



1 00576  
29  
**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**EL COMPORTAMIENTO DE TRAZAS DE SELENIO  
EN PRESENCIA DE ACIDO L-ASCORBICO Y  
PIRROLIDINDITIOCARBAMATO DE AMONIO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES

P R E S E N T A:

JAIME AGUIRRE GOMEZ

México. D. F.

1 9 9 0

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## CONTENIDO.

	pags.
Resumen	
Summary	
I.- Introducción	1
II.- Generalidades	3
II.1.- Distribución de Selenio en el Mundo.	3
II.2.- El Selenio en Vertebrados Superiores.	9
II.3.- Química del Selenio.	13
II.4.- Sensibilidad de las Técnicas Analíticas.	19
II.5.- Importancia del Método Empleado y Efecto del pH	26
III.- Metodología.	29
III.1.- Efecto de pH.	29
III.2.- Eficiencia en la Filtración.	31
III.3.- Cromatografía de Intercambio Iónico.	33
III.4.- Electroforesis.	33
IV.- Resultados.	35
V.- Discusión y Conclusiones.	39
VI.- Bibliografía.	53

## RESUMEN

Durante los últimos años las técnicas analíticas han tenido un gran avance, esto ha permitido que elementos que tienen una gran importancia biológica a nivel de trazas como el selenio, hayan sido investigados.

Este elemento juega un papel de suma importancia en la nutrición animal y humana por lo que es necesario conocer su concentración en plantas ya que su exceso produce intoxicación y su carencia provoca diferentes enfermedades musculares en vertebrados superiores.

En este trabajo se describe un método de filtración en carbón activado de compuestos de selenio formados tanto en presencia de APDC como en presencia de ácido l-ascórbico, ambos a pH de 2, encontrándose en este pH su máxima eficiencia en la filtración, 98% y 39% respectivamente. Se utilizan soluciones de selenito de sodio marcado con  $^{75}\text{Se}$  libre de acarreador desde una concentración de  $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml hasta  $3.5 \times 10^{-11}$  g/ml.

Se propone una reacción química en la cual el selenio es reducido hasta selenuro, oxidándose por su parte el ácido l-ascórbico y el APDC. Esta reducción del selenio se comprueba con técnicas como la cromatografía de intercambio iónico y electroforesis.

Este método ha encontrado aplicaciones para separar trazas de selenio en muestras orgánicas especialmente en análisis por activación.

## SUMMARY

In the 30 last years, the analytical methods have had the greatest advance, which allows that elements like selenium have been discovered like very important nutrients in a lower level of concentration ( trace elements ).

Selenium is found in many kinds of soils, specially those having a great content of sulfur. If an excess is found, an intoxication is produced, but if the soils lack selenium a muscle disease is developed in the cattle.

This work describes a method to determine the efficiency of filtration through activated carbon of a solution containing the compound formed by carrier free selenite labelled with  $^{75}\text{Se}$  at a concentration from  $3.5 \times 10^{-8} \text{g/cm}^3$  to  $3.5 \times 10^{-11} \text{g/cm}^3$  and either APDC or l- ascorbic acid at  $\text{pH} = 2$ . We have found the maximum efficiency of filtration at this pH 98.1% and 39.0% respectively.

The proposal is a chemical reaction in which the selenite is reduced to selenide in contact either with APDC or l- ascorbic acid. This reduction can be checked with techniques like ionic exchange cromatography and electrophoresis.

The method has found applications to separate selenium traces specially in activation analysis.

## I.- INTRODUCCION.

Los experimentos descritos aquí, ilustran el comportamiento de trazas de selenio en la forma de iones selenito, en concentraciones que van desde 35 ppb ( $35 \times 10^{-9}$  g/ml) hasta 35 ppt ( $35 \times 10^{-12}$  g/ml) cuando reaccionan con APDC (Pirrolidín ditiocarbamato de Amonio) o ácido l-ascórbico para formar un ion complejo a pH muy ácido (1 - 2) que se fija en un filtro de carbón activado con una eficiencia cercana al 100 % en el caso del APDC y de 11 a 39 % en el caso del ácido l-ascórbico.

La importancia de este comportamiento radica en el hecho de que el selenio a concentraciones muy bajas, del orden de décimas y centésimas de ppm, ha sido estudiado en asociación con la vitamina E como un factor alimenticio indispensable en la salud animal y humana, cuya carencia desencadena diversas enfermedades musculares y facilita la aparición de tumores cancerosos. Por otra parte, a concentraciones mayores, del orden de ppm, produce intoxicaciones graves en vertebrados superiores. Se pretende que el presente trabajo resulte una aportación tanto a la química de trazas como al establecimiento del papel que a concentraciones tan bajas como las mencionadas, represente el selenio en el metabolismo animal.

Del mismo modo, dado que el análisis de sus trazas constituye el instrumento más importante en el estudio de la función del selenio en la salud, el método descrito aquí, permite su separación de una matriz orgánica en solución con el propósito de cuantificarlas. Concretamente, puede usarse en análisis por

activación neutronica para conseguir una maxima sensibilidad en su cuantificación. De manera que se pretende también realizar una aportación en este campo.

Por último, el presente trabajo constituye un ejemplo claro y sencillo del uso de un trazador radiactivo en un campo en que no parece posible encontrar otra metodología y que lleva a resultados incuestionables dentro de sus variaciones estadísticas, dando las bases para asentar hipótesis acerca de las reacciones químicas formando complejos de selenio, que no aparecen en la literatura.

## II.- GENERALIDADES.

### II.1- Distribución del Selenio por el mundo.

La distribución del selenio por el mundo es tan amplia que bien se puede encontrar en rocas, en suelos, en el mar y a lo largo de todos los continentes incluyendo la Antártida.

Mucho del selenio se encuentra en minerales de azufre donde su concentración puede estar arriba de las 200 ppm.; sin embargo, en depósitos de azufre de origen sedimentario, el nivel de Se normalmente se encuentra por abajo de 1 ppm. Durante el erosionamiento químico de rocas, el Se es fácilmente oxidado y el estado de su oxidación, también como su solubilidad, son controlados por mecanismos de oxidación-reducción y por el pH del ambiente. La metilación biológica del Se es común y juega un papel significativo en el ciclo geoquímico del elemento en cuestión, esta metilación se obtiene de sus compuestos volátiles. Los iones selenito, resultantes de los procesos de oxidación son estables y capaces de emigrar hasta que son absorbidos en minerales o en partículas orgánicas. Aparentemente, los selenitos son las especies preferibles del Se para ser absorbidos por los minerales arcillosos, especialmente por los óxidos de hierro. La absorción del selenito, en algunos minerales como la Geotita, depende en alto grado, del pH.

Algunos autores han estudiado extensamente el comportamiento del Se en suelos y han enfatizado sobre su carácter complejo por lo que podemos generalizar lo siguiente:

a) En suelos ácidos, o con alto contenido de materia orgánica, dominan los selenuros y sulfuros de selenio, estos son ligeramente móviles y por ello, difícilmente utilizables por las plantas.

b) En suelos donde se filtran los minerales con pH casi neutro, existen exclusivamente selenitos. Sus compuestos metal-alcalinos son solubles, aunque los selenitos de hierro no lo son; además, los selenitos son fijados rápida y estrechamente por óxidos e hidróxidos de hierro, por lo que son poco útiles para las plantas.

c) Los selenatos comúnmente se encuentran en suelos alcalinos y oxidados, son fácilmente solubles y no es normal su fijación en óxidos de hierro, motivo por el cual pueden ser altamente móviles, esto ocasiona un alto aprovechamiento por las plantas.

En la figura 1 se muestran las especies iónicas y la transformación de compuestos de selenio en suelos.

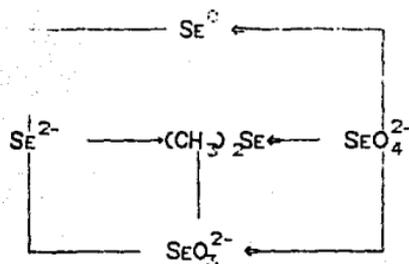


Figura 1

El contenido de selenio en suelos, ha recibido mucha atención en ciertos países, principalmente aquellos donde el elemento ha recibido un amplio reconocimiento en la salud animal. El suelo superficial en todo el mundo contiene un promedio de 0.40 ppm de él. En la tabla 1 se muestra el contenido de selenio en suelos de diferentes países. Se han observado elevadas concentraciones de selenio en algunos ferrasoles, suelos orgánicos, y otros suelos derivados de materiales ricos en él (tabla 2). En algunos suelos, el contenido de dicho elemento puede aumentar, si el Se disuelto en agua es transportado a ese lugar; también es de interés si el agua enriquecida en este elemento, aumenta la bioutilización, ya que puede ser un riesgo directo de salud en el ganado.

