

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

---



DETERMINACION DE TRIFLUOROACETILACE-  
TONATOS DE ALGUNOS METALES POR CRO-  
MATOGRAFIA EN FASE VAPOR.

**T E S I S**

Que Para Obtener el Título de  
QUIMICO E INGENIERO QUIMICO  
P r e s e n t a n

GUADALUPE MOCTEZUMA DOMINGUEZ  
JUVENCIO GONZALEZ CHIRINOS

1978



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TESIS 1978  
M.T. 207/200  
ANEXO  
CARRERA  
CARRERA



DETERMINACION DE TRIFLUOROACETATO  
CONTENIDO DE ALGUNOS METALES POR CRO-  
MATOGRAFIA EN PAPEL



2 1 7 8 1

Facultad de Química  
Química e Ingeniería Química  
México, D.F.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
SERVICIO GONIALES CURSOS

1978

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	<u>Prof. CARLOS ROMO MEDRANO</u>
VOCAL	<u>Prof. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ</u>
SECRETARIO	<u>Prof. ROBERTO CONTRERAS REYES</u>
1er. SUPLENTE	<u>Prof. FRANCISCO SERRANO MENESES</u>
2o. SUPLENTE	<u>Prof. RAFAEL ILLESCAS FRISBIE</u>

Sitio donde se desarrolló el tema: BIBLIOTECA DE LA  
FACULTAD DE QUIMICA

Sustentantes: GUADALUPE MOCTEZUMA DOMINGUEZ

JUVENCIO GONZALEZ CHIRINOS

Asesor: Q. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ

A NUESTROS PADRES

A NUESTROS HERMANOS

A NUESTRO MAESTRO

Q. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ

A NUESTROS COMPAÑEROS Y AMIGOS

## CONTENIDO

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	3
CAPITULO II	24
CAPITULO III	47
CAPITULO IV	58
CONCLUSIONES	91
BIBLIOGRAFIA	93

## INTRODUCCION

El presente trabajo muestra la conveniencia de los que latos metálicos de la trifluoroacetilacetona para aplicaciones satisfactorias en Cromatografía en fase vapor. La metodología del estudio se constituye por las siguientes partes:

El capítulo I presenta generalidades sobre los trifluoroacetilacetatos, entre las que destacan, propiedades, espectros r.m.n., estructura y manipulación.

El capítulo II aborda el aspecto teórico de la Cromatografía de gases, donde se señalan los mecanismos a seguir para la selección de cada una de las variables de operación del cromatógrafo, así como los materiales a emplear.

El capítulo III contiene la preparación de algunos trifluoroacetilacetatos metálicos, incluyendo entre - - otras, cantidades a emplear, forma de purificación y - - análisis elemental.

Las formas de evaluación de un cromatograma se estudian en el capítulo IV, donde se indican los métodos - -

de análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras en cromatografía de gases.

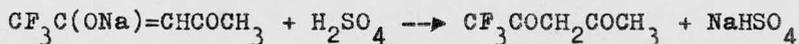
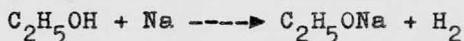
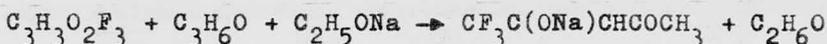
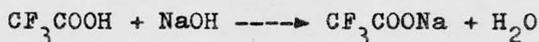
Por último, se presentan las consideraciones finales, donde se proponen algunas recomendaciones que permitirían obtener un análisis óptimo.

## GENERALIDADES DE TRIFLUOROACETILACETONATOS METALICOS

La búsqueda de compuestos metálicos más volátiles para cromatografía en fase vapor guió a un exhaustivo estudio de los ligandos fluorados derivados de la acetil-- acetona, como son la trifluoroacetilacetona y hexafluoroacetilacetona. Los quelatos fluorados necesitan menor temperatura para volatilizarse que los acetilacetatos, en general, los trifluoroacetilacetatos presentan mayores ventajas que los hexafluoroacetilacetatos, sobre todo si la técnica se combina con espectrometría de masas, donde existe mayor fragmentación en los quelatos hexa-fluorados.

Los trifluoroacetilacetatos metálicos presentan la mayoría de los requisitos solicitados para una fácil y buena determinación cromatografica en fase vapor.

Generalmente los métodos de preparación de trifluoroacetilacetatos metálicos ( $M^n(\text{tfac})_n$ ) involucran la reacción con trifluoroacetilacetona (H-tfa, p. eb. --  $107^\circ$ ), la cual se obtiene a partir del ácido trifluoroacético de la forma siguiente (1,2,3).



Se debe tener especial cuidado en el manejo de estos reactivos por sus vapores venenosos y fácil descomposición. Obtenida la trifluoroacetilacetona, los derivados metálicos de ésta, pueden prepararse en forma general por:

- 1.- Reacción directa de 1,3-dicetona con sales metálicas, ya sea en solución acuosa o no-acuosa.

La reacción en solución acuosa tenderá a un rápido equilibrio, dependiendo del control del pH por medio de una solución buffer o una base débil. Esta reacción está limitada por la pequeña solubilidad de las 1,3-dicetonas en soluciones acuosas. En solución no-acuosa, ambos reactivos son solubles en un disolvente orgánico inactivo como el benceno, reacción que puede completarse por calentamiento. Este tipo de reacción es usada para la obtención de trifluoroacetilacetatos de Boro Aluminio, Silicio, Germanio, Zirconio, Torio y Talio.

- 2.- Reacción de una sal soluble de una 1,3-dicetona con una sal soluble de un metal.

La técnica usual involucra la disolución de la sal de la 1,3-dicetona en agua por adición de la cantidad mínima necesaria de amoniaco o carbonato de sodio. Esta cantidad lleva a cabo la reacción a un alto pH el cual debe controlarse, bajo estas condiciones el número de productos indeseables será mayor, por lo que se requerirán más etapas de purificación. El método está ilustrado para la obtención de quelatos de Oro y Platino, así como acetilacetatos de Berilio, Aluminio, Zirconio y Torio.

3.- Incorporación de la extracción del disolvente en los métodos anteriores.

En este caso, se sugiere la adición de un líquido inmiscible a una mezcla de reacción acuosa para extraer el compuesto metálico de la 1,3-dicetona.

4.- Reacción de una 1,3-dicetona con un óxido, hidróxido, carbonato o bicarbonato del metal.

La reacción de una 1,3-dicetona y una suspensión de un hidróxido (en solución acuosa) presenta la ventaja de separar derivados metálicos en estado de oxidación que son relativamente inestables en otras condiciones, con una cantidad mínima de impurezas. Con el uso de un disolvente inerte para la 1,3-dicetona, la solución puede ser reflujaada con un óxido, carbonato o bicarbonato del metal. Este procedimiento presenta mayores ventajas que la reacción en solución acuosa.

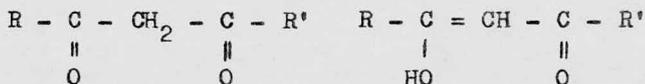
### 5.- Reacción de 1,3-dicetona con un metal.

Esta técnica es usualmente llevada a cabo en medio -- inerte anhidro. Es útil para obtener compuestos de metal muy activos, compuestos anhidros o compuestos de metal de bajo estado de oxidación, por ejemplo, metales alcalinos, Cobre, Aluminio, Plomo, etc.

No obstante los cuidados en la preparación de los derivados metálicos, puede ser necesaria su purificación. La destilación, sublimación y recristalización (particularmente esta última) son los métodos disponibles para éstos propósitos.

Generalmente la destilación se lleva a cabo al vacío, la sublimación a presión reducida (0.5 mm de Hg) y para recristalización los disolventes orgánicos frecuentemente usados son: benceno, etanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, tolueno, hexano y éter de petróleo.

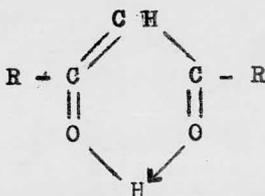
Las 1,3-dicetonas existen en dos formas tautoméricas, la forma ceto y la forma enólica:



Forma Ceto

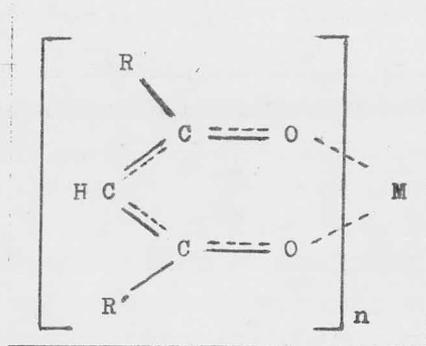
Forma Enólica

El tautomerismo ha sido estudiado por medio del efecto Raman, polarografía y por métodos químicos mediante -- reacciones de intercambio con deuterio. Las dos formas de la 1,3-dicetona son similarmente estables. En algunos casos, la forma enólica es la más estable, por su significativa energía de resonancia similar a la de -- los ácidos carboxílicos y por el puente de hidrógeno.

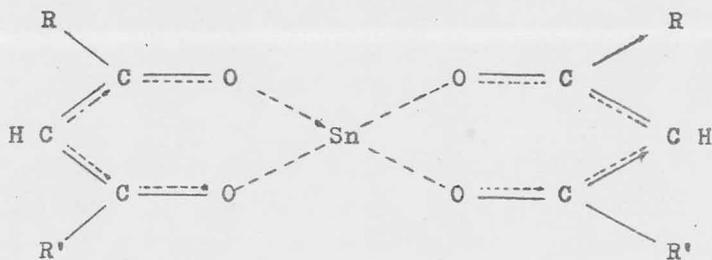


En su forma enólica, las beta-dicetonas tienen un -- hidrógeno reemplazable por un metal y un átomo donador de oxígeno, así que un anillo de seis miembros puede formarse con el hidrógeno del hidroxilo coordinado al oxígeno del carbonilo, además, su estabilidad es afectada por las dobles ligaduras conjugadas en la estructura enólica.

La mayoría de los complejos metálicos de los beta-dicetonatos, funcionan como ligandos bidentados intramolecularmente coordinados, así por ejemplo, el Sn(II) será tetracoordinado.

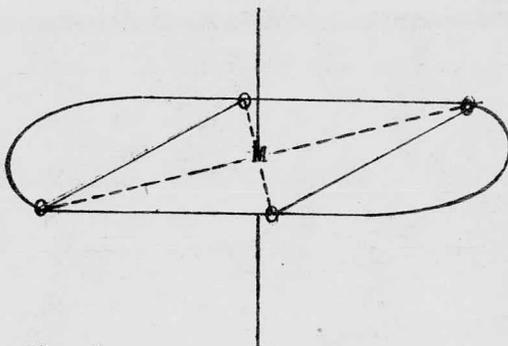


Anillo formado por el quelato



Configuración del Sn(II)

Estudios de Rayos X y determinación de pesos moleculares indican que la geometría de los trifluoroacetilacetatos tienen una configuración planar cuadrada:



además, los átomos de flúor incrementan el carácter covalente del enlace metal-oxígeno, haciendo más volátil al complejo.

Generalmente, los trifluoroacetilacetatos funden a una temperatura cercana a  $200^{\circ}$ , sin descomposición, esto es frecuente cuando el quelato formado es un no-electrolito (cuando el número de coordinación de un átomo de metal es el doble de su estado de oxidación). Por ejemplo los quelatos de Cobalto, Cromo, Cobre y Zinc.

Pueden destilarse sin descomposición (alrededor de  $300^{\circ}$ ). Su estabilidad relativa se encuentra en proporción directa del porcentaje de la forma enólica presente.

Con pocas excepciones estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos comunes (no polares o semipolares), son poco solubles en agua (excepto el complejo de Talio) dando soluciones no conductivas; algunos son descompuestos por agua, mientras que la mayoría son descompuestos por ácidos fuertes.

Se ha observado que los acetilacetatos metálicos fluorados con respecto a los no-fluorados, muestran un incremento de volatilidad disminuyendo el peligro de degradación térmica, esto es debido a lo voluminoso y a la alta electronegatividad de los átomos de flúor sobre la periferia del complejo, que provocan un decremento en interacción intramolecular (Fuerzas de Van der Waals), dando así calores de sublimación molar bajos, puntos de fusión bajos y compuestos térmicamente estables.

Una correlación empírica dada por Sievers entre la facilidad de elución y la naturaleza de los ligandos es "Para complejos con un ión metálico dado, incrementando la substitución de flúor por hidrógeno reduce el tiempo de retención". Otra relación de él mismo es: "Para una clase dada de iones metálicos, la facilidad de elución quelatos con un ligando común está en función inversa del radio iónico", esta última correlación se muestra en la Figura 1, donde a un pequeño radio iónico corresponde un decrecimiento en el momento

dipolo y reducida polarizabilidad de la molécula, causando un decrecimiento en la atracción intramolecular.

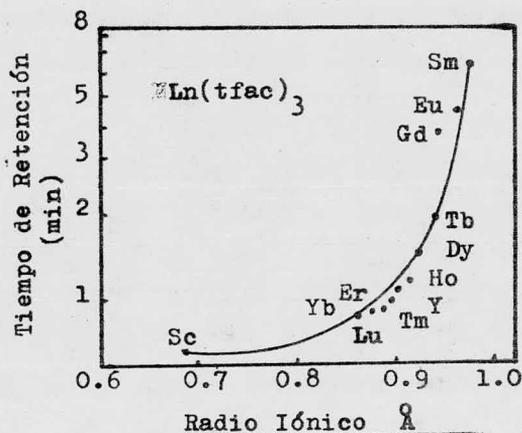


Fig. 1.- Ilustración de la relación entre el radio iónico y el tiempo de retención (4).

Por lo tanto, el tamaño, la forma y la polaridad de la molécula son considerados como factores fundamentales que afectan la volatilidad.

Analizando los datos de presión de vapor-temperatura, se aprecia la diferencia de volatilidades entre los quelatos metálicos, lo que indica que pueden ser separados por cromatografía de gases. La Figura 2 muestra la gráfica de estos datos para los quelatos fluorados

de Hierro, Berilio, Aluminio, Cobre y Niquel. Así por ejemplo, se puede conocer de una mezcla de complejos, cual será el probable orden de elución.

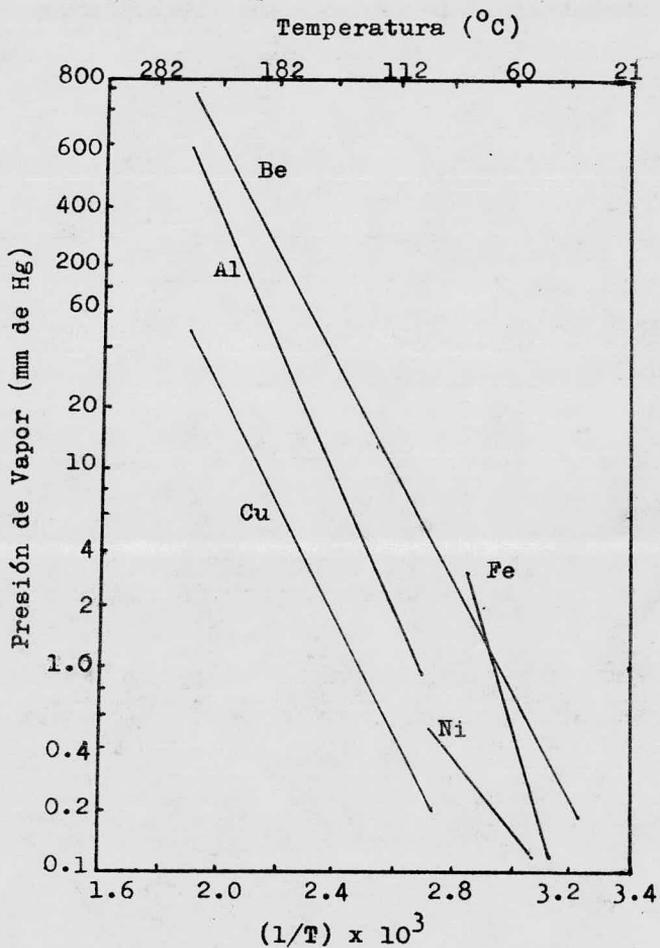


Fig. 2.- Gráfica de presión de vapor-temperatura (5,6).

La Tabla I indica que a valores altos de calor de sublimación molar corresponde una menor volatilidad del compuesto (5,6).

