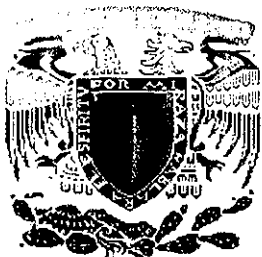


6  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

CALIDAD EN LAS ORGANIZACIONES  
(EMPRESAS E INSTITUCIONES DE PRODUCCION Y DE SERVICIOS).

**CALIDAD TOTAL EN UN LABORATORIO AMBIENTAL PARA  
LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE  
PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.**

TRABAJO DE SEMINARIO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
LICENCIADA EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

**ESTELA GOMEZ MONTIEL**

ASESOR: DRA. FRIDA MARIA LEON RODRIGUEZ.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

TESIS CON  
FECHA DE ACEPTACIÓN

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ GRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 51 del Reglamento de Exámenes Profesionales de la FES-Cuautitlán, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Seminario

Calidad en las Organizaciones (Empresas e Instituciones de  
Producción y de Servicios), Calidad Total en un Laboratorio  
Ambiental para la determinación de Hidrocarburos Totales de  
Petróleo por Espectroscopía Infrarroja.

que presenta la pasante: Estela Gómez Montiel

con número de cuenta: 9656752-2 para obtener el título de  
Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VISTO BUENO

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 11 de Marzo de 2002

MODULO	PROFESOR	FIRMA
<u>I</u>	<u>Dra. Frida María León Rodríguez</u>	<u>[Firma]</u>
<u>II</u>	<u>Ing. Juan Rafael Garibay Bermúdez</u>	<u>[Firma]</u>
<u>III</u>	<u>Dr. Armando Aguilar Márquez</u>	<u>[Firma]</u>

Dedico este trabajo de seminario a:

***DIOS***, por las oportunidades con que me ha bendecido y por las capacidades que me ha concedido, por permitirme llegar hasta el final y no dejarme vencer.

***A MIS PADRES,***

SR. Humberto Gómez Damian.

SRA. Ruth Montiel Saldivar.

Gracias por el esfuerzo que han hecho al apoyarme en mi carrera, por creer en mis sueños y depositar su confianza en mí, por el amor que siempre me han dado, pero sobre todo por ser mis PADRES.

***A MIS HERMANOS,***

Aurora, Lourdes, Ruth, Paola y Humberto Gómez Montiel por su cariño y amor, por compartir conmigo su vida, dedicación, alegría y tolerancia.

***A MIS ABUELOS,***

Quienes estoy cierto que se sienten orgullosos de este hecho.

***A MIS SOBRINAS,***

Citlally, Ivonne y Fabiola con amor por ser las fuentes de inspiración para seguir adelante y heredarles un buen ejemplo.

***A MIGUEL Y PEDRO,***

Por el cariño y apoyo que me manifiestan en cada momento.

***A MI ASESORA,***

DRA. Frida María León R.

Por el apoyo, paciencia y orientación  
prestadas durante el desarrollo del presente  
trabajo.

***EN ESPECIAL A,***

Q. Victoria Hernández Palacios

Como una muestra de agradecimiento y  
respeto por su ayuda en el momento  
preciso que lo necesite, mil gracias.

***A MIS MAESTROS,***

Porque me dieron las herramientas  
para crecer

***A MIS AMIGOS,***

1ª Generación de Q.I

Por los recuerdos y vivencias dentro de la  
FES-Cuautitlán, haciendo menos pesadas  
las jornadas en la escuela, en especial a  
Judith, Mao, Elsa, Vero, Rosy, Maru y  
Blanquita, a todas las quiero mucho.

***A MI GRAN AMIGA,***

Maritza Calvillo Valdez.

De manera especial te agradezco tu  
ayuda en todo y sobre todo en momentos  
en los que mas lo necesite, por tu tolerancia,  
por tu gran paciencia y por saber que decirme  
para evitar mi desesperación, y que a pesar del  
tiempo y la distancia siempre cuenta con migo.

***A LA MAXIMA CASA DE ESTUDIOS.***

Universidad Nacional Autónoma de México,  
por la apertura hacia una nueva posibilidad  
de vida..., por el espíritu que de ella hablara  
en mí.

A todos aquellos que hicieron posible este trabajo,  
que en todo momento que los necesite siempre  
estuvieron junto a mí. **GRACIAS.**

# INDICE.

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>II. HIPÓTESIS.....</b>	<b>3</b>
<b>III. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>IV. GENERALIDADES.....</b>	<b>5</b>
1.- <i>Propiedades de la radiación electromagnética.....</i>	<i>7</i>
1.1.- <i>Propiedades de las ondas.....</i>	<i>8</i>
1.2.- <i>Espectro electromagnético.....</i>	<i>12</i>
2.- <i>Interacción de la radiación electromagnética con la materia.....</i>	<i>13</i>
2.1.- <i>Absorción molecular de la radiación electromagnética.....</i>	<i>15</i>
3.- <i>Análisis cuantitativo por absorción de la radiación electromagnética.....</i>	<i>16</i>
3.1.- <i>Leyes de la absorción.....</i>	<i>17</i>
3.1.1.- <i>Ley de Bouguer ( de Lambert).....</i>	<i>19</i>
3.1.2.- <i>Ley de Beer.....</i>	<i>22</i>
3.1.3.- <i>Ley de Lambert-Beer.....</i>	<i>23</i>
3.2.- <i>Nomenclatura.....</i>	<i>25</i>
3.3.- <i>Desviaciones de la Ley de Beer.....</i>	<i>27</i>
4.- <i>Espectroscopia infrarroja.....</i>	<i>30</i>
4.1.- <i>Requisitos para la absorción infrarroja.....</i>	<i>34</i>
4.1.1.- <i>Longitud de onda correcta.....</i>	<i>34</i>
4.1.2.- <i>Dipolo eléctrico.....</i>	<i>35</i>
4.2.- <i>Movimiento de las moléculas.....</i>	<i>36</i>
4.2.1.- <i>Tipos de vibraciones moleculares.....</i>	<i>39</i>
5.- <i>Espectroscopia infrarroja de hidrocarburos.....</i>	<i>41</i>
5.1.- <i>Frecuencia de tensión de enlaces carbono-carbono.....</i>	<i>42</i>
5.2.- <i>Tensión del enlace carbono-hidrógeno.....</i>	<i>44</i>
6.- <i>Componentes de los instrumentos de espectroscopia óptica.....</i>	<i>46</i>
6.1.- <i>Fuentes.....</i>	<i>49</i>
6.2.- <i>Monocromador.....</i>	<i>52</i>
6.3.- <i>Filtros.....</i>	<i>54</i>
6.4.- <i>Recipientes para la muestra.....</i>	<i>55</i>
6.5.- <i>Detector.....</i>	<i>56</i>
6.6.- <i>Procesador de señales.....</i>	<i>57</i>
7.- <i>Manejo de la muestra.....</i>	<i>57</i>

<b>v. DESARROLLO.....</b>	<b>60</b>
<i>I.- Etapa preanalítica.....</i>	<i>60</i>
1.- Muestreo.....	60
1.1.- Diseño.....	61
1.2.- Material.....	63
1.3.- Técnica.....	65
1.4.- Procedimiento.....	66
2.- Evaluación.....	67
<i>II.- Etapa analítica.....</i>	<i>68</i>
1.- Determinación del límite de Detección del Método.....	68
2.- Proceso de extracción.....	70
3.- Instrumentación.....	74
4.- Resultados.....	77
<i>III.- Etapa postanalítica.....</i>	<i>83</i>
1.- Curva de calibración.....	83
2.- Proceso de extracción.....	84
<b>VI. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>92</b>
<b>VII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>93</b>
<b>VIII. ANEXOS.....</b>	<b>95</b>
<b>IX. GLOSARIO.....</b>	<b>98</b>
<b>X. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>103</b>



## ***I. INTRODUCCION.***

La palabra petróleo castellanizada del latín petroleum, (petra-piedra y oleum-aceite), significa aceite de piedra. El petróleo es un compuesto complejo de hidrocarburos, es decir, una combinación de carbono (76-88%) e hidrógeno (10-14%), exclusivamente. En ocasiones puede contener, mezcladas, algunas impurezas, como oxígeno, azufre, vanadio y nitrógeno. También se han encontrado huellas de compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales.

No se sabe exactamente como se formó el petróleo en el subsuelo. Las teorías de su origen se siguen discutiendo hasta la fecha. Los estudios recientes hechos en laboratorio, con análisis de rocas petrolíferas de campos productores, parecen confirmar un origen orgánico, ya que se han encontrado en ellas, ciertas propiedades ópticas, que sólo se localizan en las sustancias orgánicas.

Se encuentra en el subsuelo, impregnado en formaciones de tipo arenoso o calcáreo, asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición, temperatura y presión en la que se encuentra.

México se conoce como país petrolero desde el año 1901, en que se encontró la primera producción comercial, y fue considerado entre los países productores más importantes del mundo, gracias a las grandes producciones de petróleo.

Recientes estadísticas por parte del Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, nos revelan datos acerca de las reservas y producción de petróleo mundial, demostrando así que México sigue siendo un país altamente productor de petróleo, así como también se muestra la gran infraestructura que cubre la industria petrolera mexicana, (ANEXO 1 y 2).

Petróleos Mexicanos elabora ordinariamente más de 200 productos diferentes, y muchos otros que constituyen materias primas indispensables para infinidad de industrias. La importancia de la petroquímica se relaciona con su capacidad de elaborar volúmenes masivos de productos químicos provenientes de una materia prima abundante.

Como se observa en la infraestructura que cubre la industria petrolera, el transporte de grandes volúmenes es por vía marítima y oleoductos, siendo este último el que mayormente se utiliza, corriendo grandes riesgos desde el punto de vista ambiental, ya que en la mayor parte de los casos, la contaminación por crudo en tierra firme se debe a defectos de diseño y mantenimiento, aunque también existe la contaminación en agua, siendo ambas una de las formas más graves de contaminación para el medio ambiente, pero siguiendo el objetivo de este trabajo, nos enfocaremos a la contaminación del suelo por hidrocarburos.

En México el derrame de hidrocarburos en el suelo es muy grande, y se contamina cada vez más, por consiguiente, el límite máximo permisible de acuerdo a la norma ISO 9002, de la compañía canadiense Patch Services sobre derrames de petróleo dice: "la cantidad de hidrocarburos que exceda los 4,000 miligramos por kilogramo, no es aceptable y que el área dañada debe ser sometida a un tratamiento de remediación urgente, para no dañar la tierra", asegurando que "hay una severa contaminación de flora y fauna de la zona afectada por el derrame de petróleo". Por ello se debe propiciar que las políticas de defensa y seguridad de cada país, se establezcan directrices, y se realice el seguimiento y control del deterioro del ambiente, por el carácter global de sus efectos.

## ***II. HIPOTESIS.***

Los hidrocarburos de petróleo son moléculas que pueden ser alifáticas o aromáticas, y en términos de su impacto al medio ambiente, se encuentran normalmente en mezclas, por ejemplo como combustibles, aceites, etc. Son generalmente solubles en disolventes orgánicos y son relativamente insolubles en agua. La determinación de compuestos orgánicos del petróleo es de suma importancia en aguas residuales y naturales por su efecto de disminuir el contenido de oxígeno en el agua. Así mismo disminuyen la tensión superficial, por lo que afecta a los ecosistemas. En el caso de los suelos y sedimentos, la contaminación por hidrocarburos, afecta también al ecosistema y pueden contaminarse los mantos freáticos. Por ello analizaremos todo lo que incluye la calidad total en este método, para que nos permita la determinación de estos compuestos, empleando un proceso de extracción, para su posterior análisis por espectroscopia infrarroja.

### **III. OBJETIVOS.**

#### **OBJETIVO GENERAL.**

Evaluar los aspectos que conforman la calidad total en un laboratorio ambiental para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo.

#### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Dar una descripción general de los principios con los que tiene relación la espectroscopia infrarroja.
- Establecer una guía metodológica para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en miligramos por kilogramo de suelo.
- Evaluar el manejo de esta técnica analítica, mediante la recopilación de información para posibles cambios y así conocer la importancia del Químico Industrial en el proceso de Calidad Total.

## **IV. GENERALIDADES.**

Antes de la invención de los instrumentos modernos, los químicos se enfrentaron con la tarea casi imposible, de analizar productos a partir de métodos "clásicos", es decir, técnicas de laboratorio de identificación de grupos funcionales que consumían mucho tiempo. En ese entonces, pequeñas cantidades de productos a menudo pasaron desapercibidas, debido a la falta de técnicas refinadas de laboratorio.

En los últimos años se han alcanzado sorprendentes avances en tecnología y equipo. Ahora, se logra una gran cantidad de información acerca de un compuesto aislado y que sea desconocido en cuestión de unas cuantas horas, con diversos instrumentos, y con sólo pequeñas cantidades de muestra.

El químico de hoy, utiliza para el desarrollo de todas sus actividades instrumentos cada vez más complicados y en mayor número sin que por ello se haya cambiado el nombre y concepto, clasificándose los métodos instrumentales en los siguientes grupos:

- Métodos ópticos.
- Métodos eléctricos o electrométricos.
- Métodos mecánicos.
- Métodos térmicos.
- Métodos de partículas elementales.

En la elección de un método analítico, hay que tener en cuenta primero qué tipo de problema se trata de resolver, por lo tanto nos enfocaremos en los métodos ópticos.

Dentro del grupo de métodos ópticos se incluyen aquellos métodos que se basan en la acción de la energía radiante con la muestra, aunque esta acción sea luego transformada en una magnitud eléctrica. La interacción entre la energía radiante con la muestra, puede dar lugar a absorción, emisión o modificación de la primera.

Esta interacción se traduce en que, una de las tareas más importantes del análisis espectral es la determinación de las estructuras químicas, mediante el uso de métodos ópticos llamados espectrofotométricos que estudia la espectrofotometría o espectroscopia, basada en la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe o emite un sistema químico, en función de la longitud de onda de la radiación, dividiéndose en dos grandes grupos. Los métodos espectrofotométricos son:

I **ABSORCIÓN:** Cuyo fundamento consiste en determinar la absorción que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución o un gas.

II **EMISIÓN:** Cuyo fundamento consiste en medir la intensidad de las radiaciones emitidas por la sustancia problema.

La espectroscopia, originalmente se utilizó para describir la rama de la ciencia, relacionada con la resolución de la radiación visible con sus longitudes de onda componentes. Con el tiempo, se expandió el significado de la palabra y actualmente abarca los estudios que incluyen todo el espectro electromagnético.