La solubilidad de Se en la mayoría de los suelos es muy baja, muchas áreas agrícolas producen cosecha de plantas y forrajes con bajos contenidos del elemento. Sin embargo, los suelos por naturaleza ricos en selenio son, en general, pobremente drenados o son suelos calcáreos, suelos de zonas áridas y también suelos que

son fuertemente tratados con aguas lodosas o con depósito de cenizas.

En estas condiciones, el selenio puede ser acumulado por plantas en concentraciones muy altas e incluso pueden llegar a ser tóxicas para el ganado.

Tabla 1

Contenido de Selenio en suelos de diferentes Países ( ppm.).

Suelos	País	Intervalo
Suelos arenosos	Gran Bretaña	0.15-0.24
	Canadá	0.10-1.32
	Polonia	0.06-0.38
	U.R.S.S.	0.05-0.32
Sedimentarios	Polonia	0.17-0.34
Arcillosos	Canadá	0.13-1.67
	Polonia	0.18-0.60
Rocosos	Gran Bretaña	0.02-0.36
Fluvisoles	Egipto	0.15-0.85
	Polonia	0.12-0.34
Rendzinas	Polonia	0.24-0.64
Ferrasoles.	India	0.55
Chernozem	Polonia	0.14-0.24
	U.R.S.S.	0.32-0.37

Histosoles y otros suelos orgánicos	Canadá	0.10-0.75
	Finlandia	0.08-0.18
	U.R.S.S.	0.34
Varios	Canadá	0.41-2.09
	Canadá	0.03-2.00
	Gran Bretaña	0.21
	Finlandia	0.005-1.24
	Irlanda	0.02-0.07
	Irlanda	1.27
	India	0.14-0.68
	Nueva Zelanda	0.60
	Noruega	0.15-2.32
Suecia	0.17-0.98	

Tabla 2

Contenido de Selenio en suelos superficiales de áreas donde se tienen síntomas de toxicidad en ganado ( ppm.).

Suelos	País	Intervalo
Pantanosos	Gran Bretaña	92-230
	Irlanda	3-360
Minerales	Dakota (USA)	6-28
	Armenia (URSS)	0.8-2.2

El comportamiento de Se en suelos altamente calcáreos es de especial interés debido a que cuando el suelo es bajo en sesquióxidos, el Se se hace altamente soluble en agua. Algunos investigadores señalan que el mejor efecto para corregir la toxicidad del selenio en plantas es aplicando azufre, fósforo y nitrógeno al suelo<sup>(1)</sup>.

Debido a varios procesos microbiológicos, los derivados metilados del Se frecuentemente se volatilizan. Por otro lado, una considerable entrada de Se al suelo es por conducto de la precipitación pluvial. Se ha calculado que la cantidad de este elemento en agua de lluvia tiene también otras fuentes, tal como las exhalaciones volcánicas y las emisiones industriales, en particular, la combustión de carbón.

Debido a la distribución de selenio en el mundo, se pueden encontrar suelos ricos en este elemento o también suelos con escaso contenido del mismo, esto provoca que animales de diferentes regiones tengan un suministro variable, ya que existen lugares donde los animales presentan enfermedades por carencia y otros donde se presentan enfermedades por exceso.

## 11.2.- El Selenio En Vertebrados Superiores.

Existe una gran cantidad de elementos indispensables en la nutrición de los vertebrados superiores, de éstos el Se es considerado uno de los más importantes, aunque se sabe que su valor nutricional es a nivel de trazas.

Tanto su carencia como su exceso son considerados en este capítulo dada la importancia que se le ha atribuido de acuerdo al tipo de suelo y a las plantas que ingieren los vertebrados y a todo el ciclo alimentario, que indudablemente afecta al hombre.

Se ha reportado que la carencia de Se en la dieta humana puede provocar enfermedades como el mal de Keshan, el cual consiste en miocardiopatías endémicas. En las regiones montañosas de China se sabe que este mal está asociado a la falta de Se en la alimentación postparto de niños de la región.

La bioutilización de elementos traza dependerá de su forma química, por lo que, si se piensa en la leche materna, será mucho mejor absorbida en comparación con la leche de vaca. No sólo la leche es un suministro de Se, lo es también la carne, los huevos y los vegetales en general. Pero lo verdaderamente importante es conocer los requerimientos diarios de este elemento por el hombre; se recomienda, en general, de 10-40  $\mu\text{g}$  diarios en niños.<sup>(4)</sup>

El Se es necesario para el crecimiento y la fertilidad en animales y para la prevención de enfermedades, las cuales muestran una respuesta variable con la vitamina E. Estas enfermedades pueden ocurrir con dietas deficientes en dicha vitamina, <sup>(1)</sup> mismas

que no responden al Se. Esto desarrolla rápidamente necrosis hepática con alta incidencia de mortalidad<sup>(12)</sup>. También se ha reportado que la carencia de Se en la dieta animal provoca diatesis exudativa y fibrosis hepática en pollos, distrofia muscular en corderos y conejos, hepatosis dietética y encefalomalasia en puercos.

No sólo juega un papel importante como dietario esencial a nivel de trazas sino además, en las primeras investigaciones se pensaba que era un agente carcinogénico. Actualmente se sabe, por el contrario, que es un elemento anticarcinógeno. La evidencia de que tiene un efecto inhibitor en carcinogénesis, proviene de estudios experimentales y epidemiológicos, los cuales dieron resultados satisfactorios. En estudios hechos en ratones, se mostró la evidencia adicional de su acción anticarcinógena al provocar cáncer por la aplicación de benzo- $\alpha$ -piridina en acetona, la cual se redujo cuando la dieta fue suplementada con 1 ppm. de selenito de sodio. En otros estudios, se mostró que, en ratones hembra, en los cuales se provocó una alta incidencia de tumores en mama y que con 2 ppm. de selenito de sodio en agua para beber, bajo la incidencia de tumores al 10%.

La evidencia epidemiológica se inició con el examen del cáncer humano que provocó muertes en algunas poblaciones de las que algunos autores tomaron muestras de sangre, ellos obtuvieron una alta relación inversa entre los niveles de Se en sangre y la muerte por cáncer. La mortalidad por cáncer en estómago, esófago y recto fue especialmente aumentada en áreas de poco contenido de selenio.<sup>(1)</sup>

Como un lógico corolario a estos estudios, resultó que la incidencia de cáncer humano y mortalidad podrían disminuir por dietas apropiadas de Se en áreas pobres de este elemento, sin embargo, es necesario apuntar que la neoplasia no es observada entre varias lesiones atribuidas a la deficiencia de Se en animales. Por último, se pretendió aumentar la cantidad de este elemento para reducir tumores en glándulas mamarias de ratas, pero este efecto se vió enmascarado por la toxicidad del Se en cantidades mayores a las recomendadas.<sup>(1)</sup>

La toxicidad de Se en animales varía de acuerdo con las cantidades y la forma química en que es ingerido, así como, la duración y la continuidad del consumo. El envenenamiento crónico en vertebrados, es caracterizado por entorpecimiento y pérdida de vitalidad, adelgazamiento y aspereza del cuero, pérdida de pelo, dolor, muda y caída de uñas, rigidez y debilidad debido a la erosión de articulaciones de los huesos largos, atrofia del corazón, cirrosis hepática y anemia; es decir, el Se en bajas concentraciones de 10-40  $\mu\text{g}$ <sup>(4)</sup> diarios tiene un papel importante en la nutrición pero en cantidades mayores de 5-15 ppm provoca fuertes intoxicaciones que incluso llegan a ser comparadas con las provocadas por el HCN<sup>(2)</sup>

La carencia o la toxicidad en vertebrados superiores, se encuentra asociada con el tipo de suelo donde crece la planta que ingiere el animal y que metaboliza produciendo todo un ciclo alimentario el cual llega a afectar al hombre<sup>(3)</sup>. Este elemento está presente en combinaciones orgánicas de las cuales algunas dan

respuestas negativas, nutricionalmente, por el gran contenido de Se que excede las 5 ppm., sin embargo, existen pasturas o forrajes que contienen del orden de 0.1 ppm. y que tienen una incidencia variable en las enfermedades antes mencionadas, aunque en niveles por abajo de 0.05 ppm. no se ha reportado toxicidad alguna.

Estas investigaciones de elementos traza en la nutrición, se han desarrollado eficientemente debido a las técnicas analíticas que han tenido un gran avance durante los últimos 30 años, especialmente las que manejan trazadores radiactivos, siendo éstas las más sensibles hasta el momento.