TABLA I

Quelato	Calor molar de sublimación. (kcal)	Temperatura de sublimación. (°C)
Be (tfac) <sub>2</sub>	7.28	38
Al (tfac) <sub>3</sub>	9.56	48
Fe (tfac) <sub>3</sub>	20.8	48
Ni (tfac) <sub>2</sub>	8.14	111
Cu (tfac) <sub>2</sub>	12.1	55

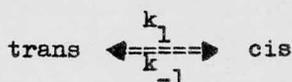
Los puntos de fusión y el color para diferentes trifluoroacetilacetatos metálicos son enlistados en la Tabla II, en algunos casos se distingue el isómero cis del trans (6,7,8,9,10,11).

Algunos datos de solubilidad para el isómero cis-Co (tfac)<sub>3</sub> a 24° son: benceno 38 g/100 ml; etanol 3.14 g/100 ml; ciclohexano 0.28 g/100 ml; para el isómero trans-Co(tfac)<sub>3</sub> en clorobenceno 5.14 g/100 ml.

Estudio cinéticos realizados indican que para la interconversión de isómero cis a isómero trans de primer orden, la reacción en equilibrio se puede escribir:

TABLA II

Quelato	Color	Punto de fusión (°C)
Trans-Al(tfac) <sub>3</sub>	Blanco	121-122
Be(tfac) <sub>2</sub>	Blanco	112
Cis-Co(tfac) <sub>3</sub>	Verde	129-129.5
Trans-Co(tfac) <sub>3</sub>	Verde	158-158.5
Cis-Cr(tfac) <sub>3</sub>	Violeta	112-114
Trans-Cr(tfac) <sub>3</sub>	Violeta	154.5-155
Cu(tfac) <sub>2</sub>	Azul	200
Trans-Fe(tfac) <sub>3</sub>	Rojo	114-117
Trans-Ga(tfac) <sub>3</sub>	Blanco	128-129
Hf(tfac) <sub>4</sub>	---	sublima a 110 <sup>o</sup> /0.5 mm Hg
Trans-In(tfac) <sub>3</sub>	Marfil	118-120
Trans-Mn(tfac) <sub>3</sub>	Cafe osc.	113-114
Ni(tfac) <sub>2</sub>	Verde	sublima a 150 <sup>o</sup> /0.5 mm Hg
Cis-Rh(tfac) <sub>3</sub>	Amarillo	148.5-149
Trans-Rh(tfac) <sub>3</sub>	Amarillo	189.5-190
Sn(tfac) <sub>2</sub>	Amarillo	-----
Tl(tfac) <sub>4</sub>	Amarillo	sublima a 100 <sup>o</sup> /0.5 mm Hg
Th(tfac) <sub>4</sub>	---	128
U(tfac) <sub>4</sub>	---	105
Zn(tfac) <sub>2</sub>	Blanco	168-179



donde la constante de equilibrio,  $K_{eq.} = k_1/k_{-1}$ , ha sido determinada para algunos quelatos y sus valores - están tabulados en la Tabla III (12,13).

TABLA III

Quelato	Temperatura (°C) <sup>x</sup>	Constante de equilibrio
Cis-Co(tfac) <sub>3</sub>	79.1	0.247 ± 0.018
Trans-Co(tfac) <sub>3</sub>	79.1	0.244 ± 0.018
Cis-Co(tfac) <sub>3</sub>	99.2	0.253 ± 0.019
Trans-Co(tfac) <sub>3</sub>	99.2	0.254 ± 0.019
Trans-Co(tfac) <sub>3</sub>	115	0.256 ± 0.018
Al(tfac) <sub>3</sub>	-25.5	0.201 ± 0.006
Al(tfac) <sub>3</sub>	-12	0.209 ± 0.006
Al(tfac) <sub>3</sub>	0	0.213 ± 0.007
Al(tfac) <sub>3</sub>	3	0.210 ± 0.002
Ga(tfac) <sub>3</sub>	-25.5	0.177 ± 0.002
Ga(tfac) <sub>3</sub>	-12	0.186 ± 0.006
Ga(tfac) <sub>3</sub>	0	0.194 ± 0.008
Ga(tfac) <sub>3</sub>	3	0.196 ± 0.010
Ga(tfac) <sub>3</sub>	29.5	0.214 ± 0.003

<sup>x</sup>temperatura constante durante la operación.

Algunos datos cinéticos de utilidad se pueden encontrar en la Tabla IV, donde la entalpia ( $\Delta H$ ) y la energía libre ( $\Delta F$ ) están dados en kcal/mol, la entropía ( $\Delta S$ ) en unidades de entropía (u.e.) y la temperatura en grados centígrados.

TABLA IV

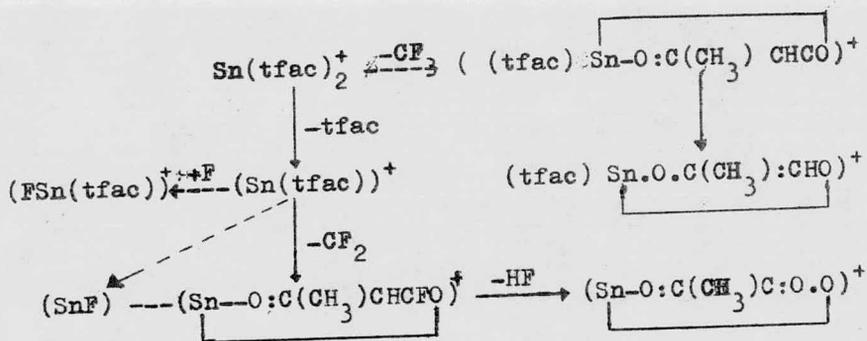
Quelato	$\Delta H$	$\Delta F$	$-\Delta S$	T
Al(III)	0.24 $\pm$ 0.19	0.897 $\pm$ 0.016	2.2 $\pm$ 0.6	25
Al(III)	23.5 $\pm$ 1.8	19.6 $\pm$ 1.7	-----	103
Co(III)	0.34 $\pm$ 0.71	0.887 $\pm$ 0.046	1.8 $\pm$ 2.4	25
Co(III)	30.7 $\pm$ 0.6	26.8 $\pm$ 0.03	-----	182
Ga(III)	0.47 $\pm$ 0.22	0.930 $\pm$ 0.016	1.5 $\pm$ 0.7	25
Ga(III)	20.8 $\pm$ 1.6	17.2 $\pm$ 1.5	-----	61.5
In(III)	<13.5 $\pm$ 1.1	<11.0 $\pm$ 1.0	-----	<-57
Rh(III)	>42.4	>37.9		>182

las mediciones se hicieron en solución de cloroformo.

El manejo de los quelatos metálicos se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno o argón. Todos los disolventes son secados y liberados del oxígeno disuelto por procedimientos estándar y destilados inmediatamente antes de su uso. Se debe tener cuidado extremo en su manejo, para evitar pérdidas, se degrade o contamine.

Los trifluoroacetilacetatos son de un interés particular, porque se observa la resonancia del flúor, ayudando en el establecimiento de la configuración de isómeros geométricos, los estudios r.m.n. proveen información útil acerca de la estructura electrónica y equilibrio en solución. Las mediciones se hacen a temperatura constante (mantenida por medio de la velocidad de flujo del gas enfriante) y usando el tetrametilsilano como un estándar interno.

Se tiene la característica que la resonancia de grupos trifluorometil a temperatura ambiente se amplía gradualmente al decrecimiento de la temperatura y los espectros en algunos casos muestran gran abundancia de fragmentos, debido principalmente a los ligandos fluorados unidos al metal.



Esquema que muestra la fragmentación del  $\text{Sn}(\text{tfac})_2$  (14).

Si la agudeza de los picos en el espectro y su facilidad de medición es factible, se puede conocer la constante de equilibrio por medio de la comparación de las alturas relativas de los picos de resonancia, por ejemplo en los compuestos de Aluminio y Galio.

En el caso de los complejos inertes (Co,Rh), los isómeros difíciles de eluir (más solubles) tienen configuración cis, los menos solubles (facilmente eluidos) se les asigna configuración trans.

Para el  $\text{Co}(\text{tfac})_3$  la resonancia de cis y trans se superpone muy malamente a temperatura ambiente, no así a los  $-40^\circ$ . La Figura 3 muestra el espectro de resonancia de una mezcla de cis- y trans- $\text{Co}(\text{tfac})_3$  a  $25.5^\circ$  y  $-40^\circ$ .

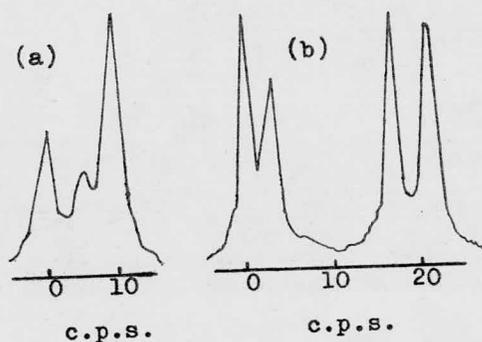


Fig. 3.- Espectro de resonancia de flúor de una mezcla de cis- y trans- $\text{Co}(\text{tfac})_3$ . (a)  $25.5^\circ$  (b)  $-40^\circ$ . (13).

Para los espectros de r.m.n. se puede decir que, en el isómero cis, los tres grupos metil, los tres protones CH y los tres grupos  $\text{CF}_3$  son equivalentes, contrario - al isómero trans, el cual no tiene simetría y los grupos son todos no-equivalentes. Esto queda ilustrado en la Figura 4.

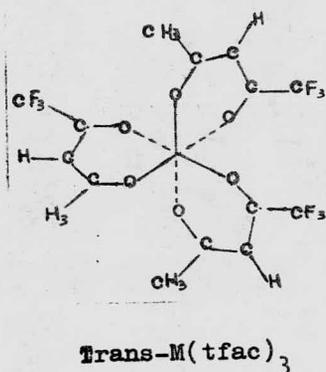
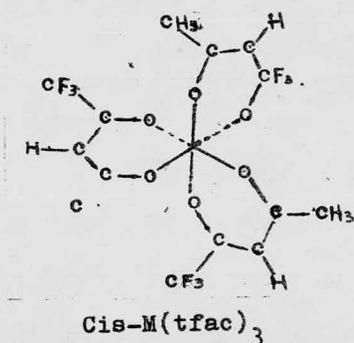


Fig. 4.- Configuración de isómeros cis- y trans-M(tfac)<sub>3</sub>. (10,12,13).

Además, en ausencia de intercambios se puede asignar - la configuración cis a compuestos con una resonancia - lineal singular y estructura trans a los complejos que dan tres resonancias, esto es debido a la posición de los grupos en el complejo.

Los espectros de r.m.n. estan representados en la Figura 5 a temperatura ambiente y usando cloroformo como - disolvente, excepto en A es clorobenceno; el espectro A corresponde a  $\text{trans-Co}(\text{tfac})_3$ ; el B, para  $\text{cis-Co}(\text{tfac})_3$ ; el C, para  $\text{trans-Rh}(\text{tfac})_3$ ; el D, para  $\text{cis-Rh}(\text{tfac})_3$ ; el E, para  $\text{cis- y trans-Al}(\text{tfac})_3$ ; el F, para  $\text{cis- y trans-Ga}(\text{tfac})_3$  y el G, para  $\text{In}(\text{tfac})_3$ . En todos los casos la velocidad y la amplitud fueron diferentes. De la figura 5 se puede comprobar lo antes tratado aquí, que una línea de resonancia corresponde al isómero cis y tres líneas de resonancia al isómero - - trans.

En la Figura 6 se presentan los espectros de  $\text{Al}(\text{tfac})_3$  y  $\text{Ga}(\text{tfac})_3$ , se puede apreciar la fuerte dependencia - que tienen estos espectros con respecto a la temperatura, pues al aumentar ésta, las cuatro líneas de resonancia del espectro se unifican; la temperatura óptima para picos agudos la podemos suponer alrededor de  $75^\circ$  ya que la reportada de  $96^\circ$  da un pico cortado; en el - caso del quelato de Aluminio, la temperatura sería - - aproximadamente de  $115^\circ$ .

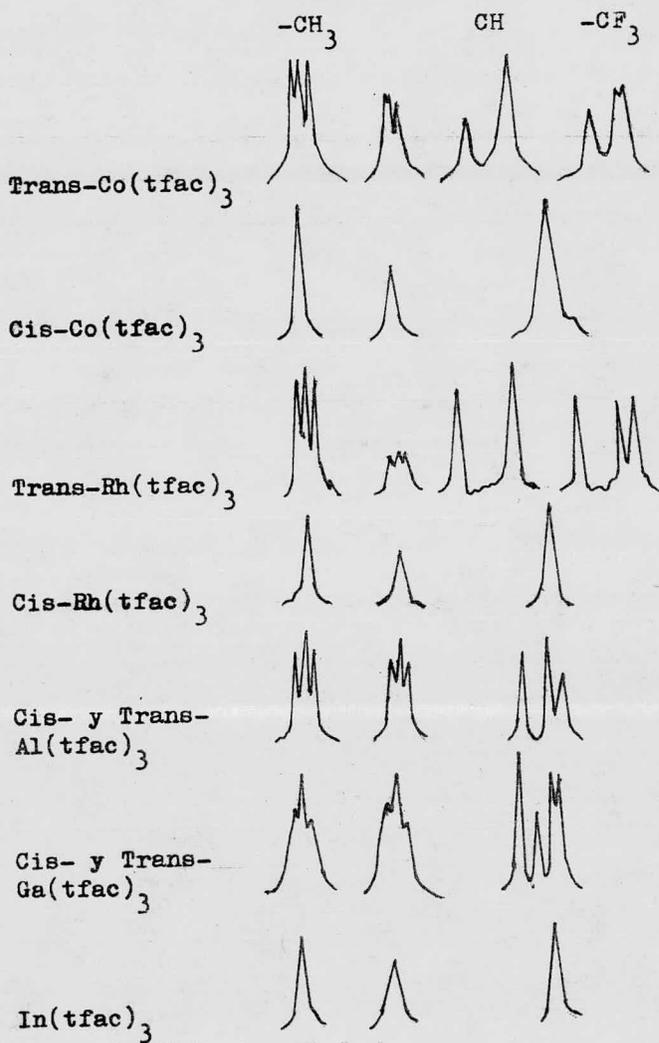


Fig. 5.- Espectros de r.m.n. de quelatos metálicos a temperatura ambiente (13).

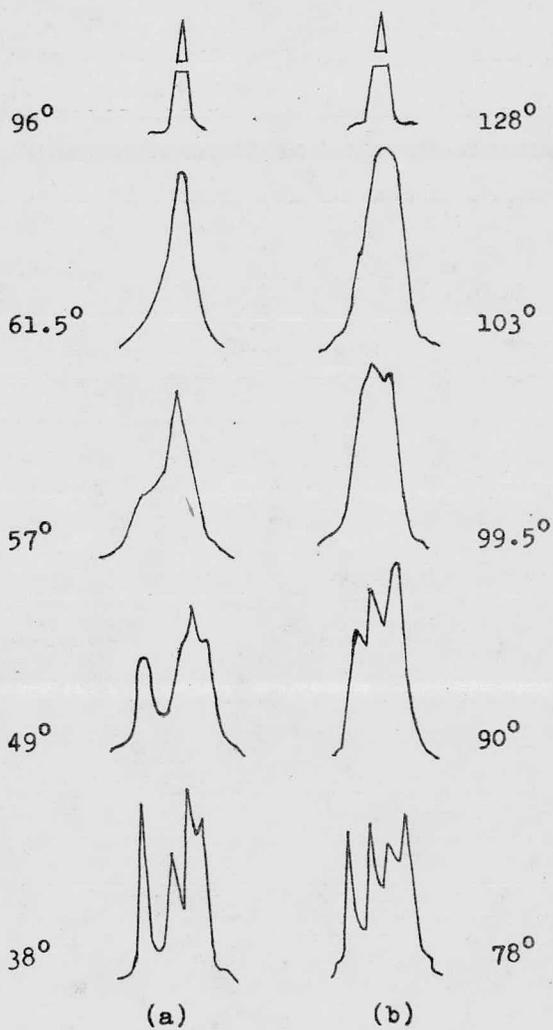


Fig. 6.- Espectros de r.m.n. de (a)  $\text{Ga}(\text{tfac})_3$  y (b) -  $\text{Al}(\text{tfac})_3$  a varias temperaturas (12).