Los primeros instrumentos espectroscópicos, fueron diseñados para la región visible y en consecuencia recibieron la denominación de instrumentos ópticos. Se ha extendido el significado de este término, incluyendo también los instrumentos diseñados para trabajar en regiones ultravioleta e infrarroja del espectro, aunque la denominación no es estrictamente correcta, se destaca sin embargo, que todos los instrumentos y técnicas utilizadas para la espectroscopia,

en sus diferentes regiones, poseen características que los hacen esencialmente diferentes a los instrumentos ópticos.

Para comprender la espectrofotometría, necesitamos repasar la terminología que se utiliza para caracterizar la energía radiante, considerando en forma elemental la interacción de la radiación con las especies químicas.

## *1.- PROPIEDADES DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA.*

La radiación electromagnética, es un tipo de energía que se transmite por el espacio a enormes velocidades. Adopta muchas formas, siendo las más fácilmente reconocibles la luz y el calor radiante. Manifestaciones menos evidentes son los rayos X, la luz ultravioleta, las microondas y las ondas de radio.

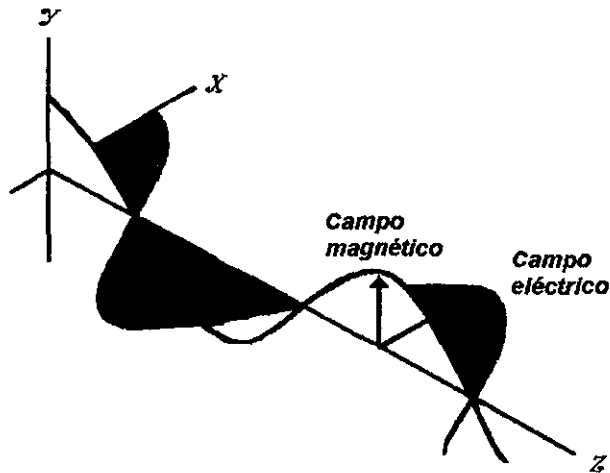
Para caracterizar a muchas de las propiedades de la radiación electromagnética, es evidente adjudicar una naturaleza ondulatoria a su propagación y describir estas ondas con parámetros como velocidad, frecuencia, longitud de onda y amplitud. No obstante, en contraste con otros fenómenos ondulatorios como el sonido, la radiación electromagnética no requiere medio de apoyo para su transmisión, y pasa fácilmente por el vacío.

El modelo ondulatorio para la radiación, no explica completamente los fenómenos asociados con la absorción o la emisión de energía radiante, para estos procesos, es necesario considerar la radiación electromagnética como un flujo de partículas discretas de energía llamadas fotones. La energía de un fotón, es proporcional a la frecuencia de la radiación. Este doble punto de vista de la radiación como partículas y como ondas no son mutuamente excluyentes.

En efecto, se ha visto, que esta dualidad es aplicable al estudio de las propiedades de los haces de electrones u otras partículas elementales y se racionaliza fácilmente por medio de la mecánica ondulatoria.

## 1.1.- PROPIEDADES DE LAS ONDAS.

La energía radiante se propaga en distintos tipos de ondas, cuyo conjunto debidamente ordenado es lo que se conoce en Física con el nombre de *espectro electromagnético*. La radiación electromagnética puede describirse como campos eléctricos y magnéticos, que oscilan sinusoidalmente en amplitud, mientras viajan por el espacio. Su dirección de desplazamiento es perpendicular a la dirección de oscilación de los campos magnético y eléctrico.



**FIGURA 1**

Diagrama de la relación geométrica de los campos eléctrico y magnético oscilantes de una onda electromagnética polarizada.

La palabra polarizado significa que el campo eléctrico oscila en un mismo plano y no en posiciones aleatorias en torno al eje  $z$ . Observe que los campos eléctrico y magnético son mutuamente perpendiculares, y también son perpendiculares al sentido de desplazamiento de la onda, que en este caso es a lo largo del sentido positivo del eje  $z$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



La radiación electromagnética, puede considerarse constituida por ondas de energía. En cada una de estas ondas, la distancia entre dos crestas (o valles), consecutivas es la longitud de onda,  $\lambda$ . El producto de la longitud de onda por la frecuencia,  $\nu$ , es la velocidad de la luz,  $c$  (esencialmente la velocidad de la luz en el vacío):

$$C = \lambda \nu$$

$C$  = Velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10} \text{ cmseg}^{-1}$ )

$\lambda$  = Longitud de onda.

$\nu$  = Frecuencia.

La **frecuencia** de una onda, es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La frecuencia es representada por la letra griega  $\nu$  (nu), se expresa en unidades Hertz, que quiere decir ciclos por segundo, fresnel,  $1f$ =vibraciones por segundo  $\times 10^{-12}$ , megaciclos,  $1Mc$ =vibraciones por segundo  $\times 10^{-6}$  y kilociclos,  $1Kc$ =vibraciones por segundo  $\times 10^{-3}$ .

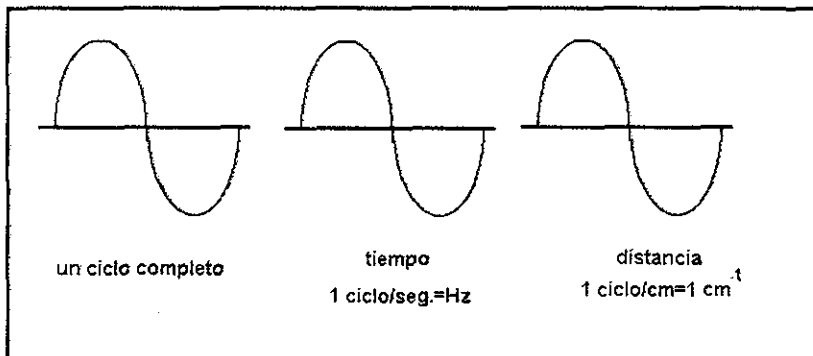
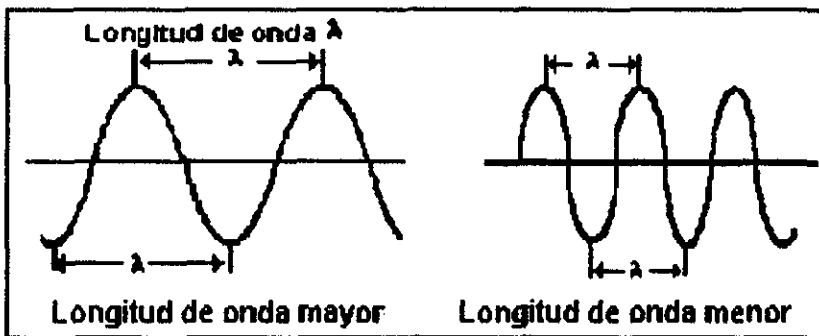


FIGURA 2  
Frecuencia de la radiación electromagnética.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La **longitud de onda**, representada por la letra griega  $\lambda$ , (lambda), es la distancia entre dos picos (o dos valles), cualquiera de la onda suele expresarse en Angströms,  $1\text{A}=10^{10}$  metros, nanometros (antes, milimicras,  $m\mu$ ):  $1\text{nm}=10^{-9}$  metros o micrometros ( $\mu\text{m}$ ) antes micras ( $\mu$ ):  $1\mu\text{m}=10^{-6}$  metros.



**FIGURA 3**  
Longitud de onda de la radiación electromagnética.

En espectroscopia infrarroja, la frecuencia se expresa mediante el número de onda, es decir, el número de ciclos completos por centímetro. El número de onda se mide en inversa de centímetros ( $1/\text{cm}$  o  $\text{cm}^{-1}$ ). La unidad infrarroja es el micrometro  $\mu\text{m}$  (o micra  $\mu$ ), donde  $1\mu\text{m}=10^{-4}$  cm. El número de onda y la longitud de onda pueden interconvertirse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Número de onda en } \text{cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \times 10^4$$

Así las radiaciones electromagnéticas, muestran una doble característica, tienen propiedades de onda y de partícula (fotones), que son paquetes de energía sin masa. La radiación sólo absorbe o emite en unidades definidas llamadas fotones (del griego fot, perteneciente a la luz), la energía de los fotones es proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck ( $1.58 \times 10^{-37}$  Kcal-seg, ó  $6.62 \times 10^{-37}$  KJ-seg). Si se multiplica por el número de Avogadro (N), se obtiene la energía (E), en una mol de fotones con frecuencia,  $\nu$ , ó longitud de onda,  $\lambda$ , (en centímetros).

$$E = Nh\nu$$

$$E = Nhc/\lambda$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol}}{\lambda \text{ (cm)}}$$

Bajo ciertas condiciones, una molécula golpeada por un fotón puede absorber la energía de este. En este caso, la energía de la molécula aumenta en una cantidad igual a la energía del fotón.

## 1.2.- ESPECTRO ELECTROMAGNETICO.

El espectro electromagnético, comprende una inmensa gama de longitudes de onda y frecuencias que van desde cero, hasta el infinito, en la práctica el espectro va desde las frecuencias muy bajas de radio, empleadas para comunicarse con submarinos, hasta altísimas frecuencias de los rayos gama.

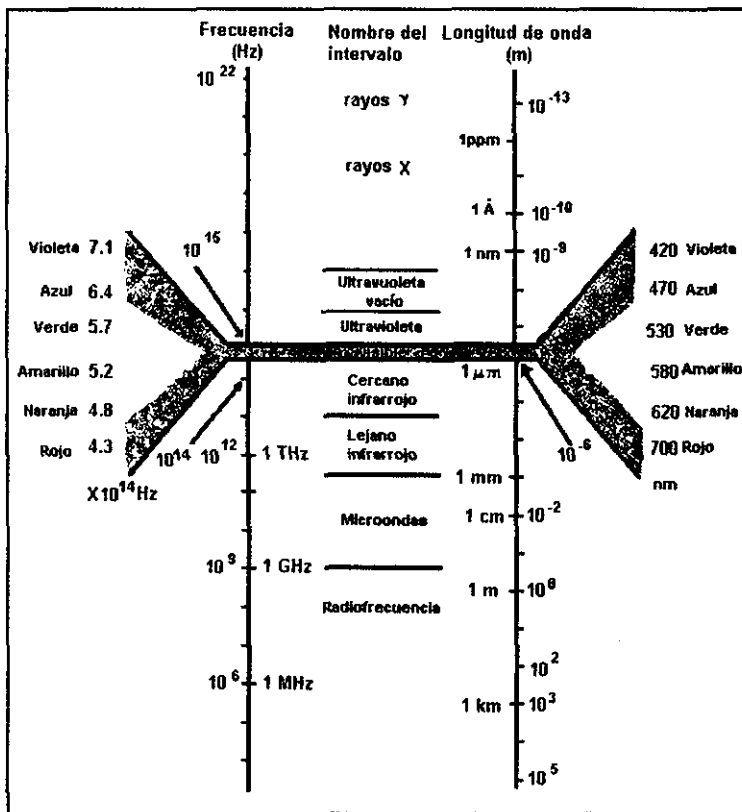


FIGURA 4

Diagrama de los nombres, frecuencias y longitudes de onda (en el vacío) de la radiación electromagnética. Cada región del espectro se emplea para uno o más métodos analíticos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El espectro electromagnético es continuo, y las posiciones exactas de las líneas divisorias entre las distintas regiones es arbitraria, y también se tiene que considerar que, aun cuando ondas y partículas permanezcan incompatibles, tenemos que hacer uso de la dualidad "partícula-onda", para poder explicar tanto el funcionamiento del electrón como la naturaleza de la radiación electromagnética.

## **2.- INTERACCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA CON LA MATERIA.**

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la materia, puede ocurrir toda una serie de fenómenos. Si los fotones de la radiación tienen la energía adecuada, la muestra puede absorberlos y originar transiciones electrónicas, cambios en las vibraciones o en la rotación o combinación de ambos.

Los átomos y las moléculas que se excitan como resultado de la absorción, regresan a su estado fundamental muy rápidamente, bien sea perdiendo energía en forma de calor transmitido a su alrededor, o bien remitiendo radiación electromagnética.

En general, parte de la radiación que penetra la materia, en vez de absorberse puede dispersarse, reflejarse o remitirse con la misma longitud de onda o con diferente longitud de onda, al salir de la muestra. La radiación electromagnética que no se absorbe ni se dispersa, puede, sin embargo, sufrir cambios en su orientación, o polarización, cuando atraviesa la muestra, produciéndose en el material absorbente diferentes efectos como:

- 1.- Longitudes de onda muy cortas (rayos gamma y cósmico) que pueden dar lugar a transformaciones nucleares. Las energías son del orden de millones de electrón voltios (Mev).

2.- Los rayos x, producen transiciones de los electrones en las capas internas del átomo; la absorción de rayos x es, por lo tanto, independiente del estado de combinación de los átomos. Se requieren energías de varios cientos o varios miles de electrón voltios.

3.- La absorción de radiaciones de la zona ultravioleta y visible del espectro, afecta a los electrones de la capa externa (de valencia) de los átomos, de aquí, que dependa del estado de combinación de los átomos. Por ejemplo, el ion dicromato es anaranjado, el ion cromato amarillo, el cromo (III) verde solvatado en agua y violeta en algunos complejos. Las energías son del orden de 1 a 25 ev.

4.- La absorción en el infrarrojo próximo, altera las vibraciones de las moléculas. Las energías son del orden de 0.01 a 1 ev.

5.- Cuando se absorbe energía en el infrarrojo lejano y en la región de las microondas, se producen alteraciones en la rotación de las moléculas, necesitándose energías bajas, del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  ev.

Los procesos descritos, son la base de todos los métodos espectrofotométricos. La energía absorbida por los átomos, iones o moléculas se disipa rápidamente dentro del material absorbente, normalmente en forma de calor, pero a veces, puede ser remitida como energía radiante (fluorescencia y fosforescencia) o puede iniciar reacciones químicas.

## 2.1.- ABSORCION MOLECULAR DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA.

La absorción de la radiación electromagnética por moléculas, es mucho más compleja que la absorción por átomos. El estado energético total de una molécula consta de componentes electrónicos, vibratorios y rotatorios. Para provocar cambios en cada uno de estos tipos de niveles, es preciso utilizar diferentes cantidades de energía, lo que hace que sus efectos se muestren en diferentes regiones del espectro. Todos estos componentes están cuantificados, la diferencia de energía entre niveles electrónicos moleculares, es mucho mayor que la que existe entre estados de vibración, a su vez, es mucho mayor que la que existe entre estados de rotación, por lo que en cada nivel electrónico de una molécula hay sobreposición de estados de vibración y de rotación.