### II.3.- Química del Selenio.

Las estructuras electrónicas de los elementos del grupo VI se aproximan a las configuraciones que corresponden al gas inerte que le sigue, en consecuencia sus propiedades químicas son puramente no metálicas. Prácticamente, todos sus compuestos son covalentes; se puede considerar que algunos de los compuestos formados por estos elementos confirman la tendencia a completar la configuración de gas inerte, para lo cual les faltan dos electrones, se forman así los iones calcónidos como el selenuro, además de esta especie divalente, el Se puede formar compuestos en los cuales su estado de oxidación es IV y VI y puede tener cuatro y seis enlaces como en los siguientes casos: Con covalencia IV, el  $\text{SeO}_2$  presenta una geometría planar trigonal y algunos otros presentan geometrías octaédricas como el caso del  $\text{SeBr}_6^{2-}$ ; por otro lado, entre los de valencia VI se encuentra el  $\text{SeO}_4^{2-}$  el cual presenta una geometría tetraédrica.

#### Propiedades Generales del Grupo VI

Existe una gran diferencia entre las propiedades químicas del oxígeno y las de los restantes miembros del grupo; la diferencia se hace gradual conforme avanzan en número atómico. Las diferencias entre estos elementos pueden atribuirse, entre otras, a las siguientes razones:

1.- La menor electronegatividad de los elementos del S al Po, debilita el carácter iónico de aquellos de sus compuestos que normalmente son análogos a los del oxígeno; altera la estabilidad relativa de varias clases de uniones y disminuye drásticamente la importancia de las uniones con hidrógeno.

2.- El número de coordinación no está limitado a un valor máximo de cuatro, ni la valencia está limitada a dos, como es el caso del oxígeno, porque en los restantes elementos del grupo existen orbitales "d" disponibles para ser utilizados en la formación de enlaces.

3.- Solamente el azufre tiene una tendencia particular hacia la formación de cadenas, de manera que forma varias clases de compuestos que carecen de análogos. Por otro lado, a pesar de que el Se y el Te no tienen, en forma alguna, la misma tendencia a formar cadenas que posee el S, forman, sin embargo, anillos y solamente el Se forma largas cadenas cuando se encuentra en su forma elemental. Estas cadenas no son ramificadas, porque la valencia del elemento es de sólo dos.

En el grupo de elementos que va del S al Po, se hacen evidentes las variaciones graduales de sus propiedades, a medida que aumenta el tamaño, decrece la electronegatividad, se puede citar además:

El carácter metálico de los elementos aumenta.

La tendencia de los elementos a formar complejos aniónicos como el  $\text{SeBr}_6^{2-}$  aumenta.

Disminuye la estabilidad de los compuestos que contienen a los elementos en estados de oxidación elevados.

### Estructura del Selenio

El Se existe en diversas formas, aunque éstas no han sido tan cuidadosamente estudiadas como las del azufre, existen dos modificaciones cristalinas, de las cuales se sabe que son anillos de  $Se_8$ , porque se disuelven con mucha facilidad en disulfuro de carbono, con formación de soluciones en las cuales el peso molecular del soluto corresponde a  $Se_8$ . Ambas formas se obtienen por evaporación de las soluciones en disulfuro de carbono, de color rojo oscuro, a temperaturas por abajo de los  $72^{\circ}C$ . Ambas son termodinámicamente inestables frente a una modificación cristalina gris, que puede obtenerse de diferentes maneras.

A pesar de que existen enlaces demasiado fuertes entre los átomos adyacentes de cada cadena, existe evidentemente, una interacción débil, de naturaleza metálica entre los átomos vecinos pertenecientes a diferentes cadenas. El selenio gris tiene un aspecto metálico y en cierta medida posee propiedades metálicas, su conductividad eléctrica en ausencia de luz no es comparable con la de los metales verdaderos, pero posee una pronunciada fotoconductividad.<sup>(13)</sup>

Por otro lado, los compuestos de Se más comunes son en general, los que tienen valencia IV y VI, de éstos, los más comunes son los selenitos y los selenatos respectivamente, en

cuanto a compuestos inorgánicos y en compuestos orgánicos el más común es la seleniometonina. Esto lo saben las compañías que producen moléculas marcadas como la Amersham International, y de hecho, son estos tres compuestos los que se producen con  $^{75}\text{Se}$  en solución acuosa y el cual se obtiene como producto de una reacción del tipo.  $^{74}\text{Se} (n, \gamma) ^{75}\text{Se}$ .

El  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , y  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  se obtienen con las siguientes características en la compañía mencionada. De 74-740 MBq/mg de Se; 2-20 mCi/mg de Se.

Como seleniometonina se obtiene también una solución acuosa, de 22-150 GBq/mmol ; 0.6-4.0 Ci/mmol.

A pesar de la gran cantidad de usos que tiene el  $^{75}\text{Se}$ , existen otros isótopos de Se de gran importancia y que vale la pena mencionar en la siguiente tabla.

Tabla 3

Isotopo	$\sigma$ (b)	% abund.	Decai.	Vida media	Energía de radn (KeV)
Se-70				41.1m	$\beta^+$ ; $\gamma$ 50; 426; 377
Se-72			E.C.	8.5d	no $\beta^+$ ; $\gamma$ 46
Se-73			$\beta^+$ (71%)	7.1h	1.7 (1%), 1.32 (99%)
			E.C. (29%)	39.0m	$\beta^+$ 1.8; $\gamma$ 67; 254; 84
Se-74	51.8	0.87			
Se-75			E.C	120d	$\gamma$ 265; 136; 280; 121
Se-76	21+64	9.02			
Se-77	42	7.58 (PF)			
Se-77m		(PF)	T.I	17.5s	1 $\gamma$ 162
Se-78	0.3+.1	23.5 (PF)			
Se-79		(PF)	$\beta^-$	$6.5 \times 10^4$ a	0.2; no $\gamma$
Se-79m		(PF)	T.I	3.9m	1 $\gamma$ 96. e $^-$
Se-80	0.08+.53	49.8 (PF)			
Se-81		(PF)	$\beta^-$	18m	1.6. $\gamma$ 276; 290
Se-81m		(PF)	T.I	57m	1 $\gamma$ 103 e $^-$ ; $\beta^-$ ; $\gamma$ 260
Se-82	0.04	9.4 (PF)	$2\beta^-$	$1 \times 10^{10}$ a	
Se-83		(PF)	$\beta^-$	22.4m	0.9; 2.9. $\gamma$ 357; 510
Se-83m		(PF)	$\beta^-$	69.0s	$\beta^-$ 3.9. $\gamma$ 1031; 357
Se-84		(PF)	$\beta^-$	3.1m	1.4. $\gamma$ 407
Se-85		(PF)	$\beta^-$	33 s	6.2 $\gamma$ 345; 3396...
Se-86		(PF)	$\beta^-$	14.1 s	2.6 $\gamma$ 2441; 2660..
Se-87		(PF)	$\beta^-$	5.8 s	$\gamma$ 243; 334; 573...

Se puede hacer uso de todos estos isótopos, dependiendo de la técnica a seguir y de la facilidad de tener acceso al reactor y al equipo adecuado. Para nosotros resultó, dadas las características de los experimentos, más conveniente el uso del  $^{75}\text{Se}$  debido a su vida media, en la forma de selenito de sodio marcado, ya que en anteriores experimentos se comprobó que con el selenato de sodio, no se obtienen resultados satisfactorios en comparación con el selenito de sodio.

#### 11.4 .- Sensibilidad De Las Técnicas Analíticas.

La necesidad de determinar pequeñas concentraciones, ha llevado al desarrollo de metodología e instrumentación tan especializada, que ha dado origen al campo de la Radioquímica Analítica o Análisis de trazas con técnicas nucleares. En el análisis de trazas se encuentran algunos problemas como:

Determinación directa de una especie en una muestra relativamente grande.

Preconcentración de un microconstituyente dentro de una matriz, para mejorar la detectabilidad y eliminar la interferencia de otros componentes en la muestra

Estos puntos representan microdeterminaciones que involucran una cantidad muy pequeña de constituyente, requiriendo por lo tanto, de un grado de sensibilidad alto. Es decir, el límite inferior de detección, indica la cantidad o concentración más pequeña de una sustancia que puede ser detectada. A continuación se presenta una tabla que muestra la sensibilidad de los métodos analíticos.<sup>(16)</sup>

Tabla 4

Sensibilidad De Los Métodos Analíticos.	
Métodos Analíticos	Sensibilidad.
Gravimétricos	$10^{-2}$ g
Volumétricos	$10^{-2}$ g
Colorimétricos	$10^{-3}$ a $10^{-4}$ g
Espectroscopía de Emisión	$10^{-3}$ a $10^{-5}$ g
Espectroscopía de Masas	$10^{-5}$ a $10^{-6}$ g
Espectroscopía de Rayos X	$10^{-6}$ g
Fluorimetría	$10^{-8}$ a $10^{-9}$ g
Análisis por Activación	$10^{-9}$ a $10^{-12}$ g
Dilución Isotópica	$10^{-13}$ a $10^{-15}$ g

Como se observa en la tabla 4 de las técnicas analíticas de mayor sensibilidad se encuentran las que emplean radioisótopos, ya que estas pueden determinar cantidades del orden de ppm. ( $\mu\text{g/g}$ ) hasta ppt. ( $\text{ng/g}$ ). límite en el cual, elementos como el Se tienen una participación directa en las funciones orgánicas en vertebrados superiores incluyendo al hombre.