En la Tabla V se presentan las bandas características de los espectros visible y ultravioleta de cis- y trans-Cr(tfac)<sub>3</sub> y cis- y trans-Co(tfac)<sub>3</sub> tomados a 26° en solución de etanol o ciclohexano. Los coeficientes de extinción (ε) tiene una exactitud de ± 1 % (13).

TABLA V

Cis-Cr		Trans-Cr		Cis-Co		Trans-Co	
λ <sub>max</sub> (nm)	ε						
563	69	564	69.1	597	131	567	130
386	348	386	391	332	6240	332	6500
338	12000	340	12000	253	35400	252	37700
277	9440	278	9750	235	35000	236	36000
264	9800	264	9800				

Se puede apreciar de la Tabla V que las bandas de los espectros visible y ultravioleta de los dos isómeros son casi idénticas, excepto la banda en 386 nm para los isómeros del cromo.

Los derivados metálicos de 1,3-dicetonas han sido usadas en separaciones químicas que dependen de su volatilidad y su diferencia en solubilidad. Existen sin embargo, posibilidades de su uso en separaciones difíciles como para el Hf y Zr, isómeros ópticos, etc.

## GENERALIDADES SOBRE CROMATOGRAFIA DE GASES

El método de cromatografía de gases fue iniciado por los científicos ingleses A.T. James y A.J.P. Martin en 1941. Comenzó a utilizarse para análisis de mezclas orgánicas desde 1952, pero fue hasta 1959 en que su potencial en el área de organometálicos se empezó a investigar. Este retraso en su estudio fue causado por falta de volatilidad y estabilidad térmica común en muchos compuestos organometálicos e inorgánicos.

La cromatografía de gases es una técnica analítica utilizada en la separación, identificación y cuanteo de los componentes de una mezcla. Se basa en la diferencia de velocidades con que se reparten o migran los componentes de una mezcla, al ser arrastrados por un gas inerte (fase móvil) a través de un tubo relleno de un material adecuado (sólido o líquido estacionario).

Las principales variables de operación de ésta técnica son: material de columna, fase estacionaria de la columna, soporte sólido de la columna, temperatura de la columna, gasto del gas de arrastre y sistema de detección.

Una división sencilla de la cromatografía en general se muestra en el siguiente cuadro:

Cromatografía	[	Adsorción	[	1.- Fase Liq. móvil
		Fase Sol. Est.		Cromat. Liq.-Sol.
	]	Partición	[	2.- Fase Gas móvil
		Fase Liq. Est.		Cromat. Gas-Sol.
				3.- Fase Liq. móvil
				Cromat. Liq-Liq.
				4.- Fase Gas móvil
				Cromat. Gas-Liq.

Los parámetros de operación en cromatografía de gases son de importancia primaria, por lo tanto se darán las formas de optimizarlos, haciendo notar que, la variación de alguno de ellos influye en los demás, provocando una ruptura de las condiciones óptimas y en algunos casos interferencias entre los quelatos a cromatografiar, dando como resultado cromatogramas anormales, inútiles para la identificación y separación de la muestra.

Los quelatos deben de tener una presión de vapor lo suficientemente alta para eluir en un tiempo razonable a una temperatura de columna baja en la que no ocurra una descomposición térmica del compuesto.

Cada quelato, sea solo o en mezcla produce picos cromatográficos idénticos con un tiempo de retención igual,

siempre y cuando las condiciones de operación sean las mismas, o sea, los parámetros óptimos para muestras de diferente composición no son iguales.

El esquema básico de un cromatógrafo de gases se muestra en la figura 7; de la misma vemos que sus elementos constitutivos son: (a) gas de arrastre; (b) sistema de muestreo; (c) columna; (d) detector; (e) registrador. El gas de arrastre hará que la muestra circule por el sistema cromatográfico, el sistema de muestreo nos permitirá introducir la muestra al sistema en forma adecuada, la columna efectuará la separación de los componentes de la mezcla, el detector indicará la presencia de un componente y el registrador dará el resultado gráfico de la operación.

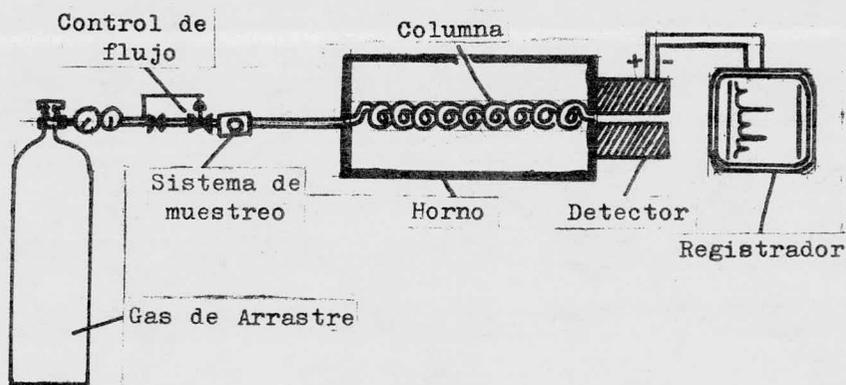


Fig. 7.- Esquema básico de un cromatógrafo de gases. (I5,I6).

El resultado gráfico se denomina cromatograma, un ejemplo lo muestra la figura 8; de él, se pueden definir - los siguientes términos.

- a) Línea Base.- La línea dibujada por el registrador - en presencia de gas de arrastre y ausencia de muestra.
- b) Punto de Inyección.- Momento en que se introduce la muestra al sistema cromatográfico.
- c) Pico de Aire ( $t_m$ ).- Tiempo que tarda un compuesto - que no es retenido por la columna desde el punto de inyección hasta su paso por el detector, generalmente es aire.
- d) Tiempo de Retención ( $t_r$ ).- Tiempo que transcurre -- desde la inyección de la muestra hasta el punto máximo del pico correspondiente a determinado compuesto de la mezcla.
- e) Tiempo de Retención Corregido ( $t'r$ ).- Equivale al - tiempo de retención menos el tiempo necesario para el pico del aire.
- f) Ancho de la Base ( $W_b$ ).- La distancia entre las intersecciones de las tangentes a los puntos de inflexión con la línea base.
- g) Altura del Pico ( $h$ ).- La distancia perpendicular -- desde la línea base y la máxima deflexión del pico.
- h) Ancho a mitad de Altura ( $W_h$ ).-

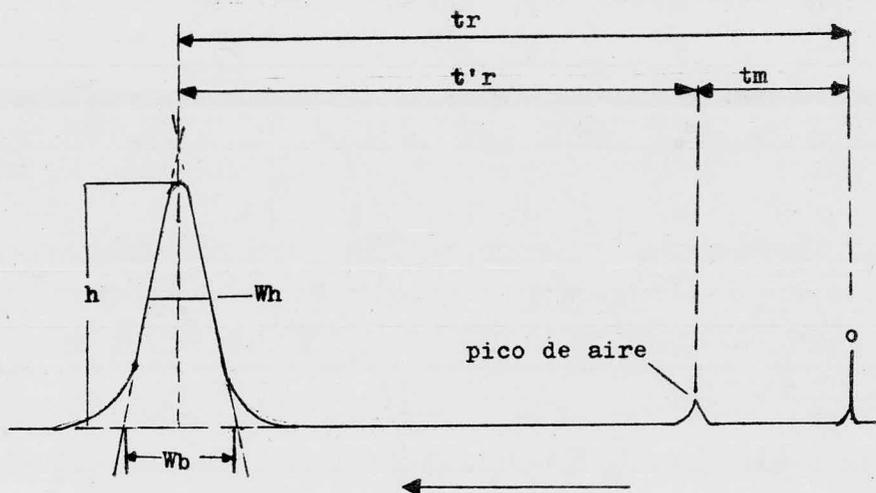


Fig. 8.- Cromatograma típico

Algunos términos fundamentales para un mejor entendimiento del cromatógrafo son dados a continuación:

- a) Flujo (Fc).- El factor de caudal del gas de arrastre o flujo volumétrico del gas acarreador medido a la temperatura de la columna y a la presión de salida.
- b) Volumen de Retención Experimental (Vr).- El volumen de gas de arrastre necesario para que un componente emerja. de las relaciones anteriores podemos ver que:

$$Vr = Tr \cdot Fc$$

- c) Volumen "Muerto" ( $V_m$ ).-- El volumen de retención para un compuesto no retenido por la columna, generalmente aire.

$$V_m = T_m \cdot F_c$$

- d) Volumen de Retención Ajustado ( $V'_r$ ).-- Es igual al volumen de retención experimental menos el volumen muerto

$$V'_r = V_r - V_m$$

- e) Factor de corrección por Gradiente de Presión ( $J$ ).-- Es debido a las diferencias de presión dentro de una columna homogéneamente rellena y con diámetro uniforme. Si  $P_i$  y  $P_f$  son las presiones de entrada y salida respectivamente, entonces:

$$J = \frac{3}{2} \left[ \frac{(P_i/P_f)^2 - 1}{(P_i/P_f)^3 - 1} \right]$$

- f) Volumen de Retención Corregido ( $V^o_r$ ).-- Es el volumen de retención corregido por el gradiente de presión.

$$V^o_r = J \cdot V_r$$

- g) Volumen de Retención Neto ( $V^o_r$ ).-- El volumen de retención ajustado multiplicado por el factor de corrección por gradiente de presión.

$$V^o_r = J \cdot V'_r$$

- h) Retención Relativa ( $r$ ).-- La relación del volumen de retención de un compuesto y el volumen de retención de un patrón. Si llamamos (1) al compuesto y (2) al patrón tendremos que:

$$\frac{V^{\circ}r_1}{V^{\circ}r_2} = \frac{V'r_1}{V'r_2} \neq \frac{Vr_1}{Vr_2}$$

i) Volumen de Retención Específico (Vg).- El volumen de retención neto considerado a 0° por gramo de fase líquida.

$$Vg = 273 \cdot V^{\circ}r / Tw_1$$

Donde  $w_1$  representa el peso total de la fase estacionaria en gramos y T es la temperatura absoluta de trabajo.

j) Coeficiente de Partición (K).- La relación en peso de soluto por unidad de volumen de fase estacionaria al peso de soluto por unidad de volumen en la fase móvil (gas de arrastre).

$$K = \frac{Vg \cdot T \cdot d_1}{273}$$

Donde  $d_1$  es de acuerdo con la definición de partición K, una substancia que entra en la columna establecerá un equilibrio de acuerdo con los valores de la concentración en la fase estacionaria y en la fase móvil; este equilibrio se rompe por efecto de transporte y debe restablecerse consecutivamente, por lo cual este proceso debe considerarse en varios pasos discontinuos de equilibrio llamados " platos teóricos " en forma similar al término empleado en destilación.

El poder de separación de una columna dependerá entre otros factores, del intercambio entre la muestra --

y la fase líquida; en otras palabras, mientras más etapas de equilibrio existan, mayor será la eficiencia de separación. El valor del número de platos teóricos -- puede obtenerse de un cromatograma a partir de la expresión siguiente:

$$n = 16 (tr/Wb)^2$$

$$o \quad n = 5.54 (tr/Wh)^3$$

A partir del número de platos ( $n$ ) y conociendo la longitud de la columna ( $L$ ) podemos encontrar el valor de la altura equivalente de un plato teórico (HETP) o  $H$ .

$$H = L/n$$

Con base en consideraciones cinéticas, Van Deemter y Jones encontraron una ecuación que relaciona  $H$  con los parámetros de la columna y el flujo del gas de arrastre; esta ecuación en forma simplificada corresponde a la siguiente expresión:

$$H (\text{HETP}) = A + B/u + C \cdot u$$

Donde  $u$  representa la velocidad lineal promedio del gas de arrastre, que se obtiene de:

$$u = L/t_m$$

Los factores  $A$ ,  $B$  y  $C$  dependen de la columna y de las condiciones de operación; deben ser lo más pequeños posible con el objeto de tener una altura equivalente pequeña. Si se grafica  $H$  en función de  $u$  se obtiene un valor óptimo de  $u$  para obtener eficiencia máxima de la columna.

Los factores  $A$  y  $B$  constituyen la contribución por parte de los efectos de difusión al ensanchamiento de los

picos. A es independiente del flujo y es pequeño para columnas con empaque bien distribuido y soporte de tamaño uniforme. B representa la difusión de la muestra a la fase gaseosa, este término disminuye al aumentar el flujo del gas de arrastre y al aumentar el peso molecular de la muestra y del gas de arrastre.

El término C en la ecuación de Van Deemter describe la resistencia a la transferencia de masa entre una fase y la otra.

Para poder juzgar la eficiencia de una separación se emplea el término denominado "resolución". La resolución (r) expresa la separación entre dos picos adyacentes; la expresión es la siguiente:

$$r = \frac{2 d}{Wb_1 + Wb_2}$$

en que d representa la distancia entre los puntos máximos de los picos y  $Wb_1$  y  $Wb_2$  los anchos de los picos en la base para el compuesto 1 y 2 respectivamente.

#### PRINCIPALES FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA SEPARACION CROMATOGRAFICA

Disolventes.- Estos se seleccionan con base en la solubilidad del compuesto y el tiempo de elución del disolvente, comparado con el tiempo de elución del compuesto a analizar, evitando interferencia del disolvente.

De acuerdo al detector usado, es importante seleccionar un disolvente que no interfiera con la sensibilidad

dad de detección.

Muestra.— La muestra inyectada puede ser sólida, líquida o gaseosa, se debe procurar la evaporación casi instantánea al introducirse.

Para muestras gaseosas se emplean válvulas especiales de vidrio o acero que permiten conocer la cantidad de muestra inyectada. Para muestras sólidas a disolventes seguido de su inyección con jeringa hipodérmica o jeringas especiales en forma de espátula.

Las muestras líquidas son inyectadas a la columna por medio de una jeringa de vidrio, la cantidad de la muestra tiene una relación directa con el tiempo de retención. La introducción de la muestra al sistema  cromatográfico debe hacerse lo más rápidamente posible, y la cámara de inyección se debe encontrar a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de ebullición del compuesto menos volátil de la mezcla.

En general, el tamaño de la muestra debe ser lo más pequeño posible con el objeto de evitar por ejemplo volatilización incompleta o difusión de la muestra. Con el uso de un detector de conductividad térmica se recomienda una muestra de 1-10 microlitros (muestra líquida) y de 1-10 ml (muestra gaseosa); con detector de ionización y captura de electrones un tamaño de muestra de 0.1-1 microlitro se puede usar.

R

En este aspecto, sólo las técnicas de adsorción atómica o espectrometría de fluorescencia atómica pueden competir con la cromatografía de gases.

Temperatura de Inyección.- Al insertar la aguja de la jeringa completamente y vaciar su contenido, se deja un lapso de 5 segundos antes de removerla. La columna es acondicionada haciendo 2 o 3 inyecciones de muestra antes de iniciar un estudio. La volatilidad y propiedades de elución determinan esta temperatura; las cuales generalmente se mantienen 20 o 30° arriba de la temperatura de columna, para asegurar la evaporación de la muestra y evitar la condensación, esto favorece a una elución de picos agudos y simétricos. Altas temperaturas deben evitarse para que los quelatos menos estables de la mezcla no sufran descomposición.

El intervalo de temperatura para trifluoroacetilacetatos es 135-180° y en algunos casos hasta 200° dependiendo del quelato a cromatografiar.

Columna.- Es importante minimizar la interacción de los compuestos a ser cromatografiados con el material de columna, soporte sólido y fase líquida, por el uso correcto de materiales para lograr la máxima sensibilidad.

Frecuentemente, el uso de columnas metálicas (acero inoxidable, cobre, aluminio) puede guiar a reacciones de la pared de la columna con el compuesto o puede catalizar su descomposición por lo que son necesarios mate-

riales inertes. Las columnas de PTFE (teflón) y vidrio de borosilicato (para temperaturas más altas) se han usado recientemente. La longitud usual de la columna es de 6-20 pies y de 1/8 O 1/4 de pulgada (2-6 mm de diámetro interno), en caso de que la longitud sobrepase - los 20 pies es recomendable usar columnas capilares.

Es deseable además, seleccionar las columnas que dan - temperaturas de elución más bajas, en estas el soporte de material sólido está solo finamente recubierto con menos de 1% de fase líquida. Las columnas generales - contienen ordinariamente un recubrimiento de soporte sólido con 10 % de fase líquida.

