MBP con diazometano para evitar esos problemas y hacer posible el análisis.

Efectivamente, la metilación y posterior análisis por cromatografía gas-líquido parece ser el método más conveniente de los que hasta ahora se conocen. Esto se ve apoyado por el hecho de que los últimos estudios que se han realizado sobre el tema se reducen a estudiar este método<sup>(7,8,10,11)</sup>, como mejorarlo o adaptarlo a las diferentes condiciones de trabajo. Por ejemplo, en las instalaciones francesas se realiza la extracción con TBP diluido en dodecano técnico, el cual produce un coque pronunciado que no permite ver el pico debido al MeDBP (fosfato de metildibutilo) y lo solucionan colocando un sistema de tres columnas que elimina una buena parte del disolvente y se reduce el coque<sup>(7)</sup>.

El presente trabajo se dedica al estudio de la determinación del HDBP en queroseno, disolvente en que se diluye el TBP para formar la fase orgánica de extracción y que es el usado en las instalaciones mexicanas.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Este trabajo es para concluir sobre la posibilidad de establecer un método de análisis sencillo y rápido por cromatografía gas-líquido para la determinación de pequeñas cantidades de los productos de degradación del TBP en un medio consistente de TBP al 30% en queroseno, usando un detector de ionización de flama e indicando las condiciones óptimas de operación.

Para este estudio se requiere de HDBP y  $H_2MBP$  con un buen grado de pureza. En este caso se obtuvieron a partir del fosfato de dibutilo técnico (mezcla de HDBP y  $H_2MBP$  aproximadamente al 50%). Para esta separación se usó la cromatografía en papel como método de identificación y semicuantificación, por lo que también se incluye.

En base a lo anterior se tiene el siguiente plan de trabajo:

- I.- Estudio de los productos de degradación del TBP por cromatografía en papel como método de referencia en la separación e identificación del fosfato de dibutilo técnico.
- II.- Metilación del HDBP y  $H_2MBP$  obtenidas en la parte anterior para el estudio por cromatografía gas-líquido.
- III.- Con las disoluciones de cada una de las sustancias a estudiar, determinar las condiciones apropiadas de trabajo en la cromatografía gas-líquido.
- IV.- Estudiar la posibilidad de detectar pequeñas cantidades de los productos de degradación del TBP en mezclas, así como su cuantificación.

V.- Discutir y concluir sobre los resultados obtenidos. En caso de que no sea posible establecer un método de análisis, sugerir el curso que deben tomar otros estudios tendientes a llegar al establecimiento de dicho método.



### 3. BREVE INTRODUCCION A LOS METODOS USADOS

No es el objetivo de este capítulo el presentar a fondo los principios teóricos de los diferentes tipos de cromatografía, ni de los usados aquí, y a continuación sólo se presentaran las definiciones que se utilizan a lo largo de este trabajo. Para un estudio profundo de los aspectos teóricos y prácticos, existe una gran variedad de textos que pueden servir de base (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24).

La cromatografía es un método que permite resolver problemas de separación de sustancias de propiedades semejantes, a diferencia de los métodos clásicos de separación (destilación, licuefacción, cristalización, etc.), se aprovecha las diferencias de afinidad por dos fases, de las sustancias de una mezcla a separar. Una de las fases es estacionaria y permite la retención de los componentes de la mezcla, la otra es móvil y permite su avance.

Para una sustancia dada, la relación entre su concentración en la fase estacionaria (que puede ser líquida o sólida) y su concentración en la fase móvil (líquida o gaseosa), se le denomina coeficiente de distribución  $D$  :

$$D_x = \frac{C_{xe}}{C_{xm}} = \frac{\text{Concentración de la sust. x en la fase estacionaria}}{\text{Concentración de la sust. x en la fase móvil}}$$

La separación, por ejemplo, para dos sustancias "a" y "b" es posible si sus coeficientes de distribución difieren significativamente. Si  $D_a > D_b$ , entonces "a" tiene mayor afinidad por la fase estacionaria, por lo que avanzará más lentamente que "b" en el sistema cromatográfico y después de un cierto tiempo se habrán

separado.

### 3.1. DEFINICION DE $R_f$ Y SU RELACION CON EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION

En cromatografía en papel, la relación entre la distancia recorrida por la sustancia  $x$  ( $d_x$ ) y la distancia recorrida por el frente de la fase móvil ( $d_s$ ) se le conoce como  $R_f$ :

$$R_f = \frac{d_x}{d_s}$$

En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria esta constituida por una capa de moléculas del componente más polar de la fase móvil que queda adherida a las fibras del papel y la fase móvil que es una mezcla de disolventes es de caracter no polar o muy poco polar. Es por esto que entre mayor sea la polaridad de un componente de la muestra a separar, mayor será su afinidad (solubilidad) por la fase estacionaria, la probabilidad de encontrarlo en la fase móvil será baja y el movimiento del componente a lo largo del papel será lento en comparación el movimiento de la fase móvil.

De manera inversa, mientras sea menor la polaridad de un componente, mayor será su solubilidad en la fase móvil, la probabilidad de encontrarlo en la fase móvil será grande, y su movimiento a lo largo del papel será comparativamente más rápido.

La probabilidad de encontrar un componente en la fase móvil se identifica con la fracción del componente de interés en la misma fase y esta dada por:

$$\text{Fracción de la sustancia } x \text{ en la fase móvil} = F_x = \frac{C_{xm} V_m}{C_{xm} V_m + C_{xs} V_s}$$

**A PARTIR DE  
ESTA PAGINA**

**FALLA  
DE  
ORIGEN**

donde:

$C_{xm}$  y  $C_{xe}$  son las concentraciones de la sustancia x en la fase móvil y la estacionaria respectivamente.

$V_m$  y  $V_e$  son los volúmenes de fase móvil y estacionaria respectivamente.

Si el numerador y denominador de la ecuación anterior se les divide entre  $C_{xm} V_m$  se tiene:

$$F_x = \frac{1}{1 + \frac{C_{xe} V_e}{C_{xm} V_m}} = \frac{1}{1 + D_x \frac{V_e}{V_m}}$$

donde  $D_x$  es el coeficiente de distribución o reparto de la sustancia x.

Como una aproximación, se iguala la probabilidad de encontrar a la sustancia x en la fase móvil, y por lo tanto la fracción del componente x en la fase móvil, con el valor de  $R_f$ .

Para un sistema cromatográfico dado, la relación de volúmenes es constante por lo que  $F_x$  es una constante al igual que el valor de  $R_f$ . Este hecho tiene una gran importancia analítica porque bajo las mismas condiciones experimentales, es característico de la sustancia x y es reproducible; por lo que puede utilizarse para la identificación de sustancias.

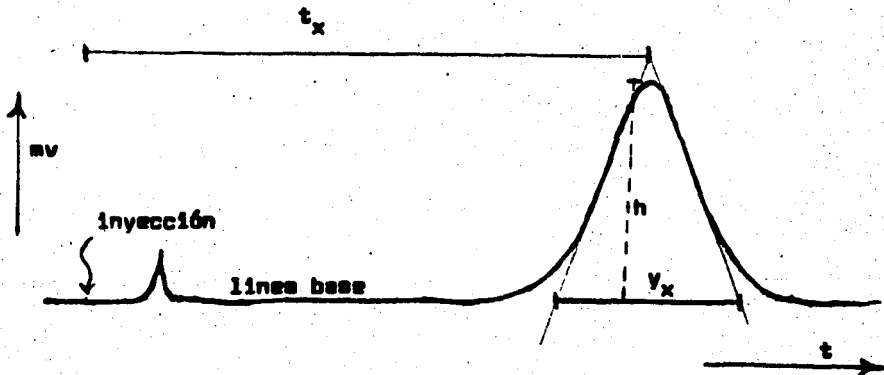
### 3.2. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

La cromatografía gas-liquido consiste en la introducción de una cantidad apropiada de muestra a analizar a una columna que puede ser metálica, de plástico o de vidrio; donde se encuentra empaquetado un sólido poroso cubierto de una película de liquido. A través de la columna fluye constantemente un gas inerte.

denominado acarreador o transportador que se encarga de ir arrastrando los componentes de la muestra a lo largo de la columna. A la salida de esta última se encuentra un detector que registra la cantidad del o de los componentes de la muestra

En este tipo de cromatografía la fase móvil es el gas acarreador y la fase estacionaria es la película del líquido que cubre el soporte poroso. Siendo entre estas dos fases que se efectúan los equilibrios de distribución o reparto.

Al introducir una sustancia a la columna, existe un número muy grande de caminos posibles a recorrer, lo que ocasiona que al salir de la columna la sustancia presente una distribución como la siguiente:



Esta distribución se obtiene al usar un detector que produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de sustancia que está pasando por él, y se le denomina "pico" debido a la sustancia de interés.

El tiempo que tarda en aparecer el máximo del pico a partir del momento en que se inyectó la columna es el tiempo de retención de la sustancia ( $t_x$ ).

La relación existente entre el tiempo de retención de la sustancia x y el tiempo de retención de un compuesto de referencia se le denomina tiempo de retención relativo ( $t_{x/ref}$ ):

$$t_{x/ref} = \frac{t_x}{t_{ref}}$$

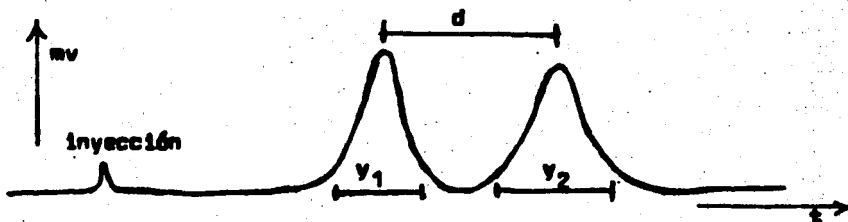
Se define la línea base como la línea trazada por el registrador del cromatógrafo cuando no está saliendo el compuesto de interés.

La altura del pico (h) es la distancia entre el máximo del pico y la línea base, medida horizontalmente.

El ancho de la base ( $y_x$ ) es la distancia entre los puntos de intersección de la prolongación de la línea base y las dos tangentes al trazo del pico en la altura media del mismo.

Se define la resolución como una medida de la efectividad de la separación entre dos componentes y de acuerdo a la siguiente fórmula e ilustración

$$\text{Resolución} = \frac{2d}{y_1 + y_2}$$



Si  $R = 1$ , la resolución es del 98%; para  $R = 1.5$  es del 99.7%.

Generalmente se admite que se tiene una separación completa si  $R$  es mayor de 1.5.

### 3.2.1. Flujo óptimo del gas acarreador.

En cromatografía gas-líquido se selecciona el flujo del gas acarreador para que se tenga el mayor número de platos teóricos y consecuentemente la mejor eficiencia.

Se define un plato teórico como la región de la columna en la que teóricamente se alcanza un equilibrio de distribución. Para una columna dada se tiene el mayor número de platos teóricos entre menor sea la altura equivalente a un plato teórico.

En cromatografía gas-líquido la altura equivalente a un plato teórico (AEPT) está dada por la ecuación de Van Deemter:

$$AEPT = A + B/u + Cu$$

donde:

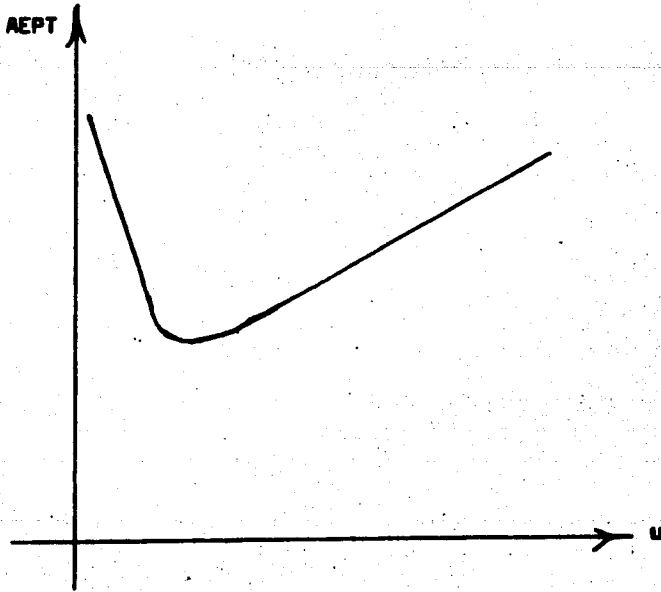
A es el término debido a la existencia de un gran número de caminos posibles en la columna y que se conoce como difusión de Eddy.

B es el término debido a la difusión de la sustancia.

C es el término debido a la desigualdad de la película de fase estacionaria

u es la velocidad lineal del gas acarreador que es la relación entre la longitud de la columna y el tiempo que tarda en obtenerse el máximo del pico de un compuesto que no es retenido en la columna.

Un gráfico experimental de AEPT vs. u tiene la forma que se presenta en la ilustración de la página siguiente, y de la que se deduce que existe un mínimo que corresponde a la menor altura equivalente a un plato teórico y a la mayor eficiencia, por lo que el flujo del gas acarreador se selecciona para este mínimo.



### 3.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS.

En este trabajo se uso el tratamiento para la comparación de dos conjuntos de datos y de cálculo de coeficientes de correlación para el posterior ajuste por mínimos cuadrados. No se explica aquí los aspectos teóricos por tratarse de métodos clásicos que se encuentran en una gran variedad de textos, algunos de los cuales (30,31,32) se mencionan al final de este trabajo.



#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1. CROMATOGRAFIA EN PAPEL.

Esta parte se realizó teniendo como base los trabajos de Hardy<sup>(5)</sup> y Moule y col.<sup>(6)</sup>, con el objeto de conocer los alcances de este método para las sustancias en estudio y para usarlo como referencia en la separación y purificación de los componentes de una mezcla técnica de fosfato de dibutilo, que se utilizan en el estudio por cromatografía gas-líquido.

##### 4.1.1. Material usado.

Todo el material de vidrio fué del tipo pyrex. Para la preparación de algunas disoluciones se usaron micropipetas Eppendorf de 20 y 100  $\mu$ l. Las muestras se aplicaron con una microjeringa Hamilton de 10  $\mu$ l y en estudios preliminares, cuando no importaba la cantidad aplicada, se realizó con tubos capilares. El papel usado durante todo el estudio fue Whatman No. 1 en láminas de 46 X 57 cm. y las cámaras cromatográficas (vasos de precipitados de 1 lt.) se sellaron con Parafilm al momento de iniciar el corrido los cromatogramas.

##### 4.1.2. Reactivos utilizados.

Todos los reactivos utilizados para esta parte y la de cromatografía de gases fueron de los producidos por J. T. Baker, excepto el fosfato de dibutilo técnico que fue del producido por Eastman Kodak Company y los indicadores que fueron de la marca Sigma.

#### 4.1.3. Dimensiones del papel.

Como el corrido de los cromatogramas se prefiere realizar en el sentido de las fibras del papel, en una lámina del mismo sin cortar se agregó una gota de agua que formó una elipse, el sentido de las fibras del papel corresponde al diámetro mayor de la elipse, coincidiendo este con el lado mayor de las láminas de papel. Dado que se utilizaron vasos de precipitados de 1 lt. como cámaras cromatográficas, se cortaron hojas de papel de 23 X 18 cm. Para algunas pruebas previas se cortaron tiras de papel de 15 X 2.5 cm. que se corrieron en vasos de precipitados de 500 ml, suspendidas de un hilo; este tipo de cromatogramas también se obtuvo para el estudio del fosfato de tributilo solo.

#### 4.1.4. Revelador usado.

De los varios reveladores sugeridos en los trabajos anteriores y de acuerdo a los reactivos existentes, se utilizó el indicador universal de Yamada<sup>(23)</sup> con la variante de 1g. de carbonato de sodio por cada litro de disolución en lugar de hidróxido de sodio.

El indicador de Yamada es una mezcla de indicadores que presentan colores característicos de acuerdo a rangos de pH. La mezcla de estos colores origina un color determinado para cada pH. De medios alcalinos a medios ácidos el indicador produce colores que van desde el azul morado hasta el rojo, pasando por el azul, verde amarillo, naranja y rojo claro.

El indicador se aplicó por esparción.

#### 4.1.5. Fase móvil

La fase móvil a utilizar durante todo el trabajo se seleccionó de entre las que recomiendan, a saber:

- a) n-propanol y amoniaco 2 N en relación de volúmenes 70:30
- b) n-propanol, n-butanol y amoniaco 2 N en relación 50:20:30
- c) mezcla de partes iguales de n-butanol, acetona y amoniaco 0.88 N.

La primera fase inmediatamente se descartó puesto que al mezclar el propanol con el amoniaco no se formó una disolución homogénea sino que se formaron dos fases. Para las otras dos fases móviles se tuvo una buena disolución, permaneciendo estables por varias semanas.

Para seleccionar entre las dos fases restantes se efectuó la siguiente prueba: en una hoja de papel se realizaron seis aplicaciones de fosfato de dibutilo técnico al 5% v/v de 1  $\mu$ l cada una, a una distancia de 1.5 cm de la orilla del papel por donde asciende la mezcla de disolventes. Se forma un cilindro con el papel deteniendolo con un clip, se introduce en la cámara cromatográfica que contiene 75 ml de la mezcla de disolventes y se sella con Parafilm.

Con esta prueba se quiere determinar cual de las dos fases tiene mejor separación en menor tiempo. Para esto último, en una orilla vertical de las hojas de papel se marcó la distancia con lápiz cada cm y conforme subía la fase móvil se tomó el tiempo para tener una idea de la rapidez con que se tiene el corrido del cromatograma. En todos los casos las experiencias se realizaron a temperatura ambiente ( $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

Una vez que los cromatogramas habían alcanzado una altura conveniente (que se indica en la tabla 2 de los resultados) se escan

de las cámaras, se dejan secar y se revelan aplicando indicador universal por espersión.

Los resultados y discusión de esta prueba, que indican que la fase móvil consistente de volúmenes iguales de n-butanol, amoniaco acuoso 0.88N y acetona presentó las mejores características para utilizarla en el resto del estudio, se presentan en 5.1.1.

#### 4.1.6. Saturación de cámara.

Debido a que en uno de los trabajos anteriores se menciona que no es necesario presaturar la cámara para el análisis de estos compuestos, se quiso probar esta aseveración, así que se realizaron aplicaciones de 1  $\mu$ l de una solución al 5% (v/v) y se corrieron los cromatogramas como se explico en la sección anterior. Las experiencias se realizaron por triplicado corriendo i) sin cubrir el vaso, ii) cubriendolo con una placa de vidrio, iii) sellando con parafilm y presaturando la cámara y iv) sellando al momento de iniciar la corrida.

Los resultados y su discusión se encuentran en 5.1.2. Estos sugieren que se puede trabajar sin presaturar, que es lo que se hace en el resto del trabajo y sólo se sella con parafilm en el momento de iniciar la corrida.

#### 4.1.7. Separación y purificación del $H_2MGP$ y el $HDBP$

El fosfato de dibutilo técnico es una mezcla de  $HDBP$  al 55% y de fosfato de monobutilo al 45%. Como estos se requieren con un buen grado de pureza para el estudio por cromatografía gas-liquido, se debe separarlos; el método de separación utilizado

fue similar el usado por Hardy<sup>(5)</sup>, pero en el transcurso de la separación se efectuaron algunos cambios, así que a continuación se resume el método seguido. A cada etapa se corrieron cromatogramas en papel para ver la efectividad de la separación.

Se mezclaron 100 ml de fosfato de dibutilo técnico con 400 ml de tetracloruro de carbono y se extrajo seis veces con 300 ml de agua destilada cada vez. Para tener una idea del avance de la separación, a cada extracto acuoso se le midió el pH con una tira de indicador "Acilit" (Merck), los cuatro primeros extractos marcaron un pH cercano a cero y los otros dos un pH cercano a uno. Para realizar la extracción se agitaba durante tres o cinco minutos, al cabo de los cuales se obtenía una emulsión que desaparecía lentamente (el  $H_2MBP$  y el  $HDBP$  tiene propiedades tensioactivas), por lo que en ocasiones era necesario dejar separando las fases durante toda una noche.

Se reunieron los dos primeros extractos acuosos, se les agregó 100 ml de tetracloruro de carbono y se realizó la extracción. La disolución en tetracloruro resultado de ésta, se agregó a la mezcla inicial de fosfato de dibutilo técnico y tetracloruro. Después se realizaron otros lavados con 100 ml de tetracloruro (tres en total), el tetracloruro resultante se desechó. Un procedimiento análogo se siguió con el tercero y cuarto así como con el quinto y sexto extractos acuosos. Se permitió que el agua se evaporara mediante agitación magnética y calentamiento ligero, la evaporación se detuvo hasta que se tenía aproximadamente 300 ml del líquido que está constituido de  $H_2MBP$ ,  $H_3PO_4$ , agua e impurezas (si es que las hay).

De la mezcla obtenida se separó el  $H_2MBP$  mediante seis extracciones con 100 ml de éter cada una. Se reunieron los extractos etéreos y se lavaron tres veces con 100 ml de agua destilada. Finalmente se evaporó el éter mediante agitación magnética y muy ligero calentamiento. En la técnica que sirvió de guía, se indica como obtener esta sustancia en forma cristalina; sin embargo, como no se contaba con el material adecuado, y teniendo en cuenta que sólo se necesita tener la seguridad de que se tiene predominando el  $H_2MBP$  sin una gran proporción de  $MDBP$ , no se requiere una pureza extrema. La cromatografía en papel da una idea del contenido de cada componente. Si se considera que se trabajó con solventes de grado analítico, las impurezas principales deben ser agua y un poco de éter que no se haya evaporado.

El tetracloruro resultante de las primeras extracciones contiene el  $MDBP$ . Esta fase orgánica se lava cinco veces con 100 ml de agua destilada cada vez. Estos extractos tuvieron un pH entre 1 y 2, indicando que se extraen sustancias ácidas que pueden ser el  $H_2MBP$  que permanecía y algo de  $MDBP$ .

El  $MDBP$  se extrae de la fase orgánica con 100 ml de agua 3N, este extracto conteniendo la sal sódica del  $MDBP$  se lava tres veces con 50 ml de  $CCl_4$  para retirar impurezas y finalmente se acidifica con 100 ml de ácido nítrico 6N. Inmediatamente se forman pequeñas esferas blancas que corresponden al  $MDBP$ , al cual se solubiliza en dos porciones de  $CCl_4$ , la primera de 200 ml y la segunda de 100 ml. Se reúnen las dos porciones orgánicas y se efectúan dos lavadas con 50 ml de ácido nítrico 3N. Finalmente se evapora el tetracloruro con calentamiento

suave, para obtener un líquido que tiene una alta proporción de HDBP y en baja proporción alguno(s) de los solventes usados y algo de  $H_2MBP$

#### 4.1.7.1. Determinación de la pureza del $H_2MBP$

Se realizaron tres aplicaciones de  $1 \mu l$  del líquido resultante que se presume es  $H_2MBP$  para que por cromatografía en papel se infiera si es éste el compuesto que predomina y si tiene una gran proporción de HDBP.

La determinación del contenido de  $H_2MBP$  en el líquido se realizó potenciométricamente con un aparato "Corning" modelo 7 usando electrodo de vidrio y calomel, por lo que se midieron 0.3 ml del líquido, se pesaron y disolvieron en 50 ml de agua destilada. Se tituló con sosa valorada 0.195 N. Este procedimiento se repitió tres veces.