Un cambio electrónico determinado puede comprender también un cambio tanto en la vibración como en la rotación, dando por resultado que se pueda absorber toda una gama de fotones con diferente energía. Las reglas de selección de la mecánica cuántica nos indica que algunas de estas posibilidades no están permitidas y que unas tienen mayor probabilidad que otras. Así pues, cada absorción corresponde a una transferencia de energía por fotones de una determinada frecuencia o longitud de onda. Por consiguiente, una transición electrónica da un espectro de absorción ancho, llamándose espectro de "banda ancha", y son típicos de la mayoría de las absorciones de radiación en el ultravioleta y en el visible.

En los estados líquido y sólido los cambios en la rotación son iguales a cero o se propagan a un continuo, alrededor de los estados de vibración. Por lo tanto, en los estados condensados sólo ocurren cambios en la vibración a energías bastante específicas, que dan bandas de absorción bastante angostas.

Estas bandas se presentan en la mayoría de las absorciones en el infrarrojo cercano y en el fundamental. Como es de esperarse los espectros en el infrarrojo de moléculas de gas, tienen bandas un poco más anchas debido al gran número de cambios posibles en la rotación que pueden sobreponerse.

### *3.- ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSORCION DE LA RADIACION ELECTROMAGNETICA.*

Los espectros de absorción, se pueden obtener utilizando muestras que están en diversas formas: gases, películas delgadas de algún líquido, soluciones en varios solventes e incluso sólidos. La mayor parte de los trabajos analíticos se realizan con soluciones, con ello podemos desarrollar una descripción cuantitativa de la relación que existe entre la concentración de una solución y su capacidad para absorber radiación.

Al mismo tiempo, nos daremos cuenta que la magnitud de la absorción también dependerá de la distancia que recorre la radiación a través de la solución. Como ya vimos, la absorción también depende de la longitud de onda de la radiación y de la naturaleza de las especies moleculares de la solución.

En estudios cuantitativos de absorción, la radiación que absorbe la muestra se determina comparando la intensidad del haz transmitido, cuando no hay muestra, con la del haz transmitido cuando hay muestra. El poder radiante (intensidad), de un haz, es proporcional al número de fotones por segundo que pasan por una unidad de sección transversal.

Si los fotones que chocan con la muestra tienen una energía igual a la que se requiere, para originar un cambio de energía cuantificada, puede haber absorción. La cantidad de energía radiante absorbida, depende de la probabilidad del cambio de energía implicado. Así pues, la absorción disminuye el poder radiante de la radiación transmitida.



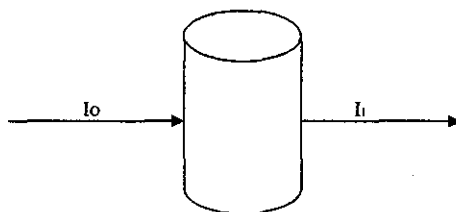
La dispersión y la reflexión también disminuyen el poder de la radiación, pero la mayoría de los sistemas que se estudian, estas pérdidas, son pequeñas comparadas con las de la absorción.

### 3.1.- LEYES DE LA ABSORCIÓN.

Cuando un haz de luz pasa a través de una solución que absorbe radiación, parte del haz es absorbido. La cantidad de luz absorbida se encuentra bien definida y se ajusta a ciertas leyes físicas. Así, por ejemplo, si  $I_0$  es la intensidad de un haz de radiación monocromática que incide sobre una solución, e  $I_1$  es la intensidad de la radiación emergente (figura 5), la relación entre  $I_1$  e  $I_0$  recibe el nombre de transmitancia, cuya expresión matemática es:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad \text{Ec. (1)}$$

donde T es la transmitancia o fracción de luz transmitida por la solución. La relación  $I_1 / I_0$  es independiente de  $I_0$ .

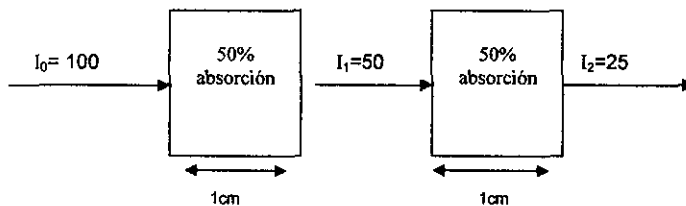


**FIGURA 5**  
Absorción de la radiación.

Si en lugar de examinar el fenómeno en términos de la cantidad de luz transmitida, se estudia la cantidad de luz absorbida, se obtiene una relación de forma distinta. Supongamos que una solución de concentración unidad y de 1 cm. de espesor absorbe el 50% de la radiación de longitud de onda,  $\lambda$ , que incide sobre ella. Entonces:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{50}{100} \text{ unidades}$$

Si se coloca detrás de la primera una segunda solución similar, de 1cm de espesor y que absorbe también el 50%, sólo 50 unidades de luz inciden sobre ella y, por lo tanto, emergen 25 unidades ( figura 6).



**FIGURA 6**  
Absorción de radiación por dos células

La relación es logarítmica y viene dada por :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_1} \quad \text{Ec.(2)}$$

Siendo A la absorbancia o densidad óptica,  $I_0$  la intensidad original de la radiación e  $I_1$  la intensidad de la radiación después de la absorción.

### 3.1.1.- LEY DE BOUGUER ( DE LAMBERT).

La relación que existe entre la absorción de la radiación y la longitud de la trayectoria a través del medio absorbente fue formulada primero por Bouguer (1729), aunque algunas veces se le atribuyen a Lambert (1768). Dividamos un medio absorbente homogéneo, como una solución química, en una serie de capas imaginarias del mismo espesor. Si dirigimos un haz de radiación monocromática (esto es, radiación de una sola longitud de onda) a través de la solución, encontraremos que cada una de las capas absorbe una fracción igual de radiación o que cada capa disminuye el poder de radiación del haz en una fracción idéntica.

Por ejemplo, supongamos que la primera capa absorbe la mitad de la radiación que incide sobre ella. Entonces la segunda capa absorberá la mitad de la radiación que incide sobre ella y la energía radiante que emerja de esta segunda capa será un cuarto de la energía original., de la tercera capa saldrá un octavo y así sucesivamente (figura 6).

La ley de Lambert-Bouguer, postula que la velocidad con que decrece la intensidad de un haz de luz monocromática en cualquier punto de un medio homogéneo y transparente que atraviese, es proporcional a la intensidad de la luz en ese punto, lo cual se expresa por medio de la ecuación diferencial:

$$-\frac{dI_1}{db} = aI_1 \quad \text{Ec.(3)}$$

El signo negativo indica que la energía disminuye con la absorción. Podemos expresar esta ecuación en forma verbal, la disminución de la energía radiante por unidad de espesor del medio absorbente es proporcional a la energía radiante. Sea

$$-\frac{dI_1}{I_1} = a_1 db$$

y resolviendo la integral entre los límites  $I_0$  y  $I_1$  y 0 y b:

$$-\int_{I_0}^{I_1} \frac{dI_1}{I_1} = a_1 \int_0^b db$$

$$-(\ln I_1 - \ln I_0) = a_1 b$$

$$\ln I_0 - \ln I_1 = a_1 b$$

$$\ln \frac{I_0}{I_1} = a_1 b$$

Por lo general, la ecuación se escribe utilizando logaritmos base 10, lo cual sólo cambia la constante:

$$\log \frac{I_0}{I_1} = a_2 b \quad \text{Ec.(4)}$$

Para la solución de concentración unidad, la relación puede ponerse en la forma:

$$A=ab$$

donde  $a$  es una constante denominada coeficiente de la absorción cuyo valor depende de la longitud de onda de la radiación incidente y de la naturaleza del material atravesado y  $b$  la longitud del recorrido óptico. La relación mutua de estas medidas viene dada por:

$$A = a_2b = -\log T = -\log \frac{I_1}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_1} \quad \text{Ec.(5)}$$

Luego

$$\log \frac{I_0}{I_1} = a_2b \quad \text{Ec.(6)}$$

Entonces,

$$\frac{I_0}{I_1} = 10^{a_2b} \quad \text{Ec.(7)}$$

y

$$I_1 = I_0 10^{-ab} \quad \text{Ec.(8)}$$

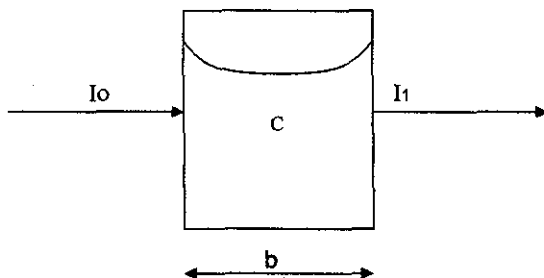
o bien,

$$I_0 = I_1 10^{ab} \quad \text{Ec.(9)}$$

Cada una de estas relaciones es una expresión matemática de la ley de Lambert e indican la absorción de la ración monocromática por varios espesores de un medio homogéneo y que la cantidad de luz absorbida depende de la absortividad del líquido y de la longitud del trayecto óptico a través de la solución, en el supuesto de que la longitud de onda y la muestra permanezca constante.

### 3.1.2.- LEY DE BEER.

La ley de Beer se refiere al efecto de la concentración de la disolución sobre la transmisión de la luz y se enuncia diciendo, que la intensidad de un rayo de luz monocromática decrece de manera exponencial al aumentar la concentración de una solución o gas a través del cual pase.



**FIFURA 7**

Absorción de la radiación.  $I_0$ = Poder de la radiación incidente,  $I_1$ = Poder de la radiación que sale,  $C$ = concentración,  $b$ = longitud de la trayectoria.

Por lo tanto, lo mismo que en el caso de la ley de Lambert –Boguer se puede escribir que:

$$-\frac{dI_1}{dc} = a_3 I_1 \quad \text{Ec.(10)}$$

la cual, al integrar y cambiar la ecuación o logaritmos ordinarios se convierte en:

$$\log \frac{I_0}{I_1} = a_4 c \quad \text{Ec.(11)}$$

La ley de Beer se aplica sólo para la radiación monocromática y en donde la naturaleza de la especie absorbente permanece constante en el rango de concentración en cuestión.

### 3.1.3 .- LEY COMBINADA DE BOUGUER-BEER.

Las leyes de Bouguer y de Beer se puede combinar fácilmente para obtener una expresión conveniente. Al estudiar el efecto del cambio de concentración en la absorción, podemos mostrar que la longitud de la trayectoria a través de la solución se mantendrá constante, pero que sólo los resultados dependerán de la magnitud de este valor constante. En otras palabras  $a_4 = f(b)$  Ec. (11)., en la forma similar, en la ley de Bouguer,  $a_2 = f(c)$  Ec. (4). Sustituyendo estas relaciones fundamentales en ambas leyes obtenemos:

$$\log \frac{I_0}{I_1} = f(c)b \quad \text{y} \quad \log \frac{I_0}{I_1} = f(b)c$$

(Bouguer)

(Beer)

Las dos leyes deben aplicarse en forma simultanea en cualquier punto, así que:

$$f(c)b = f(b)c$$

o, separando las variables

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b}$$

Ahora, la única condición para las dos funciones o variable dependientes puedan ser iguales es que las dos sean iguales a una constante:

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b} = a$$

o bien,

$$f(c) = ac \quad \text{y} \quad f(b) = ab$$

Al sustituir en la expresión de Bouguer o en la de Beer obtenemos el mismo resultado:

$$\log \frac{I_0}{I_1} = f(c)b = abc$$

$$\log \frac{I_0}{I_1} = f(b)c = abc$$



en conclusión:

$$A = abc$$

Donde

A= absorbancia

a= coeficiente de absortividad

b= longitud de paso óptico

c= concentración

### 3.2 NOMENCLATURA.

Desafortunadamente, en el desarrollo de la nomenclatura con respecto a la ley de Bouguer-Beer no ha sido sistemático y en la literatura aparecen términos ordenados en forma confusa. La química analítica ha tenido en Estados Unidos la tendencia de adoptar las recomendaciones de un Joint Committee on Nomenclature in Applied Spectroscopy ( Comité sobre la Nomenclatura en Espectroscopia Aplicada), establecido por Society for Testing Materials, ASTM ( Sociedad Americana para la Prueba de Materiales).

Los símbolos  $I_0$  y  $I_t$  como los utilizamos aquí, se recomiendan para las energías radiantes incidentes y transmitidas, respectivamente. El término  $\log(I_0/I_t)$  se conoce como la absorbancia y se le adjudica el símbolo A. Otros términos que se han utilizados como sinónimos de la absorbancia y que el estudiante puede encontrar en la literatura son: extinción, densidad óptica y absortividad.

El símbolo b está aceptando para representar la longitud de la trayectoria del haz de radiación a través del medio absorbente, casi siempre se expresa en centímetros. Otros autores han utilizado para denotar esta misma cantidad la letra l, y con menos frecuencia las letras de d o t.

Para la concentración del soluto absorbente,  $c$ , se emplean con frecuencia dos unidades diferentes, gramos por litro y moles por litro. Es claro que el valor de la constante (que antes designamos con  $a$ ) en la ley de Bouguer-Beer dependerá del sistema de concentración que se utilice. Cuando  $c$  esta en gramos por litro, la constante es la absorptividad cuyo símbolo es  $a$ . Cuando  $c$ , está en moles por litro, la constante se denomina absorptividad molar cuyo símbolo es  $\epsilon$ . De esta manera, dependiendo del sistema de concentración, la ley de Bouguer-Beer pueden tomar dos formas:

$$A = abc_{\text{g/litro}} \quad \text{o} \quad A = \epsilon bc_{\text{mol/litro}}$$

Es claro que  $\epsilon = a \times \text{PM}$ , donde PM se refiere al peso molecular de las sustancia absorbente en solución. Otra designaciones para  $a$  son: extinción específica, coeficiente de extinción, coeficiente de Bunsen y absorción específica. En forma similar, algunos autores llaman a  $\epsilon$  coeficiente de extinción molar, extinción molecular y de algunas otras formas. La transmitancia  $T = I_1 / I_0$ , es sencillamente la fracción de la energía incidente que es transmitida por una muestra. El porcentaje de transmitancia,  $\%T = (I_1 / I_0)100$ , también se utiliza mucho. Si  $A = \log (I_0 / I_1)$  y  $T = I_1 / I_0$ , entonces  $A = \log (1/T)$ .