La sensibilidad de las técnicas radioanalíticas, es útil para evaluar los parámetros que influyen la cantidad mínima de un elemento determinado que puede ser medido o detectado por algún procedimiento analítico de irradiación. Para lograr la

sensibilidad máxima, los valores máximos o mínimos de varios parámetros son evaluados a continuación.

#### Parámetros que Afectan la Sensibilidad Máxima

- 1.- Medida de la radiación
- 2.- Procesamiento postirradiación
- 3.- Condiciones de irradiación
- 4.- Condiciones de la muestra

##### 1.- Medida de la radiación.

La mínima resolución de la razón de conteo de una muestra activada es influenciada marcadamente por las cuentas de fondo, su eficiencia y los niveles de radionúclidos como interferencias en el conteo de una muestra. Utilizando algunas separaciones radioquímicas, la influencia de los radionúclidos de interferencia, baja considerablemente, aunque las interferencias de un mismo elemento, o sea, sus radioisótopos, no pueden ser eliminados por este método; en la medición de la radiación, la mínima resolución de la razón de conteo es a menudo dos veces la medición de fondo, o sea que, en un contador de centelleo, en el que un blanco muestra un valor determinado en el canal seleccionado, la mínima actividad neta del foto pico será dos veces el valor del blanco.

En espectroscopía de rayos  $\gamma$ , en general, cuando la resolución es grande el fondo es pequeño. Una manera de medir la eficiencia en la detección es de la forma ya conocida  $\epsilon = C/D$ .

Donde C es el número de cuentas y D es el número de desintegraciones del núcleo al mismo intervalo de tiempo. Entonces la eficiencia en el conteo dependerá de la eficiencia en el rango de energía de la radiación del sistema de detección, del esquema de decaimiento del radionúcleo en cuestión, del tamaño y tipo de detector y del arreglo geométrico que presenta.

## 2.- Procesamiento postirradiación.

Uno de los puntos importantes que afectan a la máxima sensibilidad es el tiempo transcurrido del fin de la irradiación al inicio del conteo, claro que este efecto repercute marcadamente en los radionúclidos de vidas medias cortas y en menor proporción a los de vida media larga. En muchos casos de las técnicas radioanalíticas, el procedimiento puede requerir del uso de algún acarreador, con el fin de llevar a cabo alguna reacción química que permita la separación del radioisótopo de nuestro interés de los otros formados durante la irradiación de la matriz, con la consiguiente reducción de la actividad total a ser detectada y aumento en la sensibilidad. No obstante el procedimiento de separación tiene una eficiencia que afecta también la sensibilidad.

El último de los factores de postirradiación, donde pueden existir pérdidas de radiación en la muestra, es por autoabsorción, lo que quiere decir, que el número de radiaciones detectadas en la muestra no sea la esperada debido a que existe radiación absorbida dentro de la muestra misma, sólo en el caso de emisores beta de

baja energía. Entonces la razón de cuentas obtenidas del radionúclido al final de la irradiación está en función de la eficiencia del detector, del rendimiento químico de la separación, del factor de autoabsorción en la muestra y del tiempo de decaimiento entre la irradiación y el conteo.

### 3.- Condiciones de Irradiación

La sensibilidad máxima se puede conseguir, tomando en consideración el blanco, o sea, sus propiedades intrínsecas como la sección eficaz del radioisótopo en un elemento dado, mientras mayor sea ésta, la sensibilidad aumentará ya que la cantidad de elemento activado y detectado podrá ser menor.

Por lo que respecta al flujo de neutrones para activar la muestra, éste también tiene que ser un factor importante, un flujo grande tiende a aumentar la sensibilidad, o sea, a detectar cantidades cada vez menores del elemento.

Por otro lado, el tiempo de irradiación estará en función del radionúclido del que se trate y va a depender de su vida media, donde a su vez, el factor de saturación de la muestra va a estar en función de la constante de desintegración, esto es, el tiempo de irradiación tendrá una duración máxima de seis vidas medias y una mínima de una fracción de una vida media, según la magnitud de la vida media del radioisótopo producido.

#### 4.- Condiciones de la Muestra.

La abundancia isotópica del elemento en cuestión es un factor importante, aunque esto, como es una propiedad intrínseca del elemento, no se puede mejorar, pero nos da la opción de poder elegir entre isótopos de un mismo elemento, aunque también debe considerarse no sólo este parámetro sino además, todos los demás que son propios de la muestra.

El tamaño de la muestra, en ocasiones se puede manejar no sólo en cantidades de cientos de miligramos sino incluso hasta de microgramos, claro que mientras más grande sea la muestra, mayor será el error obtenido al irradiarla ya que la homogeneidad del flujo de neutrones es un factor importante y desde luego, si el espesor de la muestra en general es mayor, las partes interiores de la muestra pueden sufrir menor número de cambios con respecto a los átomos superficiales.

Las interferencias que pueden contener las muestras, pueden afectar severamente los resultados del análisis por lo que es menester eliminarlas y esto se consigue mediante la selección de la adecuada reacción nuclear.

La cantidad de un elemento el cual es detectado por análisis por activación, puede ser menor si se tiene una buena eficiencia del aparato de medición, un mayor flujo de neutrones, la más conveniente sección eficaz de acuerdo al isótopo a trabajar, así como el más conveniente tiempo de irradiación según la constante de decaimiento del núcleo radiactivo formado en estas condiciones. En el caso de Se los límites de detección con bombardeo de

neutrones térmicos son de 0.01 a 0.03  $\mu\text{g}$  con un flujo de  $1 \times 10^{13}$   $\text{n}/\text{cm}^2\text{s}$ . y una hora de irradiación.

Por último, el método de dilución isotópica involucra la dilución de un radiotrazador con el elemento a ser determinado en el cual son comparados la actividad específica del trazador y el extracto final. El método es útil, especialmente para procesos biológicos en los cuales el compuesto puede ser extraído en forma pura aunque no cuantitativamente. El trazador se incorpora en un compuesto con actividad específica el cual es adicionado al compuesto de concentración desconocida y mezclado para obtener una concentración uniforme. Una porción del compuesto a ser analizado es extraído de acuerdo al método adecuado y se mide la actividad específica. Si el trazador está presente en el compuesto conocido, el peso del compuesto en la muestra original se puede conocer con una muy buena sensibilidad.

El método de dilución isotópica es, hasta el momento, la técnica analítica que ofrece una mayor sensibilidad.

### 11.5.- Importancia del método empleado y efecto del pH.

En estudios realizados a nivel de trazas, es necesario tomar en cuenta todos los factores que pueden afectar los resultados y por ende, contemplar los parámetros que sean de importancia para un mejor resultado. Al pretender tener un método de mayor sensibilidad, y precisión posible, debemos considerar los siguientes puntos para llevar a cabo una adecuada metodología.

1.- Seleccionar el radioisótopo de Se que nos permita trabajar con tiempo suficiente sin que cambie su forma química y que su transformación nuclear no sea considerable en ese tiempo.

2.- Intentar manejar compuestos complejos, químicamente estables a nivel de trazas, en este caso se escogió el APDC, debido a que este compuesto es bien conocido como formador de complejos estables con diferentes elementos. <sup>(3)(2)</sup> También se eligió el ácido l-ascórbico debido a que puede formar compuestos con el Se que pueden tener una gran importancia biológica.

3.- El método empleado es necesario llevarlo a cabo a un pH muy ácido, debido a que en pH básico las eficiencias en la filtración bajan gradualmente, estos cambios son muy notorios, sobre todo en el compuesto que forma el Se con el ácido l-ascórbico, aunque con APDC las eficiencias en la filtración bajan de igual manera. El pH óptimo para una buena eficiencia en la filtración se encuentra entre uno y dos, esto de acuerdo a un experimento previo que realizamos, en el cual se tomó una concentración fija de selenio, ( $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml.) en

presencia de APDC y otra en presencia de ac. l- ascórbico a diferente pH como se muestra en la Tabla 6 . De acuerdo a esta tabla el pH que se utiliza a lo largo del presente trabajo es de 2, ya que es en este punto donde se encuentra la mayor eficiencia en la filtración en carbón activado.