Los resultados que muestran que el  $H_2MBP$  se encuentra al 79.34% en peso en el líquido, se presentan en 5.1.3.

#### 4.1.7.2. Determinación de la pureza del HDBP.

En un papel filtro se realizaron tres aplicaciones de  $1 \mu l$  del líquido que se tiene como HDBP para concluir sobre la identidad de este y el contenido de  $H_2MBP$ .

La determinación del contenido en HDBP también se realizó potenciométricamente, por lo que se midió 0.5 ml del líquido, se pesó y se disolvió en 50 ml de etanol absoluto. Se tituló con sosa acuosa 0.195 N. Este procedimiento, que se efectuó usando los mismos instrumentos que en la anterior, se repitió tres veces.

Los resultados, que indican que el líquido contiene el 84.58% en peso de HOBP, se presentan y discuten en 5.1.4.

#### 4.1.8. Estudio cuantitativo de cromatografía en papel.

##### 4.1.8.1. Estudio del área de la mancha producida de acuerdo a la cantidad aplicada

Para esta parte se prepararon diferentes disoluciones de las sustancias de interés, de las cuales se realizaron seis aplicaciones de  $1 \mu\text{l}$  a una distancia de 1.5 cm del extremo por donde ascenderá la fase móvil. La distancia entre cada aplicación es de 2 ó 2.5 cm. dependiendo de la cantidad aplicada. Después con el papel se forma un cilindro sostenido por un clip y se introduce a la cámara cromatográfica que contiene 75 ml de la fase móvil. Se deja el tiempo necesario para que la fase móvil alcance una altura que debe ser igual para todas las determinaciones. Para este trabajo se eligió arbitrariamente la altura de 14.5 cm medidos desde el extremo del papel por donde asciende la mezcla de disolventes.

Una vez que la fase móvil ha alcanzado la altura necesaria, se seca el papel de la cámara cromatográfica y se permite que se seque, después se revela por aspersión de indicador universal. En cuanto vuelve a secarse, se marcan con lápiz las manchas producidas por las sustancias aplicadas.

Las manchas producidas tienen forma de elipses, algunas de ellas no muy regular; por lo que, como una aproximación para fines de cuentas, se tome el área del rectángulo que circunscribe a la mancha elíptica. Los resultados y su discusión se presentan en 5.1.5.



#### 4.1.8.2. Estudio cuantitativo en mezclas.

Con objeto de ver la influencia en la cuantificación y la separación de los componentes en estudio cuando estos se encuentran en mezclas, se prepararon inicialmente 3 disoluciones en tetracloruro de carbono conteniendo HOBP y  $H_2MBP$  en concentraciones del 1, 6 y 10% (v/v). Estas pruebas indicaron que en este rango de concentraciones (que cae dentro del rango del estudio anterior) no hay interferencia en la separación y el área producida, por lo que no se prepararon más soluciones y se concluyó que, en el rango de estudio, no existe interferencia de una especie sobre la otra.

También se prepararon disoluciones de  $H_2MBP$  en una mezcla de TBP-Queroseno 30-70% en volumen y conteniendo al  $H_2MBP$  en relaciones del 10 y 2%, como los cromatogramas revelados no mostraron interferencia, no se prepararon más soluciones.

En el mismo tipo de solvente se preparó disoluciones al 10, 4, 1 y 0.5% (v/v) en HOBP. Aquí se prepararon estas cuatro disoluciones puesto que la separación entre el HOBP y el TBP no es muy buena, para cada disolución (al igual que para todas las experiencias de esta parte) se realizaron tres aplicaciones de  $1 \mu l$  cada una.

Finalmente se probaron dos soluciones usando como disolvente la mezcla antes mencionada conteniendo HOBP y  $H_2MBP$  en concentraciones iguales (10 y 1%). Todas estas pruebas demuestran que no existe una gran influencia por la presencia de las otras sustancias.

Los resultados para el estudio cuantitativo en mezclas se presentan y discuten en 5.1.6.

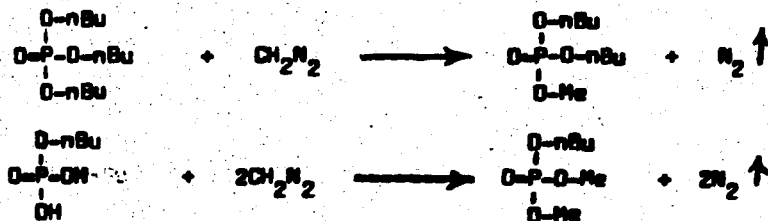
## 4.2. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.

### 4.2.1. Metilación de muestras.

El fosfato de dibutilo (HDBP) y el fosfato de monobutilo ( $H_2MBP$ ) son especies que tienen dificultad de migración en una columna de cromatografía gas-líquido (o más comúnmente cromatografía de gases), debido a su baja volatilidad y a la posibilidad de que reaccionen, por esta razón se sugirió<sup>(9)</sup> que estos compuestos debían convertirse en sus derivados más volátiles mediante una metilación con diazometano. Es por esto que, antes de realizar el estudio por este método, se requiere efectuar las metilaciones de los líquidos obtenidos de acuerdo a la técnica descrita en 4.1.7, para generar el fosfato de metildibutilo (MeDBP) y el fosfato de dimetilbutilo ( $Me_2MBP$ )

#### 4.2.1.1. Síntesis del diazometano.

El diazometano ( $CH_2N_2$ ) es un reactivo metilante poderoso y muy conveniente puesto que es un reactivo que no introduce sustancias que quedan en la disolución en que se hace reaccionar, además que generalmente se agrega disuelto en un disolvente muy volátil que se elimina fácilmente. Las reacciones del diazometano con los compuestos en estudio son las siguientes:



No obstante, el diazometano es un reactivo muy delicado, ya que es explosivo y fuertemente irritante. Al contacto no causa reacción perceptible, pero después de unos cuantos minutos se produce inflamación. Puede resultar una hipersensibilidad que no permite trabajar con diazometano sin producirse ataques de asma y síntomas asociados. Es por esto que en su uso se debe tener el máximo de cuidados: usar guantes y lentes de seguridad, trabajar donde no haya luz intensa y/o soluciones concentradas de este reactivo, evitar el uso de material esmerilado, poroso o de superficie áspera; agitar magnéticamente y no con varilla de vidrio, trabajar con soluciones de este reactivo en disolventes de punto de ebullición bajo. Todas estas precauciones se tomaron en las metilaciones que se efectuaron en este trabajo.

El diazometano se puede producir a partir de varios reactivos, los métodos más usados son los que parten de hidrazina y cloroformo<sup>(25)</sup>, p-tolilsulfonilmetilnitrosamina<sup>(26)</sup>, nitrosometilurea<sup>(27)</sup> y de óxido de mesitilo<sup>(28)</sup>.

La elección del método depende principalmente de la disponibilidad del reactivo de partida. En este trabajo se dispuso de los reactivos necesarios para sintetizar la nitrosometilurea para después generar el diazometano. Para sintetizar la nitrosometilurea se siguió la técnica clásica (p.967 ref 30).

Para la síntesis del diazometano se siguió la técnica simplificada<sup>(27)</sup> con la salvedad de que la disolución etérea de diazometano resultante no se secó sobre lentejas de KOH pues la cantidad de agua introducida no es considerable y no afecta al trabajo por cromatografía gas-líquido, puesto que el agua no produce señal con el detector usado.

Aquí es necesario aclarar que se siguió la técnica más simple para sintetizar el diazometano a partir de la nitrosometilurea, corriéndose el riesgo de introducir impurezas que causen problemas en los cromatogramas que se obtengan, si esto es así, se tendrá que recurrir a otra síntesis en que se obtuviese el diazometano más puro. Sin embargo, como posteriormente se verá, los resultados mostraron que la metilación siguiendo este método es satisfactoria puesto que no introduce sustancias que alteren los cromatogramas.

#### 4.2.1.2. Reacciones de metilación.

Para las diferentes partes del estudio por cromatografía gas-líquido se midió el volumen necesario del líquido a metilar, el cual se vertió en un matraz Erlenmeyer de 125 ml conteniendo una barra magnética. En caso de que el volumen fuese muy pequeño, se agregó tetracloruro de carbono suficiente para que la barra magnética agite todo el líquido en el momento de agregar la disolución éteres de diazometano.

La reacción de metilación se efectuó a temperatura ambiente con agitación constante, agregando poco a poco la disolución éteres de diazometano hasta que el color amarillo característico persiste. Entonces el matraz Erlenmeyer se translada a una campana vecina donde se le somete al calor ligero de una parrilla para evaporar el exceso de diazometano y el éter, después se repite el proceso de agregar diazometano en exceso y evaporar. En esta segunda evaporación se retira el matraz de la parrilla hasta que el volumen del líquido sea aproximadamente igual al que tenía antes de

iniciar la metilación.

Finalmente el líquido resultante se vierte en un matraz sforado para tener el volumen deseado completando con tetracloruro de carbono. En la parte última de este trabajo no fue necesario sforer con  $\text{CCl}_4$ , porque se trabajó con el disolvente formado de TBP y queroseno el cual es poco volátil y no fue necesario sforer.

#### 4.2.3. Elección de la columna apropiada.

En los primeros estudios sobre el TBP y sus productos de degradación se utilizaron columna con fase estacionaria no polar, como es el silicón DC 200 y el silicon  $\text{E}_{301}$ <sup>(9)</sup>; sin embargo, un estudio posterior encontró que se obtenían mejores resultados utilizando una columna polar como la Carbowax 20M<sup>(7)</sup>.

Con estos antecedentes, y de acuerdo a las columnas disponibles, se realizó la selección entre las tres siguientes:

- a) Columna Carbowax 20 M (polietilenglicol) al 10% en soporte Chromosorb W 60-80 mesh, con 5 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro.
- b) Columna FFAP al 10% en soporte Chromosorb W 60-80 mesh, con 5 pies de largo y 1/8 de pulg. de diámetro. Se prueba esta columna debido a que es la misma fase estacionaria que la anterior, sólo que está libre de ácidos grasos y tratada con ácido nitrotereftálico siendo interesante entonces observar si este tratamiento altera la separación de los compuestos en estudio.
- c) Columna DEGS al 20% (polietilenglicolsuccinato) en soporte Chromosorb W 60-80 mesh, con 5 pies de longitud y 1/8 de pulg.

de diámetro. Se prueba esta columna que no ha sido reportada en ninguno de los artículos revisados, pues es una columna polar de estructura algo parecida a la Carbowax y se usa bastante en la separación de derivados esterificados.

Para efectuar la selección se realizaron tres inyecciones de  $1.0 \mu\text{l}$  de una solución en  $\text{CCl}_4$  de MeDBP  $2 \times 10^{-2}$ , tres de  $\text{Me}_2\text{MBP}$   $4 \times 10^{-3}$ , tres inyecciones de  $0.1 \mu\text{l}$  de TBP y tres inyecciones de  $\text{CCl}_4$  puro de  $0.1 \mu\text{l}$ .

Se decidió realizar las inyecciones anteriores a diferentes temperaturas para ver su efecto en la resolución de las sustancias en estudio. El rango de temperaturas se eligió de acuerdo a las usades en trabajos anteriores<sup>(7,8,9,10,11)</sup>, siendo de  $150$  a  $190^\circ\text{C}$ , por lo que se estudiaron las temperaturas de  $150$ ,  $170$  y  $190^\circ\text{C}$ .

La temperatura del inyector y detector en todos los casos fue de  $200^\circ\text{C}$  y el flujo de nitrógeno medido a la salida de la columna fue  $27-30$  ml/min, que es el recomendado para este tipo de columnas.

De los cromatogramas obtenidos se tabulan los tiempos de retención y se calculan las resoluciones obtenidas. Estos resultados que se presentan y discuten en la sección 5.2.1. indican que, para los fines de este trabajo, es mucho más conveniente usar la columna Carbowax 20 M.

También aquí se realizaron inyecciones de butanol, teniendo que sus tiempos de retención para todos los casos son ligeramente mayores de los correspondientes al  $\text{CCl}_4$ . De la misma manera se realizaron inyecciones de queroseno para tener una idea del lugar en donde se tendrían los picos de las sustancias en estudio.

#### 4.2.2. Material utilizado.

Los cromatogramas se obtuvieron usando un cromatógrafo de gases Varian Aerograph modelo 2100 con detector de ionización de flama y un registrador Varian A-25.

Las inyecciones se realizaron con una microjeringa Hamilton de 10  $\mu$ l de capacidad. Debido a que el estudio busca el establecer una técnica de análisis se prefirió usar las columnas disponibles comercialmente.

En todo el estudio el flujo de hidrógeno proveniente de un hidrogenador Varian modelo 9625, y el de aire de tanques comerciales se mantuvieron en los valores recomendados para este tipo de detector (30 y 300 ml/min respectivamente).

#### 4.2.4. Determinación del flujo óptimo del gas acarreador.

Una vez escogida la columna que se utilizará en el resto del estudio, se elige el flujo óptimo de nitrógeno. Para este tipo de columnas generalmente se recomienda un flujo de 30 ml de nitrógeno cada minuto; sin embargo, se quiere obtener este dato experimentalmente a partir del pico del MeDBP.

Para esta parte se efectuaron tres inyecciones de MeDBP para cada flujo seleccionado de nitrógeno, se calcula el número de platos teóricos, se promedian los valores para cada flujo y se grafican en función del flujo de nitrógeno.

La temperatura de la columna fue de 170°C y la del inyector y detector fueron de 200°C, la velocidad de la carta fue de 0.5 pulg./min.

Como se estableció en la sección 3.1.1, la ecuación de Van Deemter y su gráfico indican el flujo óptimo del gas acarreador, este gráfico es de platos teóricos en función de la velocidad lineal del gas, esta velocidad esta definida como la razón entre el largo de la columna y el tiempo que tarda en salir el volumen muerto de la columna. El largo de la columna es una medida del volumen muerto, por lo que la velocidad lineal es una relación entre el volumen muerto de la columna y el tiempo en que este es desalojado de acuerdo al flujo del gas. Si se considera que el flujo de nitrógeno generalmente se da en ml de  $N_2$ /min, se tendrá que existe una relación directa entre la velocidad lineal del gas y el flujo del mismo, y si se grafica AEPT contra el flujo de nitrógeno, se tendrá una gráfico semejante a la presentada en la sección 3.2.1.

Se prefiere presentar la gráfica AEPT contra el flujo de nitrógeno porque se considera que es de mayor utilidad práctica. Los resultados, que indican que el flujo óptimo se encuentre entre 20 y 25 ml de  $N_2$ /min, se presentan y discuten en la sección 5.2.2.

#### 4.2.5. Estudio sobre la respuesta del detector.

Al tener seleccionados la columna y el flujo del gas acarreador, es importante saber si el detector responde de una manera lineal a los compuestos de interés, es decir, si el area del pico es proporcional a la cantidad de compuesto inyectada.

Teóricamente se sugiere que de acuerdo al principio de funcionamiento del detector de ionización de flama, existe una relación lineal entre la cantidad de materia que pasa por el detector y la señal producida (siendo esta graficada en función



del tiempo) (p.84 ref 17)

Para esta parte se metió cantidades conocidas de  $H_2MBP$  y  $HDBP$  como se explicó en la sección 4.2.1.2 y en cada caso se esforzó el volumen necesario con  $CCl_4$  para tener disoluciones de concentración conocida; esto es suponiendo que la metilación es completa o que se lleva a cabo en proporciones constantes.

Como el objetivo de esta parte es sólo comprobar que el detector tiene una respuesta lineal, la elección de la temperatura de la columna es arbitraria y se hizo de manera de reducir el tiempo de obtención de resultados, puesto que para cada valor obtenido se realizan seis inyecciones. Los resultados obtenidos para cada pico se promedian para cada cantidad aplicada. También se incluye el estudio de la respuesta lineal de la altura del pico con respecto a la cantidad inyectada.

La temperatura de la columna para el estudio del  $Me_2MBP$  fue de  $165^{\circ}C$ , para el  $MeDBP$  de  $170^{\circ}C$  y para el estudio del  $TBP$  fue de  $200^{\circ}C$ .

El cálculo de áreas se efectuó considerando el triángulo resultado de trazar las tangentes a los dos puntos del trazo del graficador que se encuentran a la altura media del pico, la tercera línea es la recta prolongación de la línea base. El área se obtiene por el semiproducto de la base por la altura del triángulo.

La altura del pico es simplemente la distancia medida en centímetros, desde la línea base hasta el máximo del pico.

Dado que se quieren detectar concentraciones de  $MeDBP$  cercanas a  $10^{-4}$ , el rango de linealidad que se estudia es desde

$10^{-2}M$  hasta la concentración que se pueda detectar de acuerdo a las condiciones de trabajo, en el caso del MeDBP a concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  y para el Me<sub>2</sub>MBP de  $8 \times 10^{-4}$ , considerando que sólo se inyectaron  $0.5 \mu l$ . El rango de concentraciones se puede ampliar cambiando las condiciones de trabajo, es decir, bajar la temperatura de la columna para disminuir el coeico del disolvente y/o inyectar un volumen mayor de muestra.

Para el caso del TBP, como en el proceso de extracción de la purificación del uranio se trabaja a concentraciones del 30% en volumen, se estudia la linealidad de la respuesta desde concentraciones de  $10^{-1}$  hasta 3.0M. El TBP se diluye en CCl<sub>4</sub>.

Los resultados, que muestran una linealidad muy buena para los rangos de concentraciones estudiadas, se presentan y discuten en la sección 5.2.3.

#### 4.2.6. Estudio de la posibilidad de detectar y cuantificar los productos de degradación del TBP en la mezcla queroseno-TBP.

Para este estudio se prepararon disoluciones de HDBP y H<sub>2</sub>MBP en una mezcla de queroseno-TBP (70-30% v/v), de estas se metilaron 10 ml como se indicó en 4.2.1.2. y se dejó evaporar el éter, como la mezcla queroseno-TBP es poco volátil, se tienen pocas pérdidas de estas sustancias y no se esforó el líquido resultante.

De las disoluciones que se prepararon, se inyectó  $1.0 \mu l$  y  $1.0 \mu l$  de solución sin metilar para realizar la identificación y cuantificación por diferencia. Para hacer más precisa la identificación, también se inyecta  $1.0 \mu l$  de una disolución de

MeDBP para saber en que lugar debe aparecer el pico del MeDBP en caso de que por las dos inyecciones anteriores no se puede determinar el tiempo en el que sale.

Primero se investiga la temperatura en la que se tiene el pico de la sustancia a determinar lo mejor separado, haciendo esto con la disolución más concentrada. Después se inyectan las disoluciones más diluidas para finalmente concluir sobre la posibilidad de la determinación y establecer una curva de calibración.

Los resultados se presentan en la sección 5.2.4.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. CROMATOGRAFIA EN PAPEL

#### 5.1.1. Selección de la fase móvil.

Se obtuvieron cromatogramas, que al revelarse, producen manchas alargadas verdes con centro algo amarillo para el HDBP (el hecho de que esta mancha sea atribuida al HDBP se comprueba después cuando este se aplica solo y también por razonamientos en cuanto a su polaridad y acidez, esto es igualmente aplicable a la respectiva del  $H_2MBP$ ) y manchas anaranjadas con extremos amarillos para el  $H_2MBP$  sobre un fondo azul intenso, que con el tiempo se va decolorando (figuras 1 y 2).

En la tabla 1 se encuentran los valores promedio de  $R_f$  que se obtuvieron para el HDBP y el  $H_2MBP$ . El TBP no se considera aquí. puesto que en todos los casos presentó un  $R_f$  de 1 para ambas fases. El TBP aparece como una mancha difusa verde y da la impresión de que es prácticamente empujado por la mezcla de disolventes.

TABLA 1

VALORES PROMEDIO DE  $R_f$  OBTENIDOS PARA LAS DOS FASES MOVILES

FASE	$H_2MBP$	HDBP
n-propanol, n-butanol y $NH_3$ ac. 2N 50:20:30	0.194	0.819
n-butanol, acetona y $NH_3$ ac. 0.88N 1:1:1	0.339	0.801

Con respecto al tiempo medido para tener una idea de la

rapidez de subida de las fases, estos resultados se presentan en las primeras columnas de la tabla 2, junto con los tiempos promedio para la toma de decisión sobre la presaturación de cámara.

TABLA 2

TIEMPOS PROMEDIO TOMADOS PARA EL ASECENSO DE LA FASE MOVIL  
(Tiempo en minutos)

DISTAN- CIA (cm)	FASE MOVIL 1 (propanol-bu- tanol-amoniaco)	FASE MOVIL 2 (butanol-acetona-am- niaco)			
	Cubriendo con parafilm	Cubriendo con parafilm	Pres- aturando	Cubriendo con placa de vidrio	Sin cubrir.
2	2.5	2.0	1.75	2.5	2.0
3		4.0	4.0	4.6	4.8
4	11.5	8.0	7.8	8.2	8.8
5	19.0	12.5	12.0	12.6	15.0
6	29.0	17.0	18.5	18.2	23.5
7	40.0	26.5	25.5	25.5	34.5
8	54.3	35.0	33.5	34.8	50.3
9	68.3	42.0	41.8	44.0	71.3
10	84.5	50.0	53.5	54.6	94.5
10.5					133.0
11	104.0	63.0	65.0	69.2	
12		74.0	77.0	84.3	
12.5	143.5				
13		91.0	94.0	100.5	

De acuerdo a los datos de las tablas 1 y 2 se deduce que para la fase móvil de propanol-butanol-amoniaco se tiene un movimiento de ascenso (movimiento desacelerado) relativamente más lento que el respectivo para la otra fase en estudio.

La diferencia entre los valores de  $R_p$  para el  $H_2$ MSP y el

HDBP es de 0.625, lo que indica una separación bastante buena; sin embargo, no se puede decir lo mismo para la separación entre el HDBP y el TBP cuya diferencia es sólo de 0.181 (el  $R_f$  del TBP es 1).

Para la fase constituida de butanol-acetona-amoniaco, el movimiento de ascenso es relativamente más rápido que el de la fase anterior sugiriendo que con esta fase, para una misma distancia de recorrido de la fase móvil, el tiempo de análisis será menor. La separación entre el HDBP y el  $H_2$ MBP es buena (diferencia de 0.462) y la separación entre el HDB y el TBP es ligeramente mejor que con la otra fase como lo indica la diferencia de  $R_f$  que es 0.199.

Las razones anteriores indujeron a seleccionar la mezcla de butanol-acetona-amoniaco en cantidades equivolúmetricas como la fase móvil más apropiada para realizar la parte restante de cromatografía en papel.

#### 5.1.2. Sobre la presaturación de cámara.

Los tiempos promedio (en minutos) tomados para el ascenso de la fase móvil se encuentran en la tabla 2. De estos resultados se infiere que no existe una gran diferencia entre el tiempo de ascenso cuando no se presatura y se sella con parafilm en el momento de correr el cromatograma.

Los tiempos tomados para cuando se desarrolle cubriendo la cámara (vaso de precipitados de 1 lt.) con una placa de vidrio son mayores que para los dos casos anteriores y se tiene un tiempo de análisis aproximadamente 10% mayor que para cuando se presatura o se sella en el momento de correr el cromatograma sin presaturar.

Al cubrir el vaso con una placa de vidrio, queda la parte de la "boca" del vaso al descubierto, por lo que se tiene evaporación de los solventes.