Puesto que por la ley de Beer sabemos que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, es claro que la transmitancia no lo es, para obtener una gráfica lineal debemos graficar  $\log T$  contra  $c$ . Los químicos analíticos prefieren las gráficas de absorbancia, pero el estudiante debe familiarizarse con la transmitancia, ya que la encontramos con frecuencia. Los detectores de la mayoría de los instrumentos generan una señal que es lineal en transmitancia, debido a que responde en forma lineal a la energía radiante. Es por esto que si un instrumento de va a leer en unidades de absorbancia, debe existir una escala logarítmica en la pantalla del aparato o la señal se debe alterara por media de un circuito electrónico o un dispositivo mecánico para producir una respuesta logarítmica.

### 3.3 DESVIACIONES DE LA LEY DE BEER.

El cumplimiento de estas leyes por una sustancia determinada puede comprobarse realizando la representación gráfica de la curva de calibración de los valores de  $A$  o  $\log T$  frente a la concentración. En caso positivo debe obtenerse una línea recta que pasa por el origen.

Las curvas de calibración no deben de utilizarse a ciegas, siendo necesario conocer las limitaciones de la ley de Beer a fin de conocer entre que límites se puede esperar se cumpla la relación empírica.

La ley de Beer exige para su aplicación: 1) radiación perfectamente monocromática. 2) Paso a través de un medio ópticamente homogéneo que no disperse la radiación., 3) Un haz estrictamente paralelo 4) además es necesario que las moléculas absorbente no estén nunca lo suficientemente próximas a unas u otras moléculas (impurezas) para que se vea afectada la estructura de la misma y por lo tanto sus niveles de energía.

Estas cuatro condiciones son ideales y solamente es posible aproximarse a ellas. A continuación se discuten brevemente los grados de aproximación necesarios y los efectos que aparecen cuando se exceden los límites para cada una de las condiciones.

Uso de la *radiación monocromática*: cuando no se cumple la ley de Beer se obtiene en lugar de rectas, curvas descendentes (error negativo) o ascendentes (error positivo). Tales curvas indican que no es monocromática la radiación usada, que el medio absorbente no es homogéneo o que está presente una fluorescencia u otros efectos de la radiación.

Para dilucidar si las desviaciones de la ley de Beer proceden de causas instrumentales o químicas se debe comprobar la ley de Lambert trazando la gráfica de la absorbancia,  $A$ , contra el espesor de la muestra,  $b$ . Si se observa alguna desviación de la recta puede afirmarse que la causa del incumplimiento de la ley de Beer no es solamente de origen químico y quizá pueda evitarse modificando o cambiando el instrumento.

Además, a través de un monocromador suele pasar junto con la identidad  $I_0$  de radiación de la longitud de onda requerida, una identidad  $S$  de radiación extraña de otras longitudes de onda producidas por picaduras de tubos, reflexión sobre superficies ópticas, dispersión por suciedad de espejos y otros defectos del sistema óptico. Cuando la radiación extraña es el 1% de  $I_0$ , el valor máximo de la absorbancia aparente tiende asintóticamente a 2.0. Las desviaciones de la ley de Beer debidas a esta causa puede ser una frecuente causa de error; porque pueden cambiar de día a día al variar las condiciones del instrumento. Estos efectos tienden a aparecer mayormente en las proximidades de los límites de longitud de onda del instrumento.

Si el medio no es *perfectamente homogéneo* produce dispersión de la radiación. Cuando la turbidez es pequeña, son aditivas las absorbancias debidas a la absorción, dispersión, y entonces es frecuentemente posible determinar la última separadamente por extrapolación de las medidas a longitudes de onda adyacentes en las que la absorción es cero.

La ley de Beer supone la utilización de un *haz de luz paralelo*. Para poder conseguirlo sería necesario utilizar fuentes luminosas puntuales y transportando solamente cantidades infinitesimales de energía. En la práctica se usan haces con un ángulo determinado.

Con concentraciones algo elevadas, una molécula absorbente no puede seguir siendo considerada como separada de otras moléculas similares por un

espacio vacío (muestras de gases) o por un océano infinito de moléculas de disolvente. Estos es lo que hace algunas variaciones en las absorbancias sean debidas a efectos químicos producidos por las mismas moléculas del absorbente o por moléculas extrañas (polimerización, isomerización, hidrólisis, solvatación, etc).

Existen también otros efectos químicos o físicos que pueden causar desviaciones a la ley de Beer. Algunas disoluciones de colorantes o indicadores muestran diferente absorbancia según se observe en capa fina o gruesa (dicroísmo), este fenómeno puede producir también desviaciones a la ley de Lambert. El pleocroísmo es un fenómeno más general que se produce al pasar una radiación no polarizada a través de un medio absorbente con una estructura ordenada tal como una proteína, un polímero (o un cristal).

Estas orientaciones de moléculas pueden darse en líquidos anisotrópicos sobre todo con estructuras de largas cadenas y anillos como las de los esteroides o sistemas aromáticos de anillos condensados o conjugados. La aparición de una fluorescencia excitada por una determinada longitud de onda incidente, es la causa de absorbancias anormalmente altas mostradas por disoluciones de ciertas sustancias como el antraceno, quinina, fluoresceína y sus derivados, etc. Los efectos producidos por la solvatación, entre ellos la formación de enlaces hidrógeno da lugar a grandes cambios en la absorbancia en la región del infrarrojo, e incluso en el U.V.

Por estas desviaciones, la aplicación directa de la ley de Beer a problemas analíticos puede producir errores. Esta dificultad puede superarse construyendo curvas de calibración que muestran la relación experimental entre  $A$  (y, por lo tanto,  $I_0 / I_1$ ) y la concentración de las muestras utilizadas. De este modo se eliminan los errores debidos a la absorción por moléculas que interfieren o por variaciones de espesor de la célula de muestra, puesto que son constantes en las muestras utilizadas en el calibrador y en las que se han de realizar.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La región del infrarrojo (del latín *infra*, que quiere decir “debajo del rojo”) del espectro electromagnético, es una herramienta que nos sirve para detectar grupos funcionales, identificar compuestos y analizar mezclas, cubre el intervalo que queda justo por debajo del visible ( $7.8 \times 10^{-4}$  cm) hasta aproximadamente 10 cm, así desde el punto de vista de las aplicaciones como la de los instrumentos conviene subdividir la región infrarroja en tres porciones, denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano pero sólo la porción central, desde  $2.5 \times 10^{-4}$  hasta  $2.5 \times 10^{-3}$  cm, reviste interés para los químicos orgánicos.

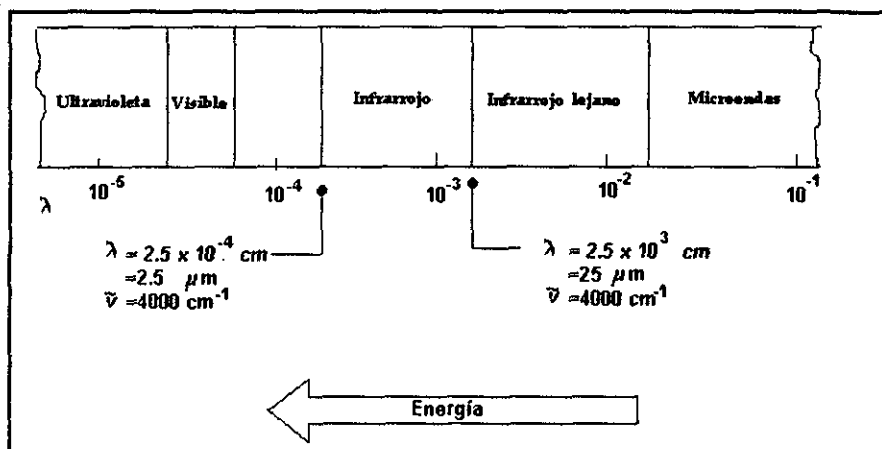


FIGURA 8  
Región del infrarrojo del espectro electromagnético.

El espectro infrarrojo de un compuesto, es esencialmente, la superposición de bandas de absorción de grupos funcionales específicos, aunque las interacciones sutiles con los átomos que rodea a la molécula, imponen un sello de individualidad en el espectro de cada compuesto.

Para el análisis cualitativo una de las mejores características de un espectro infrarrojo es que la absorción o la falta de absorción en regiones de frecuencias específicas, puede correlacionarse con determinados movimientos de extensión y flexión y en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula.

Así, por interpretación del espectro, es posible establecer que existen ciertos grupos funcionales en el material y que otros se encuentran ausentes. Con este sólo dato, las posibilidades de la identidad del material algunas veces pueden reducirse tanto, que la comparación con un archivo de espectros puros, basta para su identificación.

### ***Región del infrarrojo cercano.***

En la región del infrarrojo cercano, que se inicia en el límite visible de  $12500\text{ cm}^{-1}$  ( $0.8\mu\text{m}$ ) y se extiende hasta los  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\mu\text{m}$ ), se encuentra muchas bandas de absorción que resultan de sobretonos armónicos de bandas fundamentales y bandas combinadas que suelen estar asociadas con átomos de hidrógeno. Entre estas están los primeros sobretonos de las vibraciones de extensión de O-H y N-H cerca de  $7140\text{ cm}^{-1}$  ( $1.4\mu\text{m}$ ) y  $6667\text{ cm}^{-1}$  ( $1.5\mu\text{m}$ ), respectivamente bandas de combinación causadas por extensión C-H y vibraciones de deformaciones provenientes de grupos alquilo a  $4548\text{ cm}^{-1}$  ( $2.2\mu\text{m}$ ) y  $3850\text{ cm}^{-1}$  ( $2.6\mu\text{m}$ ). Las capas de muestras gruesas (0.5-10mm) compensan la reducción de absorbencia molar. La región puede usarse con sistemas ópticos de cuarzo y esto va acompañado de una mayor sensibilidad de los detectores para el infrarrojo cercano y fuentes de luz más intensas. La región del infrarrojo cercano se usa con mucha frecuencia para determinaciones cuantitativas.

La espectrometría del infrarrojo cercano es un método muy valioso para analizar mezclas de aminas aromáticas. Las aminas aromáticas primarias se caracterizan por dos bandas de absorción relativamente intensas cerca de 1.97 y

1.45  $\mu\text{m}$ . La banda de 1.97  $\mu\text{m}$  es una combinación de vibraciones de flexión y de extensión de N-H, y en la de 1.49  $\mu\text{m}$  es el primer sobretono de vibración de extensión asimétrico de N-H. Las aminas secundarias exhiben una banda de sobretono pero no absorbe en forma apreciable en la región de combinación. Estas diferencias de absorción proporciona la base para métodos analíticos cuantitativos rápidos. Los análisis generalmente se llevan a cabo en soluciones al 1% en  $\text{CCl}_4$  usando celdas de 10 cm. Las correcciones de fondo se pueden obtener a 1.575 y 1.915  $\mu\text{m}$ . Las aminas terciarias no exhiben una solución apreciable en ninguna de estas longitudes de onda. Las bandas de sobretono y combinación de las aminas alifáticas se desplazan a unos 1.525 y 2.000  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

La interferencia del primer sobretono de la vibración de extensión de O-H a 1.40  $\mu\text{m}$ , se evita con facilidad con la alta resolución que producen los instrumentos del infrarrojo cercano.

### ***Región del infrarrojo medio.***

Se han encontrado muchas correlaciones útiles en la región del infrarrojo medio. Esta región está dividida en la región de "frecuencia de grupos", 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  (2.5-8  $\mu\text{m}$ ), y la región de "huellas dactilares", 1300-650  $\text{cm}^{-1}$  (8.0-15.4  $\mu\text{m}$ ). En la región de frecuencia de grupos, las bandas principales de absorción pueden asignarse a unidades de vibración, en sólo dos átomos de una molécula, esto es, unidades que sólo dependen en mayor o menor grado del grupo funcional que produce la absorción y no de la estructura completa de la molécula. Sin embargo, las influencias estructurales aparecen en sí mismas como desplazamientos de bandas de absorción de un compuesto a otro. En el intervalo de 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  (2.5-4.0  $\mu\text{m}$ ), la absorción es característica de vibraciones de extensión del hidrógeno con elementos de masa 19 o menos.



Cuando están acopladas con masa más pesadas, las frecuencias se superponen en la región de enlace triple. El intervalo intermedio de frecuencia,  $2500\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  ( $4.0\text{-}6.5\mu\text{m}$ ), generalmente se denomina región no saturada. Los enlaces triples es casi lo único que aparece entre  $2500$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $4.0\text{-}5.0\mu\text{m}$ ). Las frecuencias de enlaces dobles quedan en la región entre  $2000$  a  $1540\text{ cm}^{-1}$  ( $5.0\text{-}6.5\mu\text{m}$ ).

Por medio de una juiciosa aplicación de datos empíricos acumulados, es posible distinguir entre las bandas de  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{O}$  y  $\text{S}=\text{O}$ . Los factores principales en los espectros entre  $1300$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  ( $7.1\text{-}15.4\mu\text{m}$ ), son frecuencias de extensión de enlaces simples y vibraciones de flexión (frecuencias de esqueleto) de sistemas poliatómicos, que involucran movimientos de los enlaces que unen a un grupo sustituyente con el resto de la molécula. Esta es la región de huellas dactilares. Es demasiado grande la multiplicidad para asegurar una identificación individual pero colectivamente, las bandas de absorción ayudan a la identificación.

### ***Región del infrarrojo lejano.***

La región entre  $667$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $15$  a  $1000\mu\text{m}$ ), contienen las vibraciones de flexión de carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor con átomos de masa superior a  $19$  y vibraciones moleculares adicionales de sistemas cíclicos o insaturados. Las vibraciones moleculares de baja frecuencia en el infrarrojo lejano son muy sensibles a los cambios en la estructura de la molécula. Cuando se estudia la formación de una molécula en su totalidad, las bandas de infrarrojo lejano difieren en forma predecible para los diferentes isómeros de un mismo compuesto básico. Las frecuencias del infrarrojo lejano para compuestos organometálicos suelen ser sensibles al ion o átomo metálico, y esto puede también utilizarse ventajosamente en el estudio de enlaces de coordinación. Además, esta región es muy adecuada para el estudio de compuestos organometálicos o inorgánicos cuyos átomos sean pesados y con enlaces tendientes a ser débiles.

#### *4.1.- REQUISITOS PARA LA ABSORCION INFRARROJA.*

Para que se verifique la absorción infrarroja deben cumplirse dos condiciones. Primero, la energía (longitud de onda), de la radiación debe coincidir con la diferencia de energía entre los estados excitado y el normal de la molécula. La molécula absorberá entonces la energía radiante aumentando su vibración natural. En segundo lugar, la vibración debe ir acompañada de un cambio en el movimiento dipolar eléctrico, que es lo que distingue a la espectroscopia infrarroja de la de Raman, como a continuación se describe.