Los parámetros óptimos de columna son determinados por observación de : (1) simetría de pico, (2) ancho de pico, (3) tiempo de retención, (4) sensibilidad y (5) - grado de separación.

Soporte.- El soporte tiene como finalidad la de aumentar la superficie efectiva de contacto entre el vapor de la muestra y la fase estacionaria. En general, el - soporte sólido debe tener las siguientes características: (a) superficie específica grande (1-20  $\text{m}^2/\text{g}$ ); (b) estructura porosa con diámetro uniforme e igual o inferior a 10 micras por poro; (c) debe ser inerte, no tener interacción química o adsorción por la muestra; (d) las partículas deben ser de tamaño y forma uniforme; (e) debe tener resistencia mecánica y no romperse fácilmente.

La inertabilidad del soporte puede ser incrementada por varias formas: silanización con reactivos tales como hexametildisilazano o dimetilsilildicloruro, produciendo un buen efecto en los tiempos de retención, otra forma es tratamiento con álcali o ácido seguido por lavados de tratamiento térmico. Para seleccionar el soporte es necesario tomar en cuenta la fase estacionaria. Si este se va recubrir con una fase estacionaria no polar (muestras no polares) el soporte no necesita tratamiento, pero si las muestras son polares se recomienda el lavado con ácido y la silinización.

Los materiales más favorables para análisis de inorgánicos son tierras diatomáceas tratadas, las que dan una alta calidad al soporte con un grado moderado de adsorción. Menos usados son los soportes de teflón y microesferas de vidrio, polímeros porosos, gel de sílice alúmina y grafito, se conocen comercialmente como Gas Chrom-CLH, Chromosorb W, Gas Chrom-Z, abalorios de vidrio, Neosorb-NQ, Celite, Anakrom, etc.

Algunas características de soportes sólidos de chromosorb son:

Chromosorb A.- Usado en cromatografía preparativa, puede emplearse hasta con 25 % de fase estacionaria, no es frágil ni adsorbente.

Chromosorb G.- Para compuestos polares, de mayor resistencia que el chromosorb W; se emplea con un bajo porcentaje de fase líquida.

Chromosorb P.- Tiene mayor adsorción que los demás, se emplea sobre todo para hidrocarburos.

Chromosorb T.- Muy inerte, para compuestos muy polares o reactivos tales como agua, dióxido de azufre, halógenos. Es poco eficiente y debe usarse en caso extremo.

Chromosorb W.- Similar al Celite 545, frágil pero de alta eficiencia, uso general.

Teflón.- Se emplea con detectores de conductividad térmica para separaciones de agua, amoníaco, etc. Difícil de recubrir y el porcentaje de fase estacionaria no debe pasar del 10 %. Está siendo reemplazado por polímeros porosos.

Esferas de vidrio.- Para compuestos muy polares; el recubrimiento es muy bajo (máximo 3 %).

En caso de no disponer de soporte con las características de tamaño de partícula se puede aplicar la regla de Purnell: "El diámetro interno de la columna debe ser por lo menos 8 veces mayor que el diámetro de las partículas del soporte sólido.

Fase Estacionaria.- Una regla simple para seleccionar este material es: "la fase líquida debe tener características fisicoquímicas semejantes a la muestra por analizar". Así por ejemplo, para un éster orgánico utilizaremos un poliéster, para una muestra polar emplearemos una fase líquida polar, para una muestra semi-polar se usará una fase líquida semi-polar. Debido a las relativas altas temperaturas usadas, la fase líquida

debe poseer baja volatilidad, alta estabilidad térmica y ser químicamente inerte. Las más comunmente usadas son hidrocarburos de alto peso molecular, por ejemplo, Apiezon L; gomas y aceites de silicón, por ejemplo, PEG-6000, QF-1, SE-30, DC-550, XE-60, y E-350 y ultimamente polímeros porosos; estos compuestos son no-polares y moderadamente polares.

La cantidad de fase líquida estacionaria varía dependiendo del soporte sólido empleado y el compuesto a cromatografiar; la relación de disolvente/soporte sólido está reportada en la Tabla VI. Con lo tratado hasta aquí podemos seleccionar la columna a emplear, la Tabla VII resume las principales recomendaciones para ello.

TABLA VI

Soporte	ml de disolvente/g de soporte
Chromosorb P	1.5
Chromosorb W	2.0
Chromosorb G	0.5
Chromosorb T	1.0
Fluoropack	0.8

TABLA VII

Material	Para muestras biológicas y pesticidas: Vidrio. En general: Metal.
Diámetro	1/8 in para aplicaciones generales. 1/4 in para análisis de trazas.
Longitud	Hasta 20 ft para columnas rellenas de- pendiendo de la resolución deseada. Pa- ra longitud mayor, usar columnas capi- lares.
Fase Estacio- naria	Similar en características fisicoquími- cas a la muestra.
Soporte Sólido	Análisis generales: Chromosorb W. Pes- ticidas y esteroides: Chromosorb G. Hi- drocarburos: Chromosorb P. Muestras polares: lavado con silaniza- do. Semi-polares: lavado con ácido. No polares: sin tratamiento.
Tamaño de las partículas -- del soporte	Columnas 1/8 in: 80-100 mallas Columnas 1/4 in: 60-80 mallas
% de fase Es- tacionaria	Columnas 1/8 in: hasta 10 %. 1/4 in: - hasta 20 %. Muestras poco volátiles: - hasta 3 %. Muestras muy volátiles: has- ta 30 %. Soportes tratados: hasta 3 %.

Gas Transportador.- El gas de arrastre debe cumplir varios requisitos entre los cuales se encuentran:

- a) Pureza.- Alguna impureza en el gas de arrastre equivale a una muestra adicional, diferente a la deseada, que produce un pico en el cromatograma.
- b) Sensibilidad.- Debido a la fluidez del gas de arrastre en el sistema, producirá una señal de fondo que influirá sobre la sensibilidad de acuerdo al detector empleado.
- c) Velocidad.- La velocidad del gas de arrastre influirá en la velocidad de difusión de los componentes de la mezcla dentro de él mismo.

La velocidad de flujo del gas de arrastre en la columna está determinado por las volatilidades y propiedades de elución, este flujo repercute en la sensibilidad del detector, por ejemplo, con un detector de emisión de microondas, el área de respuesta es proporcional al recíproco del flujo, por lo que en estos casos se procura usar velocidades de flujo tan bajas como sea posible. El detector de conductividad térmica compara la conductividad térmica de la mezcla de la muestra y el gas de arrastre contra el gas de arrastre puro, por lo que estas conductividades se deben encontrar con un valor alejado entre sí. Con el detector de ionización de flama, el gas de arrastre no tiene - -

importancia ya que éste detector se basa en diferencias de concentración dando una respuesta proporcional a la masa total por unidad de tiempo.

El intervalo de flujo óptimo es 50-300 ml/min, los gases usados deben ser químicamente inertes con los compuestos a cromatografiar, tales son por ejemplo: Helio, Hidrógeno, Argón y Nitrógeno. Experiencias llevadas a cabo por diferentes investigadores muestran que la velocidad óptima del gas de arrastre será menor para gases de mayor densidad tales como Nitrógeno y Argón y mayor para los de baja densidad tales como Helio e Hidrógeno; otra recomendación es la de mantener el paso de gas transportador por 5 min más, después de cada experimento, para remover huellas de metal en la inyección y/o columna cromatográfica.

Para seleccionar el gas de arrastre se puede basar en la Tabla VIII.

Un método modificado incluye la adición de vapor del ligando (Htfa) en la corriente del gas de arrastre, con un mejoramiento de las curvas de elución, obteniendo cromatogramas claros y fáciles para realizar su evaluación cuantitativa. Las condiciones de operación del cromatógrafo son casi las mismas en ambos casos.

Temperatura de Columna.- Las respectivas propiedades de elución y volatilidades de los compuestos determinan la temperatura de columna a emplear. Es notorio

TABLA VIII

---

Pureza	Usarlo siempre con 99 % de pureza, - para mayor seguridad usar un filtro antes de la entrada del gas al cromatógrafo.
Detectores	
Conductividad Térmica	Use Helio ó Nitrógeno con excepción de los análisis en los cuales debe - determinarse Helio o Hidrógeno.
Ionización de Flama	Use Helio, Nitrógeno o Argón. El Helio permite análisis más rápidos.
Captura de Electrones	Al emplear corriente continua use <u>Ni</u> trógeno. Con corriente pulsante use Argón con 5 % de metano.
Velocidad del gas	Seleccionarla de acuerdo al gas, columna y muestra. Intervalo probable: 50-300 ml/min.

que debido a la estabilidad térmica de los trifluoro--acetilacetatos se pueden cromatografiar a temperaturas más altas que las comunmente empleadas; a una temperatura de columna óptima los picos cromatograficos - son agudos, simétricos y de poco tiempo de retención, permitiendo una más fácil medición. El intervalo usual de temperaturas de la columna es de 100° a 180°.

---

Sensibilidad y Sistemas de Detección.- El éxito de la cromatografía de gases como medida de evaluación de especies inorgánicas depende particularmente de su sensibilidad, la cual debe ser por lo menos del mismo nivel que los otros métodos empleados para análisis.

Diferencias en la sensibilidad de detección de trifluoroacetilacetatos metálicos es producida por el metal presente, independientemente del ligando o detector empleado, también es afectada por la estabilidad térmica del quelato. El efecto de fluoración del ligando es la mayor afinidad electrónica, dando como resultado una mayor eficiencia en algunos casos (detector de captura de electrones) y en menor grado en otros. Por las causas mencionadas, es de importancia escoger el detector adecuado, los comunmente empleados son:

Detector de Conductividad Térmica.- No es destructivo pero de sensibilidad moderada, es útil para estudios preliminares y se denomina algunas veces Detector Universal porque tiene respuesta para todas las sustancias excepto el gas de arrastre. La sensibilidad de este detector se mide generalmente en unidades Dimbat-Porter-Stross, la fórmula para su cálculo es:

$$S = \frac{A C_1 C_2 F_c}{m}$$

en que: A = área del pico en  $\text{cm}^2$

$C_1$  = sensibilidad del registrador (mV/cm)

$C_2$  = Inverso de la vel. de registro (min/cm)

$F_c$  = Flujo de gas de arrastre a la salida a la temperatura de columna (ml/min)

$m$  = Peso de la muestra del pico correspondiente (mg)

$$F_c = \frac{T_c}{T_a} F_a$$

en que:  $T_c$  = Temperatura de la columna ( $^{\circ}K$ )

$T_a$  = Temperatura ambiente ( $^{\circ}K$ )

$F_a$  = Flujo a la temperatura ambiente (ml/min)

El Detector de Ionización de Flama es el más ampliamente empleado, con mejor sensibilidad que el anterior, es destructivo y no-selectivo. La sensibilidad de este detector se puede calcular por medio de la siguiente fórmula:

$$S = \frac{h \cdot W_h}{m}$$

en que:  $h$  = Altura del pico (amperios)

$W_h$  = Ancho del pico a media altura (segundos)

$m$  = masa de la muestra que corresponde al pico correspondiente (g)

La misma ecuación expresada en términos de longitud como en el caso del detector de conductividad térmica:

$$S = \frac{h \cdot W_h}{m} = \frac{h' \cdot C_1 \cdot W' \cdot h \cdot C_2}{m} = \frac{h' \cdot W' \cdot h \cdot C_1 \cdot C_2}{m} = \frac{A \cdot C_1 \cdot C_2}{m}$$

en que:  $h'$  = Altura del pico (cm)

$W' \cdot h$  = Ancho del pico a media altura (cm)

- $C_1$  = Sensibilidad del registrador (amp/cm)  
 $C_2$  = Inverso de la vel. de registro (seg/cm)  
 $m$  = masa en gramos

A diferencia del detector de conductividad térmica la sensibilidad en este caso no es corregida por el término  $F_c$ .

El Detector de Captura de Electrones provee mucha más alta sensibilidad que los mencionados anteriormente y es el más usado para los quelatos estudiados aquí, no es destructivo y muy selectivo; una forma sencilla de encontrar la sensibilidad de éste detector es dividiendo la cantidad mínima detectable en moles por el ancho del pico en segundos.

Menos comunmente empleados son los detectores de Masa Espectrométrica, Flama Fotométrica y Emisión de Microondas, éste último también empleado frecuentemente para la determinación de quelatos fluorados. Las recomendaciones generales para seleccionar el detector están reportadas en la Tabla IX.

TABLA IX

---

<p>Conductividad Térmica</p>	<p>Usos: Universal, particularmente gases inorgánicos, agua, hidrocarburos.</p> <p>Sensibilidad: Moderada, depende de la concentración de la muestra en el gas de arrastre.</p> <p>Linearidad: Buena, necesario el uso de factores de corrección para cálculos cuantitativos.</p> <p>Problemas: Combustión por exceso de aire u oxígeno en la muestra, difícil de limpiar.</p>
<p>Ionización por Flama</p>	<p>Usos: Análisis en que no se desee registrar el agua o gases inertes (bebidas alcohólicas).</p> <p>Sensibilidad: Alta, excepto para gases inorgánicos y agua.</p> <p>Linearidad: Buena, los factores de corrección son casi iguales para muestras similares.</p> <p>Problemas: Contaminación.</p>
<p>Captura de Electrones</p>	<p>Usos: Análisis de pesticidas y productos halogenados.</p> <p>Sensibilidad: Muy alta, en particular los halogenados.</p> <p>Linearidad: Rango muy bajo.</p> <p>Problemas: Contaminación.</p>

---

## PREPARACION DE TRIFLUOROACETILACETONATOS METALICOS

Bis(trifluoroacetilacetato) de Be(II): Be(tfac)<sub>2</sub>.--  
Una solución de sulfato de berilio al 5 % en peso se reguló el pH adicionando 5 g (0.0833 mol) de acetato de sodio por cada 100 ml de solución. La solución regulada del metal se agitó con una solución alcohólica del ligando hasta reacción completa. El precipitado formado se colecta, filtra, lava con agua fría y se seca con aire. El Be(tfac)<sub>2</sub> es un polvo blanco que funde a 112°; el calor de sublimación molar es 7.28 kcal a 38°. Los datos de presión de vapor-temperatura se grafican en la figura 2. La curva de calibración usada en cromatografía de gases se muestra en la figura 10 y los cromatogramas de mezclas que contienen el complejo en las figuras 20, 21 y 22, las condiciones en las que se obtuvieron estos cromatogramas son dadas en la Tabla XIV. El límite de detección con empleo de un detector de captura de electrones es de  $4 \times 10^{-13}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (5,6,17,23).

Bis(trifluoroacetilacetato) de Cu(II): Cu(tfac)<sub>2</sub>.--  
Una solución concentrada de 0.55 ml de NH<sub>4</sub>OH fue añadida a una suspensión acuosa de 1.25 g (0.0081 mol) de -

trifluoroacetilacetona, el complejo de color azul precipitó inmediatamente después de adicionar una solución acuosa de 0.549 g (0.0040 mol) de  $\text{CuCl}_2$ , el producto fue filtrado y el precipitado se seco con aire. El complejo azul de  $\text{Cu}(\text{tfac})_2$  fue recristalizado de tolueno caliente, se secó a  $110^\circ/0.5$  mm Hg. p.f.  $197 - 200^\circ$ ; 12.1 kcal de calor de sublimación molar a  $55^\circ$ . La gráfica de presión de vapor-temperatura se ilustra en la figura 2; la curva de calibración empleada en cromatografía en fase vapor se muestra en la figura 13 y los cromatogramas para el quelato de cobre en las figuras 16,17 y 18, las condiciones de trabajo del cromatógrafo se encuentran en la Tabla XIV. El límite de detección empleando un detector de emisión de microondas a 324.7 nm es  $8 \times 10^{-12}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (5,6,9,23).

Bis(trifluoroacetilacetonato) de Ni(II):  $\text{Ni}(\text{tfac})_2$ . - A una solución de nitrato de níquel al 5 % en peso se le controla el pH por adición de 5 g (0.0833 mol) de acetato de sodio por cada 100 ml de solución. Esta solución resultante se agitó con una solución alcohólica del ligando hasta formación de un precipitado verde, la solución se filtro y el precipitado se lava con agua fría y se seca con aire. El  $\text{Ni}(\text{tfac})_2$  es de color verde, sublima a  $150^\circ/0.5$  mm Hg. La gráfica de presión de vapor-temperatura se muestra en la figura 2; calor

de sublimación molar de 8.14 kcal a  $111^{\circ}$ . El límite de detección para cromatografía de gases empleando un detector de captura de electrones es de  $10^{-11}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (5,6,17).