Para el caso en el que se desarrolle la cromatografía sin cubrir el vaso de precipitados que sirve como cámara, se observa que el tiempo de secado es comparativamente mayor que el de los casos anteriores; además que, cuando la fase móvil llega a una altura de 10 cm. el avance se hace extremadamente lento.

Al revelar dos de los cromatogramas desarrollados sin cubrir, se observa que la mancha correspondiente al HOBP está bastante cercana al frente de la fase móvil, y en uno de ellos aparece la mancha en su parte superior como "echada" por el frente de la fase móvil. Esto sugiere que llega un momento en el que la mezcla de disolventes alcanza una altura donde su evaporación es considerable y da la impresión de que no avanza. Sin embargo, la fase móvil sigue avanzando, las sustancias que se están separando y que no son volátiles se comienzan a depositar en el punto en el que se tiene una evaporación considerable de la mezcla de disolventes y que aparece como frente de la fase móvil.

Por las razones anteriores, la tercera corrida que se efectuó sin cubrir la cámara se retiró al llegar la fase móvil a una altura de 9 cm y así obtener valores de  $R_f$  para las especies que se están separando antes de que la evaporación sea la causante de que el frente de la fase móvil avance y de este modo compararlos con los valores correspondientes a los obtenidos en los otros casos.

En las tres corridas que se realizaron para cada caso

se obtuvo un total de 22 aplicaciones de nuestra que produjeron un número igual de valores de  $R_f$  para el HDBP y el  $H_2MBP$ .

A estos valores se les promedia y se calcula su desviación estandar. Estos resultados se encuentran en la tabla 3.

Para el caso en que no se cubrió la cámara, sólo un cromatograma se considera y por tanto se tienen seis valores de  $R_f$  para cada sustancia.

TABLA 3

	$H_2MBP$		HDBP	
	$R_{f,prom.}$	Desviación estandar	$R_{f,prom.}$	Desviación estandar
Presaturando	0.335	0.037	0.822	0.012
Sellando sin presaturar	0.330	0.018	0.808	0.017
Cubriendo con placa de vidrio	0.380	0.027	0.826	0.0076
Sin cubrir	0.414	0.040	0.880	0.010

De la tabla 3 sólo se puede concluir que existe una tendencia a aumentar el valor de  $R_f$  al no tener una saturación de cámara eficiente, como lo demuestra el caso en el que no se cubre el vaso. Para tener una idea más apropiada, se comparan estadísticamente estos valores mediante la obtención de la "t" de student y su posterior confrontación con los valores asignados para la "t" en tablas.

Los resultados de esta comparación se muestran en la tabla 4, de los que se deduce que las poblaciones de  $R_f$  se hacen más diferentes conforme la saturación de la cámara se torna menos



efectiva. Se puede decir que entre la presaturación y el sellar con parafilm sin presaturar no existe una gran diferencia, a excepción que el valor de  $t$  para el HDBP es mayor que el de las tablas; no obstante, no esta muy lejano del valor límite y en promedio son los valores que menos difieren de los obtenidos con presaturación.

TABLA 4

VALORES DE LA "t" DE STUDENT OBTENIDOS DE ACUERDO A LOS DATOS DE LA TABLA 3.

		Sellando sin presaturar	Cubriendo con placa de vidrio	Sin cubrir
Presaturación	H <sub>2</sub> MBP	0.60 (1)	-6.58 (2)	-4.57 (3)
	HDBP	3.05 (2)	-1.18 (1)	-10.19 (3)

- (1) Poblaciones de  $R_p$  iguales con un nivel de significancia del 1%, con 42 g. l. ( $t_{0.995} = \pm 2.69$  para 42 g.l.)
- (2) Poblaciones de  $R_p$  significativamente diferentes con 99% de confianza y 42 g.l.
- (3) Poblaciones de  $R_p$  significativamente diferentes con 99% de confianza y 26 g.l. ( $t_{0.995} = \pm 2.78$ )

Para cuando se cubre con vidrio, los valores de  $t$  se alejan más y sólo para el HDBP se puede decir que no varió con respecto a la presaturación. Para el caso en que no se cubre la cámara cromatográfica los valores se alejan totalmente, siendo ambos significativamente diferentes, por lo que si se toma como base el desarrollo con presaturación; el desarrollo sin cubrir, en el que no se alcance una saturación de cámara, es diferente alterandose los valores de  $R_p$  debido a que existe una constante evaporación de los solventes, tanto en la cámara como en el papel,

esto hace que la fase móvil al ascender cambie su naturaleza y dimensiones, variando los equilibrios de reparto por lo que se efectúa la separación.

Para cuando se cubre con vidrio, después de un cierto tiempo, se alcanza una cierta saturación que permite que la fase móvil avance sin una gran alteración. Para cuando se selle con parafilm sin presaturar, una vez alcanzada la saturación, no existe evaporación adicional de la fase móvil puesto que se ha alcanzado el equilibrio; esto hace que la fase móvil permanezca constante en su constitución al igual que los equilibrios de reparto que en ella se efectúan.

Debido a todos los resultados y razonamientos anteriores, se decidió realizar el trabajo restante de cromatografía en papel sellando la cámara cromatográfica con srafilm y sin presaturar.

### 5.1.3. Pureza del $H_2MBP$

Los cromatogramas revelados no muestran mancha debida al HDBP, lo que indica que de estar presente, tendrá una concentración menor de  $5 \mu\text{gr}/\mu\text{l}$  (esta aseveración se hace en base al estudio de la sección 5.1.5), que equivale a que el HDBP se encuentra en una concentración menor de 0.024M.

La titulación potenciométrica arroja los siguientes resultados: como promedio, los 0.3 ml de líquido se titularon con 8.85 ml de NaOH 0.195 N. (esto es considerando el primer punto de equivalencia), lo que significa que el líquido tiene una molaridad en  $H_2MBP$  de 5.75 que equivale a que se tienen 886.5 mg de  $H_2MBP$  en cada mililitro. Estos cálculos se efectuaron tomando el valor de

154.1036 como el peso molecular del  $H_2MBP$

Si se considera que en promedio los 0.3 ml tienen un peso de 335.2 mg, se tendrá que el líquido tiene el 79.34% en peso de  $H_2MBP$ .

#### 5.1.4. Pureza del HDBP

Los cromatogramas obtenidos para este líquido no muestran mancha para el  $H_2MBP$ , por lo que de estar presente, lo está en menos de  $3.5 \mu\text{gr}/\mu\text{l}$  (ver sección 5.1.5) es decir, en una concentración menor de 0.022 M.

La titulación potenciométrica indica que, en promedio se requirieron 10.8 ml de NaOH 0.195 N para llegar al punto de equivalencia, lo que corresponde a una molaridad en HDBP de 4.212 M o sea que se tienen 885 mg de HDBP por cada mililitro del líquido.

Como las tres porciones de 0.5 ml que se titularon tuvieron un peso promedio de 523.4 mg, se tiene que el porcentaje en peso de HDBP contenido en el líquido es del 84.58%.

En las determinaciones anteriores se observa que la especie de interés se encuentra alrededor de 200 veces o más concentrada que la otra, que es lo que se quiere para el estudio por cromatografía gas-líquido, además indica que la mayoría de las impurezas en los líquidos son debidas a la presencia de otras sustancias como los disolventes usados en la separación, y no a sustancias ácidas derivadas del ácido fosfórico y butanol.

Esta se ve apoyado por la forma de los cromatogramas obtenidos por cromatografía gas-líquido.

### 5.1.5. Resultados del estudio cuantitativo por cromatografía en papel.

En la tabla 5 se tienen los datos obtenidos para el  $H_2MBP$  y en la tabla 6 los correspondientes al  $HDBP$ . En las gráficas 1 y 2 se vierten los datos de la tabla 5 y en las gráficas 3 y 4 los correspondientes de la tabla 6.

TABLA 5  
RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL  $H_2MBP$

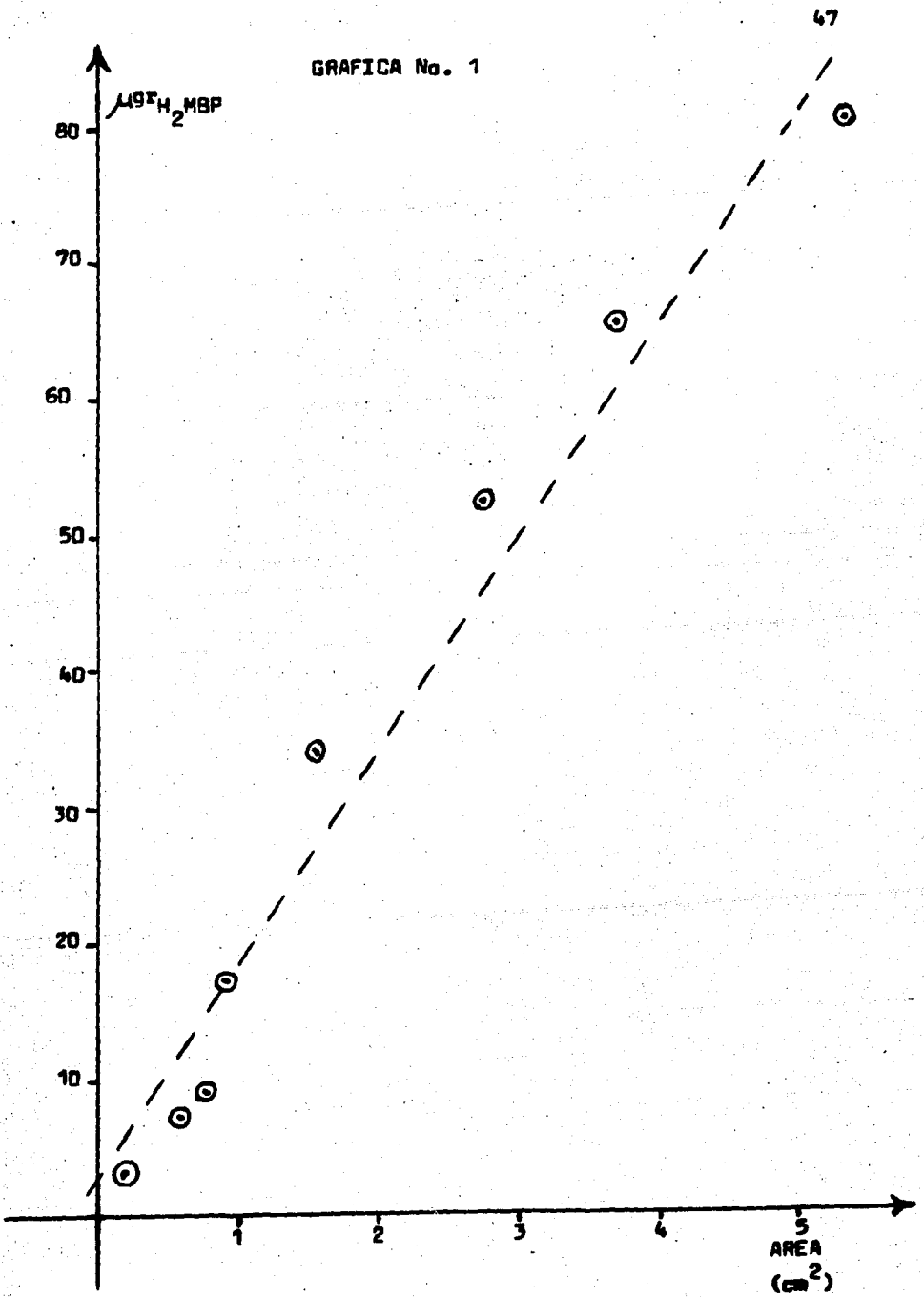
Concentración % v/v	$\mu\text{gr}$ de $H_2MBP$ (*)	$R_p$ prom.	Area (S) ( $\text{cm}^2$ )	$\log(\mu\text{gr}_{H_2MBP})$
10.0%	80.6	0.382	5.34	1.9063
8.0%	65.6	0.380	3.69	1.8173
6.0%	50.2	0.355	2.78	1.7007
4.0%	34.1	0.352	1.54	1.5327
2.0%	17.4	0.344	0.90	1.2405
1.0%	8.7	0.332	0.74	0.9395
0.8%	7.1	0.302	0.58	0.8512
0.4%	3.5	0.288	0.197	0.5441
0.2%	1.7	No apareció mancha perceptible		

(\*) Considerando que se aplica  $1 \mu\text{l}$  de cada disolución.

TABLA 5a

función a prueba	Coefficiente de correlación	Ecuación de la recta
$\mu\text{gr}_{H_2MBP} = f(S)$	$r = 0.9839$	$\mu\text{gr}_{H_2MBP} = 1.98 + 15.94 (S)$
$\log(\mu\text{gr}_{H_2MBP}) = f(S)$	$r = 0.8869$	$\log(\mu\text{gr}_{H_2MBP}) = 0.832 + 0.246 (S)$

GRAFICA No. 1



GRAFICA No. 2

48

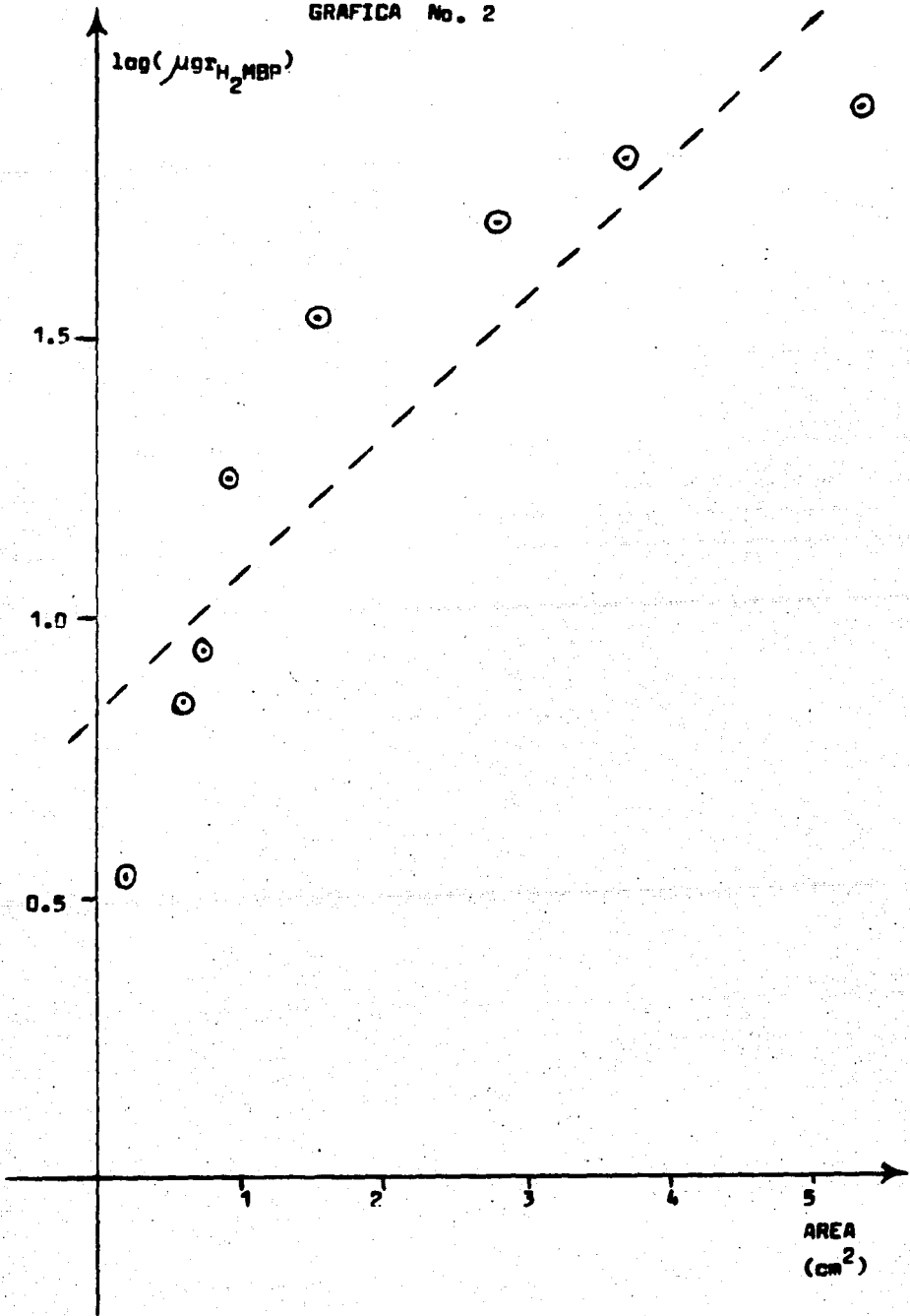


TABLA 6  
RESULTADOS PARA EL HDBP

Concentración % v/v	$\mu\text{gr}$ de HDBP (*)	$R_p$ Prom.	Area (S) ( $\text{cm}^2$ )	$\log(\mu\text{gr}_{\text{HDBP}})$
10.0%	80.5	0.813	2.692	1.9058
8.0%	65.5	0.823	2.045	1.8162
6.0%	50.1	0.822	1.525	1.6998
4.0%	34.0	0.823	1.773	1.5314
2.0%	17.3	0.836	1.285	1.2380
1.0%	8.7	0.803	1.010	0.9425
0.8%	7.1	0.812	1.103	0.8488
0.6%	5.3	0.818	0.651	0.7251
0.4%	3.5	Mancha apenas perceptible		

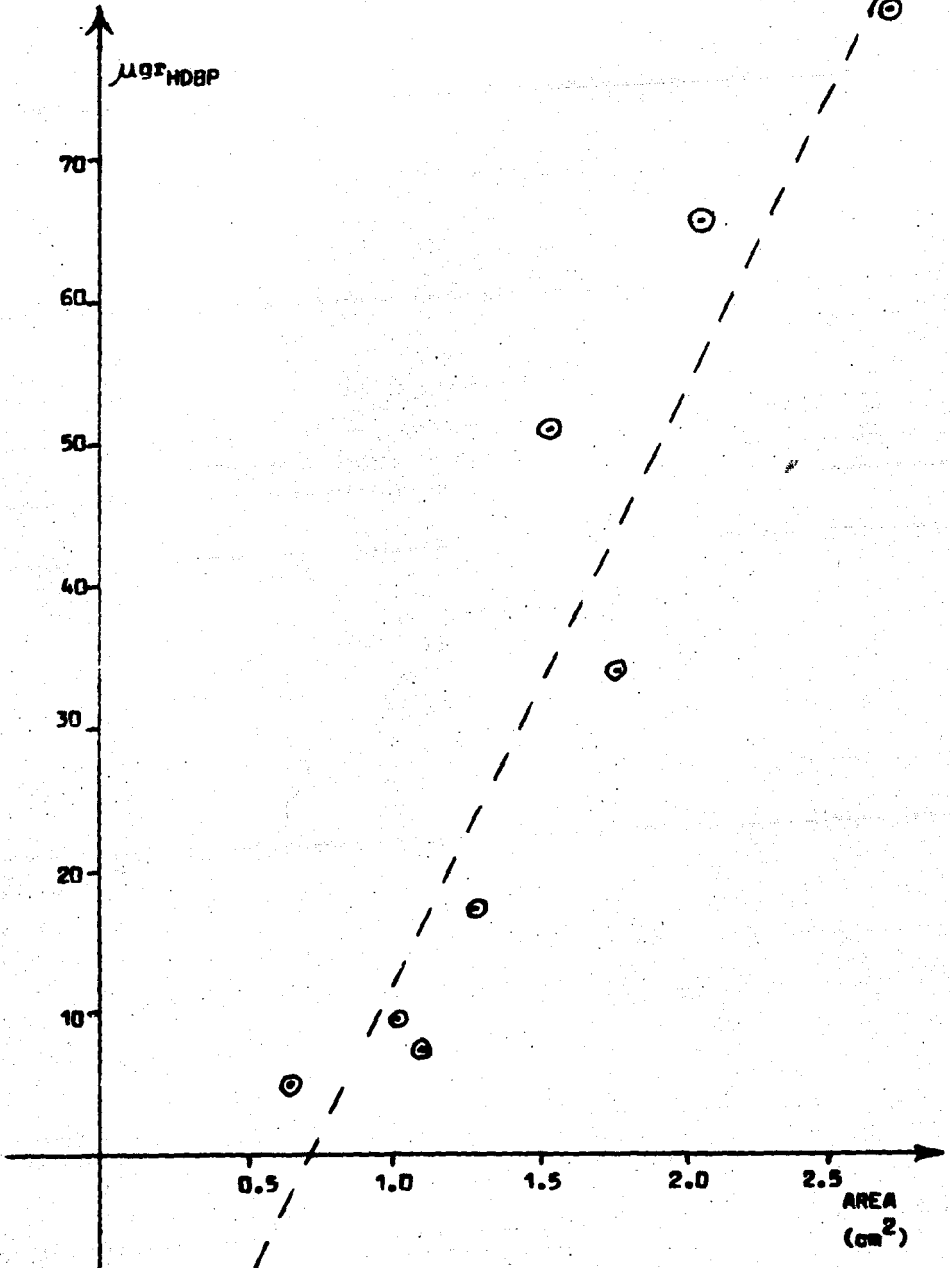
(\*) A partir del hecho de que se aplicó  $1 \mu\text{l}$  de cada disolución

TABLA 6a

Función a prueba	Coficiente de correlación	Ecuación de la recta
$\mu\text{gr}_{\text{HDBP}} = f(S)$	$r = 0.9410$	$\mu\text{gr}_{\text{HDBP}} = -29.81 + 41.95 (S)$
$\log(\mu\text{gr}_{\text{HDBP}}) = f(S)$	$r = 0.9158$	$\log(\mu\text{gr}_{\text{HDBP}}) = 0.356 + 0.652 (S)$

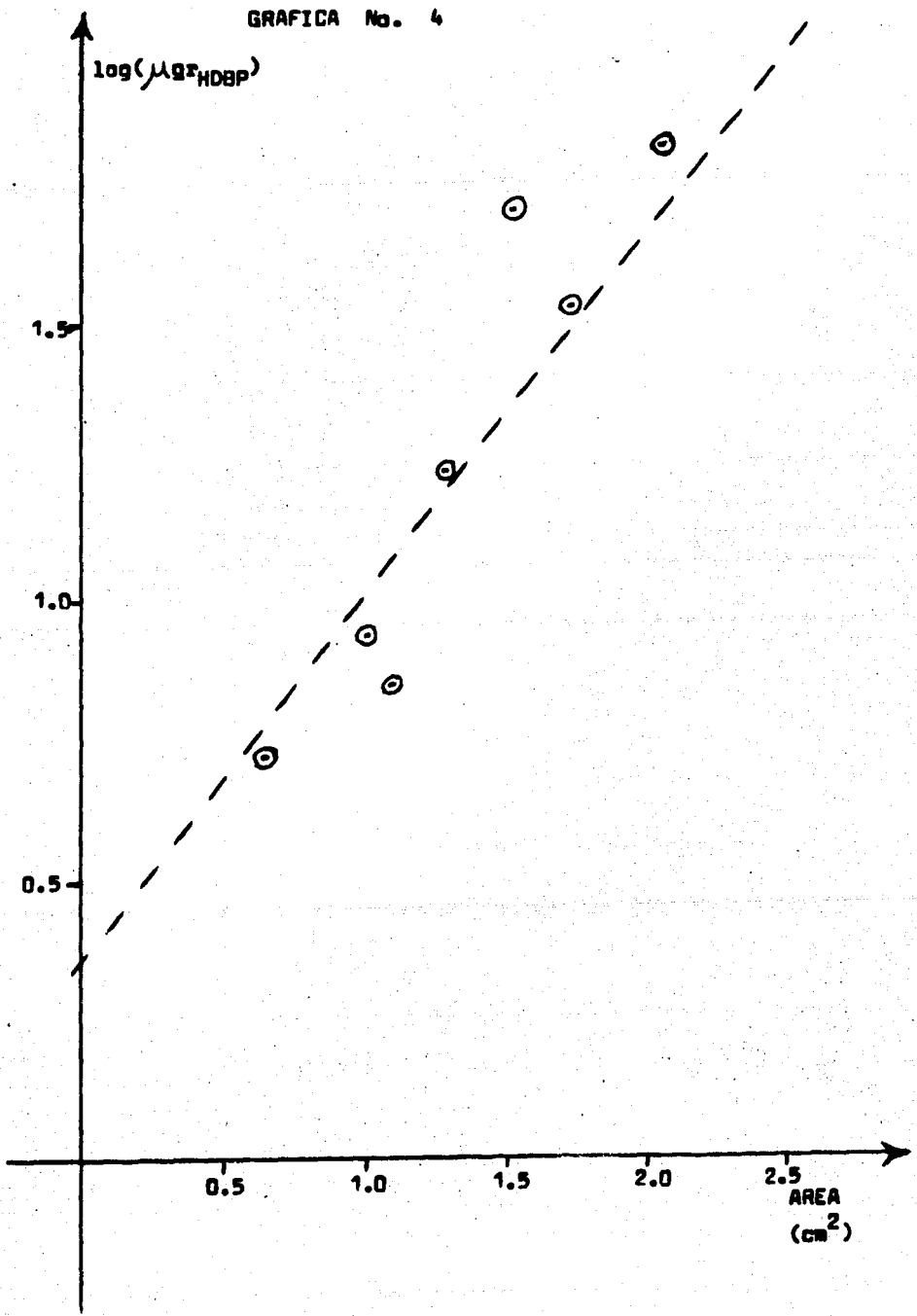
GRAFICA No. 3

50





GRAFICA No. 4



Al observar los datos de la table 5 inmediatamente se deduce que el valor de  $R_p$  para el  $H_2MBP$  decrece al disminuir la cantidad aplicada de esta sustancia. Aparentemente ésto está en contradicción con lo anotado en la sección 3.1. de este trabajo, pero esto se entiende al analizar el fenómeno considerando la naturaleza de las especies en estudio.