##### *4.1.1.- LONGITUD DE ONDA CORRECTA.*

La longitud de onda para un determinado análisis, se selecciona de tal manera que el material de interés absorba luz a dicha longitud de onda, por lo que la absorción sufrirá un efecto mínimo por parte de las sustancias de interferencia o las variaciones de procedimiento. Las moléculas absorben radiación cuando alguna parte de ellas (es decir los átomos o grupos de átomos que las forman) vibran con una frecuencia igual a la de la radiación incidente. Después de la absorción, las moléculas vibran con mayor velocidad, por lo tanto, la longitud de onda a la cual se absorbe energía depende de:

- a. La identidad de los átomos de la molécula.
- b. La estructura molecular.
- c. El enlace entre los átomos.

Pero en realidad, el número de modos normales no corresponde por necesidad, exactamente al número de picos de absorción observados. A menudo, el número de picos es menor porque 1) la simetría de las moléculas es tal que no se producen cambios en el dipolo por la vibración; 2) las energías de las dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas; 3) la intensidad de absorción es tan

baja que no es detectable por los medios ordinarios, o 4) la energía de vibración se encuentra en una región de longitud de onda más allá de alcance del instrumento.

#### 4.1.2.- DIPOLO ELECTRICO.

Para que una molécula sea capaz de absorber radiación infrarroja, debe tener un dipolo eléctrico variable. Una molécula posee un dipolo cuando existe una carga eléctrica débilmente positiva y otra equivalente negativa en los átomos que la componen. Estas cargas, que no coinciden con la del electrón o la del protón, representan, respectivamente, un ligero defecto y exceso de electrones sobre cada superficie, y por lo tanto, dos cargas fraccionarias adyacentes y opuestas, que forman el dipolo. Para que se produzcan absorción infrarroja. Es necesario que el dipolo molecular oscile durante la transición vibratoria.

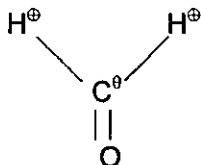


FIGURA 9

Cargas fraccionarias sobre los átomos de carbono e hidrógeno del formaldehído.

En la figura 9 se muestran las cargas fraccionarias sobre los átomos de carbono e hidrógeno, en el formaldehído. ( Además, el oxígeno del formaldehído es ligeramente negativo respecto al carbono). Se observa que la molécula tiene un dipolo, y en consecuencia puede absorber radiación.

Cuando la velocidad de cambio del dipolo durante la vibración es grande, la absorción de radiación es intensa, (la fuerza del dipolo, y por lo tanto, su velocidad de cambio, será tanto mayor cuanto más próximos se encuentren los átomos responsables del mismo). Es decir, la carga es elevada y la vibración rápida, la velocidad de cambio del dipolo será grande y la absorción intensa, recíprocamente, a una variación lenta corresponderá una absorción débil.

Así por ejemplo, cuando el dipolo es débil o los átomos que vibran, aun en la misma molécula, están alejados entre sí (como ocurre con un átomo de carbono y otro de hidrógeno enlazados directamente), la absorción de radiación será poco intensa.

#### **4.2.- MOVIMIENTO DE LAS MOLECULAS.**

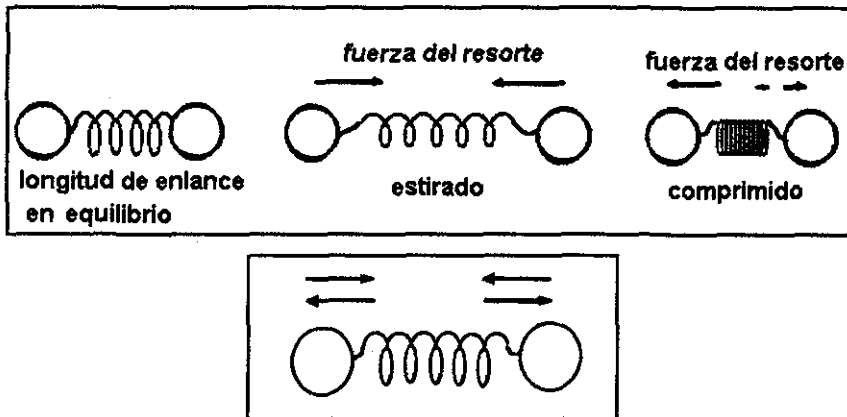
Los fotones infrarrojos no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen. Al igual que las transiciones vibratorias corresponden a energías específicas, y las moléculas sólo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias.

La absorción de radiación infrarroja, se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibratorios y rotatorios.

Si la frecuencia de la radiación, iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da por resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de la radiación.

Análogamente, la rotación de moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una fluctuación dipolar periódica., nuevamente, es posible la interacción de la radiación.

Antes de describir las absorciones infrarrojas características, se debe comprender algo de la teoría sobre las energías vibratorias de las moléculas. La figura 10 indica que un enlace covalente entre dos átomos funciona como un resorte. Si se estira el enlace, una fuerza de restauración jala entre sí a los dos átomos hacia la longitud del enlace en equilibrio. Si se comprime el enlace, la fuerza de restitución empuja los dos átomos, si se comprime el enlace, la fuerza de restitución empuja los dos átomos, apartándolos. Si se estira o se comprime el enlace y después se suelta, los átomos vibran.



**FIGURA 10**  
Energías vibratorias de las moléculas.

La frecuencia de la vibración de tensión depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que la de los más ligeros. Por ejemplo, un enlace C-O tiene una frecuencia característica menor que un enlace C-H.

En un grupo de enlaces con energía similares de enlace, la frecuencia disminuye cuando aumenta el peso atómico. Los enlaces más frecuentes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor fuerza para extenderlos o comprimirlos. Por ello, vibran más rápidamente que los enlaces más débiles (suponiendo que los átomos tengan masas semejantes). Por ejemplo los enlaces O-H son más frecuentes que los C-H, y los primeros vibran a mayor frecuencia. Los triples enlaces son frecuentes que los dobles enlaces, por lo tanto, los triples enlaces vibran a mayor frecuencia.

Igualmente los dobles enlaces vibran a mayores frecuencias que los enlaces sencillos. En un grupo de enlaces que tienen átomos de masas semejante, la frecuencia aumenta con la energía del enlace.

Comúnmente, es posible deducir el número y las clases de vibraciones en las moléculas diatómicas y triatómicas simples, así estas vibraciones provocarán absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces, en estos casos la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectro de infrarrojo resulten muy difíciles o imposibles de analizar. Además en la medida en que la vibración se aproxima a comportamiento armónico, las diferencias entre los niveles de energía de una vibración dada son iguales; es decir, aparece un solo pico de absorción por cada vibración en la que hay cambio de dipolo.

Pero en realidad el número de modos normales no corresponde por necesidad, exactamente al número de picos de absorción observados. A menudo, el número de picos es menor porque 1) la simetría de las moléculas es tal que no se producen cambios en el dipolo por la vibración; 2) las energías de las dos o más vibraciones son idénticas o casi idénticas; 3) la intensidad de absorción es tan baja que no es detectable por los medios ordinarios, o 4) la energía de vibración se encuentra en una región de longitud de onda más allá de alcance del instrumento.

#### 4.2.1.- TIPOS DE VIBRACIONES MOLECULARES.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula, no están exactamente fijas, si no que fluctúan continuamente como consecuencia de multitud de tipos de vibraciones. En una molécula diatómica o triatómica simple es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones y relacionarlos con las energías de absorción.

Las vibraciones corresponden a las categorías básicas de extensión y flexión. Una vibración por extensión, supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones por flexión, se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijeras, oscilación, sacudida y torsión.

Los distintos tipos de vibraciones se presentan esquemáticamente en la siguiente figura:

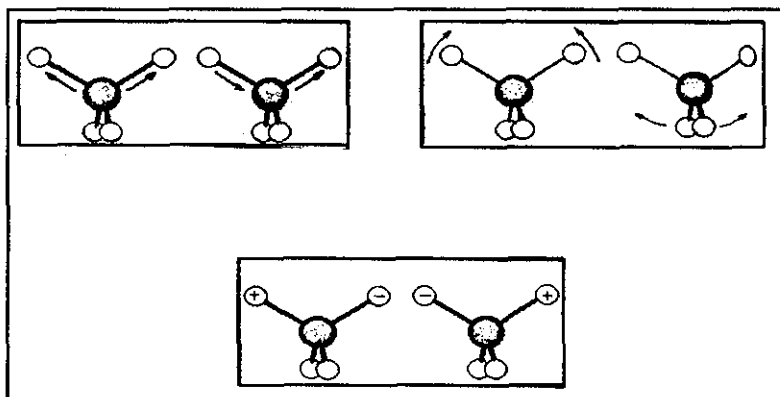


FIGURA 11

Tipos de vibraciones moleculares. Nota: (+) indica movimiento del plano de la página hacia el lector, (-) indica movimiento del plano de la página alejándose del lector.

En una molécula que contiene más de dos átomos, todos los tipos de vibración mostrados en la figura 11 pueden ser posible. Además puede haber interacción o acoplamiento de vibraciones si éstas suponen enlaces con un átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones. Así la energía de una vibración, por consiguiente, la longitud de onda de su pico de absorción, puede ser influida (acoplada) por otros vibradores de la molécula. Algunos factores que influyen en la extensión de dicho acoplamiento pueden ser identificados.

1. Un fuerte acoplamiento entre vibraciones de extensión, sólo ocurre cuando hay un átomo común a las dos vibraciones.
2. La interacción entre vibraciones por flexión, requiere un enlace común entre los grupos que vibran.
3. El acoplamiento entre una vibración por extensión y una vibración por flexión, puede ocurrir si el enlace que sufre la extensión forma un lado del ángulo que varía en la vibración de flexión.
4. La interacción es máxima cuando los grupos acoplados tienen energías individuales aproximadamente iguales.
5. Se observa poca o ninguna interacción entre grupos separados por dos o más enlaces.
6. El acoplamiento requiere que las vibraciones sean de la misma especie de simetría.


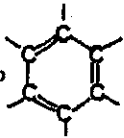

Con todo lo anterior podemos decir que, la energía de vibración de las moléculas corresponden a ciertas regiones del espectro infrarrojo en forma sistemática, con el objeto de obtener indicios sobre la presencia o ausencia de cierto grupo de frecuencia, llegando así, a la interpretación de los espectros infrarrojos que nos ayudan a obtener información muy útil, examinando esas frecuencias características de los grupos, es decir, los picos de absorción típicos de grupos funcionales específicos.



La relación de frecuencias características de los grupos, se ha observado a partir de los espectros infrarrojos en un gran número de compuestos.

## 5.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE HIDROCARBUROS.

Hay diversos tipos de compuestos orgánicos, dividiéndose los compuestos simples en tres clases: 1) hidrocarburos, 2) compuesto oxigenados, y 3) compuestos nitrogenados. Aquí nos enfocaremos a los hidrocarburos que como su nombre lo dice, son compuestos que constan exclusivamente de carbono e hidrógeno. Las principales clases de hidrocarburos son los alcanos, los alquenos, los alquinos, y los hidrocarburos aromáticos.

Tipo de compuesto	Grupo funcional	Ejemplo
alcanos	ninguno (sin enlaces dobles o triples)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ propano
alquinos	 doble enlace	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ propeno
alquenos	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ triple enlace	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ propino $\text{CH}_2\text{CH}_3$
aromáticos	anillo de benceno 	 etilbenceno

Los hidrocarburos sólo contienen enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Aunque un espectro infrarrojo no proporciona suficiente información para identificar definitivamente una estructura (a menos que se disponga de un espectro autentico para comparar las "huellas dactilares"), la frecuencia de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno pueden indicar la presencia de dobles y triples enlaces de carbono-carbono.

Los enlaces más fuertes absorben por lo general a frecuencias más altas que los más débiles, debido a la mayor rigidez asociada con un enlace más fuerte. Los enlaces sencillos carbono-carbono absorben aproximadamente a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  absorben aproximadamente a  $1660\text{ cm}^{-1}$ , y los triples enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  aproximadamente a  $2200\text{ cm}^{-1}$ .

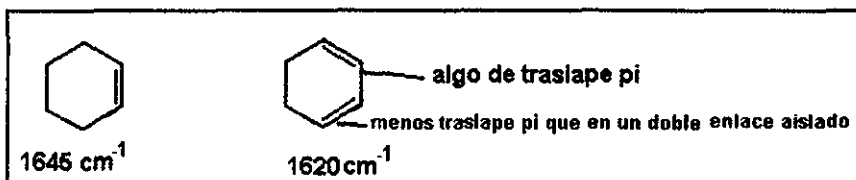
### 5.1.- FRECUENCIAS DE TENSION DE ENLACES CARBONO-CARBONO.

C-C	$1200\text{ cm}^{-1}$
C=C	$1660\text{ cm}^{-1}$
C≡C	$2200\text{ cm}^{-1}$

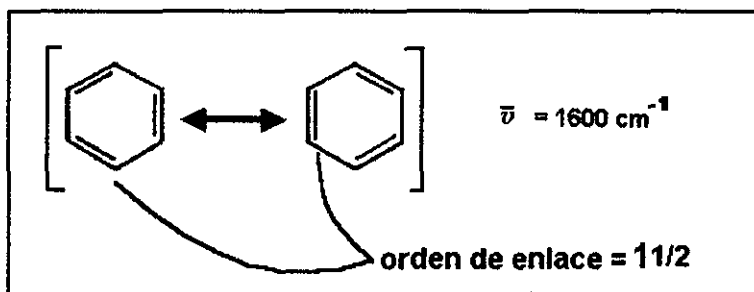
Las absorciones de enlace sencillo C-C ( y la mayor parte de las demás absorciones en la región dactilar) no son muy confiables. Se emplea la región dactilar principalmente para confirmar la identidad de un compuesto desconocido y compararlo con un espectro auténtico.

Sin embargo, las absorciones de los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  son de mucha utilidad para la determinación de estructuras. La mayor parte de los dobles enlaces sustituidos asimétricamente producen absorciones de tensión observables en la región de los  $1600$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia específica de la vibración de tensión del doble enlace depende de si hay otro doble enlace cercano. Cuando dos dobles enlaces están distanciados por un enlace (como en el 1,3-ciclohexadieno, abajo a la derecha), se dice que están conjugados. Los dobles enlaces conjugados son ligeramente más estables que los dobles enlaces aislados, porque hay una pequeña porción de enlace  $\pi$  entre ellos.

Este traslape entre los enlaces pi, provoca que haya menor densidad electrónica de los dobles enlaces, por lo tanto, son un poco menos rígidos y vibran con más lentitud que un doble enlace aislado. Los dobles enlaces aislados absorben de 1640 a 1680  $\text{cm}^{-1}$ , y los dobles enlaces conjugados absorben entre 1620 y 1640  $\text{cm}^{-1}$ .