4.- El método ayuda a determinar la eficiencia en la filtración a través de un filtro de carbón activado, el cual es bien conocido como un adsorbente; de hecho, es utilizado en tratamiento de aguas precisamente para adsorber compuestos solubles en agua o su función en suelos es la de adsorber compuestos que son necesarios para las plantas ya sea como macro o como micronutrientes.

5.- Para poder conocer el comportamiento químico del Se en los compuestos ya mencionados, se hizo uso de técnicas de separación como son la cromatografía de intercambio iónico y la electroforesis las cuales aportaron datos contundentes para conocer la especiación del Se a nivel de trazas, además pudimos comprobar que, estas dos técnicas de separación, responden a concentraciones muy bajas y que van del orden de  $3.5 \times 10^{-8}$  a  $3.5 \times 10^{-11}$  g/ml de selenio con rendimientos tan altos como 98% con APDC. Esto habla pues, de la gran sensibilidad y precisión del método empleado.

En el método empleado, se hace una serie de diluciones de selenito de sodio marcado con  $^{75}\text{Se}$  a pH 2 utilizando APDC y ácido l- ascórbico, se hace además una filtración con carbón activado para determinar el comportamiento de Se a nivel de trazas.

Se hace mención del selenio en suelos y en vertebrados superiores por la importancia que tiene el tipo de suelo en la nutrición animal, la que a su vez, repercute marcadamente en la nutrición humana, encontrando la óptima concentración de selenio como dietario esencial en el orden de magnitud en que se trabaja en nuestro experimento.

Este es un método que nos ayuda a conocer el comportamiento químico del selenio en presencia de APDC y ácido l-ascórbico a pH de dos, siendo este pH donde encontramos mayor eficiencia en la filtración con carbón activado, mostrando este filtro, una gran capacidad adsorbente a nivel de trazas, siendo ésta filtración un aporte para la separación de trazas la cual puede usarse concretamente en análisis por activación neutrónica.

### III.- METODOLOGIA.

#### III.1.- Efecto del pH.

1.- Cerca de 1 mCi de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  libre de acarreador marcado con  $^{75}\text{Se}$ , a una concentración de  $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml, es utilizado como solución original.

2.- Por adición de ácido nítrico o hidróxido de amonio, el pH de las muestras es fijado en 2, ya que es aquí donde ocurre la mayor eficiencia en la filtración, de acuerdo a las tablas 6 y 7.

3.- Se disuelven 30 mg de APDC (Aldrich No 14, 269-7) o ácido l-ascórbico (Merck No 127) en 5 ml de agua tridestilada y se adicionan a cada muestra agitando de 3 a 5 minutos.

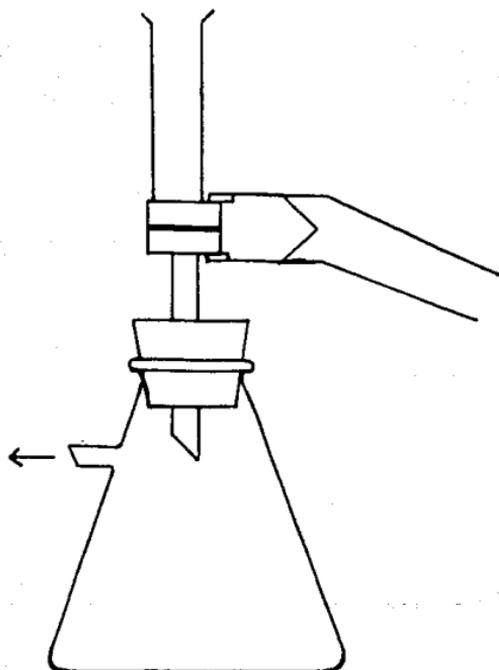
4.- Se cuenta una alícuota de 5 ml durante 5 min. en un detector de cristal de NaI-Tl de pozo 2" x 2" acoplado a un analizador monocanal Eberline modelo MS-2. para obtener las cuentas corregidas por fondo ( A ).

5.- Hacer una suspensión de 2.5 g de carbón activado (Merck No.2186) en 50 ml de 2-propanol, mientras se agita continuamente, se toman 2 ml de la suspensión para hacer una capa de carbón activado de 100 mg sobre un papel filtro depositado en la parte baja de un aparato de microfiltración, insertado en un matraz Kitazato conectado al vacío, limpiando cada película de carbón con 5 ml de agua bidestilada. Descartar el 2-propanol y el agua del lavado del matraz Kitazato. ( ver figura 2 )

6.- Filtrar las soluciones a través de la película de carbón al vacío.

Figura 2

Aparato de Microfiltración



7.- Otra alícuota de 5 ml del filtrado es contada en las mismas condiciones que la anterior para obtener las cuentas y corregir por fondo ( B )

### III.2.- Eficiencia en la Filtración.

1.- Cerca de 1 mCi de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  libre de acarreador marcado con  $^{76}\text{Se}$  a una concentración de 0.35 mg/ml, es diluido 1 ml en 100 ml y otra vez 1 ml de esta solución en 100 ml.

2.- Se hace una dilución de acuerdo a la tabla 5.

Tabla 5

Dilución	Concentración
5 ml/ 50 ml	3.5 ppb
2 ml/ 50 ml	1.4 ppb
1 ml/ 50 ml	0.7 ppb
1 ml/ 100 ml	0.35 ppb
0.1 ml / 100 ml	35 ppt
1 ml / 100 ml / 100 ml	3.5 ppt

3.- Por adición de  $\text{HNO}_3$  el pH de las muestras se fija a 2. La razón por la cual se fija el pH en 2 es de acuerdo a las tablas 6 y 7.

4.- Se disuelven 30 mg de APDC ( Aldrich No 14, 269-7 ) o ácido 1-ascórbico ( Merck No 127 ) en 5 ml de  $H_2O$  tridestilada y se adicionan a cada muestra agitando durante 3-5 min.

5.- Se cuenta una alícuota de 5 ml durante determinado tiempo de acuerdo a las tablas 8 y 9 en un detector de cristal de NaI-Tl de pozo de 2" x 2" acoplado a un analizador monocanal Eberline modelo MS-2 o también se puede utilizar un analizador multicanal INO-TECH 5300 para obtener las cuentas corregidas por fondo ( A ).

6.- Hacer una suspensión de 2.5 g de carbón activado ( Merck No 2186 ) en 50 ml de 2-propanol, mientras se agita continuamente, se toman 2 ml de la suspensión para hacer una capa de carbón activado de 100 mg sobre un papel filtro depositado en la parte baja de un aparato de microfiltración, insertado en un matraz Kitazato conectado al vacío, limpiando cada película de carbón con 5 ml de agua bidestilada. Descartar el 2-propanol y el agua del lavado del matraz Kitazato.

7.- Filtrar las soluciones a través de la película de carbón al vacío.

8.- Otra alícuota de 5 ml del filtrado es contada en las mismas condiciones que la anterior para obtener las cuentas y corregir por fondo ( B ).

### III.3.- Intercambio Iónico.

1.- La solución de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  libre de acarreador y marcada con Se-75, sigue el mismo procedimiento desde el punto 1 hasta el punto número 5. de la sección III.2.

2.- El siguiente paso consiste en hacer pasar la solución por una resina intercambiadora de cationes y otra de aniones, ambas fuertemente ácidas.

3.- Se satura la columna intercambiadora de iones con el eluente que contiene la solución de Se, aproximadamente 25 ml, y se adicionan 10 ml de la misma solución de la cual se colectan 5 ml para medir las cuentas en el analizador multicanal. Norland INQ-TECH modelo 5300 y acoplado a él, un detector de cristal de pozo de NaI-Tl de 3" x 3" desde el canal 145 al 165.

4.- Se cuentan 5 ml de eluente de la resina aniónica y 5 ml del eluente que pasa por la resina catiónica.

### III.4.- Electroforesis.

1.- Se prepara una solución de ácido nítrico a  $\text{pH} = 2$  en una cámara rectangular la cual contiene un ánodo y un cátodo, mismas que responden al contacto con la solución ácida.

2.- Se coloca un papel filtro desde el extremo donde se encuentra el ánodo hasta el extremo donde se encuentra el cátodo.

3.- Se humedece el papel con la solución ácida y se le agrega una gota de solución de selenito de sodio marcado con Se-75, en medio

ácido a pH = 2, a la cual se le agregaron previamente 30 mg de APDC disueltos en 5 ml de agua agitando durante 3-5 minutos.

4.- Se utiliza una fuente de poder Kishuki Electronics Corporation. modelo PAB con un intervalo de voltaje de 0 a 350 volts y una intensidad de 0 a 0.20 Amp.