Cualitativamente se puede decir que, en base a lo presentado en la sección 3.1, el valor de  $R_p$  depende del valor de la relación de volúmenes de la fase estacionaria y la móvil, y además del valor del coeficiente de distribución del componente:

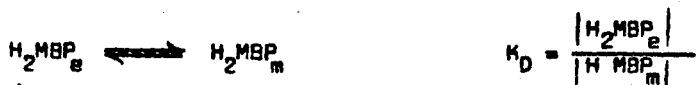
$$R_p = \frac{1}{1 + D_{H_2MBP} \frac{V_e}{V_m}}$$

Si los parámetros  $D_{H_2MBP}$  y  $V_e/V_m$  se mantienen constantes, el valor de  $R_p$  debe mantenerse igualmente constante. Para el  $H_2MBP$ , alguno de ellos debe variar dependiendo de la cantidad aplicada. Es poco probable que el segundo parámetro varíe en las condiciones en que se trabajó, por lo que es el primero el que debe variar con respecto a la cantidad aplicada de  $H_2MBP$ .

Para comprender el porqué de la variación del  $R_p$  hay que considerar que el  $H_2MBP$  es una especie que en solución acuosa se disocia de la manera siguiente:



Y que el equilibrio de distribución es:



Donde los subíndices "e" y "m" se refieren a la fase estacionaria y móvil respectivamente.

Si se considera que en la mezcla de solventes se tiene amoniaco que ocasiona la basicidad de la misma, se tendrá que se favorece la formación de las especies  $\text{HMBP}^-$  y  $\text{MBP}^-$  que son bastante polares ocasionando que el equilibrio de reparto se desplace hacia la izquierda, aumentando la cantidad total de  $\text{H}_2\text{MBP}$  (incluyendo al  $\text{HMBP}^-$  y al  $\text{MBP}^-$ ), creciendo la probabilidad de que se encuentre en un momento dado una molécula de  $\text{H}_2\text{MBP}$  en cualquiera de sus formas en la fase estacionaria y disminuyendo su velocidad relativa respecto al avance de la fase móvil.

Se puede definir un coeficiente de reparto o distribución aparente ( $D'_{\text{H}_2\text{MBP}}$ ) tomando la relación entre la concentración total de  $\text{H}_2\text{MBP}$  en la fase estacionaria (considerando todas las formas en que se presenta) y la concentración total de  $\text{H}_2\text{MBP}$  en la móvil:

$$D' = \frac{C_{\text{H}_2\text{MBP}_e \text{ total}}}{C_{\text{H}_2\text{MBP}_m \text{ total}}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{MBP}_e} + C_{\text{HMBP}_e^-} + C_{\text{MBP}_e^-}}{C_{\text{H}_2\text{MBP}_m}}$$

Considerando los equilibrios de disociación y suponiendo que las concentraciones son iguales a las actividades, se llega a la siguiente ecuación:

$$D_{H_2MBP}^1 = D_{H_2MBP} \left( 1 + \frac{K_{a1}}{|H^+|} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{|H^+|^2} \right)$$

De la misma manera se define  $R_p^1$  incluyendo el valor  $D_{H_2MBP}^1$ :

$$R_p^1 = \frac{1}{1 + D_{H_2MBP}^1 \frac{V_e}{V_m}} = \frac{1}{1 + D_{H_2MBP} \frac{V_e}{V_m} \left( 1 + \frac{K_{a1}}{|H^+|} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{|H^+|^2} \right)}$$

De esta última ecuación se explica el porqué de la variación de los  $R_p$  obtenidos experimentalmente. Al aumentar la cantidad aplicada de  $H_2MBP$  disminuye la cantidad de amoníaco de la mezcla de disolventes decreciendo, por lo tanto, el pH; disminuye el valor del denominador de la ecuación para  $R_p^1$  y aumentando el valor de  $R_p^1$ . Razonamientos análogos indican que cuando se disminuye la cantidad aplicada de  $H_2MBP$  decrece el valor de  $R_p^1$ .

En la tabla 6 en que se presentan los datos del HDBP, se observa que los valores de  $R_p$  experimentales no varían mucho.

De manera similar a lo hecho con el  $H_2MBP$ , se puede obtener una fórmula para  $R_p^1$ , considerando que el HDBP sólo tiene una disociación para producir  $DBP^-$ :

$$R_p^1 = \frac{1}{1 + D_{HDBP} \frac{V_e}{V_m} \left( 1 + \frac{K_a}{|H^+|} \right)}$$

El hecho de que los  $R_p$  experimentales ( $R_p^1$ ) para el HDBP difieran poco se debe probablemente a que el valor del término entre paréntesis, varía poco.

Para conocer certestamente la variación de  $R_f$  en función del pH y para fundamentar los razonamientos anteriores, se requiere de los valores  $D_{HDBP}$ ,  $V_e/V_m$ ,  $K_a$ ,  $D_{H_2MBP}$ ,  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  definidos para la naturaleza de las fases que intervienen en el reparto. Esto es difícil, puesto que la naturaleza de estas no está bien definida y existe la presencia de equilibrios de adsorción. Esto requiere de un estudio profundo que esté fuera de los alcances y objetivos de este trabajo.

En lo que se refiere al estudio de la posibilidad de cuantificar mediante cromatografía en papel, se obtuvieron los parámetros necesarios para conocer el coeficiente de correlación, primero suponiendo una relación simple entre la cantidad aplicada y el área producida y después suponiendo la relación lineal entre el logaritmo de la cantidad aplicada y el área producida. Esto último en base a que se ha sugerido que en cromatografía en papel la relación entre el logaritmo de la masa del compuesto y el área producida por el compuesto es lineal<sup>(24)</sup>.

Para el  $H_2MBP$  el coeficiente de correlación indica que con el 99.9% de confianza (\*), existe una relación lineal entre la cantidad de masa aplicada y su área producida; sin embargo, sólo con el 99% de confianza se puede decir que existe una relación lineal entre el logaritmo de la masa aplicada y el área producida. De estos resultados se infiere que, en el rango de trabajo

---

(\*) Esto se hace en base al cuadro estadístico del coeficiente de correlación donde  $r = 0.925$  al 99.5% y  $r = 0.834$  al 99% de confianza.

estudiado, no es necesario tener que usar el logaritmo de la masa aplicada. Para la primera recta se tiene que teóricamente se pueden detectar cantidades mayores de  $1.98 \mu\text{gr}$  (ordenada al origen que equivale a un área nula) y para la segunda recta se tiene que teóricamente se pueden detectar cantidades mayores de  $6.8 \mu\text{gr}$ .

Para el HDBP se tiene la misma situación, con el 99.9% de confianza se puede decir que existe una relación lineal entre la cantidad de masa de HDBP aplicada y el área que produce, y con el 99% de confianza se puede afirmar que existe una relación lineal entre el logaritmo de la masa de HDBP aplicada y el área producida. De acuerdo a la primera recta, teóricamente se puede detectar cualquier cantidad aplicada, obteniéndose el resultado no "lógico" de una ordenada al origen negativa. Para la segunda recta se tiene que se pueden detectar cantidades mayores de  $2.3 \mu\text{gr}$ , estando este resultado más de acuerdo con la realidad.

Para obtener resultados más confiables se requeriría de una población mayor. Esto junto con los resultados anteriores nos permite concluir que este método es poco confiable en lo que se refiere a la cuantificación por el área producida. Para realizar una cuantificación apropiada se requeriría de una curva de calibración más precisa y de realizar más de seis aplicaciones, lo que prácticamente es muy tardado y no tiene mucha aplicabilidad. No obstante este método es muy valioso en lo que se refiere a la identificación y semicuantificación debido a que es rápido y no requiere de un material sofisticado.

#### 5.1.5.1. El caso del TBP y del ácido fosfórico:

Como se mencionó anteriormente, el TBP tiene un  $R_f$  de 1 y es prácticamente empujado por el frente de disolventes (figura 2), esto hace que produzca manchas no muy definidas ni uniformes y es por esto que no se estudió la posibilidad de cuantificarlo por el área que produce. Sin embargo, se prepararon disoluciones de esta especie en tetracloruro de carbono para observar el comportamiento de las manchas al disminuir la cantidad aplicada. Estas se realizaron en tiras de papel, puesto que si se aplican cantidades considerables de TBP, este se difunde por el frente de la fase móvil y se puede confundir con el TBP de una aplicación cercana.

Los cromatogramas obtenidos muestran que todavía un microlitro de disolución al 0.6% v/v produce una pequeña mancha de color verde, y para todas las experiencias las manchas producidas siguen el mismo patrón, obteniéndose manchas verdes con apariencia de estar "fuera" de la mezcla de disolventes con la que no muestra solubilidad.

El ácido fosfórico no se incluye en este trabajo por existir otros métodos mejores que la cromatografía en papel para su cuantificación, porque el  $H_3PO_4$  requiere un tiempo mayor para formarse como producto de degradación del TBP del momento en que se debe efectuar el tratamiento de la fase orgánica y porque el  $H_3PO_4$  es más soluble en la fase acuosa y es poco probable que permanezca en la fase orgánica de la extracción del uranio. No obstante, en el trabajo realizado se observó que el ácido fosfórico presentaba un cierto valor de  $R_f$ , por lo que se prepararon algunas disoluciones y se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 7  
RESULTADOS OBTENIDO PARA EL  $H_3PO_4$

Concentración	$\mu\text{gr de } H_3PO_4$ (*)	$R_p$ promedio
1.0% (V/V)	13.77	0.244
0.8%	11.07	0.233
0.4%	5.54	0.214
0.3%	4.16	0.194
0.2%	2.77	0.184

(\*) Considerando que se aplicó  $1 \mu\text{l}$  de disolución.

De esta tabla 7 se observa que los valores de  $R_p$  presentan un comportamiento análogo al discutido para el  $H_2MBP$ , lo cual es interesante y requeriría de un estudio profundo, pero como ya se mencionó, queda fuera de los objetivos y alcances del presente trabajo.

#### 5.1.6. Resultados del estudio en mezclas.

Los cromatogramas muestran que no existe una deformación en las manchas producidas por la presencia de otras especies, excepto cuando se aplica HDBP en presencia de TBP porque se observa que la separación no es muy buena, ya que las manchas aparecen muy juntas y el color de ambas es similar, dificultándose el diferenciarlas.

En la tabla 8 se vierten los datos obtenidos para el área promedio, los  $\mu\text{gr}$  calculados a partir de área promedio (calculados de acuerdo a la ecuación  $\mu\text{gr} = f(S)$  de las tablas 5a y 6a) y los  $\mu\text{gr}$  que en realidad se aplicaron de acuerdo a la concentración de las disoluciones.

De los datos de la tabla 8 se observa que los  $\mu\text{gr}$



calculados tienen una amplia variación y sólo en pocos casos el valor calculado se acerca al aplicado realmente.

TABLA 8

MEZCLA	ESPECIE	AREA PROME- DIO (cm <sup>2</sup> )	μgr cal- culados	μgr reales
H <sub>2</sub> MBP 1%	H <sub>2</sub> MBP	0.48	9.6312	8.7
y HDBP 1%	HDBP	0.74	1.233	8.7
H <sub>2</sub> MBP 6%	H <sub>2</sub> MBP	2.06	34.816	50.2
y HDBP 6%	HDBP	1.27	23.466	50.1
H <sub>2</sub> MBP 10%	H <sub>2</sub> MBP	3.86	63.508	80.6
y HDBP 10%	HDBP	2.5	75.065	80.5
H <sub>2</sub> MBP 2% en TBP-queroseno	H <sub>2</sub> MBP	1.093	19.402	17.4
H <sub>2</sub> MBP 10% en queroseno-TBP	H <sub>2</sub> MBP	3.916	64.401	80.6
HDBP 0.6% en queroseno-TBP	HDBP	1.096	16.167	5.3
HDBP 1% en queroseno-TBP	HDBP	1.155	18.642	8.7
HDBP 4% en queroseno-TBP	HDBP	1.550	35.212	34.0
HDBP 10% en queroseno-TBP	HDBP	2.510	75.484	80.5
H <sub>2</sub> MBP 10% y HDBP 10% en QUEROSENO-TBP	H <sub>2</sub> MBP	4.163	68.338	80.6
	HDBP	2.476	74.058	80.5
H <sub>2</sub> MBP 1% y HDBP 1% en queroseno-TBP	H <sub>2</sub> MBP	0.401	8.372	8.7
	HDBP	1.073	15.202	8.7

Estas variaciones no se pueden atribuir exclusivamente a la presencia de las otras sustancias, puesto que las variaciones no observan un patrón definido. Esto se puede visualizar mejor si

se calculen los límites de confianza en los que se obtendría el 95% de los datos, esto de acuerdo al ajuste realizado con los datos de las tablas 5 y 6. Para el  $H_2MBP$  se tiene que son:

$$\mu_{gr} \text{ calculados } \pm 13.813 \\ \text{con fórmula}$$

y para el HDBP:

$$\mu_{gr} \text{ calculados } \pm 39.264 \\ \text{con fórmula}$$

Como se puede observar estos límites de confianza tienen una gran amplitud y el error es considerablemente grande en los rangos de concentración estudiados, puesto que para una disolución al 10% v/v se esperaría un error mayor del 10%.

Con esto se confirma y fundamenta mejor lo concluido al final de la página 56 en lo que se refiere a considerar este método como semicuantitativo en la determinación de HDBP Y  $H_2MBP$  por su error intrínseco que se debe a las variables que intervienen: temperatura, presión, uniformidad de las fibras del papel, cantidad de luz, saturación efectiva, medición exacta del volumen aplicado.

Para hacer el método confiablemente cuantitativo se tiene que controlar esas variables, lo cual no es sencillo ni necesario pues se cuenta con otros métodos más exactos. No obstante, la cromatografía en papel tiene la gran ventaja de servir como un método rápido y apropiado para la identificación y semicuantificación.

## 5.2. RESULTADOS DE CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO

### 5.2.1. Elección de la columna

En la tabla 9 se encuentran los datos obtenidos para la columna Carbowax al 10%, en la 10 los correspondientes a la columna FFAP al 10% y en la tabla 11 para la columna DEGS al 20%.

De estas tablas se pueden obtener las siguientes conclusiones:

Para las tres columnas, en el rango de temperaturas estudiadas, las resoluciones son superiores al 99.7%.

Los valores más altos de resolución se tienen para la columna FFAP al 10%.

Para la columna Carbowax 20 M se tiene una variación mayor de las resoluciones con respecto a la temperatura, y de acuerdo a los valores de tiempos de retención, para temperaturas iguales, es la columna que más retiene a los compuestos en estudio.

Para la columna DEGS se tiene la menor variación de las resoluciones con respecto a la temperatura y es la que menos retiene a los compuestos estudiados.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, la mejor columna parece ser la FFAP al 10%, y esto es cierto si sólo se quiere separar y cuantificar los compuestos TBP, MeDBP, Me<sub>2</sub>MBP y el CCl<sub>4</sub>; pero aún falta considerar al queroseno, y los cromatogramas de este disolvente para las diferentes columnas a diversas temperaturas muestran que se retiene más en las columnas FFAP y en la DEGS que en la Carbowax 20 M que es la más polar (figuras 5-7). En estos cromatogramas se muestra el lugar donde saldrían los picos

de los compuestos en estudio.

TABLA 9

TIEMPOS DE RETENCION Y RESOLUCIONES PARA LA COLUMNA  
CARBOWAX 20 M AL 10% 60-80 MESH.

TEMPERATURA de la COLUMNA	E S P E C I E S	E S P E C I E S			
		CCl <sub>4</sub>	Me <sub>2</sub> MBP	MeDBP	TBP
190°C	t <sub>x</sub>	18 seg.	138 seg.	235 seg.	323 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0567	0.4285	0.7276	1.0
170°C	t <sub>x</sub>	20 seg.	186 seg.	324 seg.	591 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0345	0.3148	0.5494	1.0
150°C	t <sub>x</sub>	22 seg.	346 seg.	695 seg.	1441 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0172	0.2404	0.4824	1.0

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

TEMPERATURA DE LA COLUMNA	TBP/MeDBP	MeDBP/Me <sub>2</sub> MBP	TBP/Me <sub>2</sub> MBP
190°C	1.75	1.97	3.13
170°C	4.18	2.25	7.78
150°C	5.26	4.94	9.28

Se puede concluir de lo anterior que para todas las columnas. el MeDBP y consecuentemente el Me<sub>2</sub>MBP salen entre los varios picos del queroseno. Sólo en la columna Carbowax 20 M el MeDBP a bajas temperaturas sale entre los picos menores del queroseno y es aquí donde se vislumbra la posibilidad de realizar una determinación.

TABLA 10  
TIEMPOS DE RETENCION Y RESOLUCIONES PARA LA  
COLUMNA FFAP AL 10% 60-80 MESH.

TEMPERATURA DE LA COLUMNA		E S P E C I E S			
		CCl <sub>4</sub>	Me <sub>2</sub> MBP	MeDBP	TBP
190°C	t <sub>x</sub>	20 seg.	101 seg.	172 seg.	292 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0702	0.3470	0.5898	1.0
170°C	t <sub>x</sub>	24 seg.	156 seg.	298 seg.	518 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0469	0.3017	0.5588	1.0
150°C	t <sub>x</sub>	34 seg.	282 seg.	564 seg.	1183 seg.
	t <sub>x</sub> /TBP	0.0291	0.2383	0.4767	1.0

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

TEMPERATURA DE LA COLUMNA	TBP/MeDBP	MeDBP/Me <sub>2</sub> MBP	TBP/Me <sub>2</sub> MBP
190°C	3.91	4.28	7.34
170°C	4.38	4.70	8.48
150°C	6.89	6.29	15.26

Por el hecho de que la columna Carbowax 20M es la que tiene una variación más amplia de las resoluciones con respecto a la temperatura, retiene más a los compuestos de interés y retiene menos el queroseno es la columna que se utilizará en el resto del estudio.

TABLA 11

TIEMPOS DE RETENCION Y RESOLUCIONES PARA LA COLUMNA  
DEGS AL 20% 60 - 80 MESH

TEMPERATURA DE LA COLUMNA	E S P E C I E S				
	$CCl_4$	$Me_2MBP$	$MeDBP$	TBP	
190°C	$t_x$	17 seg	92 seg.	122 seg.	158 seg
	$t_x/TBP$	0.1062	0.5864	0.7702	1.0
170°C	$t_x$	15 seg	137 seg.	201 seg.	286 seg.
	$t_x/TBP$	0.0539	0.4796	0.7038	1.0
150°C	$t_x$	19 seg.	245 seg.	392 seg.	600 seg.
	$t_x/TBP$	0.0315	0.4096	0.6538	1.0

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

TEMPERATURA DE LA COLUMNA	TBP/ $MeDBP$	$MeDBP/Me_2MBP$	TBP/ $Me_2MBP$
190°C	1.54	2.06	3.47
170°C	2.29	2.72	4.56
150°C	2.93	3.44	6.24

## 5.2.2. Flujo óptimo del gas acarreador.

En la tabla 12 se presentan los datos obtenidos para esta determinación, los cuales se vierten en la gráfica 5.

De la gráfica se observa que en la región de 0' - 20 ml por cada minuto, los valores de AEPT varían de una manera considerable, ocasionando que sea difícil determinar con exactitud un flujo óptimo exacto.