El efecto de la conjugación es aun más pronunciado en los compuestos aromáticos. Los dobles enlaces C=C aromáticos corresponden aproximadamente a  $1 \frac{1}{2}$  enlaces, más que a dobles enlaces verdaderos, y su menor traslape pi ocasiona que sean menos rígidos y sus frecuencias de absorción sean menores pues se presentan alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .



C=C aislado	1640-1680 $\text{cm}^{-1}$
C=C conjugado	1620-1640 $\text{cm}^{-1}$
C=C aromático	aprox. 1600 $\text{cm}^{-1}$

Los triples enlaces carbono-carbono en los alquinos son más fuertes (y más rígidos) que los enlaces sencillos o dobles carbono-carbono, y absorben la luz infrarroja a mayores frecuencias. La mayor parte de los triples enlaces C≡C tienen frecuencias de tensión entre 2100 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Los alquinos terminales generalmente dan señales nítidas de tensión C≡C de intensidad moderada. La absorción de tensión C≡C de un alquino interno puede ser débil, o estar ausente, debido a la simetría del triple enlace disustituido con momento dipolar es muy pequeño o cero.

## 5.2.-TENSION DEL ENLACE CARBONO-HIDRÓGENO.

Los alcanos, alquenos y alquinos se caracterizan también por las frecuencias de tensión de los enlaces C-H. Los enlaces carbono-hidrógeno con átomos de carbono hibridados  $\text{sp}^3$  absorben generalmente en frecuencias inferiores y muy cercanas a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los que tienen carbonos hibridados  $\text{sp}^2$  absorben a valores superiores y cercanos a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Se explica esta diferencia por la cantidad de carácter s en el orbital de carbono empleado para formar el enlace. El orbital s está más cercano al núcleo de los orbitales p, y por ello, se tienen enlaces más fuertes y rígidos de orbitales con más carácter s.

Un orbital  $\text{sp}^3$  tiene una cuarta parte del carácter s, mientras que un orbital  $\text{sp}^2$  tiene la tercera parte del carácter s. Se espera que el enlace con el orbital  $\text{sp}^2$  sea más fuerte con una mayor constante de resorte y mayor frecuencia de vibración. El enlace C-H de un alquino terminal se forma con un orbital híbrido sp con aproximadamente un cuarto de carácter s. Este enlace es más rígido que un enlace C-H con carbono hibridado  $\text{sp}^3$  o  $\text{sp}^2$ , y absorbe a mayor frecuencia: aproximadamente a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

### Frecuencias de tensión del enlace C-H

-C-C-H	hibridado $sp^3$ , un cuarto de carácter s	2800-3000 $cm^{-1}$
C=C	hibridado $sp^2$ , un tercio de carácter s	3000-3100 $cm^{-1}$
-C≡C-H	hibridado sp, la mitad del carácter s	3300 $cm^{-1}$

La determinación de una mezcla de hidrocarburos es un ejemplo de la aplicación de la espectroscopia infrarroja cuantitativa, y es posible efectuar cálculos cuando especies absorbentes de la solución tienen espectros que se superponen. Según la ley de Beer, se deduce que la absorbancia total a determinada longitud de onda será igual a la suma de las absorbancias de las especies que absorben. Por tanto, para dos especies absorbentes:

$$A = a_1bc_1 + a_2bc_2$$

O sea:

$$A = \epsilon_1bc_1 + \epsilon_2bc_2$$

En donde los subíndices se refieren a las sustancias 1 y 2, respectivamente.

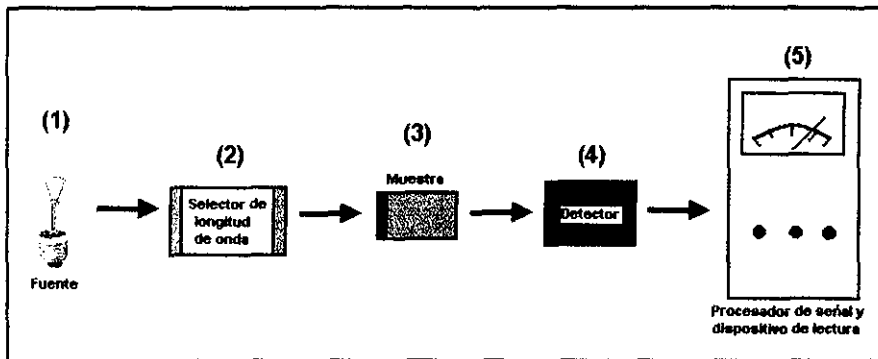
Al efectuar estas mediciones diferenciales, se supuso que la ley de Beer es válida en los rangos de concentración a que se trabaja. Cuando una sustancia es mucho más concentrada que la otra, su absorbancia a la absorbancia máxima de la otra sustancia podrá ser demasiado grande en comparación con la de esta última.

## 6.- COMPONENTES DE LOS INSTRUMENTOS DE ESPECTROSCOPIA OPTICA.

Los métodos espectroscópicos se basan en los fenómenos de emisión, absorción, fluorescencia, o dispersión. Aunque los instrumentos que se basan en cada uno de estos fenómenos difieren algo en su configuración, sus componentes básicos son esencialmente semejantes. Aún más, las propiedades generales de sus componentes son las mismas independientemente del hecho que se aplique a las regiones ultravioleta visible o infrarroja del espectro. Los instrumentos para espectroscopia contienen cinco componentes:

1. Una fuente estable de energía radiante.
2. Un dispositivo que permita utilizar una región de longitud de onda restringida.
3. Un recipiente transparente para colocar la muestra.
4. Un detector de radiación o transductor que convierte la energía radiante en una señal utilizable, por lo general eléctrica.
5. Un dispositivo de procesamiento de la señal y de lectura.

La figura 12 muestra la disposición de estos componentes. Los estudios espectroscópicos de absorción, requieren una fuente externa de energía radiante. El haz de luz proveniente de la fuente y que ha pasado a través del selector de longitud de onda atraviesa la muestra.



**FIGURA 12**  
Componentes del instrumento de espectroscopia infrarroja.

Es evidente que los componentes de los instrumentos difieren en los detalles de acuerdo a la región del espectro en el cual se utilizan. El diseño también depende del uso primario del instrumento, es decir, si se trata de un instrumento utilizado para análisis cualitativo o cuantitativo o si se utiliza para espectroscopia molecular o atómica.

Sin embargo, la función general y los requerimientos de utilización de cada tipo de componente son semejantes, independientemente de la longitud de onda de la región del espectro o de su aplicación.

La figura 13 resume las características de los componentes que lo conforman.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Longitud de onda, nm	100	200	300	700	1000	2000	4000	7000	10000	20000	40000
Región del espectro	Vacío	UV	Visible	IR cercano			IR				IR lejano
(a) Fuentes	Continuas	Lámpara de argón	Lámpara de xenón	Lámpara de H <sub>2</sub> o D <sub>2</sub>	Lámpara de tungsteno	Emisor de Nernst (ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Alambre de nicromo (Ni + Cr)	Globar (SiC)			
		Discontinuas	Lámparas de cátodo hueco								
(b) selectores de Longitud de onda	Continuas	Prisma de fluorita	Prisma de sílice fundido o cuarzo	Prisma de vidrio	Prisma de NaCl	Prisma de KBr					
		Discontinuas	3000 líneas/mm rejillas con diferente número de líneas/mm	Filtros de interferencia en forma de cuña	Filtros de interferencia	Filtros de absorción de vidrio					
(c) Materiales para celdas, ventanas y lentes	Continuas	LiF	Sílice fundida o cuarzo	Vidrio corex	Vidrio de silicato	NaCl	KBr	TiBr-TiI			
		Discontinuas									
(d) transductores detectores de fotones	Continuas	Foto multiplicador	Fototubo	Fotocelda	Diodo de silicio	Semiconductor	Termocupla (volts) o bolómetro (ohms)	Celda neumática de Bolay	Célula piroeléctrica (capacitancia)		
		Discontinuas									

FIGURA 13  
Componentes y materiales de los instrumentos espectroscópicos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## 6.1.- FUENTES.

Una fuente adecuada para los estudios espectroscópicos deben producir un haz de radiación cuya potencia sea suficiente para facilitar la detección y medida. Además, la señal de salida de la fuente de radiación debe ser estable. Lo característico es que la potencia de la energía radiante de una fuente varíe exponencialmente con la potencia eléctrica proporcionada. Debido a esto, muchas veces se hace necesario utilizar una fuente de poder regulada para alcanzar esta estabilidad requerida.

En espectroscopia óptica, se utilizan tanto las fuentes continuas como las fuentes de líneas. Las primeras se emplean en los procedimientos de absorción molecular. Las fuentes de líneas, se emplean en la espectroscopia de fluorescencia y de absorción atómica. En la figura 13 se enumeran las fuentes espectroscópicas que son más utilizadas.

### FUENTES CONTINUAS DE RADIACION ULTRAVIOLETA VISIBLE E INFRARROJA CERCANA.

Las fuentes continuas proporcionan una radiación cuya potencia no varía bruscamente entre longitudes de onda adyacentes.

**Lámparas de hidrógeno o deuterio:** Produce un espectro continuo en la región ultravioleta por la excitación de hidrógeno o deuterio a baja presión con una descarga eléctrica. Se encuentran dos tipos de lámparas de hidrógeno, las de alto voltaje y de bajo voltaje. Una característica importante de las lámparas de descarga de hidrógeno, es la forma de la apertura entre los dos electrodos, lo que limita la descarga a una trayectoria muy estrecha. En consecuencia, se produce una intensa bola de radiación de aproximadamente 1 a 1.5 mm de diámetro. Cuando se utiliza deuterio en vez de hidrógeno, se obtiene una esfera de luz algo mayor.

Las lámparas de alto y bajo voltaje producen un espectro continuo en la región comprendida entre 160 y 375 nm. Deben emplearse ventanas de cuarzo en los tubos, porque el vidrio absorbe fuertemente en esta región de longitud de onda.

**Lámparas de filamento de tungsteno:** La fuente más común de radiación visible e infrarroja cercana, es la lámpara de filamento de tungsteno. La distribución de energía de esta fuente se aproxima a la de un cuerpo negro por lo cual depende de la temperatura. En muchos instrumentos de absorción la temperatura de operación del filamento es de 2870 °K, la mayor parte de la energía se emite así en la región infrarroja. Una lámpara de filamento de tungsteno es útil para la región de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 2500 nm.

**Lámparas de arco de xenón:** La lámpara de arco de xenón produce intensa radiación por el paso de corriente de una atmósfera de xenón. El espectro es continuo en la gama comprendida entre 250 y 600 nm, con una intensidad máxima en 500 nm. En algunos instrumentos, se acciona la lámpara en forma intermitente, por medio de descargas regulares; de esta forma se obtienen altas intensidades.

#### FUENTES CONTINUAS DE RADIACION INFRARROJA.

La fuente infrarroja común es un sólido inerte calentado eléctricamente a temperaturas entre 1500 y 2000°K. Se produce radiación continua que se aproxima a la de un cuerpo negro. La intensidad radiante máxima a estas temperaturas se produce en 1.7 a 2  $\mu\text{m}$  (6 000 a 5 000  $\text{cm}^{-1}$ ). En longitudes de onda más largas la intensidad, descende continuamente hasta que llega a ser de 1% del máximo en 15  $\mu\text{m}$  (667  $\text{cm}^{-1}$ ). En el lado de longitud de onda corta la reducción es mucho más rápida, y una reducción similar en intensidad se observa en 1  $\mu\text{m}$  (10 000  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Emisor incandescente de Nernst.** El emisor incandescente de Nernst se compone de óxidos de tierras raras, formados en un cilindro de un diámetro de 1 a 2 mm y una longitud de unos 20 mm. En los extremos del cilindro hay alambres de platino para el paso de corriente. Este aparato tiene un coeficiente de resistencia eléctrica en relación con la temperatura cuyo valor es muy negativo, por lo que debe calentarse externamente hasta el rojo oscuro para que pueda pasar por él una corriente suficiente para mantener la temperatura deseada. Como la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura, el circuito fuente debe ser diseñado para limitar la corriente; de otro modo el dispositivo pronto se calienta tanto que se destruye.

**Fuente globular.** Un globular es una barra de carburo de silicio, generalmente de 5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro. Se calienta también eléctricamente y tiene la ventaja de poseer un coeficiente de resistencia positivo. Se requiere enfriar los contactos eléctricos con agua para prevenir la formación de un arco. Las energías espectrales del globular y del emisor incandescente de Nernst son semejantes, excepto en la región inferior a  $5 \mu\text{m}$  ( $2\,000 \text{ cm}^{-1}$ ), donde el globular se distingue por su rendimiento considerablemente mayor.

**Fuente de filamento incandescente.** Una fuente de intensidad algo menor, aunque de vida útil más prolongada en comparación con un Globular o un emisor incandescente de Nernst, consiste en una espiral muy apretada de alambre de nicromo, calentada por el paso de una corriente eléctrica.

Los calentadores de alambre de rodio, encerrados en cilindros de cerámica, constituyen una fuente de emisión con propiedades semejantes.

## 6.2.- MONOCROMADOR.

Los métodos analíticos considerados, necesitan dispersar la radiación policromática en bandas que abarquen un intervalo de valores restringido de longitud de onda. La forma más común de producir estas bandas es por medio de un dispositivo llamado monocromador.

Los monocromadores para la radiación ultravioleta visible o infrarroja, son todos semejantes entre sí en cuanto a su construcción mecánica, en el sentido que en ellos se emplean ranuras, lentes, espejos, ventanas y prismas o redes de difracción. Los materiales con los que se construye estos componentes, se escogen de acuerdo a los intervalos de longitudes de onda para los cuales se utilizan.

### COMPONENTES DE UN MONOCROMADOR.

Todos los monocromadores poseen una ranura de entrada, una lente o espejo colimador para producir un haz de radiación paralela, un prisma o red de difracción con elemento dispersor, y un elemento de enfoque que proyecta una serie de imágenes rectangulares de la ranura de entrada sobre una superficie plana (el plano focal). Además la mayoría de los monocromadores tienen ventanas de entrada y de salida que se colocan para proteger los componentes del polvo y los vapores corrosivos.

En la figura 14 se ilustra la construcción de dos monocromadores típicos, uno de los cuales incluye un prisma para la dispersión de la radiación y el otro una rejilla a de difracción.