5.- Las condiciones del experimento fueron: 250 volts, con una corriente de 0.03 Amp durante un tiempo de 40 min. y se utilizaron 2 papeles filtros de diferente poro.

6.- Una vez llevado a cabo el proceso, se cortan pedazos de 1 cm. de papel y se miden cm. a cm. las cuentas por unidad de tiempo con el equipo mencionado en el punto III.2.5.

#### IV.- RESULTADOS.

Tabla 6

Eficiencia en la filtración a diferente pH para trazas de Selenio a una concentración de  $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml en presencia de APDC ( Error +/- 2 % ).

pH	2	3	4	6	7	10
Eficiencia ( % )	98	96	97	36	13	6

Tabla 7

Eficiencia en la filtración a diferente pH para trazas de Selenio a una concentración de  $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml en presencia de Acido L- Ascórbico ( Error +/- 1 ).

pH	2	3	4	6	7	10
Eficiencia ( % )	41	44	32	39	43	6

Tabla 8

Eficiencia en la filtración a diferentes concentraciones de trazas de Selenio en presencia de APDC a pH = 2

Muestra	Conc.Se	T.Conteo (min)	EF. %	%Error
1	35 ppb	5	98.1	1.30
2	3.5 ppb	10	97.8	1.38
3	1.4 ppb	10	98.1	2.15
4	0.7 ppb	20	97.7	2.15
5	0.35 ppb	20	98.3	2.87
* 6	35 ppt	10	91.3	5.14

\* - Indica que fue medido en analizador multicanal.

Condiciones del analizador monocanal para el Se-75:

Ajuste de Voltaje 2.5; Ventana 3%; Umbral 5.

Tabla 9

Eficiencia en la filtración a diferentes concentraciones de trazas de Selenio en presencia de Acido L- Ascórbico a pH = 2.

Muestra	Conc. Se	t. Conteo (min)	Ef %	%Error
1	35 ppb	5	39.0	1.5
2	3.5 ppb	10	16.3	6.17
3	1.4 ppb	10	18.1	8.7
4	0.7 ppb	20	15.7	9.85
5	0.35 ppb	20	15.3	13.56
6	35 ppt	50	11.4	33.4

Condiciones del analizador monocanal para el Se-75:

Ajuste de Voltaje 2.5; Ventana 3%; Umbral 5.

Tabla 10

Resultados de la Cromatografía de Intercambio Iónico

Se cont:	Resina Aniónica	Resina Cationica
APDC	Eluye 0%	Eluye 10%
Ac. Ascórbico.	Eluye 0%	Eluye 90%

Tabla 11

Resultados de la Electroforesis.

Papel	Recorrido hacia el ánodo.
1	12 cm.
2	9 cm.

#### V.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Si se aplica la fórmula  $(A-B) / A \times 100$  ó  $(1-A/B) \times 100$ , para determinar la eficiencia en la filtración, expresada como el porcentaje de radiactividad retenida por el filtro, a diferentes concentraciones se obtienen los valores expuestos en las tablas 8 y 9, para APDC y ácido l-ascórbico respectivamente. En el paso número 3 del procedimiento de filtración se puede ajustar el valor de pH con ácido nítrico o hidróxido de amonio. El efecto de pH sobre la eficiencia en la filtración es determinante, por lo que este estudio se realizó y se encontró que el pH = 2 es óptimo para este experimento. (tablas 6 y 7).

Al efectuar el análisis de los resultados relacionados al compuesto de Se-APDC, observamos que la eficiencia en la filtración es muy alta abarcando desde 91.3 hasta 98.3% y que definitivamente no depende de las concentraciones; sólo el error aumenta de 1.38 a 5.19% a medida que disminuye la concentración. Sin embargo, este error puede considerarse bastante bajo y por lo tanto, habla de una buena resolución en el método de filtración, los ditiocarbamatos, en general, han sido usados ampliamente para formación de compuestos con elementos traza obteniendo resultados muy favorables, en todos los casos.

El límite inferior en las cuentas se aproxima cada vez más a las cuentas obtenidas por fondo, es decir, la sensibilidad del método se ve limitada por la concentración de la muestra y por su actividad siendo esta de 1 mCi/ml y está diluida como se indica en la tabla 5.

Si tuviéramos una muestra de mayor actividad, es decir, de 10 mCi/ml o aproximada, redundaría en el costo, ya que este se vería incrementado proporcionalmente de acuerdo a la actividad de la muestra, por lo que la presente investigación sería más cara.

Con respecto al ácido l-ascórbico, las eficiencias en la filtración son bajas y esto puede deberse a la inestabilidad de éste ante un medio ácido provocando su rápida oxidación a la sal de Se-ácido l-deshidroascórbico, del que su actividad química puede promover una reacción adicional hasta formar el ácido l-dioxogulónico. Las eficiencias son 16.3% para 3.5 ppb con error de 6.17% y de 11.4% para 35 ppt con un error de 33.4%.

la eficiencia en la filtración baja conforme baja la concentración, es decir, en este caso no es necesario disponer de una muestra de mayor actividad ya que el compuesto de Se-ácido l-ascórbico no es adsorbido eficientemente por el filtro de carbón activado, lo que indica que el compuesto no es estable a concentraciones menores de 35 ppt.

En la cromatografía de intercambio iónico se determina el número de oxidación del ion formado con el Selenio; al trabajar en un medio ácido y en presencia de ácido l-ascórbico, mismo que funciona como reductor, el selenito de sodio sufre una reducción que por medio de la cromatografía pudimos determinar ya que existen 3 posibilidades de reducción del  $\text{SeO}_3^-$ , a saber,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^0$  ó  $\text{Se}^{2-}$ . Esta reducción de Se por el ácido l-ascórbico es bien conocida.<sup>(14)</sup>

Si se utilizan trazas de selenato de sodio en vez de selenito, el efecto de la filtración con carbón activado, no se produce a ninguna concentración ni a ningún valor de pH; lo que significa que la reducción de  $\text{Se}^{6+}$  a  $\text{Se}^{2-}$  no ocurre.

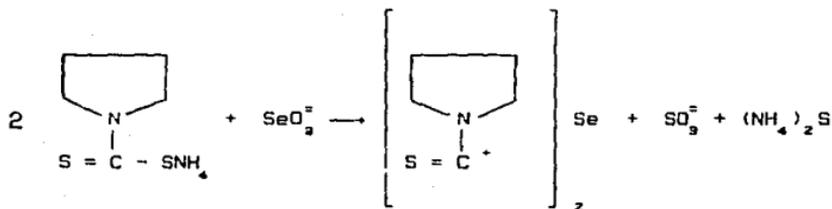
En los resultados de intercambio iónico se puede descartar la posibilidad de formación de  $\text{Se}^{2+}$  ya que al eluir 90% en presencia de ácido l-ascórbico indica que existe poco intercambio iónico con especies catiónicas, es decir, no hay intercambio catiónico al no existir el Se en dicha forma. En cuanto al intercambio catiónico en presencia de APDC, éste eluye sólo 10%, esto puede deberse al tamaño de la molécula formada con tal compuesto. Probablemente el APDC pudiera no tener el mismo poder reductor que el ácido l-ascórbico en este sistema.

El intercambio aniónico en presencia de ácido l-ascórbico eluye 0%, este resultado deja claro que el selenio se encuentra en forma aniónica y considerando que el ácido l-ascórbico es un reductor, la forma en que se encuentra es como un compuesto formado con  $\text{Se}^{2-}$ , puede pensarse en la posibilidad de formación de  $\text{Se}^0$  y el cual pudiera quedarse atrapado en las columnas intercambiadoras, sin embargo, esto debería ocurrir tanto en la columna aniónica como en la columna catiónica. Por lo que es claro que este hecho, no ocurre. En relación al Se-APDC, eluye también 0 % lo que reafirma lo que ya hemos discutido.

Por otro lado, se hizo una electroforesis la cual confirmó la forma química del Se ya que en los resultados se encontró este elemento en la forma aniónica como un compuesto formado con  $\text{Se}^{2-}$ .

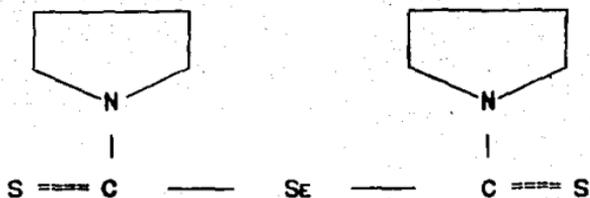
Una vez discutida la forma química del selenio a nivel de trazas queda por analizar la manera en que se enlaza con APDC y con ácido l-ascórbico.