Bis(trifluoroacetilacetato) de Sn(II): Sn(tfac)<sub>2</sub> --  
Una solución con 0.45 g (2.5 mmol) de dimetóxido de estaño(II) fue añadida a una suspensión acuosa con 0.77 g (5 mmol) de trifluoroacetilacetona. El precipitado formado es colectado, filtrado y secado con aire; también se puede preparar por reacción de 3.5 g (13.2 mmol) de bis(metilciclopentadienil) de Sn(II) con 4 g (26.4 mmol) de trifluoroacetilacetona. Complejo de color amarillo, sus datos de presión de vapor-temperatura se encuentran graficados en la figura 2 y el análisis elemental se reporta en la Tabla X. (14).

Bis(trifluoroacetilacetato) de Zn(II): Zn(tfac)<sub>2</sub> --  
El complejo de zinc fue preparado de la misma manera que el correspondiente complejo de cobre. Una solución de 0.55 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  es añadida a una suspensión acuosa de 0.55 g (4.02 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ , el precipitado formado es colectado, filtrado y secado con aire, fue recristalizado de benceno o tolueno caliente. p.f. 168-179 $^{\circ}$ . --  
Estudios de pesos moleculares llevados a cabo en un osmómetro indican que el complejo se encuentra en forma de trímero; un quelato en forma monomérica fue también obtenido con formulación de un dihidrato, p.f. --

186-187°. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (9).

Tetra(trifluoroacetilacetato) de Hf(IV): Hf(tfac)<sub>4</sub>.-- Este trifluoroacetilacetato fue preparado por adición directa de la trifluoroacetilacetona al cloruro de Hf(IV) suspendido en CCl<sub>4</sub>, la mezcla fue brevemente reflujiada. El cloruro de hidrógeno fue rápidamente desprendido, por lo que fue innecesaria la adición de una base, las impurezas insolubles fueron removidas por filtración y el producto fue cristalizado por evaporación del disolvente (tolueno). Sublima a 110°/0.5 mm Hg. (18).

Tetra(trifluoroacetilacetato) de Tl(IV): Tl(tfac)<sub>4</sub>.-- A una solución de talio disuelto en HNO<sub>3</sub> concentrado se le adiciona una solución de NH<sub>4</sub>(tfac), el complejo de talio formado es soluble en agua, fue purificado por recristalización con hexano, seguido por sublimación a 60-100°/0.5 mm Hg. Es un sólido amorfo de color amarillo. Los cromatogramas de mezclas que contienen talio se ilustran en las figuras 20 y 22, en la Tabla XIV se muestran las condiciones a las cuales se operó el cromatógrafo de gases para la obtención de estos cromatogramas. (17).

Tetra(trifluoroacetilacetato) de Zr(IV): Zr(tfac)<sub>4</sub>.-- El quelato fue precipitado por reacción directa del Zr(IV) anhídrido con la trifluoroacetilacetona, la mezcla

fue reflujaada brevemente. Las impurezas fueron removidas por filtración y el producto cristalizado por evaporación del disolvente (tolueno). El producto sublimó a  $110^{\circ}/0.5$  mm Hg. Un cromatograma del complejo de Zr - en mezcla se ilustra en la figura 25, los parámetros - de operación del cromatógrafo de gases se reportan en la Tabla XIV. (18).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Al(III): Al(tfac)<sub>3</sub>. - A una solución de 4.6 g (0.0204 mol) de isopropóxido - de aluminio en 40 ml de benceno se le adicionaron 9.45 g (0.0614 mol) de trifluoroacetilacetona, la solución se dejó reposar a temperatura ambiente por espacio de 2 horas. El benceno y el 2-propanol producidos por la reacción son separados por destilación a presión reducida, el producto restante es secado. p.f.  $121-122^{\circ}$ . - Se obtuvieron 8.9 g (91 %) del quelato blanco de alumi- nio. Calor de sublimación molar  $9.56$  kcal a  $48^{\circ}\text{C}$ . Da- tos cinéticos son mostrados en las Tablas III y IV. Va- lores de presión de vapor-temperatura son graficados - en la figura 2. Los espectros r.m.n. son localizados - en las figuras 5 y 6. La curva de calibración empleada en cromatografía de gases se ilustra en la figura 13 y los cromatogramas en las figuras 16, 17, 20, 21, 23, - 24, 25 y 26; las condiciones de operación son reporta- das en la Tabla XIV. El límite de detección utilizando un aparato de emisión de microondas a  $396.2$  nm es  $2 \times 10^{-11}$  g y empleando un detector de captura de electron

de  $7 \times 10^{-11}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (5,6,13,17,23).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Co(III): Co(tfac)<sub>3</sub>.

A 50 ml de alcohol acuoso (40 %) se le adicionan 4.63 g (0.030 mol) de trifluoroacetilacetona, a esta solución se le agregan 3.62 g (0.10 mol) de  $\text{Na}(\text{Co}(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  y 5 ml de  $\text{HNO}_3$  6N, la mezcla se refluja por 0.5 horas. El precipitado verde resultante es colectado, lavado con agua fría, secado con aire y purificado por cromatografía sobre alumina. Se obtuvieron 1.45 g (28 %) de quelato. p.f. para el isómero cis: 129-129.5°, para el isómero trans: 158-158.5°. Datos cinéticos se pueden encontrar en las Tablas III y IV. Espectros r. m. n. son mostrados en las figuras 5 y 6, y las bandas características de los espectros visible y ultravioleta en la Tabla V. El límite de detección en cromatografía de gases empleando un detector de captura de electrones es de  $10^{-11}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (6,13).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Cr(III): Cr(tfac)<sub>3</sub>.

Una mezcla de 2.66 g (0.010 mol) de cloruro de cromo hexahidratado, 5.17 g (0.0345 mol) de trifluoroacetilacetona y 20 g (0.434 mol) de urea en 100 ml de agua fue calentada a baño maría por 7 horas con agitación. Un producto rojizo-violeta fue colectado, lavado con agua fría y secado con aire, después purificado por cromatografía sobre alúmina. Se obtuvieron 2.23 g

(44 %) del quelato. p.f. para el isómero cis: 112-114°, para el isómero trans: 154.5-155. Las bandas características de los espectros visible y ultravioleta se muestra en la Tabla V. La curva de calibración para cromatografía de gases se muestra en la figura 13 y los cromatogramas de mezclas que contienen este quelato, en las figuras 16, 19, 24, 25 y 26; los cromatogramas mostrando la separación de los isómeros cis y trans se encuentran en las figuras 34 y 35. En la tabla XIV se enumeran las condiciones del cromatógrafo. Los límites de detección empleando un detector de emisión de microondas a 357.9 nm es  $3.5 \times 10^{-12}$  g, y con detector de captura de electrones de  $2 \times 10^{-14}$  g. El análisis elemental se reporta en la tabla X. (8,13,18,23).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Fe(III): Fe(tfac)<sub>3</sub>.-- Una solución acuosa (100 ml) conteniendo 2.7 g (0.010 mol) de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O y 5 g (0.0833 mol) de acetato de sodio es agitada con 7.4 g (0.048 mol) de trifluoroacetilacetona en 20 ml de etanol. Después de 10 min un sólido rojo cristalino precipitó, este es colectado, lavado con agua fría y secado con aire. Se obtuvieron 2.8 g (54 %) de quelato. Puede recristalizarse de éter de petróleo y secado a 50°/0.5 mm Hg p.f. 115°. Calor de sublimación molar 20.8 Kcal a 48°C. Los datos de presión de vapor-temperatura son graficados en la figura 2. La curva de calibración útil en cromatografía de

gases se muestra en la figura 13 y un cromatograma en la figura 15, con sus condiciones de operación en la Tabla XIV. El límite de detección empleando un detector de emisión de microondas a 344.1 nm es de  $1.3 \times 10^{-11}$  g. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (5,6,13,23).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Ga(III): Ga(tfac)<sub>3</sub>.-- Se disuelven 0.78 g (0.0112 mol) de galio metálico en agua regia y la solución es evaporada eercanamente a la sequedad; al residuo se le adicionan 25 ml de agua, 25 ml de una solución acuosa conteniendo 5.18 g (0.033 mol) de trifluoroacetilacetona y 5 ml de NH<sub>4</sub>OH concentrado. El precipitado blanco formado se colecta, se lava con agua fría y es secado con aire. La extracción del sólido en benceno y luego la destilación a presión reducida rinde 0.48 g de producto (8 %). p.f. 128-129°. Datos cinéticos son reportados en las Tablas III y IV. Espectros de r.m.n. se muestran en las figuras 5 y 6. La curva de calibración para cromatografía de gases se ilustra en la figura 10 y los cromatogramas en las figuras 19, 20, 21 y 23, las condiciones de trabajo del cromatógrafo se reportan en la Tabla XIV. El límite de detección empleando un detector de emisión de microondas es  $2.7 \times 10^{-12}$  g. El análisis elemental se tabula en la Tabla X. (13,17,23).

Tris(trifluoroacetilacetato) de In(III): In(tfac)<sub>3</sub>.-- Una cantidad de 2.25 g (0.00675 mol) de trifluoro de -

Indio nonahidratado fue convertido a cloruro soluble - en agua por evaporación con HCl 6 N. El cloruro fue to mado en 25 ml de agua y 25 ml de una solución acuosa - conteniendo 3.12 g (0.0202 mol) de trifluoroacetilace- tona, fueron entonces adicionados 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El -- complejo de color marfil formado es colectado, lavado con agua fría y secado con aire. Se obtuvieron 1.2 g - (31 %) de  $\text{In}(\text{tfac})_3$ . Los datos cinéticos son tabulados en la Tabla IV. El espectro de r.m.n. se ilustra en la figura 5. La curva de calibración empleada en cromato- grafía de gases es mostrada en la figura 10 y sus cro- matogramas en las figuras 20 y 23 con sus respectivas condiciones de operación en la Tabla XIV. El análisis elemental se reporta en la Tabla X. (13,17,23).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Mn(III):  $\text{Mn}(\text{tfac})_3$ .- Una solución de 0.32 g (0.002 mol) de  $\text{KMnO}_4$  en 25 ml - de agua fue adicionada a una solución de 1.35 g (0.008 mol) de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua. Inmediatamente des- pués se adicionan 9.5 g (0.062 mol) de trifluoroacetyl acetona y la mezcla es calentada en un baño maría. Du- rante los 10 min iniciales, 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N son adi- cionados lentamente; después de 10 min más la mezcla - se enfría, se colecta el precipitado café oscuro y se seca con aire. El  $\text{Mn}(\text{tfac})_3$  es concentrado por extrac- ciones con 20 ml de etanol. Es recristalizado de bence- no-pentano caliente dando 0.8 g (16 %) de  $\text{Mn}(\text{tfac})_3$ ;

cristales café oscuro de p.f. 113-114<sup>o</sup>. El análisis elemental se reporta en la tabla X. (13).

Tris(trifluoroacetilacetato) de Rh(III): Rh(tfac)<sub>3</sub>.

Una solución de 1.17 g (0.0114 mol) de nitrato de Rodio es tratada con NaHCO<sub>3</sub> sólido hasta un pH de 4. Es entonces adicionado 5.28 g (0.0342 mol) de trifluoroacetona y la mezcla se refluja por 5 horas. Después de regular el pH a 4.5-5.0 con más NaHCO<sub>3</sub>, el reflujo continúa por 15 min más. Finalmente es añadido 1.00 g de trifluoroacetilacetona y la mezcla es refluja por 0.5 hora más. El producto amarillo-naranja es colectado y purificado por cromatografía sobre alúmina. Se obtuvieron 3.21 g (50%) de Rh(tfac)<sub>3</sub> con p.f. 148.5-149<sup>o</sup> datos cinéticos se reportan en la tabla IV. El espectro r.m.n. está dado en la figura 5. La curva de calibración para cromatografía de gases se ilustra en la figura 9 y los cromatogramas en la figura 24 y 25 con sus parámetros de operación en la tabla XIV. El límite de detección usando un detector de captura de electrones es  $2 \times 10^{-13}$  g. El cromatograma que muestra la separación de sus isómeros cis y trans se encuentra en la figura 33. El análisis elemental se reporta en la tabla X. (13).

La tabla X reporta el análisis elemental de algunos trifluoroacetilacetatos metálicos.

TABLA X

Quelato $M^n(C_5H_4O_2F_3)_n$	% Carbono		% Hidrógeno		% Metal	
	Encont.	Calc.	Encont.	Calc.	Encont.	Calc.
Trans-Al	36.9	37.05	2.47	2.49	5.66	5.55
Be	37.93	38.1	2.43	2.54	2.81	2.86
Cis-Co	34.88	34.77	2.52	2.34	II.38	II.37
Trans-Co	34.84	34.77	2.43	2.34	II.27	II.37
Cis-Cr	34.98	35.24	2.34	2.37	10.41	10.17
Trans-Cr	35.34	35.24	2.40	2.37	9.99	10.17
Cu	32.42	32.48	2.19	2.18	17.05	17.19
Trans-Fe	34.86	34.98	2.17	2.35	II.10	10.84
Trans-Ga	34.16	34.06	2.45	2.29	13.29	13.18
Trans-In	31.42	31.39	2.31	2.11	20.28	19.99
Trans-Mn	35.20	35.04	2.39	2.35	10.75	10.68
Ni					16.10	10.09
Cis-Rh	32.23	32.05	2.21	2.15	18.22	18.31
Trans-Rh	31.93	32.05	2.14	2.15	18.07	18.31
Sn	28.3	28.27	1.95	1.89		
Th	28.4	28.4	2.1	1.9		
U	30.25	28.2	2.5	1.9		
Zn	30.67	32.33	2.76	2.17	18.17	17.60

## GRAFICAS Y EVALUACION

Cromatogramas.- Los cromatogramas son obtenidos a unas condiciones determinadas de operación y en un tipo determinado de columna. La Tabla XI muestra algunos tipos de columna usadas en la separación e identificación de quelatos metálicos, estos datos serán referidos más adelante a cada cromatograma.

Curvas de Calibración.- Estas gráficas fueron construidas pesando cantidades progresivas y conocidas del trifluoroacetilacetato metálico (de 10 a 100 mg) y aforadas a 10 ml con acetona o benceno. De estas soluciones se tomó 1 microlitro de cada una, para inyectarlas al cromatógrafo de gases.

Existen varias formas de construir las curvas de calibración, una es graficar el área bajo la curva en  $\text{mm}^2$  presentada a cada concentración de quelato. Otro método es graficar altura de pico contra concentración y la tercera forma es el método estándar interno, el estándar generalmente usado es hexacloroetano o hexadecano.