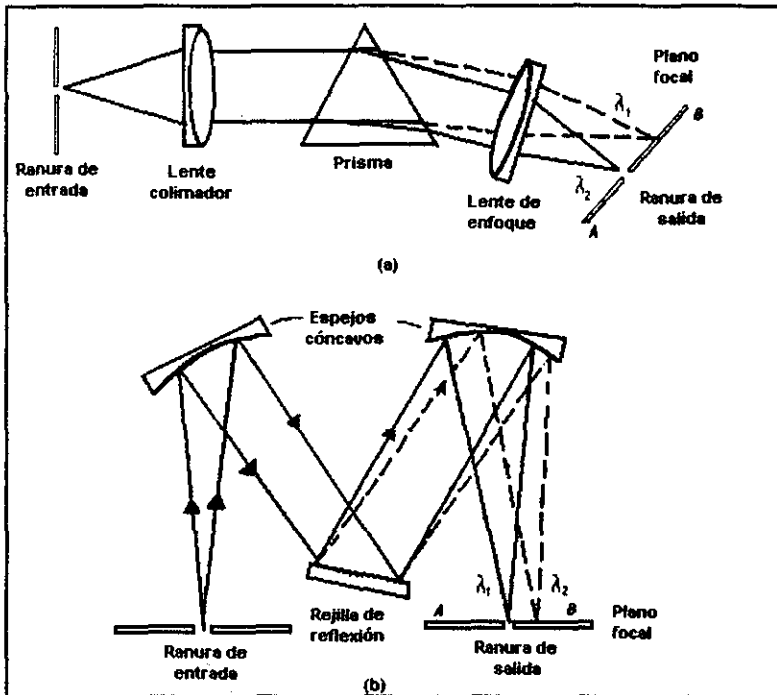


FIGURA 14

Dos tipos de monocromadores: a) monocromador de prisma de Bunsen, y b) monocromador de rejilla de Czerny-Turner. (en ambos casos,  $\lambda_1 > \lambda_2$ )

Para efectos ilustrativos, se presenta una fuente de radiación que contiene sólo las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ . Esta radiación entra a los monocromadores a través de una estrecha abertura rectangular, la ranura de entrada, que luego de pasar por el colimador alcanza la superficie del elemento dispersor con cierto ángulo de incidencia. El monocromador de prisma, la refracción en sus dos caras da lugar a una dispersión angular de la radiación en la forma en que se muestra en el retículo en cambio, se produce una dispersión angular debido a la difracción en la superficie reflectiva. En ambos dispositivos, la radiación dispersada se enfoca en el plano focal AB donde aparecen como dos imágenes de la ranura de entrada, una para cada longitud de onda.

Los monocromadores de prisma pueden utilizarse para la dispersión de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja. Se construye de diferentes materiales a modo de reducir las pérdidas por reflexión, de acuerdo a la longitud de onda en la que serán utilizados.

### 6.3.- *FILTROS.*

Se utilizan también filtros de absorción o de interferencia para la selección de la longitud de onda. Los primeros sirven sólo para la región visible del espectro, en cambio existen filtros de interferencia para las radiaciones infrarroja, visible y ultravioleta.

#### FILTROS DE INTERFERENCIA.

Como lo indica su nombre, los filtros de interferencia se basan en un fenómeno de la interferencia óptica para producir bandas relativamente estrechas de radiación. Un filtro de interferencia consiste en un dieléctrico transparente (frecuentemente fluoruro de calcio o fluoruro de magnesio) que ocupa el espacio comprendido entre dos películas metálicas semitransparentes que revisten las superficies interiores de dos placas de vidrio. El espesor de la capa dieléctrica se controla cuidadosamente, y determina la longitud de onda de la radiación transmitida. Cuando un haz perpendicular de radiación colimada incide sobre este dispositivo, una fracción atraviesa la primera capa metálica y el resto se refleja. La porción que pasa experimenta una partición similar al incidir en la segunda película metálica.

Si la porción reflejada de esta segunda interacción es de la longitud de onda apropiada, se refleja parcialmente del lado interior de la primera capa en fase con la luz incidente de la misma longitud de onda. El resultado es que esta longitud de onda particular se refuerza, mientras que la mayoría de las otras que están desfasadas, sufriendo interferencia destructiva.

Los filtros, suelen caracterizarse en base a la longitud de onda de su máximo de transmitancia, al porcentaje de radiación incidente que se transmite en el pico y su ancho de banda a una transmitancia equivalente a la mitad de la máxima (el ancho de banda efectivo). Existen filtros de interferencia que abarcan desde las regiones ultravioleta y visible, hasta aproximadamente lo 14  $\mu\text{m}$  en el infrarrojo.

#### FILTROS DE INTERFERENCIA EN FORMA DE CUÑA.

Un filtro de interferencia en forma de cuña (cuña de interferencia), consiste en un par de placas metalizadas en espejo y parcialmente transparentes, separadas por una capa de material dieléctrico en forma de cuña. Su longitud, varía en forma continua desde un extremo a otro de la cuña, de acuerdo con su espesor. Si se escoge una posición lineal adecuada a lo largo de este dispositivo, es posible aislar un ancho de banda de aproximadamente 20 nm. Se pueden obtener cuñas de interferencia para la región visible (400 a 700 nm), el infrarrojo cercano (1 000 a 2 000 nm), y otras partes de la región infrarroja (2.5 a 14.5  $\mu\text{m}$ ).

#### *6.4.- RECIPIENTES PARA LA MUESTRA.*

Al igual que los demás componentes ópticos de los monocromadores, las celdas o cubetas para muestras deben estar construidas de un material que permita el paso de la radiación de la región espectral que interesa. De esta forma, es necesario utilizar cuarzo o sílice fundida, ya que ambas sustancias son transparentes en la región visible y también aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  en el infrarrojo. La sustancia que se utiliza más comúnmente para la fabricación de ventanas de celdas útiles en la región del infrarrojo es el cloruro de sodio cristalino.

Las mejores celdas tienen ventanas perfectamente perpendiculares a la dirección del haz, de modo que se reduzcan al mínimo las pérdidas por reflexión.

Las celdas que se utilizan para los estudios de líquidos y soluciones en la región infrarroja, tienen por lo general trayectorias menores de 1mm.

La calidad de los datos de absorbancia, depende críticamente de la forma en que se usan y mantienen los juegos de celdas igualadas. Las huellas dactilares, la grasa u otros depósitos sobre la pared de la celda alteran notablemente sus características de transmisión. Así es importante la limpieza antes y después de su uso, tampoco debe tocarse la superficie de las ventanas durante su manipulación. Las celdas igualadas nunca deben secarse calentándolas en un horno, o sobre una llama, pues tal tratamiento puede causar daño físico o un cambio en la longitud de la trayectoria. Deben ser calibradas entre sí regularmente con una solución absorbente.

#### **6.5.- DETECTOR.**

Los primeros instrumentos para medir la absorción de radiación utilizaban métodos de detección visuales o fotográficos. Estos detectores se han suplantado casi por completo por transductores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica.

Para ser útil, el detector debe responder a la energía radiante en un amplio intervalo de longitudes de onda. Además debe ser sensible a bajos niveles de potencia radiante, responder rápidamente a la radiación, producir una señal eléctrica que pueda aplicarse fácilmente y tener un nivel de ruido relativamente bajo (para estabilidad). Finalmente, es esencial que la señal producida sea directamente proporcional a la potencia del haz que incide en él.



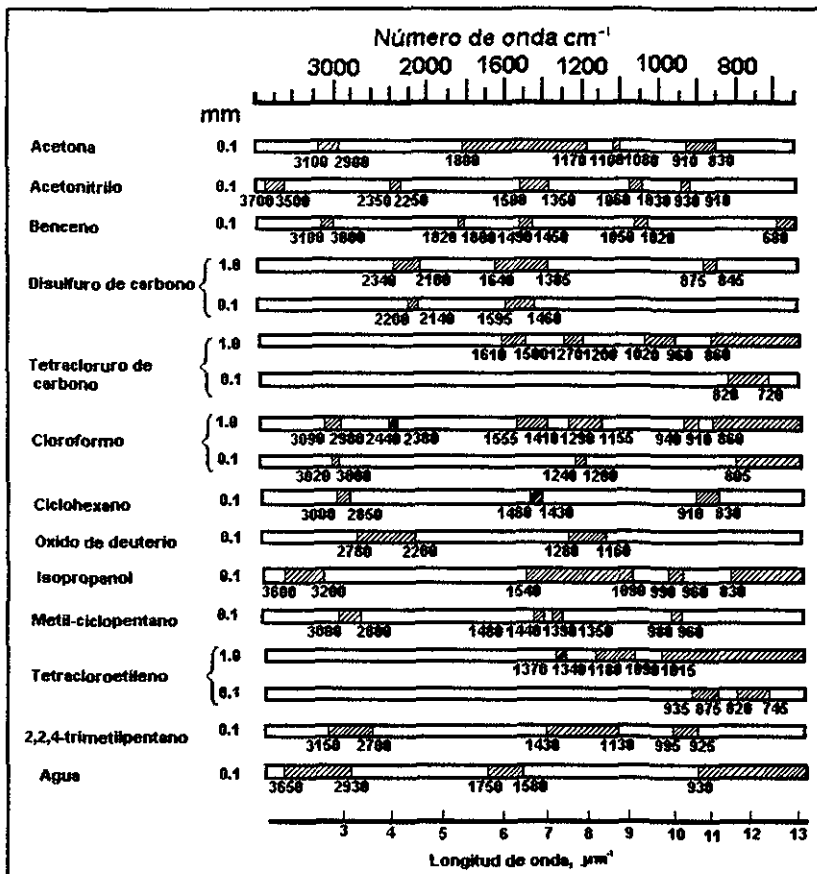
## **6.6.- PROCESADORES DE SEÑALES.**

El procesador de señales es, por lo general, un dispositivo electrónico que amplifica la señal eléctrica generada de un detector; puede además modificar la señal transformándola de continua en alterna o viceversa, cambiar su fase o filtrarla para quitar componentes indeseables.

## **7.- MANEJO DE LA MUESTRA.**

La instrumentación infrarroja ha alcanzado un alto grado de normalización en lo que se refiere al comportamiento de la muestra de los diversos tipos de espectrómetros. Si embargo, el manejo de la muestra presenta varios aspectos, las muestras que son líquidas a temperatura ambiente generalmente se examinan en su forma pura o en soluciones. Se deben escoger valores de concentración y una longitud de trayecto óptico de tal manera que la transmitancia quede entre 15 y 70%.

Para soluciones, lo más práctico es usar concentraciones de 10% y longitudes de celda de 0.1 mm. Desgraciadamente, no todas las sustancias pueden disolverse a concentraciones razonables en un disolvente que no absorba en las regiones de interés. En la figura 15 se dan las regiones transparentes de disolventes seleccionados.



TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

FIGURA 15  
Características de transmisión de disolventes seleccionados.  
El espesor del disolvente está dado en milímetros.

La sensibilidad puede aumentarse usando trayectos ópticos más largos, cuando se dispone de un disolvente transparente adecuado. En un espectrofotómetro de haz doble se usa una celda de referencia con la misma longitud óptica de la celda de la muestra que se llena de disolvente puro y se coloca en el haz de referencia.

El espectro registrado no mostrará la absorción del disolvente, pues ésta existe en ambos haces. Sin embargo, la transmitancia del disolvente nunca debe ser inferior a 10%. Es importante tomar en cuenta la posible influencia de un disolvente en el espectro de un soluto. La selección del disolvente es especialmente importante en el caso de compuestos que son susceptibles a los efectos de los enlaces de hidrógeno. Un enlazamiento de hidrógeno a través de un grupo  $-OH$  o  $-NH$  altera la frecuencia vibratoria característica de dicho grupo; mientras más fuerte sea el enlace de hidrógeno, mayor será la disminución de la frecuencia fundamental.

## **V. DESARROLLO.**

### ***I.- ETAPA PREANALITICA.***

En esta etapa se debe garantizar la representatividad de la muestra incluyendo el muestreo y su evaluación.

#### **1.- MUESTREO.**

Proceso que consiste en separar una pequeña porción (muestra) del total, de tal manera que representa el carácter y calidad de la masa de la cual se tomó.

El muestreo es una función esencial, puesto que a la muestra debe aplicarse un proceso de reducción entre el lote original y la prueba de laboratorio, por lo tanto, la muestra representativa es una porción de un material tomado de un lote y seleccionado de tal manera que posea las características esenciales del total.

Un lote se define como una recolección de recipientes primarios o unidades del mismo tamaño, tipo o estilo, los cuales fueron producidos bajo condiciones tan uniformes como fue posible y son designados por un código común. Los datos que deben incluirse al identificar el lote son los siguientes:

- Nombre y localización.
- Fecha y hora.
- Cantidad.
- Número del vehículo de transportación.
- Asignar un número o código a cada muestra del lote consecutivo.

El tamaño de la muestra a ser tomado va a depender de:

- Variación en el tamaño de la partícula.
- Homogeneidad con respecto al componente a ser determinado.
- Grado de precisión requerida en el resultado analítico.

### 1.1.- DISEÑO.

El diseño o plan de muestreo se define como:

Sucesión de pasos propuestos en una especificación, que aseguran que la muestra eventualmente tomada para el análisis tendrá las características esenciales de la población, por lo tanto, el plan de muestreo debe reconocer la necesidad de investigar el grado de homogeneidad del material a granel.

Los factores importantes a considerar cuando se desarrolla un plan de muestreo efectivo son:

- La muestra tomada debe ser representativa de la población.
- La cantidad de muestra debe tomarse con una frecuencia que permita la reproducibilidad de los requisitos de la prueba para el objetivo deseado, como se indica en el método.
- El manejo y el almacenamiento subsecuente de la muestra debe ser el adecuado.

Los parámetros a considerar en un plan de muestreo son:

1. Homogeneidad del lote.
2. Identificación del lote.
3. Número de muestras a tomar.
4. Método de recolección de muestras.

5. Frecuencia de muestreo.
6. Recipientes, conservación y tratamiento subsecuente.
7. Consideraciones de seguridad.

Las técnicas de muestreo son:

- Muestreo de probabilidad o representativo.
- Muestreo de no probabilidad o selectivo.
- Muestreo por aprobación, el cual incluye:
  - a) Muestreo por atributos.
  - b) Muestreo por variables.

La precisión y exactitud del muestreo son factores importantísimos en la evaluación científica de cualquier muestreo. Así, desde los puntos de vista regulatorio y científico los objetivos primarios de un plan de muestreo son dobles: coleccionar muestras que permitan la medición de las propiedades químicas del desecho que son exactas y precisas. Si las mediciones químicas son suficientemente precisas y exactas, serán consideradas estimando confiables las propiedades de la muestra a analizar.