Con respecto al APDC, para que ocurra la reacción con selenito de sodio en medio ácido, éste sufre una reducción que, de acuerdo a la cromatografía de intercambio aniónico en la cual eluye 0 % y en la electroforesis se recorre hacia el ánodo, hace suponer que se forma el selenuro y que la molécula de APDC se oxide mediante la siguiente reacción.



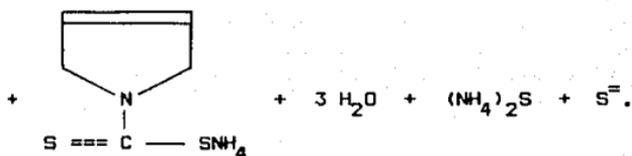
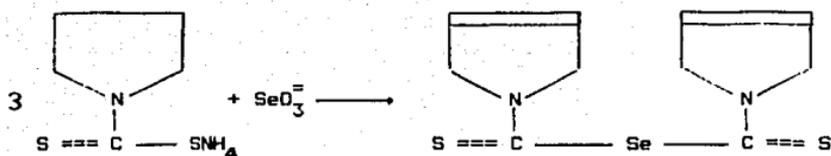
En esta reacción se propone un intercambio entre el S y el Se, siendo ambos elementos del mismo grupo y además teniendo sus radios iónicos según Pauling, L.<sup>(13)</sup> muy cercanos, 1.84 y 1.98 respectivamente, a diferencia de los demás elementos del mismo grupo, es decir, de este grupo son los elementos que más se parecen entre sí. En la oxidación, en general, ocurre la sustitución de átomos más electronegativos por otros menos electronegativos, como ocurre en este caso.

Del compuesto formado se puede esperar estabilidad química se propone una estructura del tipo:



Debe considerarse como un dato importante que la concentración de selenio es tan baja que el compuesto propuesto no puede sobrepasar el valor de su constante de solubilidad y por tanto no precipita, sino que se encuentra en solución.

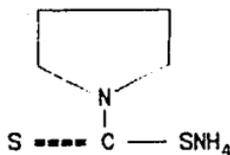
Se ha pensado en otras posibilidades donde el selenito reaccione en otro centro del APDC, sin embargo, la región más lábil es la del ditiocarbamato ya que el pirrolidín es más difícil de atacar; en otro caso se podría pensar en la posibilidad de formar isotiocianatos, pero en ese caso no existiría oxidación por parte de alguno de los grupos funcionales que conforman el APDC. En caso de que el APDC sea atacado en el pirrolidín, se puede presentar la siguiente reacción.



Se propone la oxidación del APDC en el grupo pirrolidín donde tal grupo pierde dos iones hidrógeno por molécula; esta posibilidad presenta una oxidación más fuerte para el APDC lo que hace suponer una menor factibilidad de que ocurra esta propuesta, aunque ello no es motivo suficiente para descartar esta posibilidad.

Pensando en otra posibilidad quizá menos probable, se presenta el siguiente cuadro:

#### ELECTRONEGATIVIDAD



$$\text{S} = 2.5$$

$$\text{Se} = 2.4$$

---


$$\text{DIF.} = 0.1$$

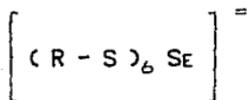
Esto da un 99.5% de enlace covalente y un 0.5 de carácter iónico. Estos porcentajes se obtienen de acuerdo a la diferencia de electronegatividad siguiendo una ecuación propuesta por Linus Pauling, que se utiliza para identificar enlaces iónicos obteniendo el porcentaje de carácter iónico, a saber:

$$PCI = ( 1 - e^{-0.25 ( x_a - x_b )} ) 100$$

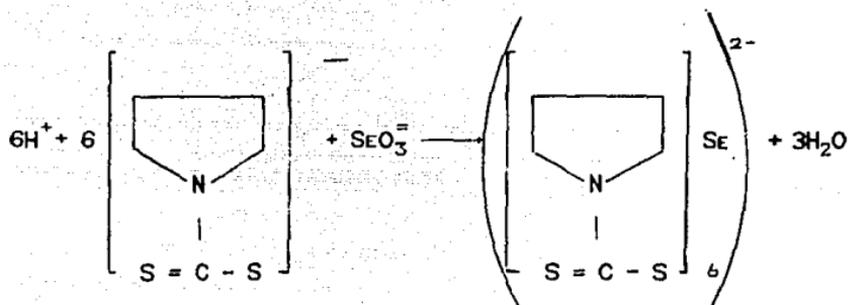
Donde PCI es el porcentaje de carácter iónico y  $x_a$  y  $x_b$  son las electronegatividades de los átomos enlazados. Nosotros utilizamos ésta ecuación para los enlaces entre Se-S correspondiente al complejo Se-APDC

Los valores de PCI nos llevan a deducir que, si la diferencia de electronegatividad entre dos átomos es grande, el enlace formado entre ambos es básicamente iónico y para valores menores, el enlace tiende a ser más covalente. Estos valores nos ayudan a decidir, en principio, que tipo de enlace se manifiesta entre ellos y a determinar cuales pueden ser algunas de las propiedades de los compuestos que se formen.<sup>(13)</sup>

Es decir, se espera un compuesto covalente y se propone una estructura del tipo.

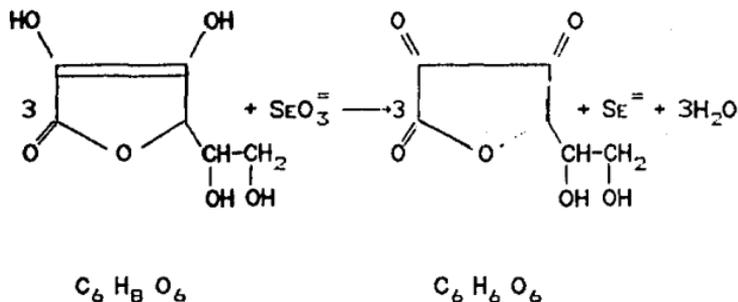


Posible reacción del Selenio con APDC.

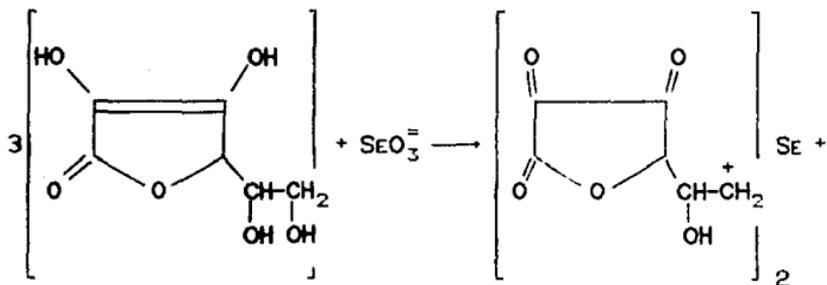


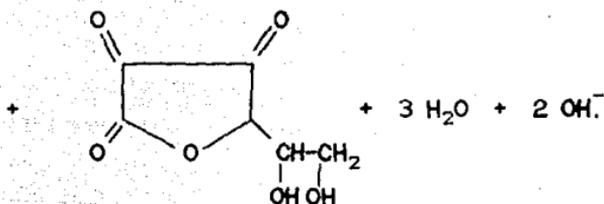
El radio iónico del selenio solamente es más chico que dos iones en la tabla periódica, lo que hace pensar en compuestos de selenio de gran tamaño y que este al estar ligado a compuestos como el APDC no presentará problemas de estereoquímica. Esto está de acuerdo a los resultados de la cromatografía de intercambio iónico donde eluye 0 % con la resina aniónica y 10 % con la resina catiónica.

Con respecto al ácido l-ascórbico para que ocurra la reacción con el selenito en medio ácido, debe pensarse que, de acuerdo a nuestros resultados el selenito se reduce a selenuro y por otro lado, es bien sabido que el ácido l-ascórbico es un reductor que se puede oxidar fácilmente de acuerdo a la reacción siguiente:

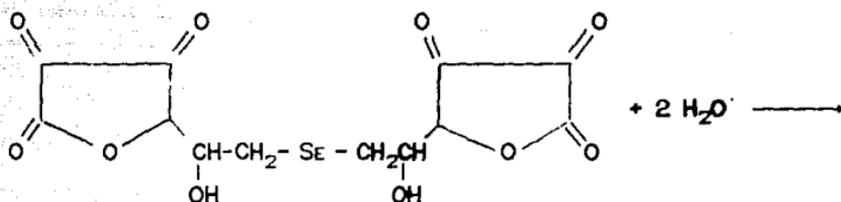


Se puede suponer que la reacción queda como se ha indicado teniendo al selenio en forma iónica aunque la reacción podría continuar y proceder de la siguiente manera.