TABLA 12

FLUJO DE NITROGENO (ml/min)	AEPT (*) (mm)	FLUJO DE NITROGENO (ml/min)	AEPT (mm)
4.6	1.36	25.0	1.46
7.2	1.10	30.0	1.69
10.5	1.15	35.4	2.33
12.7	1.05	41.3	2.73
15.2	1.12	46.3	2.84
18.8	1.15	57.4	3.10
22.7	1.25		

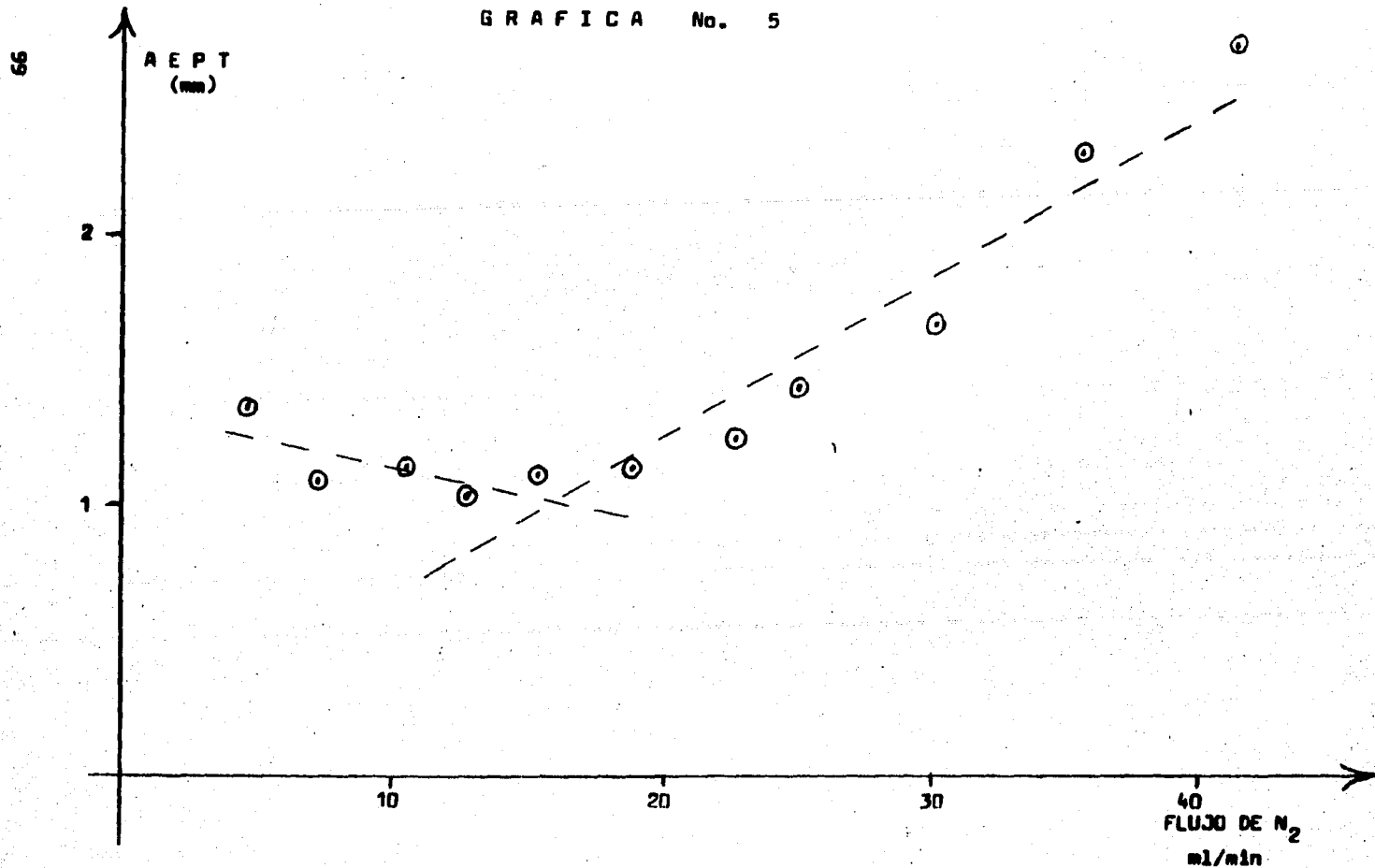
(\*) AEPT se calcula a partir del pico debido al MeDBP usando la fórmula  $AEPT = L / (16(t_{HDBP} / y_{HDBP})^2)$  donde L es el largo de la columna.

Sin embargo, el ajustar los 5 primeros pares de datos y los 7 últimos pares de datos se tienen dos ecuaciones de dos rectas cuya intersección se tiene en 16.53 ml/min de nitrógeno. Este es un valor bastante bajo del que se recomienda en la literatura.

Para fines prácticos se prefiere trabajar un poco arriba de este valor porque se tiene un tiempo de análisis un poco menor y un pico más esbelto, sin que la eficiencia baje demasiado. Para este caso se elige un rango de 20 a 25 ml de nitrógeno por cada minuto. Este rango se escoge por las razones anteriores y porque en la medida del flujo existe bastante error.

Para un trabajo rutinario se recomienda tener la suficiente práctica para tener el menor error posible en la determinación de los flujos y, de ser posible, establecer el flujo óptimo para cada columna nueva.

GRAFICA No. 5





### 5.2.3. Resultados sobre la respuesta del detector con las sustancias en estudio.

En la tabla 13 se presentan los resultados para el  $\text{Me}_2\text{MBP}$  así como en las gráficas 6 y 7, para el  $\text{MeDBP}$  se encuentran en la tabla 14 y en las gráficas 8 y 9, finalmente para el  $\text{TBP}$  se tienen en la tabla 15 y en las gráficas 10 y 11. El análisis de los resultados anteriores llevan a las conclusiones siguientes:

i) En todos los casos los coeficientes de correlación calculados son bastante mayores de los correspondientes a las tablas teniendo un 99.9% de confianza y casi todos ellos son valores cercanos a la unidad. Por lo que este detector, en el rango de concentraciones estudiado, presenta una respuesta lineal excelente para la cuantificación de estos compuestos.

ii) En el caso del  $\text{TBP}$  y el  $\text{MeDBP}$  se tienen valores de ordenada al origen negativos, esto se debe a que la triangulación para obtener el área aproximada del pico esta introduciendo un porcentaje mayor de área; no obstante, para fines prácticos no es importante si siempre se sigue el mismo método de triangulación.

iii) Para el  $\text{H}_2\text{MBP}$  y el  $\text{HDBP}$  se trabajó en atenuaciones del rango de  $10^{-10}$  y no se continuó inyectando disoluciones más diluidas porque en la temperatura en la que se trabajó el coileo del  $\text{CCl}_4$  se hace importante (figuras 3 C y 10 C), si se trabaja a temperaturas menores este problema se minimiza, haciendo posible trabajar en atenuaciones menores y aumentando la posibilidad de determinar cantidades aun mucho menores. En esta parte no se intentó trabajar con concentraciones mucho menores de la que se quiere determinar por el coileo que presentó el  $\text{CCl}_4$  y porque sólo se quiere ver la linealidad de la respuesta del detector con

las sustancias en estudio. En el momento de trabajar en las condiciones de interés, es decir, con queroseno como disolvente, se buscará la temperatura apropiada para la determinación y de acuerdo a los requerimientos de la técnica, se establecerá una curva de calibración.

iv) Los coeficientes de correlación para las alturas como medida de la cantidad de masa no difieren mucho de los correspondientes al área, sugiriendo que se puede hacer una buena estimación de la cantidad de masa al medir la altura del pico.

v) Se calcularon los límites de confianza que definen el rango de valores donde se espera obtener un porcentaje de datos por este método. Son los siguientes:

		LÍMITES DE CONFIANZA		
		AL 90%	AL 95%	AL 99%
Me <sub>2</sub> MBP	POR AREAS	$gr_c \pm 0.05038(*)$	$gr_c \pm 0.06345$	$gr_c \pm 0.09613$
	POR ALTURAS	$gr_c \pm 0.13792$	$gr_c \pm 0.17369$	$gr_c \pm 0.26313$
MeDBP	POR AREAS	$gr_c \pm 0.23537$	$gr_c \pm 0.29375$	$gr_c \pm 0.43460$
	POR ALTURAS	$gr_c \pm 0.27149$	$gr_c \pm 0.33882$	$gr_c \pm 0.50128$
TBP	POR AREAS	$mgr_c \pm 0.08896$	$mgr_c \pm 0.11029$	$mgr_c \pm 0.16046$
	POR ALTURAS	$mgr_c \pm 0.22441$	$mgr_c \pm 0.27822$	$mgr_c \pm 0.40478$

(\*) El subíndice "c" se refiere a que se trata del valor calculado de la masa usando la fórmula correspondiente de las tablas 13-15.

Como se puede apreciar la cuantificación, para todos los casos, mediante la altura del pico tiene mayor variación que la correspondiente por áreas, ya que para las alturas se tiene una

TABLA 13  
RESULTADOS PARA EL  $\text{Me}_2\text{MBP}$

CONCENTRACION (Molar)	CANTIDAD INYECTADA ( $\mu\text{l}$ )	MASA DE $\text{Me}_2\text{MBP}$ ( $\mu\text{gr}$ )	Atenuación AREA (S) ( $\text{cm}^2$ )	base: $10^{-10}$ ALTURA (h) (cm)
$3.44 \times 10^{-2}$	0.5	3.121	237.34	244.5
$8.62 \times 10^{-3}$	1.5	2.355	174.22	166.0
$1.72 \times 10^{-2}$	0.5	1.560	115.83	112.4
$4.31 \times 10^{-3}$	1.5	1.176	85.86	86.2
$8.62 \times 10^{-3}$	0.5	0.785	54.98	51.0
$4.31 \times 10^{-3}$	0.5	0.392	21.63	20.2
$2.15 \times 10^{-3}$	0.5	0.196	9.07	8.0
$8.62 \times 10^{-4}$	0.5	0.0785	3.60	2.9

FUNCION A PRUEBA

COEFICIENTE DE  
CORRELACION

COEFICIENTE DE CORRELACION  
DE TABLAS PARA 6 g.l. AL  
99.9% DE CONFIANZA

$$\mu\text{gr}^2_{\text{Me}_2\text{MBP}} = f(S)$$

$$r = 0.9997$$

$$r = 0.925$$

$$\mu\text{gr}^2_{\text{Me}_2\text{MBP}} = f(h)$$

$$r = 0.9978$$

$$r = 0.925$$

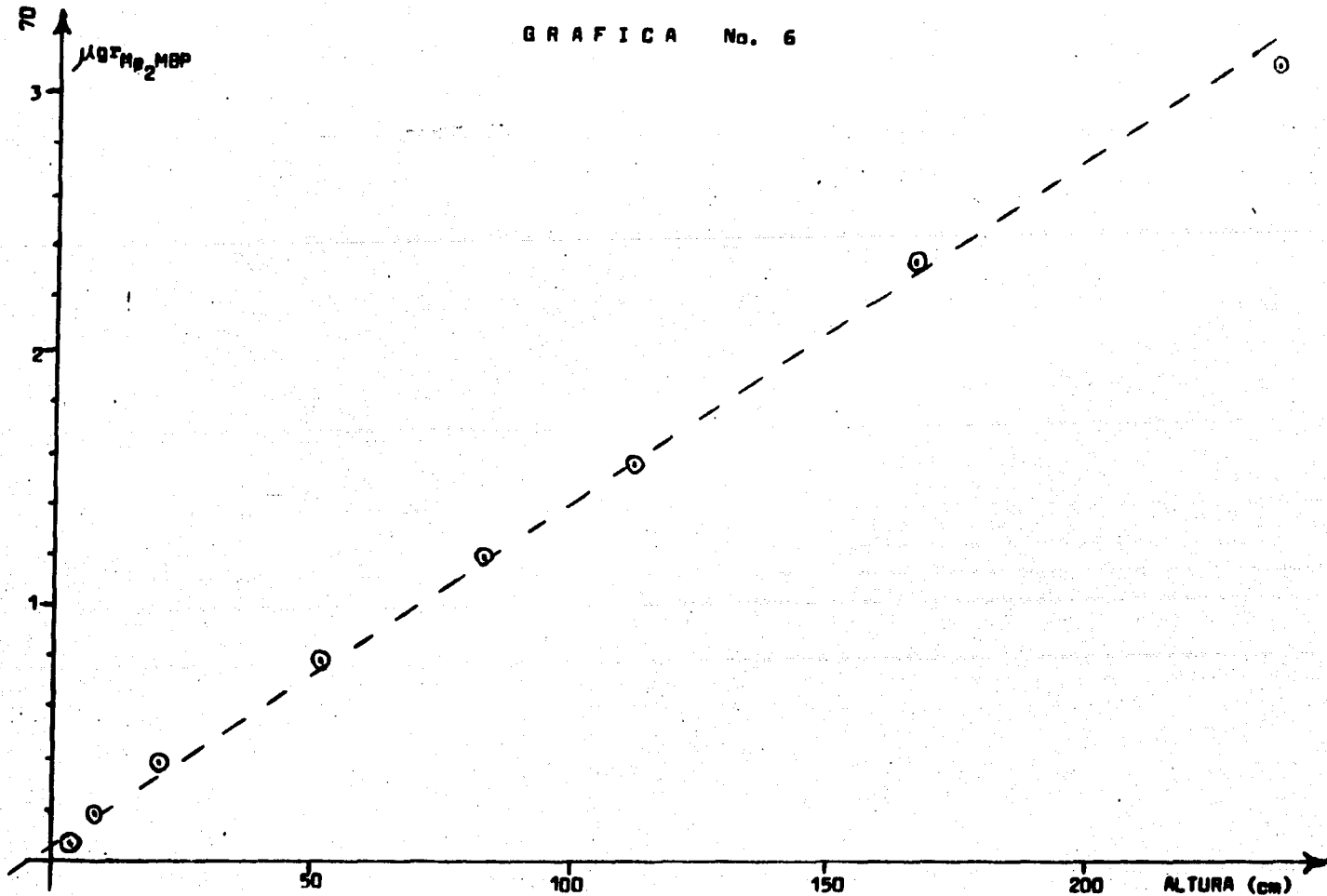
ECUACION DE LA RECTA EN FUNCION DEL AREA:

$$\mu\text{gr}^2_{\text{Me}_2\text{MBP}} = 0.0734 + 0.0129 (S)$$

ECUACION DE LA RECTA EN FUNCION DE LA ALTURA:

$$\mu\text{gr}^2_{\text{Me}_2\text{MBP}} = 0.1091 + 0.0127 (S)$$

GRAFICA No. 6



GRAFICA No. 7

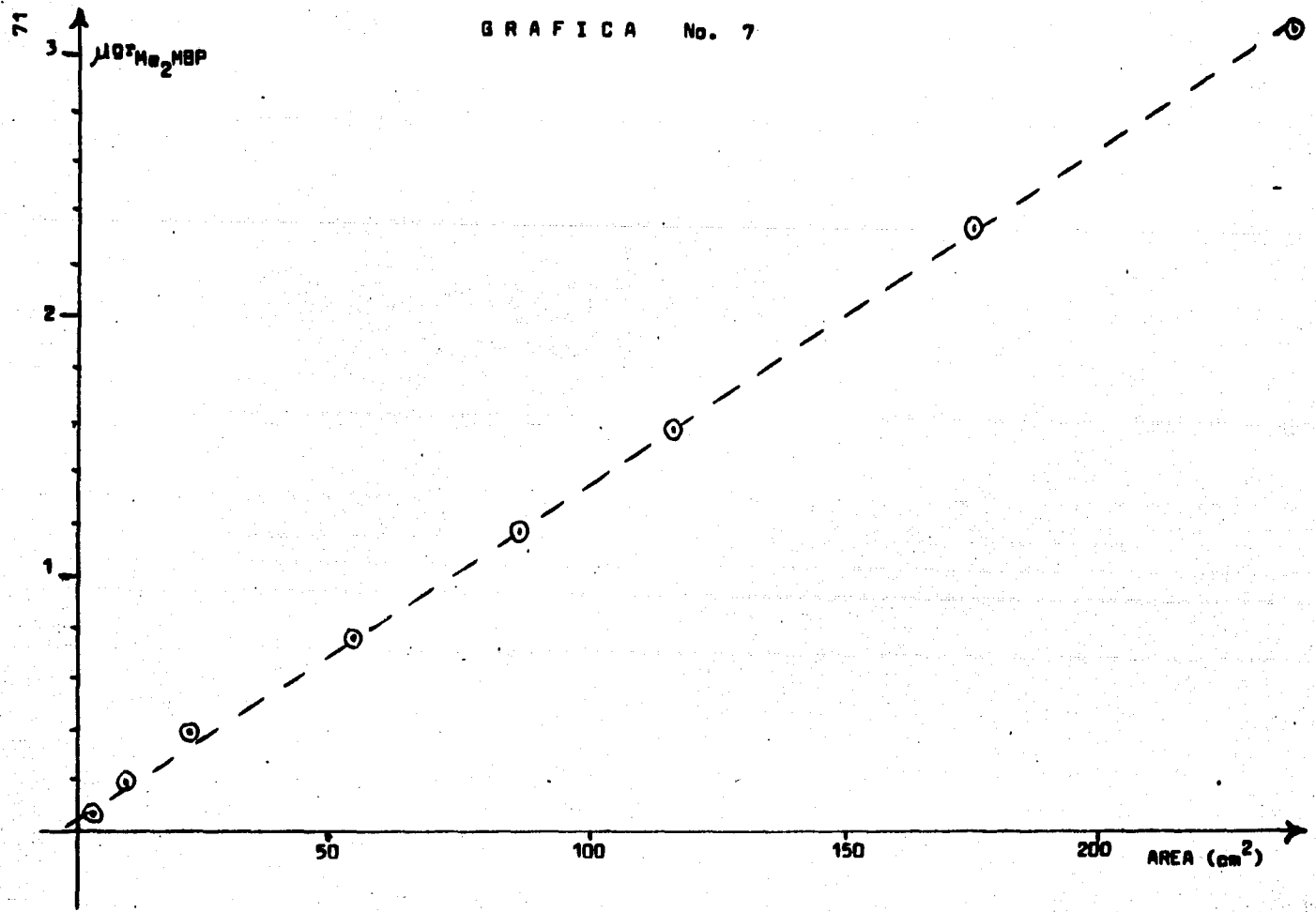


TABLA 14  
RESULTADOS PARA EL MeDBP

CONCENTRACION (Molar)	CANTIDAD INYECTADA ( $\mu$ l)	MASA DE MeDBP ( $\mu$ gr)	Atenuación base AREA (S) ( $\text{cm}^2$ )	ALTURA (h) $10^{-10}$ (cm)
$5.05 \times 10^{-2}$	1.0	11.328	963.88	1066.4
$2.52 \times 10^{-2}$	1.0	5.664	510.36	562.0
$1.26 \times 10^{-2}$	1.0	2.832	230.35	253.4
$1.26 \times 10^{-2}$	0.5	1.416	131.77	112.9
$2.52 \times 10^{-3}$	1.5	0.849	74.02	70.1
$5.05 \times 10^{-3}$	0.5	0.566	46.81	39.9
$2.52 \times 10^{-3}$	0.5	0.283	27.50	32.6
$1.26 \times 10^{-3}$	0.5	0.141	14.37	13.7
$5.05 \times 10^{-4}$	0.5	0.056	4.24	4.2

FUNCION A PRUEBA	COEFICIENTE DE CORRELACION	COEFICIENTE DE CORRELACION DE TABLAS PARA 7 g.1. AL 99.9% DE CONFIANZA
------------------	-------------------------------	--

$$\mu\text{gr}_{\text{MeDBP}} = f(S) \quad r = 0.9994 \quad r = 0.898$$

$$\mu\text{gr}_{\text{MeDBP}} = f(h) \quad r = 0.9992 \quad r = 0.898$$

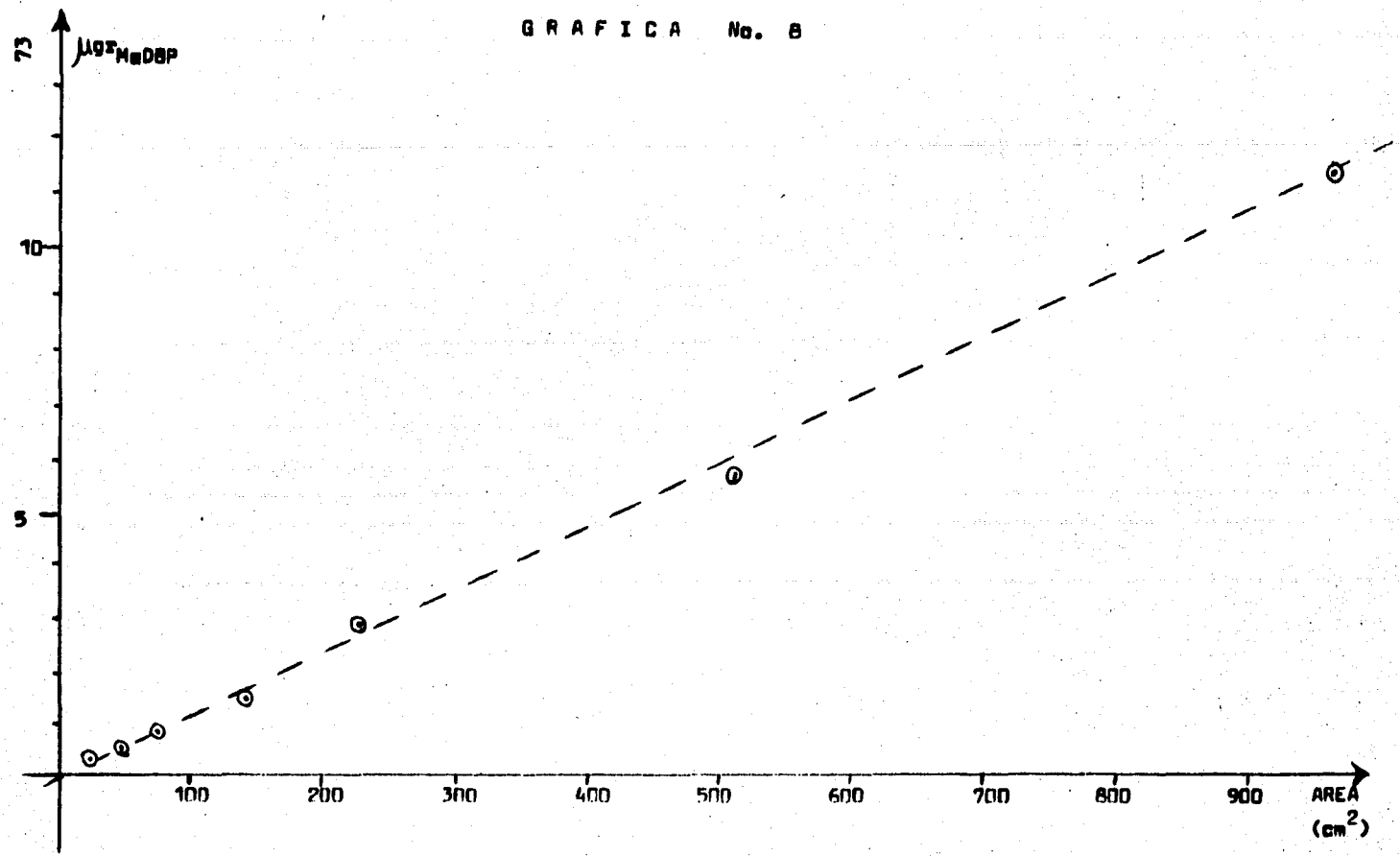
ECUACION DE LA RECTA EN FUNCION DEL AREA:

$$\mu\text{gr}_{\text{MeDBP}} = -0.0262 + 0.0116 (S)$$

ECUACION DE LA RECTA EN FUNCION DE LA ALTURA:

$$\mu\text{gr}_{\text{MeDBP}} = 0.0641 + 0.0105 (h)$$

GRAFICA No. 8



GRAFICA No. 9

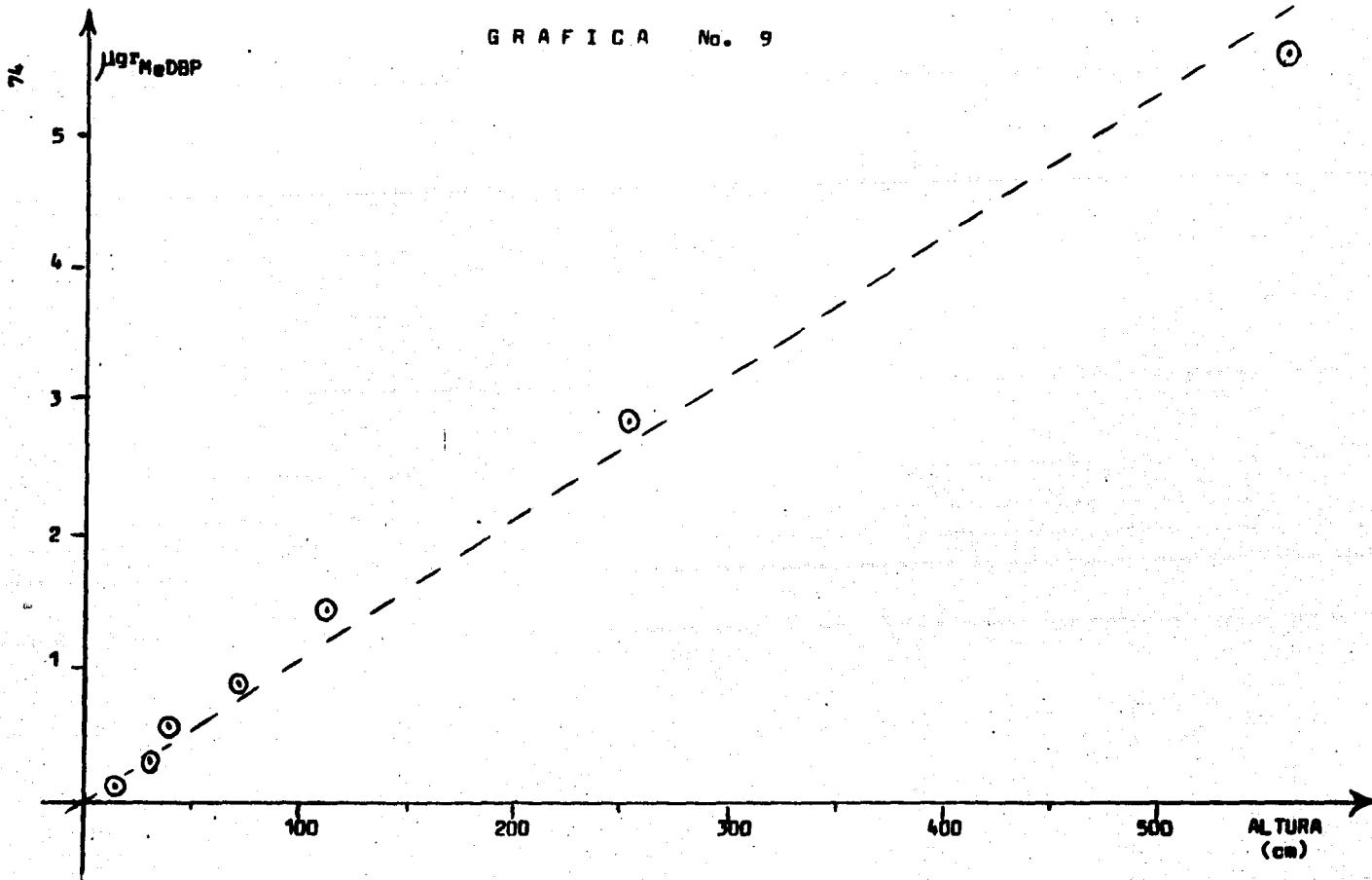




TABLA 15  
RESULTADOS PARA EL TBP

CONCENTRACION (Molar) (*)	MASA DE TBP (mgr)	Atenuación AREA (S) (cm <sup>2</sup> )	base: 32 X 10 <sup>-9</sup> ALTURA (h) (cm)
0.1	0.02663	6.195	6.51
0.2	0.05326	9.073	9.31
0.3	0.07989	12.024	12.28
0.4	0.10653	15.329	14.56
0.5	0.13316	18.142	16.76
0.6	0.15979	21.313	19.28
1.0	0.26632	31.512	24.60
2.0	0.53264	51.126	32.08
3.0	0.79896	62.806	35.52
2.0	1.06528	78.656	38.60