TABLA XI

Columna	Fase Estacionaria	% en peso de recubrimiento	Volumen Retenido (ml)	Soporte Sólido	Tamaño de malla	Tamaño de Columna (mmxcm)
1	Silicon DC-550	10	584	GC-CLH	80-100	4 x 150
2	Silicon DC-550	10	90	Chrom-W	60-80	5 x 100
3	Silicon DC-550	5	263	GC-CLH	80-100	4 x 75
4	Aceite Silicon	0.5	--	Vidrio	60-80	3 x 120
5	Silicon DC-550	0.5	--	Vidrio	60-80	3 x 120
6	Silicon XE-60	2.5	75	GC-CLH	80-100	4 x 75
7	Silicon <del>XE-60</del>	0.5	26	GC-CLH	80-100	4 x 150
8	Silicon 710-R	0.5	--	Vidrio	60-80	4 x 120
9	Aceite S. KF-96	10	265	GC-CLH	80-100	4 x 150
10	Apiezon-L	10	157	GC-CLH	80-100	4 x 150
11	Apiezon-L	10	--	Univ. B	80-100	5 x 60
12	Apiezon-L	1	90	Vidrio	60-80	5 x 100
13	Apiezon-L	0.5	33	Neo-NQ	40-80	4 x 150
14	Silicon SE-30	0.5	--	Vidrio	60-80	3 x 45
15	Aceite Silicon	0.2	--	Vidrio	60-80	3 x 100
16	Tergitol NPX	0.5	--	Haloport	-	3 x 120
17	PEG-1500	10	--	GC-CLH	80-100	4 x 150
18	PEG-1500	0.5	66	GC-CLH	80-100	4 x 150
19	Cera Kel-f	10	224	GC-CLH	80-100	4 x 150
20	Silicon SE-30	10	282	GC-CLH	80-100	4 x 150

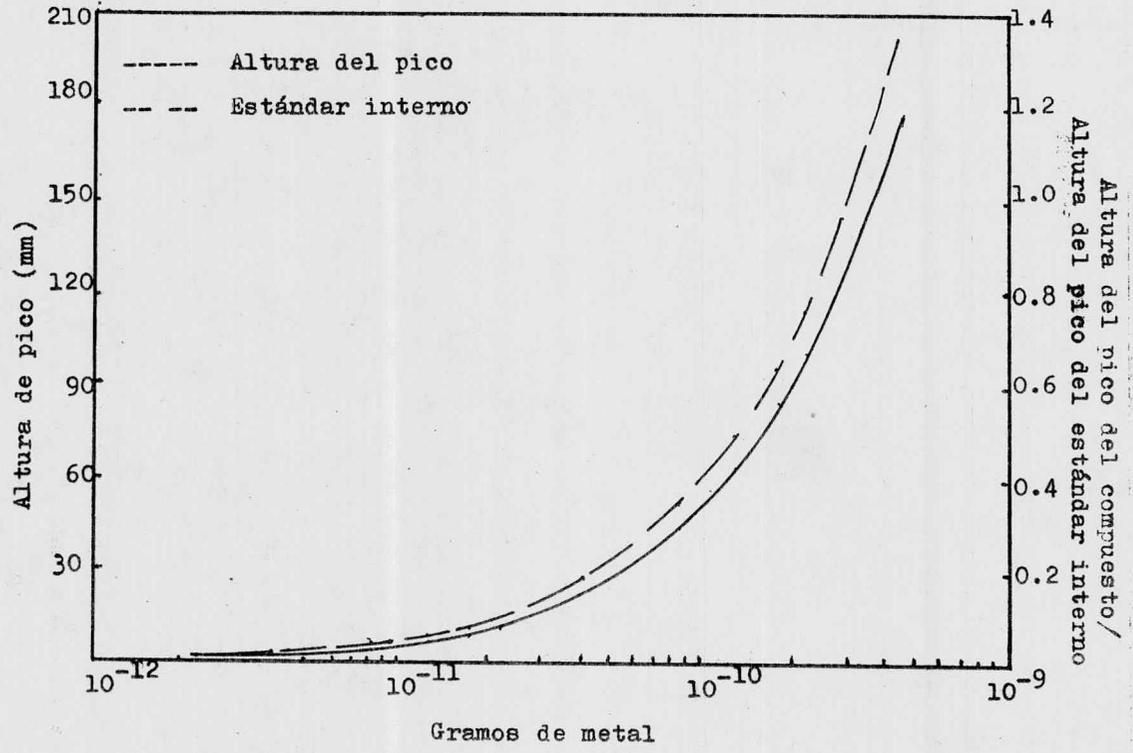
Se debe procurar que estas curvas representen funciones lineales cuya ordenada al origen sea igual al cero, para una mejor medición de la muestra. Aunque en algunos casos, por ejemplo, cuando se emplea un sistema de detección con detector de ionización de flama, la función es lineal, pero usualmente no pasa a través del origen, debido principalmente al proceso de combustión.

A continuación se enumerarán los cromatogramas resultantes, indicando las condiciones en que se obtuvieron y los tipos de columna del cromatógrafo empleadas, así como observaciones de las gráficas.

La Figura 9 ilustra la gráfica de calibración para  $\text{Rh}(\text{tfac})_3$  usando los métodos propuestos: altura de pico contra concentración y el método estándar interno (altura de pico del compuesto sobre altura del pico del estándar interno).

Las curvas de calibración para los trifluoroacetilacetatos de Berilio, Galio e Indio son mostradas en la Figura 10, en este caso se usó un detector de emisión de microondas a 234.9 nm, 417.2 nm y 451.1 respectivamente, un flujo de gas de arrastre de 80 ml/min y una temperatura de columna de  $110^\circ$  para el quelato de Berilio,  $120^\circ$  para el complejo de Galio y  $140^\circ$  para el compuesto de Indio.

Fig. 9.- Curva de Calibración de Rh( $t_{fac}$ )<sub>3</sub> empleando diferentes métodos. (19).



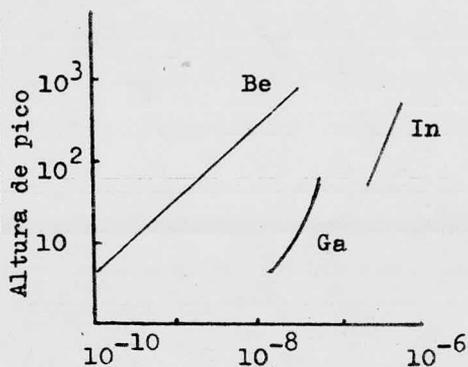


Fig. 10.- Curvas de Calibración para los trifluoroacetilacetatos de Berilio, Galio e Indio. (23).

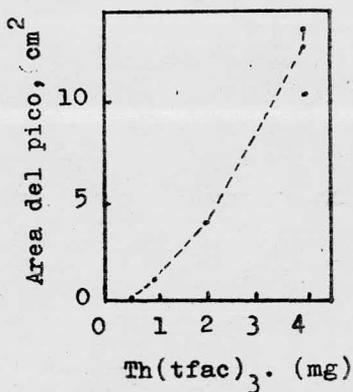


Fig. 11.- Curva de Calibración para el Th(tfac)<sub>4</sub>. El área puede calcularse por medio de un integrador electrónico (11).

Otro tipo de curva de calibración (área del pico contra concentración) es mostrada en la Figura 11, para  $\text{Th}(\text{tfac})_4$  disuelto en benceno.

La adición de vapor del ligando al gas de arrastre produce un mejoramiento en las curvas de calibración y elución; la Figura 12 ilustra la variación que existe en el área de pico del quelato cuando es usado Helio y Helio-Trifluoroacetilacetona (He-Htfa) como gas transportador, la preparación de la columna es dada en la Tabla XI (columna 6), a una temperatura de columna de  $180^\circ$  y tamaños de muestra de 10 microlitros de solución de  $\text{Th}(\text{tfac})_4$  al 20 % (peso/volumen) en acetona.

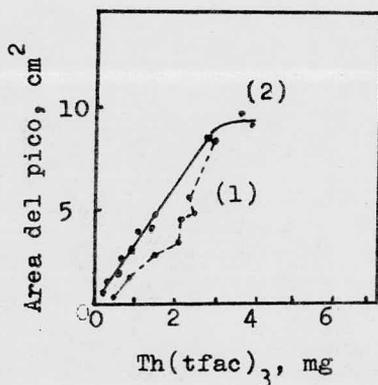


Fig. 12.- Curva de Calibración del  $\text{Th}(\text{tfac})_4$  usando (1) He y (2) He-Htfa, como gas de arrastre. (11).

Las curvas de calibración de los quelatos de Cobre, Hierro, Aluminio y Cromo son mostradas en la Figura 13. Las condiciones cromatograficas son: flujo 100 ml/min, temperatura de columna 120°, excepto para Aluminio, que fue de 110°, se empleo un detector de emisión de microondas a 324.8 nm, 372.0 nm, 396.2 nm y 425.4 nm respectivamente.

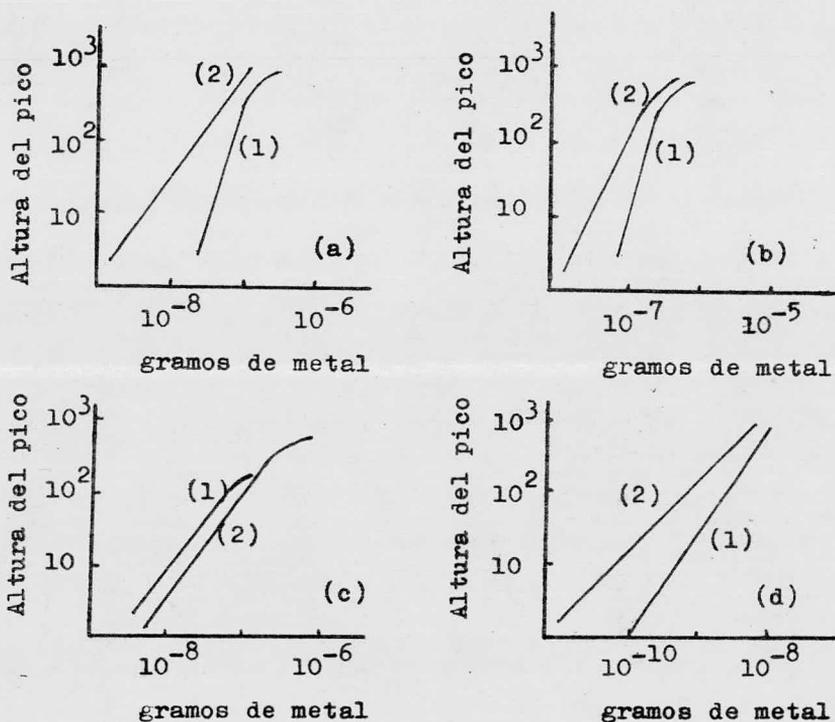


Fig. 13.- Curvas de Calibración para los quelatos de (a) Cu, (b) Fe, (c) Al y (d) Cr. El gas de arrastre es - (1) Ar y (2) Ar-Htfa. (23).

Las curvas de calibración para los quelatos de Uranio y Torio son mostradas en la Figura 14, usando unicamente Helio-Trifluoroacetilacetona como gas de arrastre. En la columna 3 de la Tabla XI se pueden ver las características en la preparación de la columna.

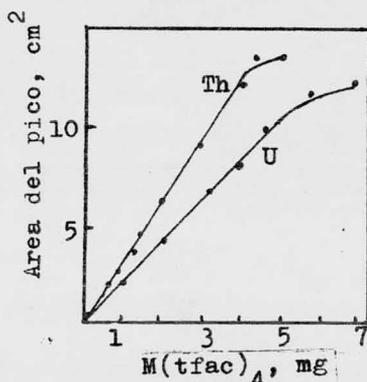


Fig. 14.- Curvas de Calibración para (1)  $\text{Th}(\text{tfac})_4$  y (2)  $\text{U}(\text{tfac})_4$  empleando He-Htfa como gas de arrastre (11).

En la Figura 15 se muestra el cromatograma del trifluoroacetilacetionato de  $\text{Fe}(\text{III})$  empleando Helio y Helio--Trifluoroacetilacetona como gas transportador, en ella se nota la conveniencia del uso de He-vapor del ligando como gas de arrastre, mejorando la agudeza del pico cromatografico. El cromatograma fue obtenido en una columna tipo 3 de la Tabla XI, a una temperatura de columna de  $140^\circ$ . La elución no es cuantitativa ya que -- las condiciones no son las óptimas.

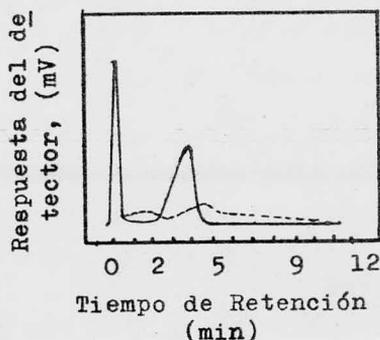


Fig. 15.- Cromatograma de  $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ , empleando (1) He y (2) He-Htfa como gas de arrastre. (11).

En una columna de borosilicato de 3 ft x 1/8 in. empacada con microesferas de vidrio (60 - 80 mallas) cubierta con 0.2 % de aceite de silicon, se obtuvo un cromatograma de la mezcla de trifluoroacetilacetatos de Aluminio, Cobre y Cromo, disueltos en benceno y empleando  $\text{nC}_{16}\text{H}_{34}$  como estándar interno. La temperatura de la columna se mantiene a  $100^\circ$  y el gas de arrastre a un flujo de 40 ml/min, utilizando un detector de flama de hidrógeno. Este cromatograma es mostrado en la Figura 16, los picos superpuestos y la falta de agudeza de los mismos, es debido a la incompleta separación de los quelatos en la columna.

El cromatograma de los quelatos de Aluminio y Cobre es mostrado en la Figura 17. Las condiciones cromatográficas son:  $140^\circ$  la temperatura de columna,  $180^\circ$  la

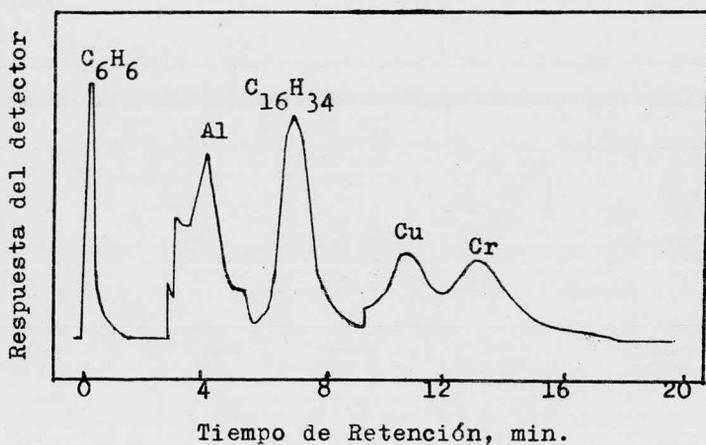


Fig. 16.- Cromatograma de trifluoroacetilacetatos de Aluminio, Cobre y Cromo. (20).

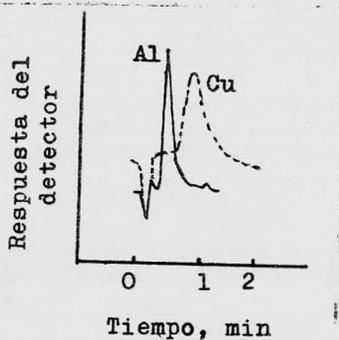


Fig. 17.- Cromatograma de los quelatos de -- Aluminio y Cobre, usando Ar-Htfa como gas de arrastre. (21).

temperatura de inyección, un gasto de 80 ml/min de una mezcla de Ar-Htfa. En la columna 14 de la Tabla XI se pueden ver las características en la preparación de la columna.

La Figura 18 ilustra el cromatograma de los quelatos - de Cobre y Cromo, a una temperatura de columna de  $120^{\circ}$  y un flujo de 80 ml/min de Argón. Se utilizó un detector de emisión de microondas a 324.8 nm y 425.4 nm respectivamente. En los dos casos, el primer pico corresponde al disolvente.

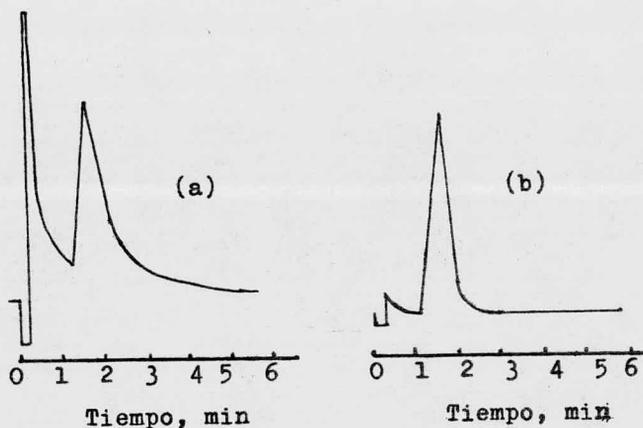


Fig. 18.- Cromatograma de una mezcla de trifluoroacetilacetatos de (a) Cobre y (b) Cromo. (23).

El cromatograma de una mezcla de 985 ppm de  $\text{Ga}(\text{tfac})_3$  y 10 ppm de  $\text{Cr}(\text{tfac})_3$  en benceno, se muestra en la figura 19, para ello fue usada una columna de vidrio de borosilicato de 0.6 m x 4.8 mm, empacada con Universal B y cubierta con 10 % de Apiezon L; la temperatura de la columna es de  $130^\circ$ , flujo de 55 ml/min de Argón, -- los tiempos de retención para el quelato de Cromo es 3.3 min y para el de Galio de 3.10 min. La superposición de los picos en el cromatograma indica que la separación fue incompleta.