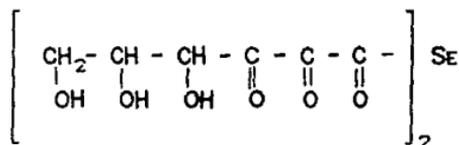




La eficiencia en la filtración baja, ya que el compuesto formado se puede descomponer en :



Se - ácido 1- deshidroascórbico (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Se



Se - ácido 1- dioxogulónico (C<sub>6</sub> H<sub>7</sub> O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Se

Revisando los resultados de cromatografía de intercambio iónico, nos indican la existencia de selenuros, por otro lado, la eficiencia en la filtración es menor en este caso debido a que el

compuesto formado (ácido l- deshidro ascórbico)<sup>(17)</sup> puede ser poco estable en contacto con agua y formar ácido l-dioxigulónico, de aquí que las eficiencias en la filtración sean menores comparadas con las del APDC y además menores conforme aumenta el pH.

Cabe hacer notar que el comportamiento químico a nivel de trazas o sea en los límites en los que estamos trabajando, es distinto al comportamiento que se da en cantidades semi-microscópicas por lo que este tipo de experimentos no son reproducibles si aumentamos la cantidad de reactivo hasta llegar a los niveles del análisis semi-micro o macroscópico.

En el método que empleamos, se pueden encontrar aplicaciones adicionales a la separación, especialmente si el mecanismo de formación de los complejos y la filtración a través de carbon activado fueran perfectamente entendidos, también si las investigaciones acerca de las funciones del Se a nivel de trazas en organismos vivientes fueran incrementadas.

Por último, en lo relacionado a los desechos radiactivos, cada solución marcada contiene un máximo de 10  $\mu$ Ci y un mínimo de 0.01  $\mu$ Ci. Los filtros de carbon activado pueden ser utilizados si son sellados como fuentes radiactivas tanto para el aprendizaje como para propósitos de calibración. Los desechos líquidos y sólidos deben ser llevados por las autoridades locales en la materia, al cementerio radiactivo.

La solución radiactiva original con su actividad inicial de 1 mCi de Se-75, debe ser convenientemente guardada en el almacén de material radiactivo hasta el momento que se pueda utilizar para posteriores investigaciones o su total decaimiento.

49 ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## Conclusiones.

La eficiencia en la filtración es máxima a pH = 2 para trazas de Se a una concentración de  $3.5 \times 10^{-8}$  g/ml usando AFDC o ácido l-ascórbico.

El Se-AFDC tiene la misma eficiencia en la filtración desde 3.5 ppb hasta 35 ppt. esto hace pensar en la estabilidad del compuesto formado.

Con el compuesto Se ácido l-ascórbico la eficiencia en la filtración baja mientras menor es su concentración, lo cual indica la baja estabilidad del compuesto formado.

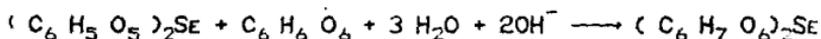
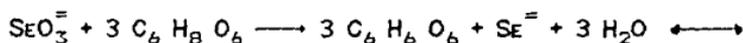
El  $\text{SeO}_3^{2-}$  se reduce hasta  $\text{Se}^{2-}$  de acuerdo a los resultados de la cromatografía de intercambio aniónico del cual eluye 0 % tanto en el caso del compuesto Se-AFDC como en el caso de Se - ácido l-deshidroascórbico.

En cuanto a la cromatografía de intercambio catiónico, el Se ácido l-ascórbico eluye 90 %, es decir, prácticamente no existe intercambio catiónico, aunque el compuesto Se-AFDC eluye 10 %, lo que posiblemente pueda deberse al tamaño de la molécula formada.

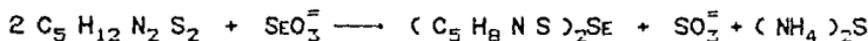
Por su parte la electroforesis nos dice que el selenio en esta molécula existe en forma aniónica ya que su recorrido es hacia el ánodo.

Para el comportamiento de selenio en presencia de ácido l-ascórbico se presentan dos posibilidades: ya sea la formación del ácido l-deshidroascórbico + selenuro o la continuación de la reacción para formar el compuesto Se ácido l-deshidroascórbico. el

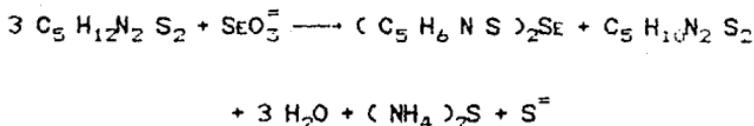
cual a su vez se puede descomponer en ácido 1-dioxogulónico lo que hace suponer que las bajas eficiencias en la filtración de tal compuesto se deben a una serie de reacciones las cuales se representan a continuación.



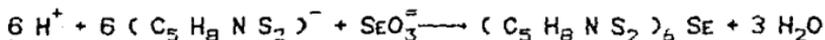
En relación al comportamiento de selenio en presencia de APDC pueden existir tres posibilidades, de las cuales la primera se piensa que es más factible por ocurrir en la región más lábil del APDC.



Existe además, otra opción donde el grupo pirrolidín puede ser oxidado mediante la siguiente reacción.



Y la última en la cual puede formarse una estructura compleja considerando que el radio iónico del selenio es de los más grandes que existen en la tabla periódica formando un complejo de gran tamaño.



El límite de sensibilidad del método utilizado por nosotros, es hasta 35 ppt es decir,  $3.5 \times 10^{-11}$  g/ml de Se-75; lo que indica la gran sensibilidad de esta técnica. Tal procedimiento se reporta hasta el momento como uno de los más sensibles para el elemento en estudio.

El método empleado tiene una gran aplicación para el estudio de Se a nivel de trazas en muestras orgánicas y para el estudio de su función en vertebrados superiores. También ayuda a determinar la eficiencia en la filtración a través de un filtro de carbón activado, encontrando su intervalo inferior para el compuesto formado ( producto de reducción del selenito con APDC o ácido l-ascórbico ).

El presente estudio se hizo con el propósito primordial de conocer el comportamiento del selenio a nivel de trazas ya que este es un elemento sumamente importante en la nutrición humana y animal en estos niveles, y pretende ser una aportación tanto a la química de trazas del selenio como al conocimiento aun impreciso de sus funciones en organismos superiores.

## VI.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- UNDERWOOD, E.J. Traces Elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press. 4<sup>th</sup> Ed. (1977).
- 2.- ITAWI, R.K. and TUREL, E.R. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters Determination of Selenium by Substoichiometric Thermal Neutron Activation Analysis. 106. (1986) pp. 81-90.
- 3.- DERMEJ, M. et al J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. The Use of 4-nitro-o-phenylene diamine ( 4 - NDP ) and sodium diethyldithiocarbamate ( Na - DDTc ) in the radiochemical separation of Cd, Co, Cu, Se and Zn from different biological samples. 106 (2) (1986). pp.91-98.
- 4.- DANG, H. A. et al . J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles Daily Requirements of Fe, Co and Se during infancy. 84 (1), (1984). pp. 177-183.
- 5.- GALLORINI, M. et al . Analytical Chemistry; Vol. 50 No 11 Simultaneous determination of As, Sb, Cd, Cr, Cu, and Se in environmental material by radiochemical neutron activation analysis. (1978).
- 6.- SCHWARZ, K. et al. J. Amer. Chem. Soc. 79 ( 1957 ). p 3292

7.- SAMUELSON, O. Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry. John-Wiley & Sons. Estocolmo. ( 1963 ) pp 271-418.

8.- VALKOVIC, V. Trace Elements Analysis. Taylor & Francis LTD. London ( 1975 ). pp. 102-111.

9.- DUGINSKI, P. Sacramento Bee Research. December. 11 - (1988)  
Many states, including Oregon, face threat of selenium in food.

10.- KRUGER, P. Principles of Activation Analysis. Wiley Interscience. New York. ( 1971 ).

11.- ALINA KABATA-PENDIAS. Traces Elements in Soils and Plants. CRC Press. Florida. ( 1986 ).

12.- MILLS, C. F. Traces Elements Metabolism in Animals. London (1970).

13.- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa N.Y. ( 1976 ). pp 547-555

14.- WILLIAMS, J. Handbook of Anion Determinations, Butterworths, London ( 1979 ). p 180.

15.- CRUZ-GARRITZ, D. et al. Estructura Atómica un Enfoque Químico. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. México ( 1987 ) pp 244-257.

16.- LITEANU, C and RICA, I. Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis. Ed. John-Wiley & Sons. England (1980). pp 286-317.

17.- LEHNINGER, A. L. Bioquímica. Ed. Omega, S. A. España. (1983).