(\*) En todos los casos se inyectó 1  $\mu$ l, excepto en la última donde se inyectaron 2  $\mu$ l

FUNCION A PRUEBA	COEFICIENTE DE CORRELACION	COEFICIENTE DE CORRELACION DE TABLAS PARA 8 g.l. AL 99.9% DE CONFIANZA
------------------	----------------------------	--

$mg_{TBP} = f(S)$	$r = 0.9909$	$r = 0.872$
-------------------	--------------	-------------

$mg_{TBP} = f(h)$	$r = 0.9407$	$r = 0.872$
-------------------	--------------	-------------

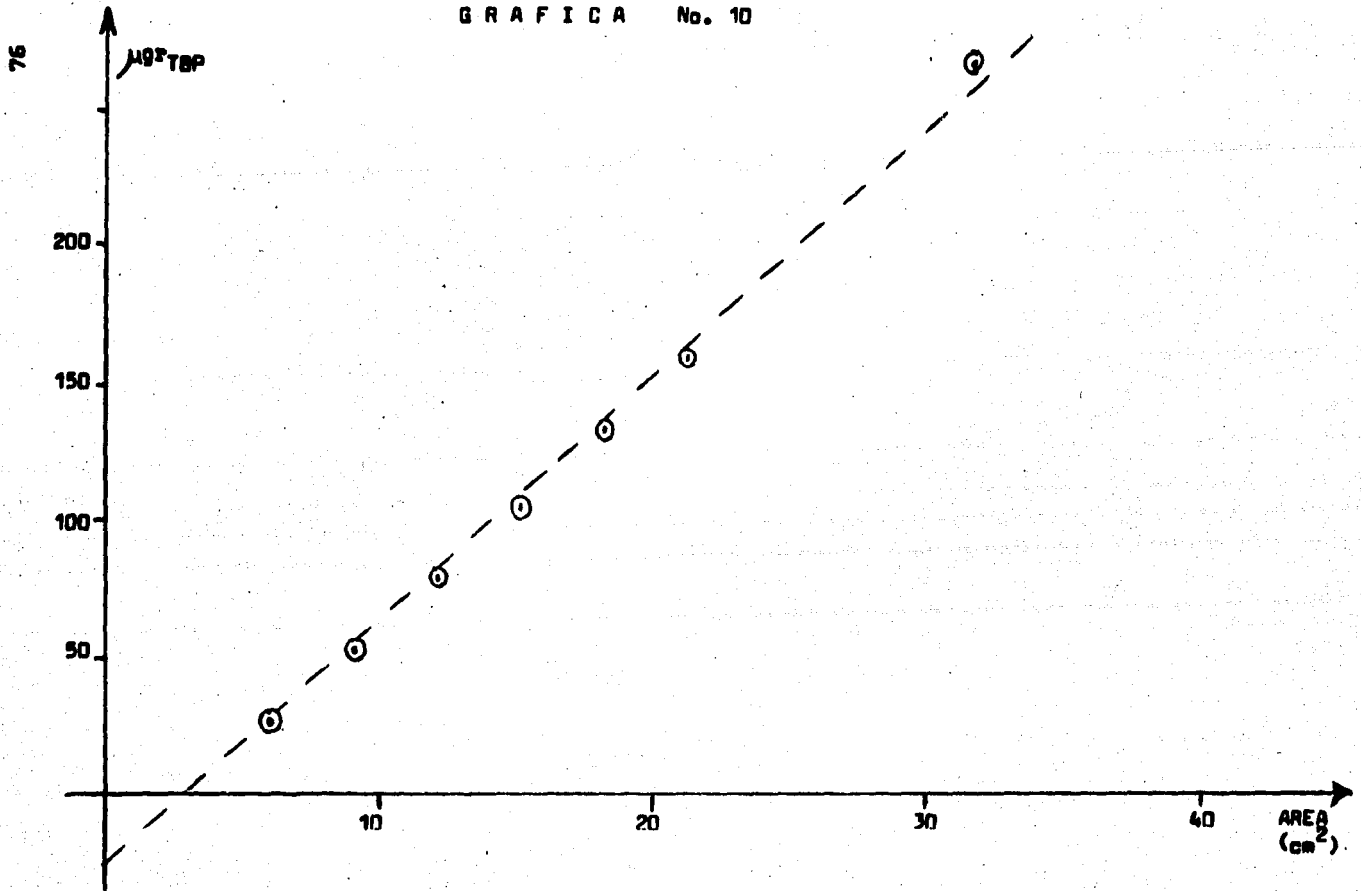
EQUACION DE LA RECTA EN FUNCION DEL AREA :

$$mg_{TBP} = -0.1114 + 0.01416 (S)$$

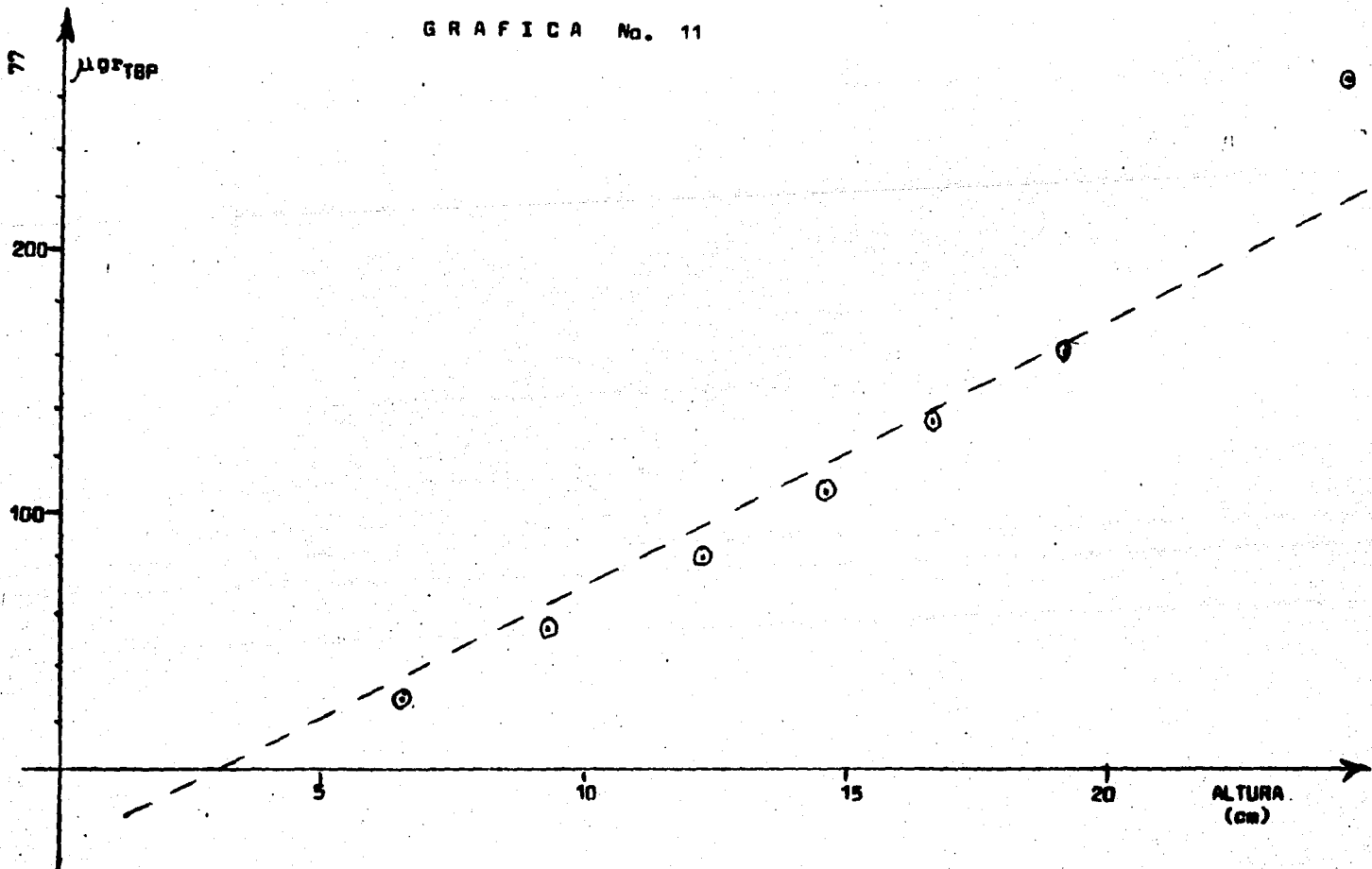
EQUACION DE LA RECTA EN FUNCION DE LA ALTURA:

$$mg_{TBP} = -0.3045 + 0.02992 (h)$$

GRAFICA No. 10



GRAFICA No. 11



mayor amplitud en los rangos anotados. En todos los casos también se observa que el porcentaje de desviación del valor calculado por las fórmulas de las tablas puede verse incrementado grandemente al disminuir la cantidad de masa del componente.

La amplitud de los rangos se puede disminuir con una mayor práctica en el proceso de inyectado, minimizando de esta manera la inexactitud del volumen inyectado, lo que también se puede lograr realizando un número mayor de inyecciones.

#### 5.2.4. Resultados sobre la posibilidad de determinar los productos de degradación del TBP en una mezcla queroseno-TBP.

Al buscar la temperatura adecuada para el análisis se encontró que aun bajando la  $T_c$  a  $130^{\circ}\text{C}$ , el pico del MeDBP no está lo suficientemente separado de los múltiples picos del queroseno y parece que aunque se baje más la temperatura, no se tendrá una separación satisfactoria, además que se incrementa mucho el tiempo de análisis.

Es por esto que la determinación se debe hacer por diferencia, esto es, inyectando primero la disolución problema metilada, luego la misma disolución pero sin metilar y obtener el área o altura por diferencia de los dos cromatogramas.

Con el queroseno que se utilizó, el pico del MeDBP a una temperatura de columna de  $130^{\circ}\text{C}$  se tiene superpuesto a uno de los componentes del queroseno. Para concentraciones de MeDBP de  $10^{-2}\text{M}$  se obtiene un pico bien definido y sobresaliente debido a que el pico del componente del queroseno es relativamente pequeño, pero para concentraciones de  $10^{-3}\text{M}$  en MeDBP el pico del componente del queroseno es el predominante.

El hecho de la determinación del MeDBP sea por diferencia en el área de uno de los picos del queroseno hace que se limite bastante la menor cantidad detectable, puesto que llega un momento en el que el área del pico del MeDBP es lo suficientemente pequeña como para que no se note su influencia sobre el área del componente del queroseno, de tal manera que sea difícil definir si se trata de la presencia del MeDBP o se trata de la variación normal del área del pico del componente del queroseno.

Si se considera que cada cromatograma en las condiciones en que se trabajó ( $T_c = 130^\circ\text{C}$ ) se obtiene en cerca de 50 minutos, y que se requiere de al menos uno de la disolución sin metilar, otro de la disolución metilada y un tercero de una disolución de MeDBP en  $\text{CCl}_4$ , se tendrá un tiempo de análisis de alrededor de 2 horas y 30 minutos. Si se quiere tener un resultado más confiable, que es lo aconsejable cuando se determinan cantidades tan pequeñas como las que se quieren cuantificar y se realizan tres inyecciones de la solución metilada, el tiempo de análisis aumenta a cuatro horas aproximadamente. Este tiempo de análisis se ve bastante incrementado si se considera que antes se debe metilar la solución, acondicionar el cromatógrafo, y que el queroseno puede variar considerablemente las proporciones de sus componentes, se requiere también buscar las condiciones óptimas y construir una curva de calibración para cada tipo de queroseno.

A continuación se ilustra como construir una curva de calibración, como esta curva sólo tiene validez para el queroseno que se utilizó, sólo se construirá la curva de calibración para el MeDBP que es el principal componente a determinar y no el  $\text{Me}_2\text{MGP}$ .

Se use aquí la altura como medida de la masa presente de MeDBP y siempre se aplica 1  $\mu$ l de disolución. La tabla 16 muestra los resultados obtenidos

TABLA 16

CONCENTRACION (Molar)	DIFERENCIA (*) DE ALTURA DEL PICO (h) (cm)	CONCENTRACION (Molar)	DIFERENCIA DE ALTURA DEL PICO (*) (cm)
0.01	24.0	0.003	5.4
0.007	18.0	0.001	1.4
0.005	10.2	0.0007	0.5

(\*) Los datos de altura están dados con atenuación base de  $4 \times 10^{-10}$

FUNCIÓN A PRUEBA $C_{MeDBP} = f(h)$	COEFICIENTE DE CORRELACION $r = 0.99503$	COEFICIENTE DE CORRELACION DE TABLAS PARA 4 g.l. al 99.9% $r = 0.974$
--	--	---

ECUACION DE LA RECTA:

$$C_{MeDBP} = 0.00066084 + 0.0003821 (h)$$

LIMITES DE CONFIANZA AL 99% :

$$C_{MeDBP} \text{ calc. } \pm 0.0032048$$

Como se puede ver, los límites de confianza marcan un rango bastante amplio que refuerza la sugerencia que se hacía de hacer más de una inyección de la muestra a determinar contenido de MeDBP.

De la ecuación de la curva se observa que teóricamente, no se pueden detectar concentraciones menores de 0.00066 M de MeDBP, siendo que se requiere determinar concentraciones de MeDBP (HDBP)

de  $10^{-4}$ M. Esto hace que el método aquí propuesto (metilar la mezcla con diazometano como se indicó en 4.2.1, inyectar la disoluciones sin metilar y metiladas en una columna Carbowax al 10% con  $T = 130^{\circ}\text{C}$ , usar un detector de ionización de flama y cuantificando por diferencia de altura del pico del componente del queroseno) se encuentre bastante limitado y sea necesario realizar otras investigaciones para llegar al establecimiento de un método mejor.

Si se quiere seguir investigando con el mismo detector, columna y condiciones; entonces se debe tratar de probar un registrador computerizado de los más recientes que pueden ampliar bastante los dominios de acción del método pues son capaces de detectar, bien programados, diferencias de áreas que no se pueden detectar con lápiz y regla en un cromatograma trazado por un registrador como el que se usó en este trabajo.

El cambio de columna es un poco más complicado pues requiere de una investigación amplia sobre las diferentes fases estacionarias que hasta ahora se conocen, y de no encontrarse una adecuada se tiene que buscar una nueva fase estacionaria que sea lo suficientemente selectiva en la retención de los derivados esterificados del ácido fosfórico y los separe de los componentes del queroseno.

Donde se plantean mejores perspectivas es en el cambio de detector, pues existe uno que es específico para compuestos que contienen fósforo. Si este detector produce una señal suficientemente pequeña para el queroseno, el problema queda resuelto totalmente pues se puede utilizar cualquiera de las columnas aquí estudiadas y sólo restaría el establecer la temperatura apropiada para la columna. Si la señal producida por el queroseno es

pequeña, entonces se puede trabajar a una temperatura de columna lo suficientemente alta para reducir considerablemente el tiempo de análisis. El único problema que se vislumbra es que el detector de flama alcalina, que es el específico para compuestos que contienen fósforo, es un detector muy delicado.



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

### A. CROMATOGRAFIA EN PAPEL

Mediante este método se pueden detectar alrededor de 5  $\mu$ gr de especie a analizar. No obstante, es poco confiable porque hay muchos factores que lo afectan y que son difíciles de controlar.

Se encontró que, para las condiciones en que se trabajó, la fase móvil más apropiada es la constituida de partes iguales de n-butanol, acetona y amoníaco acuoso 0.88N y que no es necesario presaturar la cámara sino sólo sellar en el momento de iniciar la cromatografía.

En el estudio realizado se hizo patente que los equilibrios ácido-base influyen en los equilibrios de distribución de la cromatografía en papel, causando que se tenga una variación en los  $R_f$  de las sustancias que aceptan o ceden protones.

Este tipo de cromatografía no es un buen método de cuantificación mediante el área de la mancha, pero en lo que se refiere a la identificación y semicuantificación de las especies en estudio, es muy valioso.

### B. CROMATOGRAFIA GAS - LIQUIDO

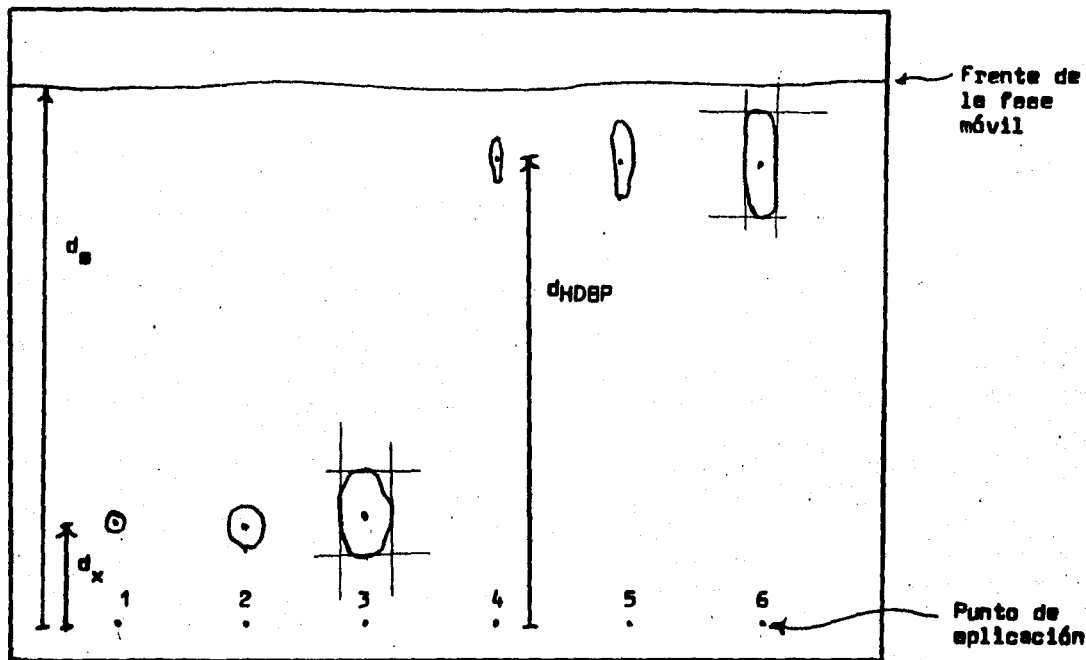
Se estableció un método para cuantificar el MeDBP en una mezcla queroseno-TBP, consistente en metilar con diazometano la mezcla y realizar el análisis por diferencia de los cromatogramas resultado de inyectar un microlitro de la mezcla

metilada y otro de la disolución sin metilar, sin embargo, la interferencia de los picos del queroseno limita el método a no poder detectar concentraciones menores de aproximadamente  $6.6 \times 10^{-4}M$  y que se tenga un tiempo de análisis bastante prolongado. Además que se debe establecer las condiciones apropiadas y la curva de calibración para cada tipo de queroseno.

Existe la posibilidad de usar el método aquí planteado, pero usando un registrador computerizado de los que ahora se encuentran en el mercado.

La columna Carbowax 20 M al 10% demostró ser la mejor columna de entre las que se estudiaron. Para próximos estudios en lo relativo al uso de otra columna, se requiere de una fase estacionaria específica para los derivados del ácido fosfórico y capaz de separar compuestos de polaridad tan semejante como los estudiados aquí.

El detector de ionización de flama presentó una respuesta excelente. Pero para estudios futuros con queroseno como disolvente, se recomienda usar el detector de ionización de flama alcalina. Si este tiene un funcionamiento adecuado, no sería necesario realizar otras investigaciones, pudiéndose usar cualquiera de las columnas aquí estudiadas y teniendo la ventaja de que el método sería válido para cualquier disolvente que produzca una señal suficientemente pequeña con este detector, ampliándose las aplicaciones del método a otros de los disolventes que se usan en otras partes del mundo.