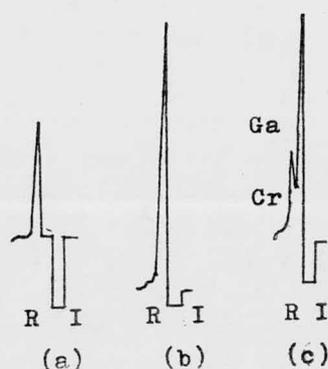


Fig. 19.- Cromatograma de trifluoroacetil-acetonatos de Cromo y Galio usando un detector de emisión de microondas. (a) Cromo 357.8 nm, (b) Galio 284.4 nm y (c) Cromo y Galio a 247.9 nm. Donde R significa ignición e I es inyección. (22).

El uso de un programador de temperatura en la separación parcial de trifluoroacetilacetatos de Berilio, Aluminio, Talio, Galio e Indio es ilustrado en la Figura 20; el cromatograma fue obtenido en una columna de vidrio de 4 ft x 4 mm, empacada con 25 g de microesferas de vidrio (60 - 80 mallas), cubierta con 0.5 % de aceite de silicon 710R; las condiciones cromatográficas son: flujo de 79 ml/min de Helio, temperatura de columna a 120°, temperatura de inyección a 135°, con detector de conductividad térmica. Es notorio que el uso de un programador de temperatura produce en éste caso, picos agudos y simétricos, es decir, la separación es cuantitativa y completa.

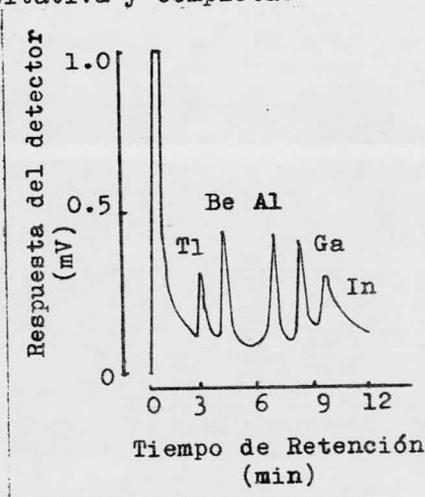


Fig. 20.- Cromatograma de una mezcla de quelatos de Aluminio, Berilio, Galio, - Indio y Talio usando un programador de temperatura de 85-160° a razón de 7.9° por minuto. (17).

Las Figuras 21, 22 y 23 muestran los cromatogramas obtenidos en una columna preparada de acuerdo a las características señaladas en la Tabla XI (columna 8). -- Las condiciones cromatográficas son: flujo de 79 ml/min de Helio, 135° la temperatura de inyección, se emplea un detector de conductividad térmica; las respectivas temperaturas de columna son 115°, 85° y 120° provocando tiempos de retención diferentes, por ejemplo, si comparamos la Figura 21 con la Figura 22, se aprecia el cambio en el tiempo de retención para el quelato de Berilio; así también, de la Figura 21 con la Figura 23, se ve la variación en el tiempo de retención para el quelato de Galio. En los tres casos, la separación de la mezcla es completa aunque no siempre cuantitativa.

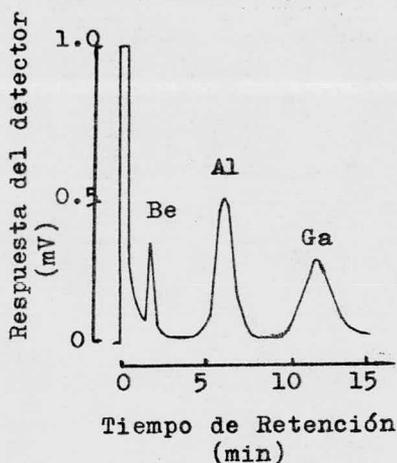


Fig. 21.- Cromatograma de trifluoroacetilacetatos de Berilio, -- Aluminio y Galio. (17).

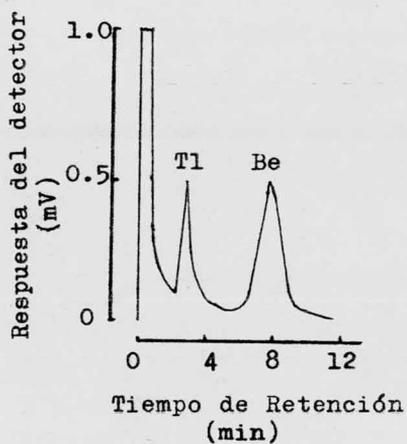


Fig. 22.- Separación de trifluoroacetilacetatos de Berilio y Talio. (17).

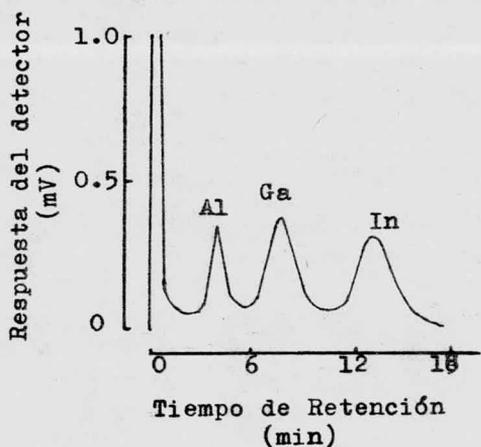


Fig. 23.- Cromatograma de quelatos de Aluminio, Galio e Indio. (17).

La Tabla XII indica el orden de elución de varios trifluoroacetilacetatos metálicos, obtenidos en una columna de vidrio de 4 ft x 4 mm, empacada con 25 g de microsferas de vidrio (60 - 80 mallas), cubierta con 0.5 % de aceite de silicon 710R; las condiciones cromatográficas fueron: 125° la temperatura de la columna, y flujo de 83 ml/min. La experiencia se suspendió a los 13 min sin obtener el pico del trifluoroacetilacetato de Torio. Este orden de elución está acorde con lo mencionado antes, respecto a las presiones de vapor.

TABLA XII

Quelato	Tiempo de retención (min).
Al (tfac) <sub>3</sub>	2.6
Ga (tfac) <sub>3</sub>	4.8
Sc (tfac) <sub>3</sub>	6.0
Cr (tfac) <sub>3</sub>	7.5
Cu (tfac) <sub>2</sub>	7.7
Mn (tfac) <sub>3</sub>	8.2
In (tfac) <sub>3</sub>	8.5
Zr (tfac) <sub>4</sub>	12.0
Hf (tfac) <sub>4</sub>	12.0
Zn (tfac) <sub>2</sub>	12.8
Th (tfac) <sub>4</sub>	--

Las Figuras 24 y 25 compara los cromatogramas obtenidos cuando se usan diferentes líquidos estacionarios.

La Figura 24 contiene el cromatograma que se obtuvo en una columna de vidrio Pyrex de 4 ft x 1/8 in, empacada con Haloport (teflón pulverizado), cubierto con 0.5 % de Tergitol NPX. La temperatura de la columna fue de  $-150^{\circ}$ ,  $165^{\circ}$  la temperatura de inyección, gasto de 150 ml/min de Helio, el disolvente usado fue  $\text{CCl}_4$ . Los quelatos fueron detectados en un aparato de conductividad térmica.

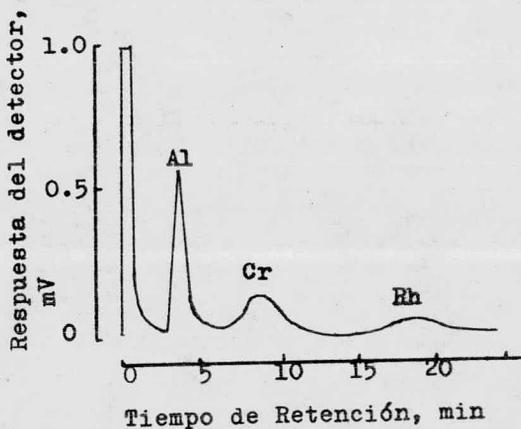


Fig. 24.- Cromatograma de los quelatos de Aluminio, Cromo y Rodio usando Tergitol NPX como fase líquida. (18).

La Figura 25 muestra la separación de los quelatos de Aluminio, Cromo, Rodio y Zirconio como trifluoroacetil acetatos, lograda en una columna de vidrio Pyrex - -

empacada con microesferas de vidrio (60 - 80 mallas) - cubierto con 0.5 % de grasa de silicon DC al alto vacío. La temperatura de la columna fue  $135^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  menos que la temperatura de inyección. Los quelatos fueron disueltos en benceno y cromatografiados con un gasto de 130 ml/min de Helio y detectados por conductividad térmica.

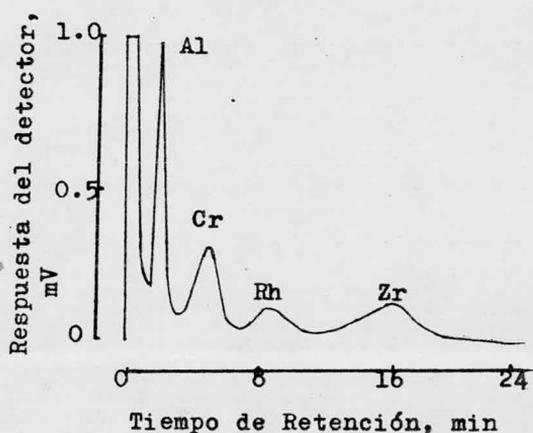


Fig. 25.- Cromatograma de una mezcla de trifluoroacetilacetatos de Aluminio, Cromo, Rodio y Zirconio. (18).

Al comparar los dos últimos cromatogramas, se aprecia que los tiempos de retención se reducen cuando se usa grasa de silicon DC al alto vacío (fase líquida estacionaria no-polar).

El cromatograma de la Figura 26 se obtuvo en una columna similar a la empleada para la obtención del cromatograma de la Figura 16, variando la temperatura de columna a  $120^{\circ}$ , flujo de 60 ml/min de Helio, los quelatos son disueltos en benceno y detectados en un aparato de captura de electrones.

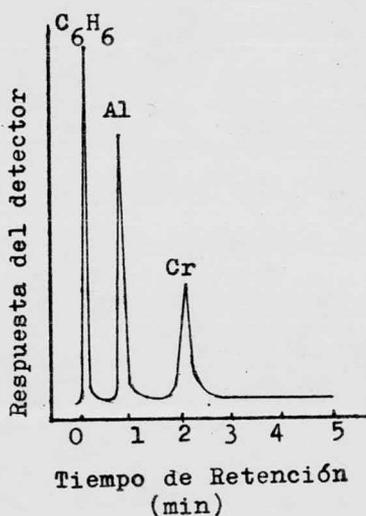


Fig. 26.- Cromatograma obtenido de una mezcla de 1700 ppb de  $Al(tfac)_3$  y 70 - ppb de  $Cr(tfac)_3$ . (20).

Comparando los cromatogramas de las Figuras 16 y 26 se nota el mejoramiento del cromatograma en éste último, debido a una menor descomposición de los quelatos, con condiciones cromatográficas óptimas y la sensibilidad del detector empleado, estos factores influyen en los --

tiempos de retención, los cuales se reducen.

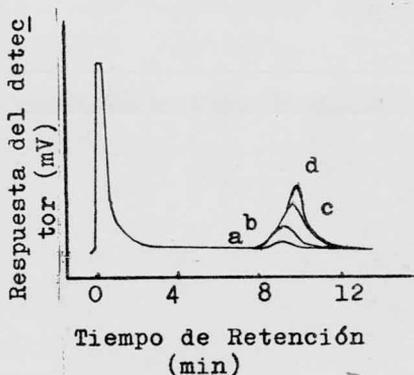


Fig. 27.- Cromatograma de  $\text{Th}(\text{tfac})_3$  a diferentes cantidades de quelato. (11).

La Figura 27 muestra el cromatograma de trifluoroacetilacetato de torio a diferentes cantidades en la muestra. La columna 1 de la Tabla XI fué empleada para tal propósito, a una temperatura de columna de  $180^\circ$ , flujo de 35-60 ml/min de Helio y un detector de conductividad térmica a  $260^\circ$ . La curva "a", "b", "c" y "d" son para 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 mg de quelato respectivamente. Un análisis del cromatograma indica que la elución no es cuantitativa, pues los picos no están bien definidos; para lograr este tipo de elución sería necesario aumentar la cantidad de muestra ó cambiar las condiciones cromatográficas

La columna 6 de la Tabla XI se empleó en la obtención del cromatograma de la Figura 28, donde la curva neta

presenta un pico ancho debido a la descomposición del quelato en la columna, por lo que la separación no es cuantitativa.

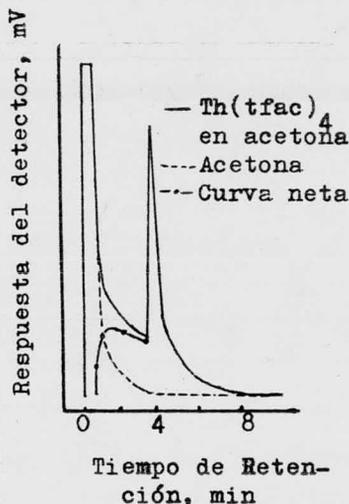


Fig. 28.- Cromatograma del trifluoroacetilacetato de torio empleando un detector de conductividad térmica (11).

En la Figura 29 también se empleó la columna 6 de la Tabla XI, con gasto de 35-60 ml/min, temperatura de columna de  $180^{\circ}$ , temperatura de inyección de  $250^{\circ}$  y un detector de conductividad térmica. La curva "a", "b" y "c" fueron obtenidas con 0.8, 1.2 y 2.0 mg de trifluoroacetilacetato de Torio respectivamente.

Comparando los cromatogramas de las figuras 27 y 29 se puede apreciar la variación en la agudeza de los picos, a causa del uso de un programador de temperatura en el

caso del cromatograma de la Figura 29, por lo que la elución si es cuantitativa.

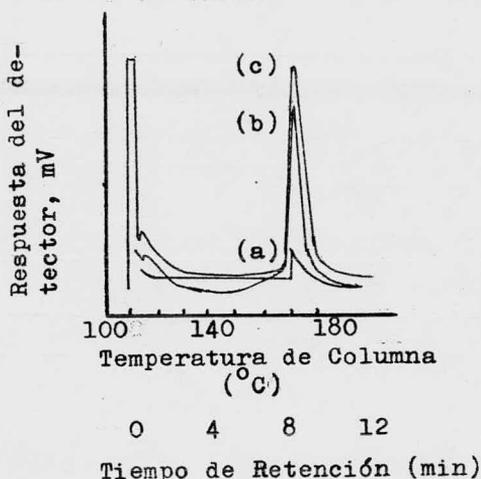


Fig. 29.- Cromatograma de  $\text{Th}(\text{tfac})_3$  usando un programador de temperatura a razón de 7.2 grados por minuto (11).

La Tabla XIII reporta el tipo de columna, temperatura de columna y tiempos de retención para algunos quelatos metálicos; la columna I está construida de vidrio de borosilicato de 0.6 m x 4.8 mm, empacada con Universal B y cubierto con 10 % de Apiezon L; la columna II esta construida de vidrio de borosilicato de 0.6 m x 4.8 mm, empacada con 0.5 % de apiezon L sobre microesferas de vidrio de 0.2 cm de diámetro.

De la Tabla XIII se puede observar: el efecto de la fluoración del quelato sobre los tiempos de retención,

la influencia del tipo de soporte sobre la temperatura de columna y tiempos de retención.

TABLA XIII

Quelato	Columna	Temperatura de columna (°C)	Tiempo de Retención (min)
Al (acac) <sub>3</sub>	II	175	1.67
Al (tfac) <sub>3</sub>	I	100	4.80
Cr (acac) <sub>3</sub>	I	190	4.83
Cr (tfac) <sub>3</sub>	I	130	3.30
Cu (tfac) <sub>2</sub>	II	140	2.00
Ga (tfac) <sub>3</sub>	I	125	3.10
Fe (tfac) <sub>3</sub>	I	135	2.90
Sc (acac) <sub>3</sub>	I	135	2.90
Sc (tfac) <sub>3</sub>	I	160	4.00
VO (tfac) <sub>2</sub>	II	160	1.45

La conveniencia del uso de He-Htfa como gas de arrastre se ilustra en el cromatograma de la Figura 30. El tipo de columna empleada se muestra en la Tabla XI (columna 3), las condiciones cromatograficas son: gasto de 35-60 ml/min, temperatura de columna a 180°, temperatura de inyección a 250° y el empleo de un detector de conductividad térmica. La elución en este caso si es cuantitativa.