F I G U R A S

FIGURA 1. Ilustración de los cromatogramas obtenidos en papel Whatman No. 1. En la aplicación 1 ( $1\mu\text{l}$  de disol. al 0.8% en  $\text{H}_2\text{MBP}$ ) se muestra como se definen los parámetros que determinan el  $R_f$ . La aplicación 2 es de  $1\mu\text{l}$  de disol. al 4% en  $\text{H}_2\text{MBP}$ , la 3 es de  $1\mu\text{l}$  de disol. al 10% en  $\text{H}_2\text{MBP}$ . Las aplicaciones 4, 5 y 6 son de  $1\mu\text{l}$  de disol. al 0.8%, al 4% y el 8% v/v en HDBP. En las manchas de los disol. más concentradas se indica como se obtiene el área aproximando a un rectángulo.

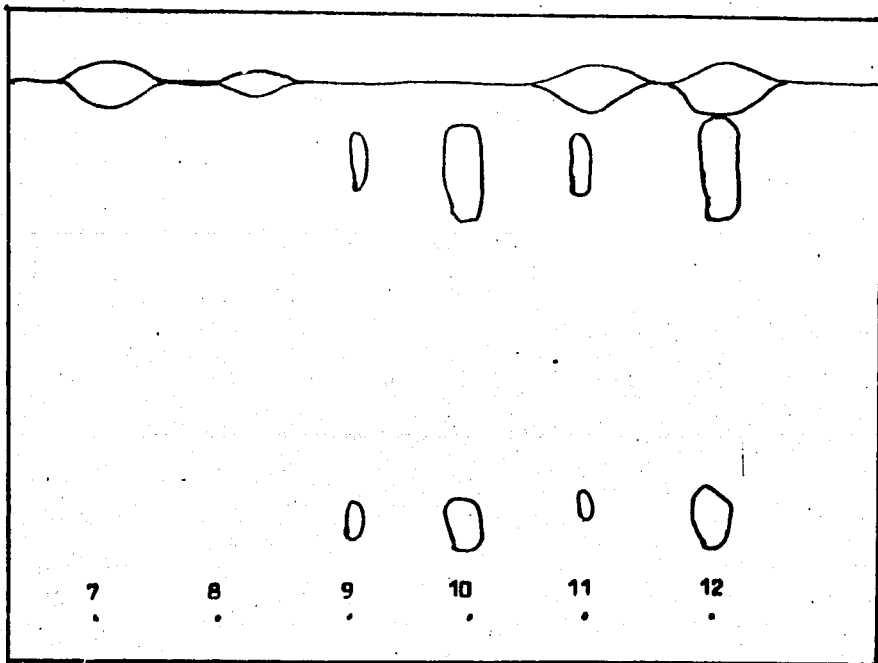


FIGURA 2. Los cromatogramas 7 y 8 se obtuvieron aplicando 1  $\mu$ l de disol. de TBP diluido al 10% v/v. Los cromatogramas 9 y 10 son mezclas de  $H_2$ MBP y HDBP conteniendo 1 y 6% v/v respectivamente. Las aplicaciones 11 y 12 son de mezcla de los tres componentes conteniendo el 30% v/v en TBP, la 11 tiene el 1% de  $H_2$ MBP y de HDBP y la 12 el 10% en  $H_2$ MBP y en HDBP.

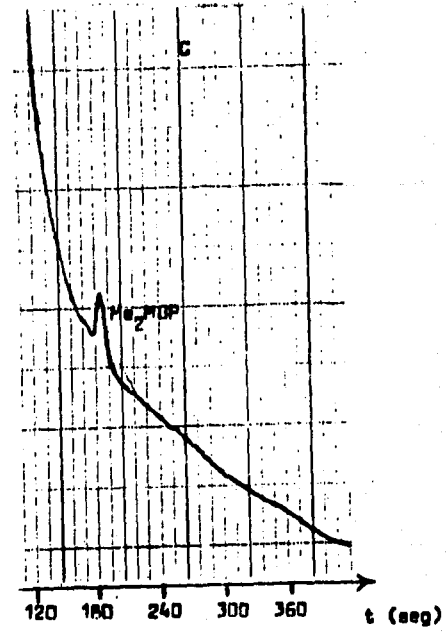
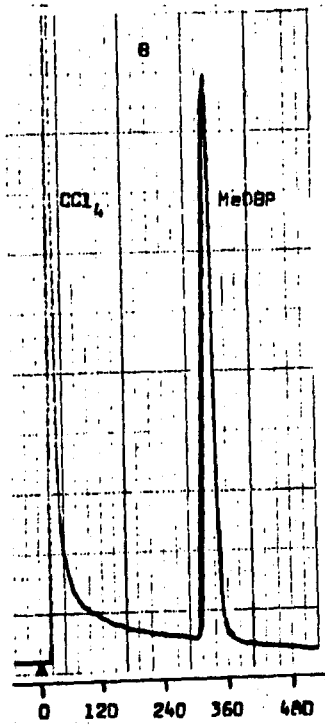
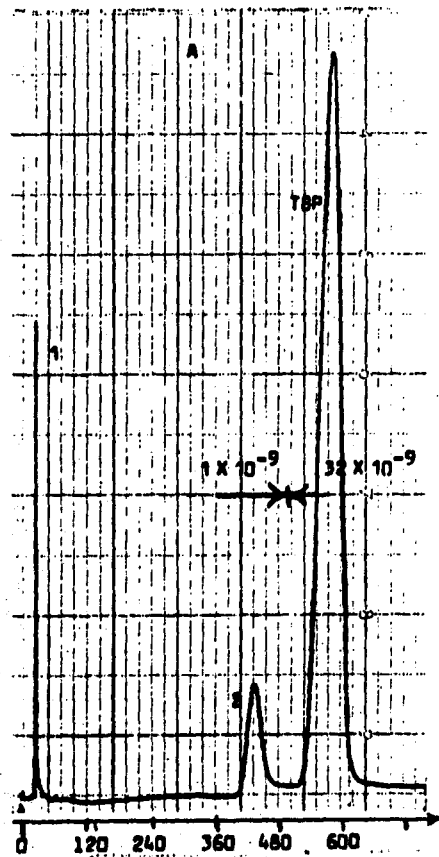


FIGURA 3. Cromatogramas para cada una de las sustancias en estudio. El pico 1 y el 2

son impurezas que contiene el TBP, probablemente el 1 se debe al disolvente usado en el proceso de síntesis y el 2 se debe a un isómero del TBP. Para los tres se tiene  $T_c = 170^\circ\text{C}$  y se inyectó  $1 \mu\text{l}$  de disol. La velocidad de corte fue de  $0.25 \text{ pulg./min.}$

La atenuación de B fue de  $4 \times 10^{-9}$  y para C de  $1 \times 10^{-9}$ . Las atenuaciones para A se muestran sobre la figura.

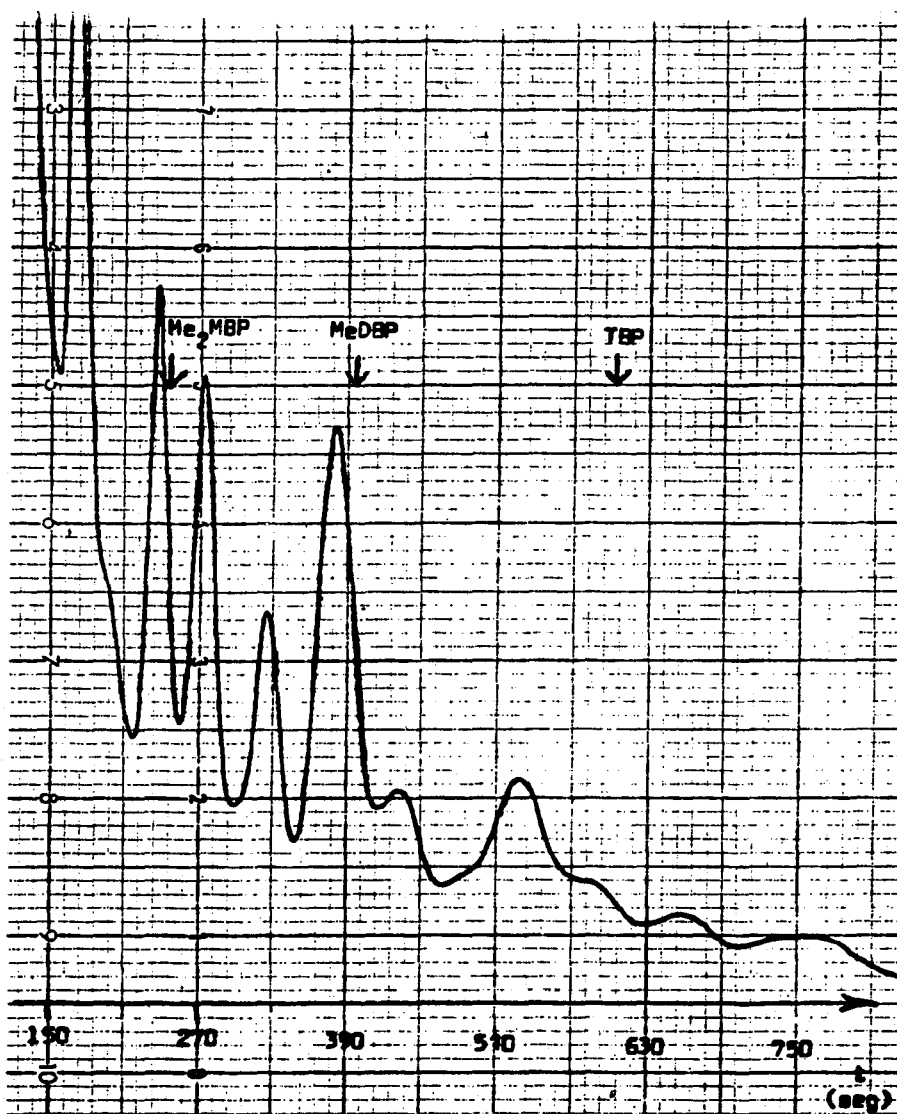


FIGURA No. 5. Cromatograma obtenido para el queroseno, mostrando el lugar donde aparecerían los picos de las sustancias en estudio. Columna DEGS al 20%,  $t_c = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = T_2 = 200^\circ\text{C}$ , Atenuación  $1 \times 10^{-9}$ , velocidad de carta: 0.5 pulgadas/minuto. Se inyectaron  $0.25 \mu\text{l}$  de queroseno. En esta y las subsiguientes figuras, a menos de indicación contraria, la línea dibujada donde se den los tiempos representa la línea base del cromatograma cuando no sale ningún compuesto de la columna.

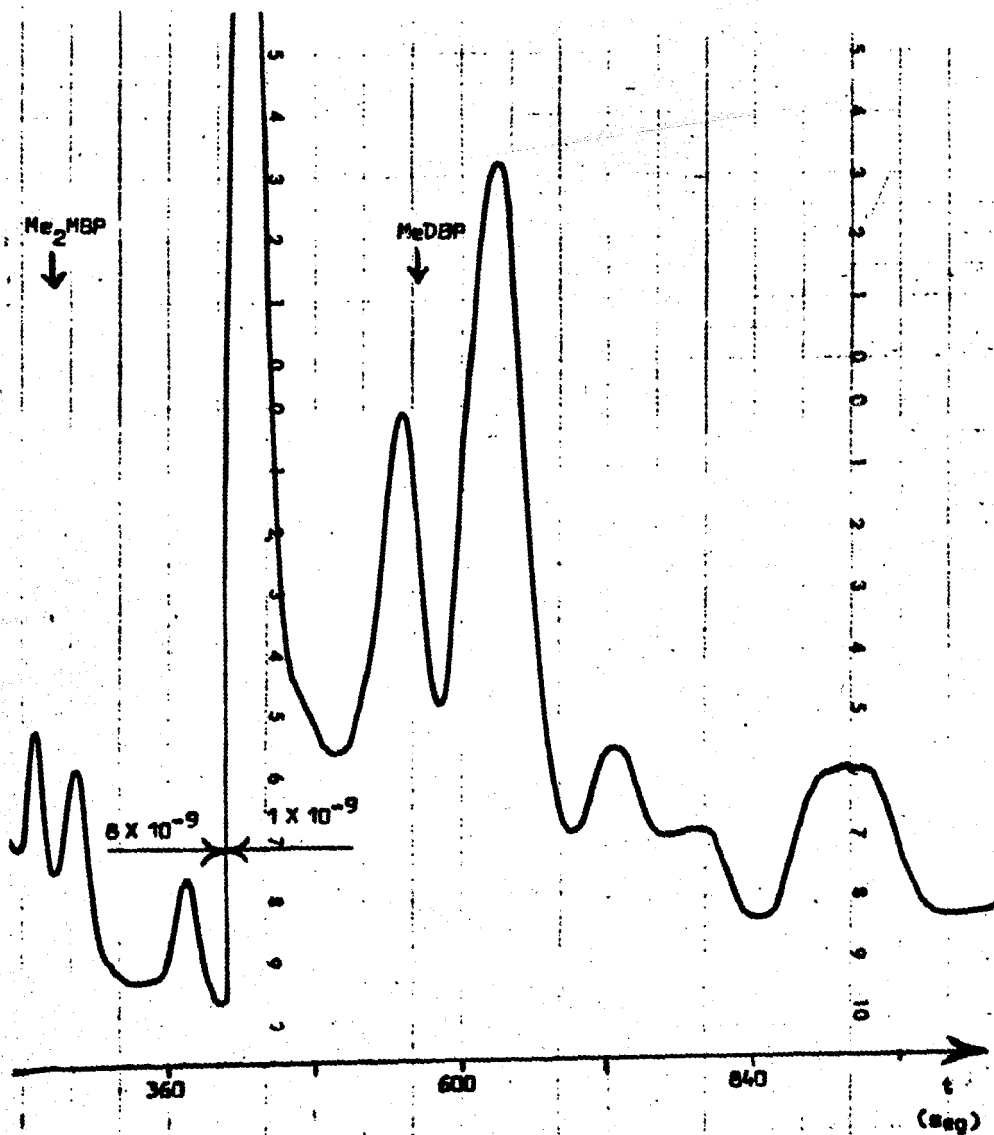


FIGURA 6. Cromatograma obtenido para el queroseno, mostrando el lugar donde se elidieron el MeDBP y el Me<sub>2</sub>MBP. Columna FFAP al 10%, T<sub>c</sub> = 150°C, T<sub>i</sub> = T<sub>d</sub> = 200°C, velocidad de corte: 0.5 pulgadas/minuto. Las atenuaciones se indican sobre la ilustración. Se inyectaron 0.5 μl de queroseno.

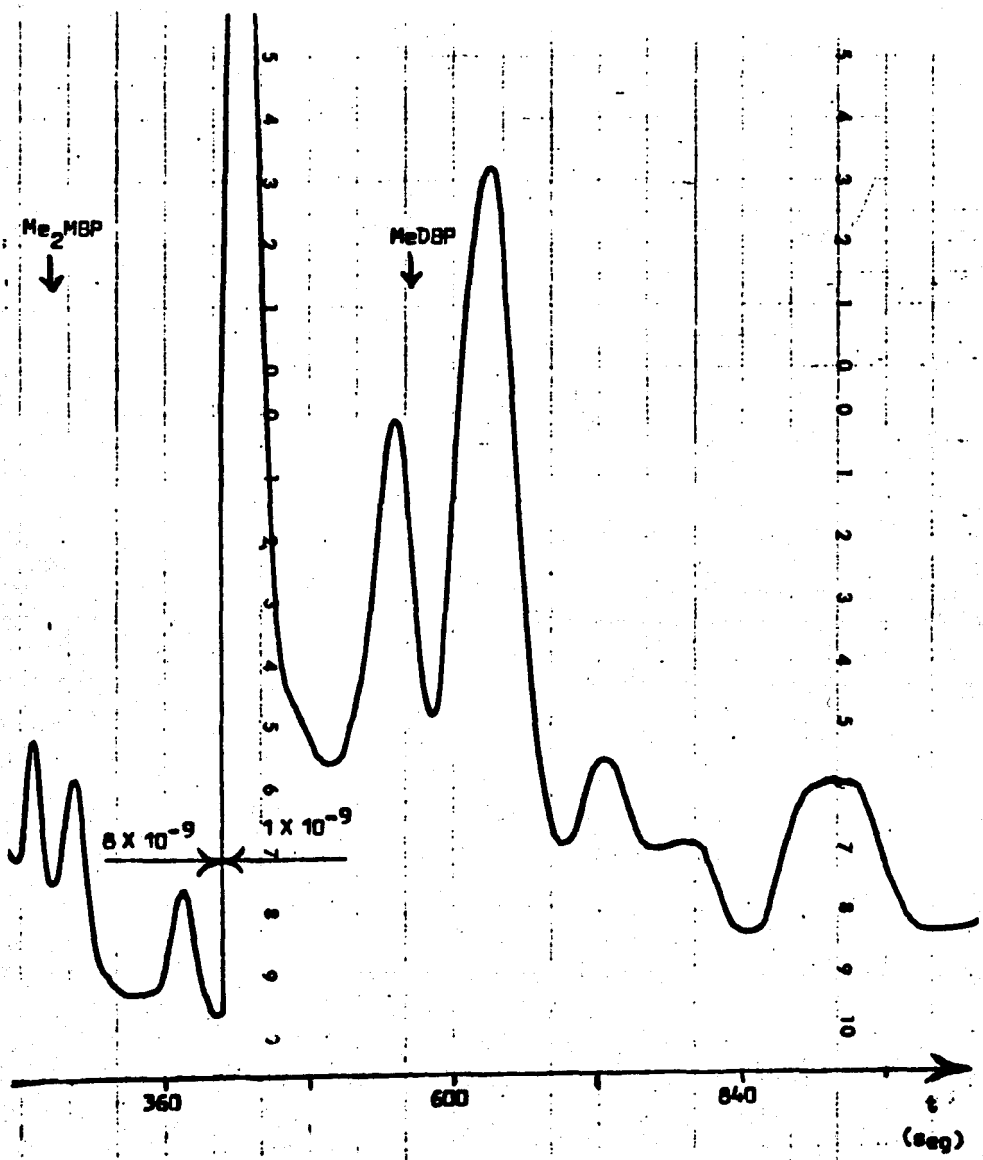


FIGURA 6. Cromatograma obtenido para el queroseno, mostrando el lugar donde saldrían el MeDBP y el Me<sub>2</sub>MBP. Columna FFAP al 10%, T<sub>c</sub> = 150°C T<sub>i</sub> = T<sub>d</sub> = 200°C, velocidad de corte: 0.5 pulgadas/minuto. Las atenuaciones se indican sobre la ilustración. Se inyectaron 0.5 μl de queroseno.



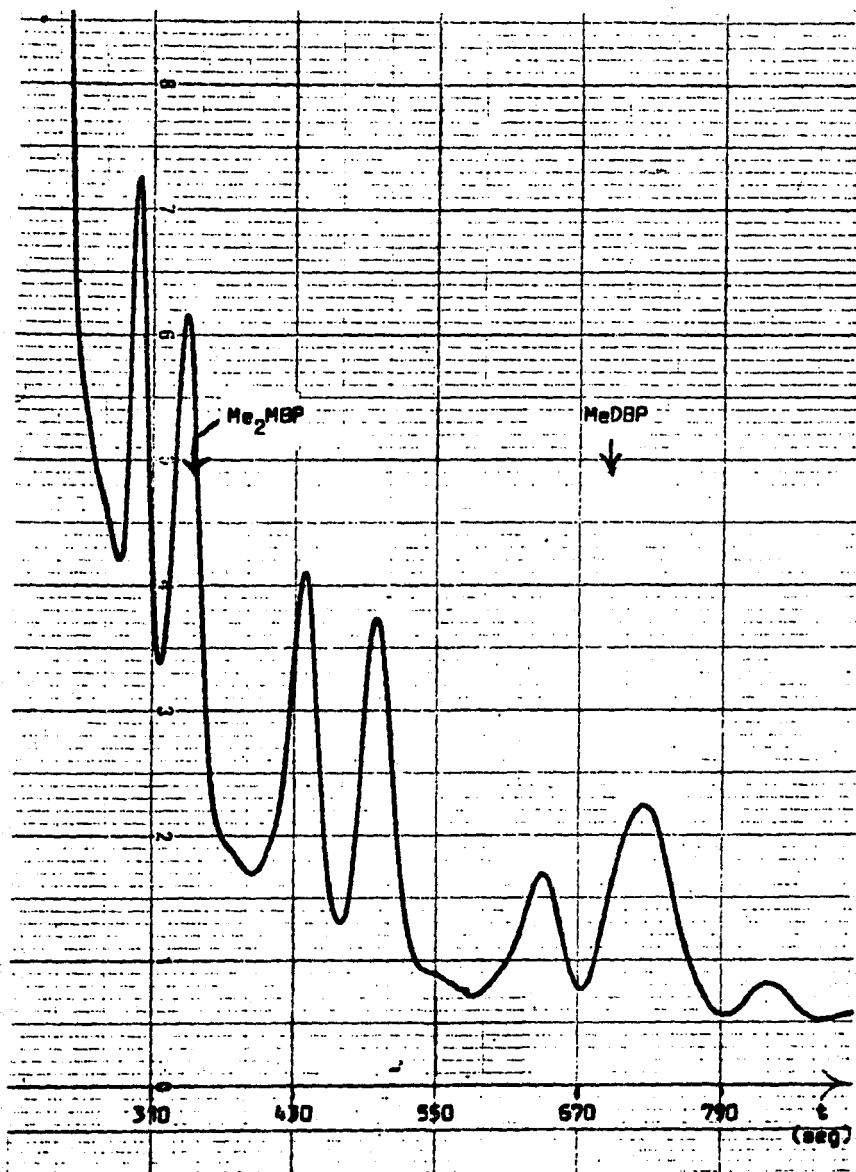


FIGURA 7. Cromatograma del queroseno mostrando donde se tendrían los picos del Me<sub>2</sub>MBP y el MeDBP. Columna Carbowax 20 M el 10% T<sub>c</sub> = 150°C T<sub>i</sub> = T<sub>d</sub> = 200°C. Velocidad de corte: 0.5 pulg por cada minuto. Atenuación: 1 X 10<sup>-9</sup>. Se inyectó 1 μl de queroseno

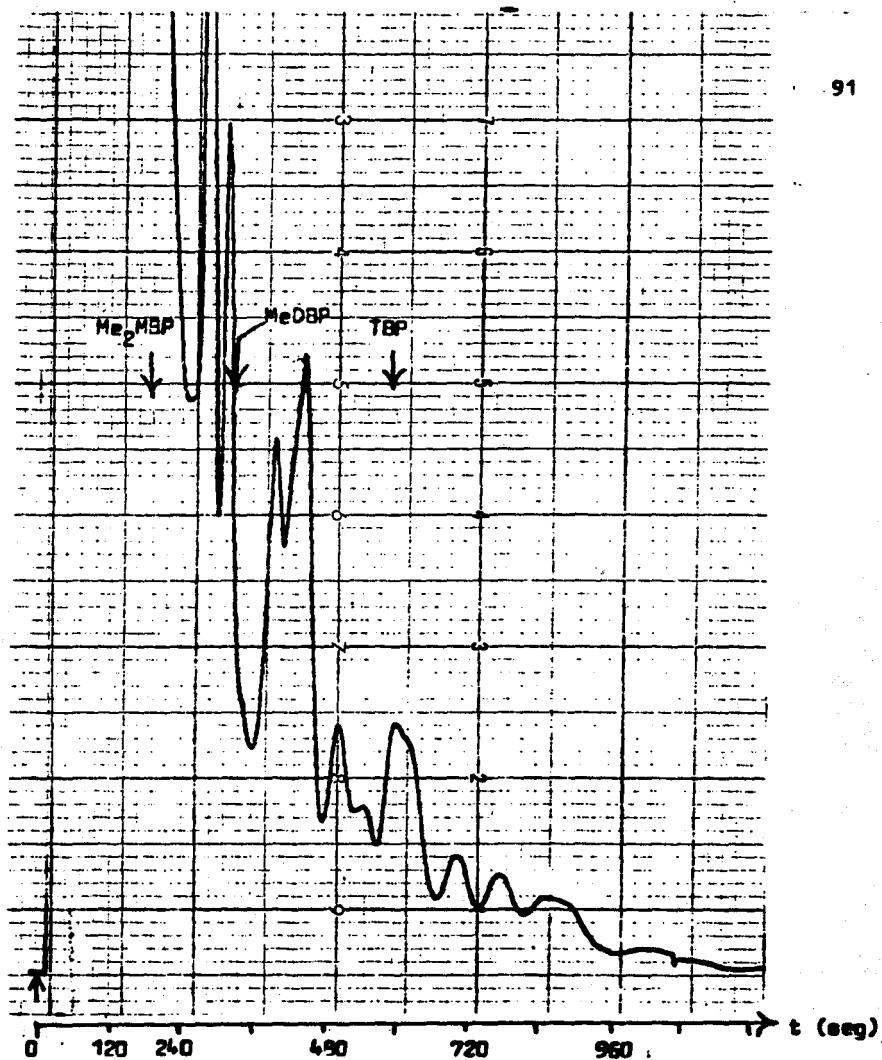


FIGURA 8. Cromatograma mostrando los múltiples picos del queroseno, y el lugar donde se drieren los picos del TBP, del MeOBP y del Me<sub>2</sub>MBP metilados. Columna Carbowax 20 M al 10% T<sub>c</sub> = 170°C T<sub>i</sub> = T<sub>d</sub> = 200°C. Velocidad de carta: 0.25 pulg/min. Atenuación 1 x 10<sup>-9</sup>. Se inyectaron 0.25 μl de queroseno.