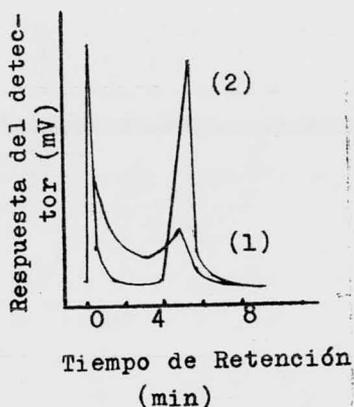


Fig. 30.- Cromatograma de  $\text{Th}(\text{tfac})_4$  empleando (1) He y (2) He-Htfa como gas de arrastre. (11).

Con las condiciones cromatograficas mencionadas en la obtención del cromatograma anterior, excepto la temperatura de columna a  $140^{\circ}$ , se obtuvo el cromatograma -- del  $\text{U}(\text{tfac})_4$ . Se observa que la agudeza del pico mejoró al emplear He-Htfa como gas acarreador, aunque existe el inconveniente de que el cromatograma es difícil de reproducir. La Figura 31 ilustra éste cromatograma.

En la Figura 32, para obtener el cromatograma se utilizaron las mismas condiciones de operación que en el -- ejemplo anterior, excepto la temperatura que se mantuvo a  $170^{\circ}$ . La elución del quelato de Torio es cuantitativa, no así para el complejo de Uranio.

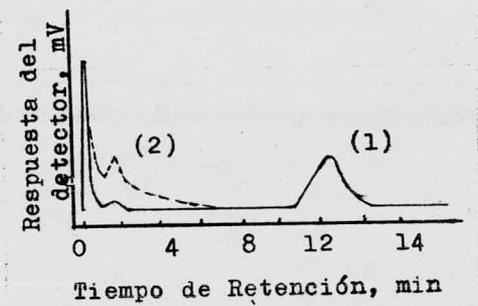


Fig. 31.- Cromatograma de  $U(tfac)_4$  usando (1) He y (2) He-Htfa como gas de arrastre. (11).

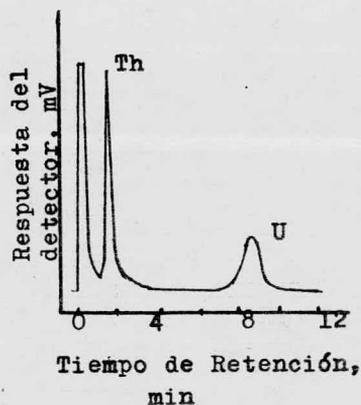


Fig. 32.- Cromatograma de una mezcla de quelatos de Torio y Uranio empleando He-Htfa como gas de arrastre. (11).

TABLA XIV

Quelato M <sup>n</sup> (tfac) <sub>n</sub>	Figura	Gas de arrastre	Flujo de Gas de A. (ml/min)	Temp. de Columna (°C)	Columna de la - Tabla XIV	Detec- tor	Temp. Inyec. (°C)
Be-Ga-In	10	Helio	80	110,120,140	--	E.M.	---
Th	12	He, He-Htfa	--	180	6	---	---
Cu-Fe-Al-Cr	13	Ar, Ar-Htfa	100	120	--	E.M.	---
Th-U	14	He, He-Htfa	--	--	3	---	---
Fe	15	He, He-Htfa	--	140	3	---	---
Al-Cu-Cr	16	Helio	40	100	15	I.F.	---
Al-Cu	17	Ar-Htfa	80	140	14	E.M.	180
Cu-Cr	18	Argón	80	120	--	E.M.	---
Ga-Cr	19	Argón	55	130	11	E.M.	---
Al-Be-Ga-	20	Helio	79	120	8	C.T.	135
In-Tl							
Be-Al-Ga	21	Helio	79	115	8	---	---
Be-Tl	22	Helio	79	85	8	---	---
Al-In-Ga	23	Helio	79	120	8	---	---
Al-Cr-Rh	24	Helio	150	150	16	C.T.	165
Al-Cr-Rh-Zr	25	Helio	130	135	5	C.T.	160
Al-Cr	26	Helio	60	120	4	C.E.	---
Th	27	Helio	35-60	180	1	C.T.	---
Th	28	-	--	--	6	C.T.	---
Th	29	Helio	35-60	180	6	C.T.	250
Th	30	He, He-Htfa	35-60	180	3	C.T.	250
Th	31	He, He-Htfa	35-60	140	3	C.T.	250
Th-U	32	He, He-Htfa	35-60	170	3	C.T.	250

Límites de Detección.— Los límites de detección pueden variar fundamentalmente de acuerdo a los parámetros de operación, del sistema de detección y la sensibilidad. De allí la importancia en la selección del detector, — para obtener cromatogramas con picos lo suficientemente agudos y definidos, para la evaluación cualitativa y cuantitativa de la muestra.

Generalmente los límites de detección para los detectores comunmente empleados son los siguientes:

TABLA XV

Detector	Límite de Detección
Conductividad Térmica	$10^{-4}$ - $10^{-8}$ gr.
Ionización de Flama	$10^{-7}$ - $10^{-10}$ gr.
Captura de Electron	$10^{-10}$ - $10^{-13}$ gr.

En algunos casos estos valores pueden ser más pequeños dependiendo de la habilidad del operador, por ejemplo, con un detector de emisión de microondas se obtuvieron los datos de la Tabla XVI, operando el sistema cromatográfico de acuerdo a las condiciones dadas en la Tabla XIII.

Para un detector de captura de electrones los límites estan contenidos en la Tabla XVII. Una comparación de las Tablas XVI y XVII indica la similitud en los límites de detección.

TABLA XVI

Quelato	Lond. de onda/nm	Límite de Detección/ $g\ s^{-1}$ de $\bar{M}$	Selectividad
Be(tfac) <sub>2</sub>	234.9	$1.0 \times 10^{-10}$	---
Al(tfac) <sub>3</sub>	396.2	$1.9 \times 10^{-11}$	990
Al(acac) <sub>3</sub>	396.2	$2.0 \times 10^{-11}$	---
Cr(acac) <sub>3</sub>	357.9	$2.9 \times 10^{-12}$	---
Cr(tfac) <sub>3</sub>	357.9	$3.6 \times 10^{-12}$	3930
Ga(tfac) <sub>3</sub>	294.4	$2.7 \times 10^{-12}$	1170
Fe(tfac) <sub>3</sub>	344.1	$1.3 \times 10^{-11}$	1610
Sc(acac) <sub>3</sub>	361.4	$2.1 \times 10^{-12}$	---
Sc(tfac) <sub>3</sub>	361.4	$3.0 \times 10^{-12}$	1620
Cu(tfac) <sub>2</sub>	324.7	$8.0 \times 10^{-12}$	2250

TABLA XVII

Metal	Límite de Detección (g)
Be	$4 \times 10^{-13}$
Cr	$2 \times 10^{-14}$
Rh	$2 \times 10^{-13}$
Al	$7 \times 10^{-11}$
Co	$1 \times 10^{-11}$
Pd	$1 \times 10^{-10}$
Ni	$1 \times 10^{-11}$

Estos límites de detección para los metales, no son -- los más bajos ya que nuevos ligandos y mejores detecto -- res pueden descubrirse.

Análisis Cualitativo.-- Para determinar la naturaleza -- de la muestra es necesario conocer alguno de los si- -- guientes valores: tiempo de retención, volumen de re- -- tención, volumen de retención experimental, volumen de retención corregido y sobre todo el volumen de reten- -- ción específico.

Estos valores son específicos para cada substancia, -- por lo que escogeremos el más fácil de reproducir; los los tres últimos son los que menos dependen de los pa- -- rámetros de operación (principalmente la temperatura), y de ellos el volumen de retención específico es el -- más apropiado para emplear.

Conocido el término en el cual se basa el análisis, so -- lo es necesario comparar el valor del quelato en la -- muestra con el valor del quelato puro, los valores que coincidan indicaran la naturaleza del compuesto.

Análisis Cuantitativo.-- De los métodos normalmente uti -- lizados para calcular la concentración de un compuesto eluente en una mezcla desconocida, el método directo o absoluto y el método estándar interno son comunmente -- empleados para especies inorgánicas.

El método directo o absoluto consiste en el calculo de



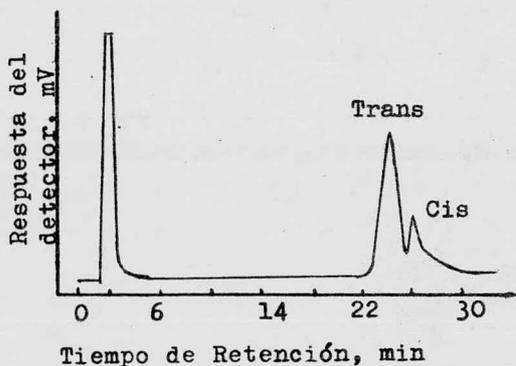


Fig. 33.- Cromatograma mostrando la separación de los isómeros cis y --trans de  $\text{Rh}(\text{tfac})_3$ . (19).

Las Figuras 34 y 35 muestran los resultados de la separación de los isómeros de  $\text{Cr}(\text{tfac})_3$ . La Figura 34 con mayores tiempos de retención fue obtenida de un tubo de cobre como columna, de 10 ft x 1/4 in, empacada con 5 % de grasa de silicon sobre chromosorb W. La temperatura de columna se mantuvo a  $115^\circ$  y el flujo del gas de arrastre a 140 ml/min de Helio. La Figura 35 presenta tiempos de retención más pequeños que la anterior, registra una dificultad a tiempo menor de 2 min debido a una impureza del disolvente.

En cromatografía de gases, la separación de isómeros ópticos está basada en diferencias en las propiedades de adsorción sobre la superficie de un sólido o solubilidad en un líquido ópticamente activo.

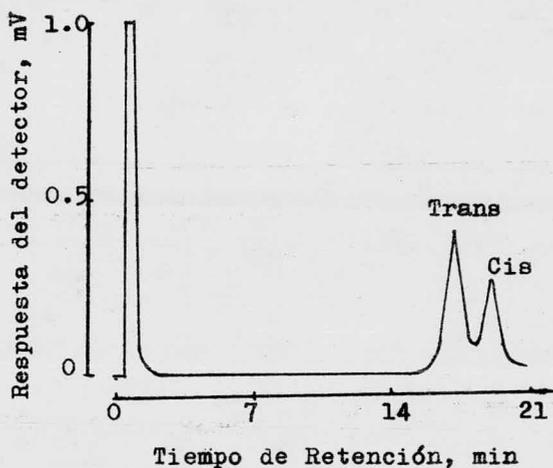


Fig. 34.- Separación de isómeros del trifluoroacetilacetato de cromo (18).

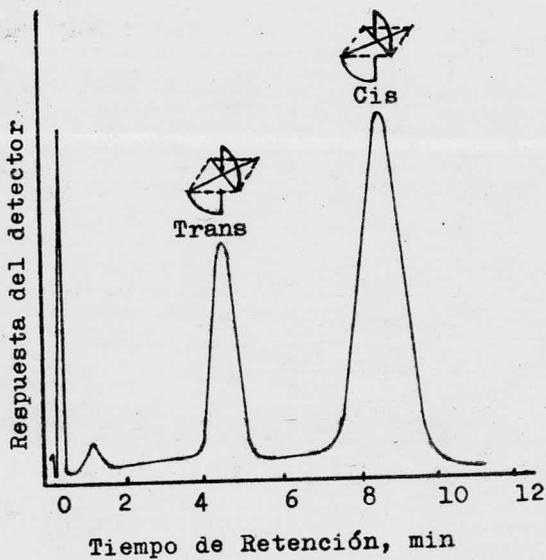


Fig. 35.- Separación de isómeros del  $\text{Cr}(\text{tfac})_3$  a diferentes condiciones - que la figura anterior. (14).

Aplicaciones..- Los métodos de la cromatografía gaseosa encontraron aplicación no sólo para distintos objetivos analíticos y para el análisis de trazas de impurezas. - En la actualidad, la cromatografía de gases se utiliza ampliamente para la determinación de magnitudes físico-químicas como calor y entropía de adsorción, calor de disolución y de vaporización, coeficientes de actividad y de difusión, para determinar las constantes físico-químicas de fases sólidas estacionarias, constantes de formación de complejos, para la investigación de catalizadores y de reacciones catalíticas, se usa también para el análisis elemental de los compuestos orgánicos, - para investigar los componentes del olor en la bioquímica, etc.

Utilizada en combinación con espectrofotometría infrarroja o espectrometría de masas permite aislar e identificar los componentes de una mezcla, con pocas modificaciones se puede emplear para purificar y obtener sustancias con alto grado de pureza.

El empleo de ésta técnica muestra su importancia en estudios principalmente ecológicos y ambientales, aunado a las determinaciones de algún metal en aleación.

Los quelatos fluorados derivados de la acetilacetona -- han servido para determinar Berilio en fluidos biológicos; Cromo en orina humana, en muestras lunares y en -- acero al carbón; Aluminio en hígados de ratas y en agua de mar; Cobalto en vitamina B-12, etc.

## CONCLUSIONES

La mayoría de los trifluoroacetilacetatos metálicos tienen aplicaciones satisfactorias en cromatografía en fase vapor ya que reúnen las siguientes condiciones: - (a) son volátiles, (b) son térmicamente estables y resisten los efectos solvolíticos para eluir sin cambios, (c) no contienen interacciones de equilibrio con las paredes de la columna del cromatógrafo y (d) las reacciones cualitativas son accesibles y reproducibles.

La muestra por analizar debe ser lo más pequeña posible y la cámara de inyección debe mantenerse a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de ebullición del compuesto menos volátil de la mezcla.

Las columnas recomendadas para la separación de estos quelatos son las construidas de vidrio, empacadas con algún soporte no-polar o ligeramente polar y recubierto con un pequeño porcentaje de fase líquida estacionaria, de características fisicoquímicas similares a la muestra.

El gas de arrastre útil para separaciones de éste tipo son el Helio y Argón, con flujo de 50-150 ml/min. La -

mezcla del gas de arrastre con vapor de trifluoroacetilacetona mejora notablemente la elución, dando como resultado cromatogramas de más fácil medición.

El detector de captura de electrones es el más apropiado a emplear y en menor grado el detector de emisión de microondas.

Las curvas de calibración se pueden construir graficando: (a) área bajo la curva presentada a cada concentración de quelato, (b) altura de pico contra concentración y (c) altura de pico del compuesto/altura de pico del estándar interno contra concentración.

Para un análisis cualitativo de la muestra es necesario seleccionar el término que menos dependa de la temperatura, por ejemplo el volumen de retención específico.

El análisis cuantitativo es llevado a cabo por el método directo o absoluto y también por el método estándar interno.

La técnica en general, provee ventajas tales como simplicidad, rapidez, facilidad de uso, capacidad separativa, alta sensibilidad, precisión y bajo costo de operación, lo que hacen de ella un competidor viable de los procesos analíticos para evaluación de especies inorgánicas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Henne A.L., Newman M.S., Quill L.L. y Staniforth R.  
J. Am. Chem. Soc., 69, 1819 (1947).
- 2.- Henne A.L., Alderson T. y Newman M.S.  
J. Am. Chem. Soc., 67, 918 (1945).
- 3.- Henne A.L., Whaley A.M. y Stevenson J.K.  
J. Am. Chem. Soc., 63, 3478 (1941).
- 4.- Kutal G.  
J. Chem. Educ., 52(5), 319 (1975).
- 5.- Berg E.W. y Truemper J.T.  
J. Physc. Chem., 64, 487 (1960).
- 6.- Berg E.W. y Truemper J.T.  
Anal. Chim. Acta, 32, 245 (1965).
- 7.- Komarov D.  
Zh. Anal. Khim., 31(2), 366 (1976).
- 8.- Charles R.A. y Brandt I.C.  
Inorg. Synth., 8, 138 (1966).
- 9.- Kidd M.R., Sager R.S. y Watson W.H.  
Inorg. Chem., 6(5), 946 (1967).

20.- Kendall A.D.

Anal. Chem., 36(10), 2034 (1964).

21.- Sakamoto T., Kawaguchi H. y Mizuike A.

J. of Chromat., 121, 383 (1976).

22.- Dagnall R.M. y Whitehead P.

Analyst, 98, 647 (1973).

23.- Kawaguchi H. Sakamoto T. y Yoshida Y.

Bunseki Kagaku, 22(11), 1434 (1973).