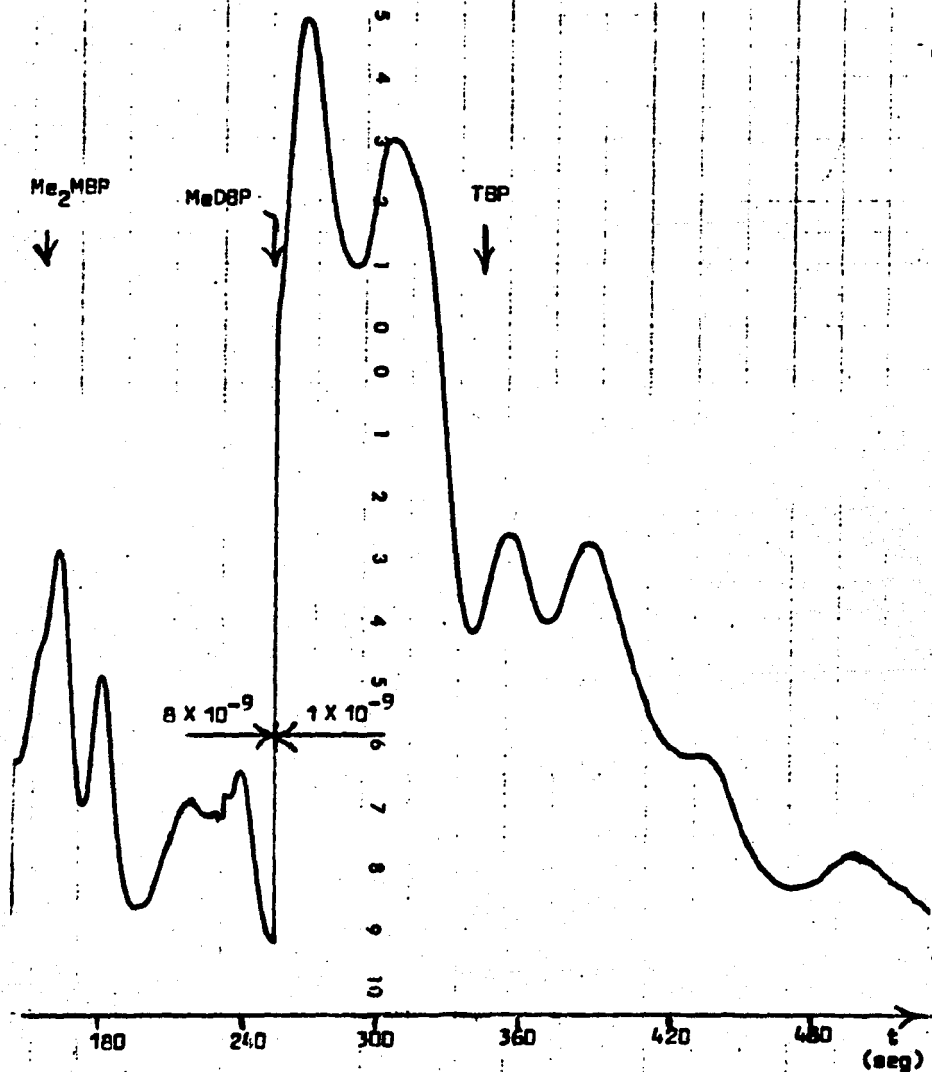


FIGURA 9. Cromatograma del queroseno mostrando donde se tendrían los picos del Me<sub>2</sub>MSP, del MeDBP y del TBP. Columna Carbowax 20M al 10%. T<sub>c</sub> = 190°C, T<sub>i</sub> = T<sub>d</sub> = 200°C. Velocidad de la carta: 1.0 pulg/min. Se inyecta 0.5 μl de queroseno. Las atenuaciones se muestran sobre la figura.

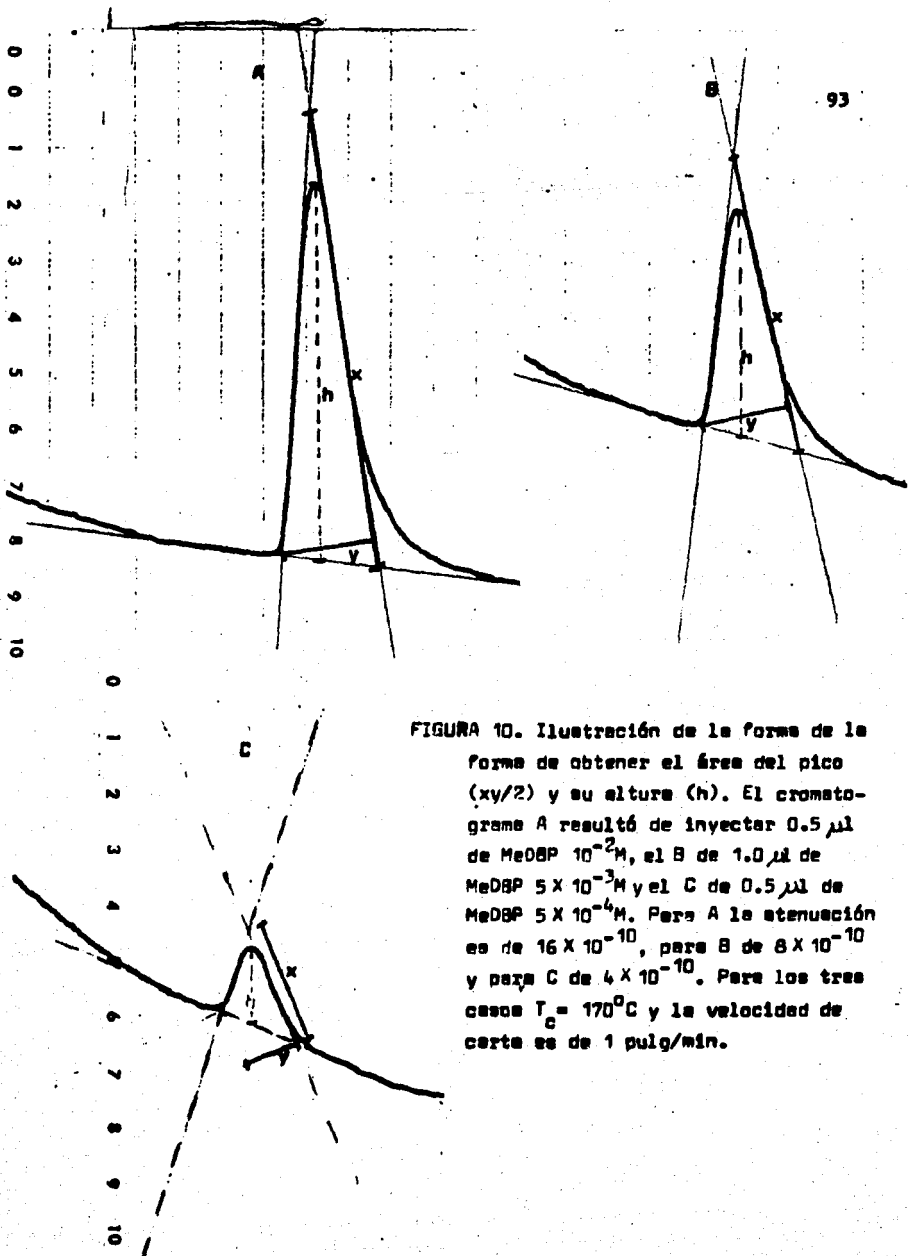


FIGURA 10. Ilustración de la forma de la forma de obtener el área del pico ( $xy/2$ ) y su altura ( $h$ ). El cromatograma A resultó de inyectar  $0.5 \mu\text{l}$  de MeDBP  $10^{-2}M$ , el B de  $1.0 \mu\text{l}$  de MeDBP  $5 \times 10^{-3}M$  y el C de  $0.5 \mu\text{l}$  de MeDBP  $5 \times 10^{-4}M$ . Para A la atenuación es de  $16 \times 10^{-10}$ , para B de  $8 \times 10^{-10}$  y para C de  $4 \times 10^{-10}$ . Para los tres casos  $T_c = 170^\circ\text{C}$  y la velocidad de corte es de 1 pulg/min.

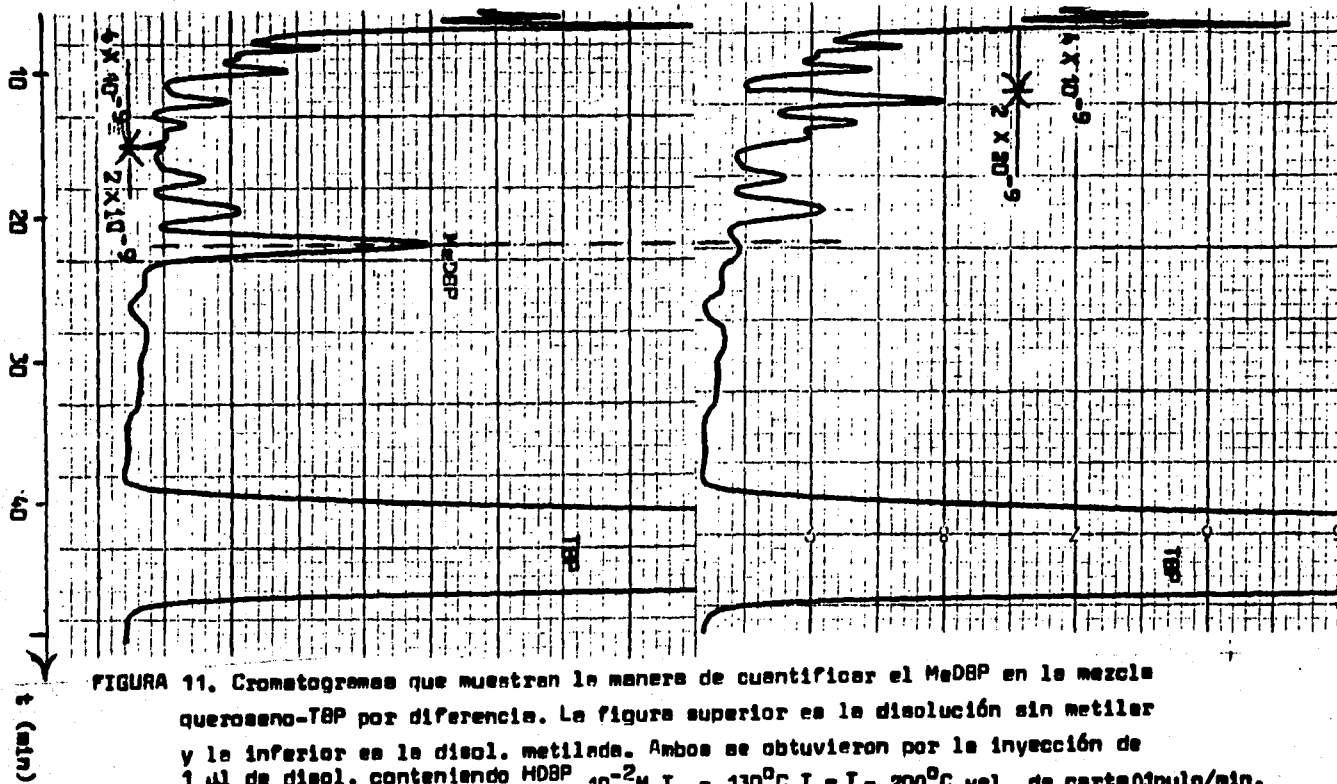


FIGURA 11. Cromatogramas que muestran la manera de cuantificar el MeDBP en la mezcla queroseno-TBP por diferencia. La figura superior es la disolución sin metilar y la inferior es la disol. metilada. Ambos se obtuvieron por la inyección de  $1 \mu\text{l}$  de disol. conteniendo MeDBP  $10^{-2} \text{M}$   $T_c = 130^\circ\text{C}$   $T_d = 200^\circ\text{C}$  vel. de carta  $0.1 \text{pulg/min}$ .

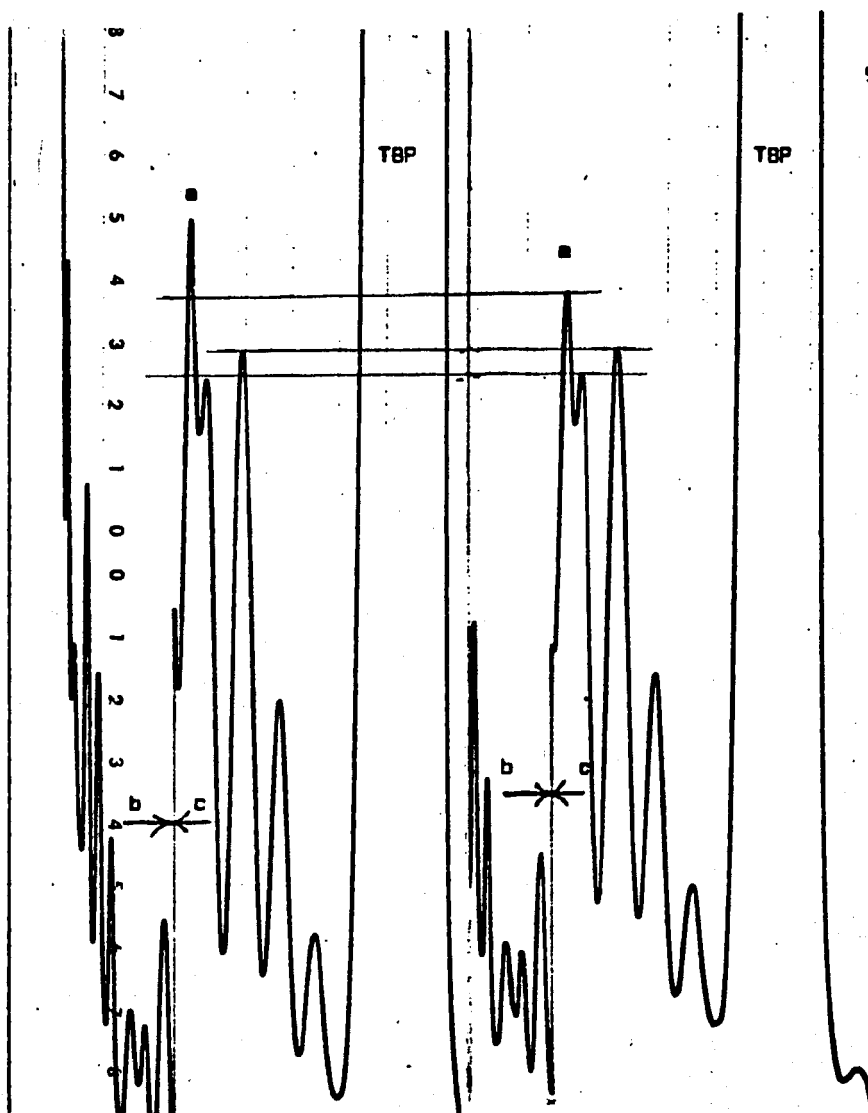


FIGURA 12. Cromatogramas que muestran la manera de cuantificar el MeDBP en la mezcla queroseno-TBP por diferencia de alturas. El cromatograma de la izquierda es la disolución metilada y el de la derecha es la disolución sin metilar. La presencia y cuantificación se efectúa por la diferencia en la altura del pico "a" del queroseno.  $T_c = 130^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = T_d = 200^\circ\text{C}$ , vel. carta 0.1 pulg/min. Inyección de  $1\ \mu\text{l}$  de MeDBP  $10^{-3}\text{N}$  b=atenuación de  $32 \times 10^{-10}$  y c=atenuación de  $4 \times 10^{-10}$

## B I B L I O G R A F I A

- 1) Klopfenstein, R.K. y Nelli, J.R.; "Solvent degradation and treatment studies; NLCD 775, p.17, Dic 1958.
- 2) Klopfenstein, R.K., Sauerland, S.A. y Nelli, J.R.; "Solvent degradation and treatment studies"; NLCD 800, p.35, Dic 1959.
- 3) Klopfenstein, R.K., Sauerland, S.A. y Nelli, J.R.; "Laboratory studies of solvent treatment and degradation"; NLCD 725, p. 23, Mar 1958.
- 4) Lang, G.P., "The effect of dibutyl phosphate on the extraction of uranium with Tributyl phosphate-hexane"; MOW-1380, p. 59 Oct 1955.
- 5) Hardy, C.J. y Scargill, D.; "Studies on mono and di-n-butylphosphoric acids"; J. Inorg. Chem. 10, 323-327, (1959).
- 6) Moule, H.A. y Greenfield, S.; "The paper Chromatography of esters of phosphoric and phosphorous acids"; J. Chromatog. 11, 77-83, (1963).
- 7) Seay, J.C., "Dosage de traces d'acide dibutylphosphorique par Chromatographie en phase gazeuse"; J. Chromatog. 87, 57-65, (1973)
- 8) Brignocchi, A. y Gasparini, G.M.; "Analisi gas-cromatografiche dei prodotti di degradazione del TBP nelle soluzioni provenienti dal ritattamento dei combustibili nucleari inadiati"; RT/CHI p. 4, (1973).
- 9) Hardy, C.J.; "Analysis of alkyl esters of phosphoric acids by gas chromatography"; J. Chromatog. 43, 372-376, (1964).
- 10) Bloom, P.J.; "Application des chromatographies sur couche mince et gaz-liquide a l'analyse qualitative et quantitative des esters des acides phosphoriques et phosphoreux"; J. Chromatog., 75, 261-269, (1973).
- 11) Campbell, M.H., "Gas Chromatographic analysis of solvent used in reactor fuel reprocessing and fission product recovery". Anal. Chem. 38, 237-240, (1966).

- 12) "Interrogantes de nuestro futuro nuclear", *Naturaleza*, 9, 207-220, (1978).  
Inetresante artículo basado en entrevistas, que muestra la situación de México en lo relativo a la tecnología y políticas nucleares.
- 13) Arroyo, E., Castro, V.M. y Fortoul, J.D.  
"Anteproyecto de una planta de 300ton/año para purificar uranato de amonio"  
TESIS PROFESIONAL  
Facultad de Química. UNAM.  
México, D.F. (1972).
- 14) Palma, F. y Treviño, R.  
"Proyecto de una planta semindustrial para tratar 25 ton/año de una tiyamunita de la Sierra Gómez"  
I.N.E.N. (1963).
- 15) Abbott, D. y Andrews, R.S.  
INTRODUCCION A LA CROMATOGRAFIA  
Segunda Edición  
Editorial Alhambra  
España, 1970.
- 16) Browning, D.E.  
CROMATOGRAPHIE  
Masson et Cie. Editeurs  
Paris, 1971.
- 17) Mc. Neir y Bonelli, E.  
BASIC GAS CHROMATOGRAPHY  
Editado por Varian Aerograph  
Berkeley, California, 1968.
- 18) Supina W.  
THE PACKED COLUMN IN GAS CHROMATOGRAPHY  
Editado por Supelco.
- 19) MANUAL PRACTICO DE CROMATOGRAFIA DE GASES  
Editado por Varian.



- 20) Schupp III, O.E.  
Weissberger, A. (Editor)  
TECHNIQUE OF ORGANIC CHEMISTRY  
Volumen XIII: GAS CHROMATOGRAPHY  
Interscience Publishers  
U. S. A. 1968.
- 21) Yancey, J.A. (Editor)  
GUIDE TO STATIONARY PHASES FOR GAS CHROMATOGRAPHY  
Doceava Edición.  
Analabs, Inc.  
Conneticut, U.S.A., 1979.
- 22) Meloan, C.E. y Kiser, R.W.  
ANALISIS INSTRUMENTAL  
Primera Edición en Español  
Editorial Reverté, S.A.  
México, 1973.
- 23) Gobb, M.H. y Latchem, W.E.  
MANUAL DE SOLUCIONES DE LABORATORIO  
Ediciones Belloterra, S.A.  
España, 1973.
- 24) Cromer, F.  
PAPER CHROMATOGRAPHY  
Segunda Edición  
Mc. Millan Co. Ltd.  
London, 1955.
- 25) Staudinger, H. y Kupfer, O.; "Über reaktionen de methylen  
III) Diazomethan"; Ber., 45, 501, (1912).
- 26) Boer, J. y Backer, H.J. "Diazomethane", Org. Syn. coll vol IV  
p. 250, (1963).
- 27) Arndt, F. "Diazomethane"; Org. Syn. coll vol II, 165, (1943).
- 28) Redemann, C.E.; Rice, F.D.; Roberts, R. y Ward, H.P.;  
"Diazomethane", Org. Syn. 25, 28, (1945).

- 29) Vogel, A. I.  
A TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY  
Tercera Edición  
Longman  
Gran Bretaña, 1972.
- 30) Minchen, J.D.  
ESTADISTICA PRACTICA PARA LA INVESTIGACION QUIMICA  
Editorial El Manual Moderno  
México, 1976.
- 31) Spiridonov, V.P. y Lopetkin, A.A.  
TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE DATOS FISICOQUIMICOS  
Editorial MIR.  
Moscú, 1976.
- 32) Kreyszig, E.  
ESTADISTICA MATEMATICA, Principios y Métodos.  
Segunda reimpresión en Español.  
Editorial Limusa, S.A.  
México, 1976.
- 33) Cassir, M.  
INTRODUCCION A LA CROMATOGRAFIA DE GASES  
(Folleto Pedagógico)  
Sección de Química Analítica, ENEP Cuautitlán.  
Enero de 1979.