Generalmente se requieren alta precisión y exactitud si uno o más contaminantes se encuentran a una concentración cercana al límite regulatorio. Por el contrario, pueden tolerarse precisiones y exactitudes bajas, si los contaminantes bajo estudio ocurren a niveles muy por debajo del límite regulatorio.

Sin embargo, hay que tener precaución. Baja precisión en el muestreo generalmente representa ahorros en costos analíticos y de muestreo. Esto puede reconocerse aun con la más simple de las pruebas estadísticas. Por otro lado, baja exactitud en el muestreo no necesariamente produce reducción de costo y no puede ser evaluado por pruebas estadísticas.

## 1.2.- MATERIAL.

Previo al muestreo, debe recopilarse una lista detallada del equipo. Esta lista de equipo deberá ser legible y no dejar nada a la memoria. Las categorías de materiales que deberán ser consideradas son:

1. Equipo personal, que incluirá botas, equipo de lluvia, overoles desechables, máscaras con cartuchos desechables, cubrebocas, guantes, etc.
2. Equipo de seguridad, tal como estaciones de lavado de ojos portátiles y un equipo de primeros auxilios.
3. Equipo de pruebas de campo ej., pH-metro, etc.
4. Un abasto amplio de contenedores por la posibilidad que una vez en el campo, el equipo de muestreadores decida recolectar 50% más de muestras que las originalmente planeadas o recolectar una muestra líquida, aunque el plan de muestreo había especificado únicamente sólidos.
5. El equipo de muestreo adicional para usarse en caso de problemas ej., una caja de herramientas.
6. Materiales de embarque y oficina, tales como cinta engomada, etiquetas, formas de empaque, formas de cadena de custodia, sellos, libretas para registros en campo, tablas de números aleatorios, tijeras, plumas, etc.

La selección del equipo de muestreo y los contenedores para las muestras dependerán de las muestras y las consideraciones del sitio. Por las siguientes razones, el químico analítico jugará un papel importante en la selección del equipo de muestreo:

1. El químico analítico está consciente del potencial de interacciones entre el equipo de muestreo o el contenedor de material con analitos de

interés. Por ello, puede sugerir un material que minimice las pérdidas por absorción, volatilización o contaminación asociada por fugas de los contenedores o del equipo e instrumental de muestreo.

2. El químico analítico puede especificar los procedimientos de limpieza para los instrumentos y equipo de muestreo y los contenedores, que minimicen la contaminación de la muestra y eviten la contaminación cruzada entre muestras consecutivas.
3. El químico analítico conoce las propiedades específicas del analito y por ello es útil para seleccionar el equipo óptimamente. (ej., selección de instrumentos o equipos de muestreo que minimizan la agitación para aquellas muestras que se sujetarán a análisis de compuestos volátiles).

La selección final de los contenedores y los instrumentos y equipos de muestreo será efectuada conjuntamente por un químico analítico y el grupo de diseño del plan. Los factores que deberán ser considerados al seleccionar instrumental o equipo de muestreo son:

1. Contaminación negativa.- el potencial de la concentración medida del analito es artificialmente bajo debido a las pérdidas por volatilización o absorción.
2. Contaminación positiva.- el potencial del analito medido es artificialmente elevado debido a lixiviación o introducción de materia extraña en la muestra por partículas o contaminantes gaseosos del aire.
3. Contaminación cruzada.- un tipo de contaminación positiva asociada por la introducción de parte de una muestra en una segunda muestra durante el muestreo, embarque o almacenaje.
4. El volumen o cantidad requerida de muestra para el análisis físico y/o químico.
5. Facilidad de uso del instrumental y equipo de muestreo y los contenedores bajo las condiciones que serán encontradas en el sitio.



Esto incluye la facilidad de empacar hacia el sitio, facilitar el despliegue del equipamiento y facilitar la limpieza.

6. El grado de riesgo asociado con la instalación de un instrumental y equipo de muestreo contra otro.
7. Costo del equipo e instrumentación de muestreo y de la mano de obra para su instalación .

Debido a que cada situación de muestreo es única, el equipo citado y las aplicaciones pueden ser modificadas para asegurar que una muestra representativa sea recolectada y su integridad física y química sea mantenida. Es responsabilidad de aquellas personas que conducen los programas de muestreo hacer las modificaciones adecuadas.

### 1.3.- TECNICA.

#### *IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS.*

Los recipientes para las muestras deben ser de materiales inertes al contenido de las muestras, se recomiendan recipientes de vidrio de borosilicato, tales como pyrex y corex, son más inerte y resistentes a ruptura, que contenga tapa plástica de tipo de rosca con contratapa de teflón generalmente provista con papel encerado.

Se deben tomar las precauciones necesarias para que en cualquier momento sea posible identificar las muestras. Empleando etiquetas pegadas o numerando los frascos anotándose la información en una hoja de registro. Estas etiquetas deben contener como mínimo la siguiente información:

1. Número de muestra.
2. Fecha y hora de muestreo.
3. Punto de muestreo.

4. Temperatura de la muestra.
5. Profundidad de muestreo.
6. Nombre y firma de la persona que efectúa el muestreo.

Las hojas de registro debe llevar la información que permita identificar el origen de la muestra y todos los datos que en un momento dado permitan repetir el muestreo, se recomienda que la hoja de registro contenga la siguiente información:

1. Los datos citados en la etiqueta.
2. Los resultados de pruebas de campo practicadas.
3. Una descripción detallada del punto de muestreo de manera que cualquier persona pueda tomar otras muestras en el mismo lugar.
4. Una descripción cualitativa de olor y color de las muestras.

#### *1.4.- PROCEDIMIENTO.*

Cualquiera que sea el método de muestreo específico que se aplique a cada caso, se debe cumplir con los siguientes requisitos.

1. Las muestras deben ser representativas de las condiciones que existan en el punto y hora de muestreo así como tener el volumen y peso suficiente para efectuar las determinaciones correspondientes.
2. Al efectuarse el muestreo, se deben anotar los datos correspondientes a las etiquetas y hojas de registro.
3. Se recomienda, se instalen las condiciones adecuadas ej., conductos que permitan el fácil acceso para muestrear, con el objetivo de caracterizar debidamente el muestreo.
4. Se introduce el recipiente muestreador o de ser posible, se toma directamente la muestra en su recipiente.

5. La muestra se transfiere del recipiente muestreador al recipiente para la muestra, cuidando de que ésta siga siendo representativa.
6. Agregar a las muestras los conservadores indicados si es necesario.
7. Las tapas o sienes de los recipientes deben fijarse de tal forma que se evite el derrame de la muestra
8. Preservar la muestra durante el transporte por medio de un baño de hielo y conservar las muestras en refrigeración a una temperatura de 277°K (4°C).
9. Se recomienda que el intervalo de tiempo entre el muestreo y la extracción de la muestra no sea mayor a 28 días.

## 2.- EVALUACION.

La evaluación del muestreo se lleva acabo por medio de blancos de laboratorio que son muestras artificiales incluidas en el grupo de muestras que serán analizadas, y nos sirven para observar las interferencias presentes durante el procedimiento. Para esto, se usa una matriz lo más similar posible que las muestras por analizar (agua desionizada y arena libre de orgánicos, por ejemplo). Incluyendo:

- Blancos de viaje: verifican la contaminación durante el muestreo y transporte .
- Blancos de campo: verifican la contaminación del sitio y contenedores.
- Blanco de equipo: verifican la contaminación del equipo de muestreo. Se aplica cuando se utiliza el mismo equipo para tomar diferentes muestras.

## **II.- ETAPA ANALITICA.**

### **1.- DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO (LDM).**

El límite de detección del método nos ayuda a cuantificar la concentración más baja de un analito con un 99% de confiabilidad y este debe pasar a través de todas las etapas del método completo, incluyendo las extracciones químicas y el pretratamiento, produciendo una señal detectable.

Así el método analítico deberá considerar los siguientes elementos:

I.-Límite de Detección del Instrumento (LDI).

II.-Límite de Detección del Método (LDM).

I.- Límite de Detección del Instrumento (LDI); se puede estimar o determinar.

El LDI puede estimarse de cualquiera de las siguientes maneras:

- La concentración indicada en la literatura para un método equivalente;
- La concentración correspondiente a una relación de señal/ruido de 3:1;
- La concentración correspondiente al límite instrumental indicado por el fabricante.

El LDI puede determinarse por la adición de un analito en un disolvente apropiado (solución patrón), de modo de obtener una concentración final del analito correspondiente a 5 veces el LDI estimado.

Esta solución es introducida directamente en el sistema instrumental para su análisis. Luego, calcular la desviación estándar considerando 10 réplicas.

II.- Limite de detección del Método (LDM), en la determinación de hidrocarburos totales de petróleo.

Para calcular el LDM es necesario realizar el siguiente procedimiento.

1. En un vial de vidrio con contratapa de teflón de 44 mL, pesar 3.8 g de arena purificada, 2.5 g de silica gel y 4 g de sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).
2. Agregar 10 mL de disolvente (Percloroetileno).
3. Adicionar una concentración conocida del analito de interés tomando en cuenta la siguiente fórmula:

$$\text{LDI} \times 3-5 \text{ (concentración)}$$

4. Cerrar perfectamente el vial y agitar vigorosamente durante 5 minutos.
5. Dejar sedimentar.
6. Filtrar el sobrenadante usando filtros de fibra de vidrio transfiriendo el filtrado en un matraz aforado de 25 mL.
7. Re-extraer nuevamente con 10 mL de disolvente durante 5 minutos.
8. Filtrar nuevamente pasando todo el contenido del vial al embudo para drenar el disolvente restante.
9. Enjuagar con un poco de disolvente el embudo.
10. Dejar reposar.
11. Retirar el embudo y aforar.  
Nota: Realizar este mismo procedimiento para 7 réplicas y un blanco (testigo de análisis y no va adicionado).
12. Leer las muestras en el equipo.
13. Calcular la desviación estándar (S), de las 7 réplicas.
14. Calcular el LDM.

$$\text{LDM} = S \times t$$

S = Desviación estándar.

t = valor de la t Student apropiado para tener una confiabilidad del 98% y un grado de libertad de n-1 (ANEXO 3).

15. Realizar la prueba para la verificación de que el LDM sea el correcto.

Conc. Réplicas = 1 a 5

LDM

si el valor obtenido es menor a 1: aumentar la concentración en réplicas.

si el valor obtenido es mayor a 5: disminuir la concentración en réplicas.

## 2.- PROCESO DE EXTRACCIÓN.

El método se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo, por su afinidad al percloroetileno. Los hidrocarburos disueltos en el percloroetileno se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de  $2924 \text{ cm}^{-1}$ , (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con tres tipos de hidrocarburos.

### EQUIPO.

Buck Scientific Oil in Water Analyzer-Model HC-404 con longitud de onda de  $2924 \text{ cm}^{-1}$ .

Balanza semianalítica con sensibilidad de 0.1g

Celdas de cuarzo

APROXIMACIÓN DE INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN ( $\text{mgL}^{-1}$ ) DE LOS ESTANDARES DE TRABAJO  
CON RESPECTO A LA CELDA OPTICA UTILICAZA.

PASO OPTICO DE LUZ	INTERVALO DE MASA	CONCENTRACIÓN
10 mm	2-40 mg	60-500 $\text{mgL}^{-1}$
50 mm	0.5-8 mg	10-90 $\text{mgL}^{-1}$
100 mm	0.1-4 mg	5-40 $\text{mgL}^{-1}$

**MATERIAL.**

Viales de vidrio de 44 mL.

Matraces aforados de 25 mL clase A.

Embudos de vidrio tallo corto

Discos de fibra de vidrio de 11 cm  $\varnothing$  whatman 934-AH.

Jeringas microlíticas Hamilton.

Espátulas.

**REACTIVOS.**

Clorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )

n-Hexadecano ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )

Isooctano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )

Silica gel malla 60-200

Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anhidro.

Tetracloroetileno (Percloroetileno) ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) grado reactivo.

**SOLUCIONES.**

*Disolución madre (10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ):*

Mezclar 0.8325 g de hexadecano, 0.8325 g de clorobenceno y 0.8350 g de iso-octano en un matraz aforado de 250 mL y aforado con percloroetileno.

*Curva de calibración:*

- Solución estándar de (10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).- tomar 25  $\mu\text{L}$  de la solución de 10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y aforar a 25 mL.
- Solución estándar de ( 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).- tomar 50  $\mu\text{L}$  de la solución de 10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y aforar a 25 mL.
- Solución estándar de (40  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).- tomar 100 $\mu\text{L}$  de la solución de 10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y aforar a 25 mL.
- Solución estándar de (50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).- tomar 125  $\mu\text{L}$  de la solución de 10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y aforar a 25 mL.
- Solución estándar de (100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).- tomar 250  $\mu\text{L}$  de la solución de 10,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y aforar a 25 mL.

La preparación de estándares y soluciones debe estar contenida en una Bitácora de Preparación de Estándares (BPS), registrando la siguiente información:

- Nombre.
- Número de identificación del laboratorio.
- Concentración o pureza.
- Proveedor.
- Número de lote.
- Fecha de expiración.
- Peso o volumen.
- Volumen final.
- Concentración final.
- Tipo de disolvente y número de lote.
- Iniciales del analista que preparó la solución.
- Fecha de preparación.
- Fecha de expiración.



Los estándares y soluciones deben almacenarse en condiciones y contenedores apropiados para evitar su deterioro y/o contaminación, almacenándolos separadamente de las muestras, identificándolos adecuadamente conteniendo la siguiente información:

- Registro de BPS que le corresponde, (ej. BPS005-24/11).
- Nombre del estándar o reactivo.
- Método de análisis (418.1)
- Concentración.
- Iniciales de quien lo preparó.
- Fecha.

#### PROCEDIMIENTO.

Conservar las muestras en refrigeración a 4°C hasta el análisis. Las muestras deberán ser analizadas a más tardar 28 días después de su toma. Las muestras deberán ser analizadas antes de 48 horas después de la extracción.

#### Extracción de las muestras.

1. En un vial de 44 mL pesar 4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  , 2.5 g de silica gel.
2. Pesar 3.8 g de muestra (si la muestra es muy concentrada la cantidad mínima a pesar es de 1 g).
3. Con ayuda de una espátula, homogenizar perfectamente hasta obtener un polvo muy fino.
4. Controles del proceso de extracción:

*Blanco.*- Vial preparado como se indica en el paso 1

*Muestra Control de Laboratorio (MCL).*-Vial preparado como se indica en el paso 1, más la adición de concentración conocida de la disolución madre 10,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (75  $\mu\text{L}$  para quedar a una concentración teórica de 30ppm)

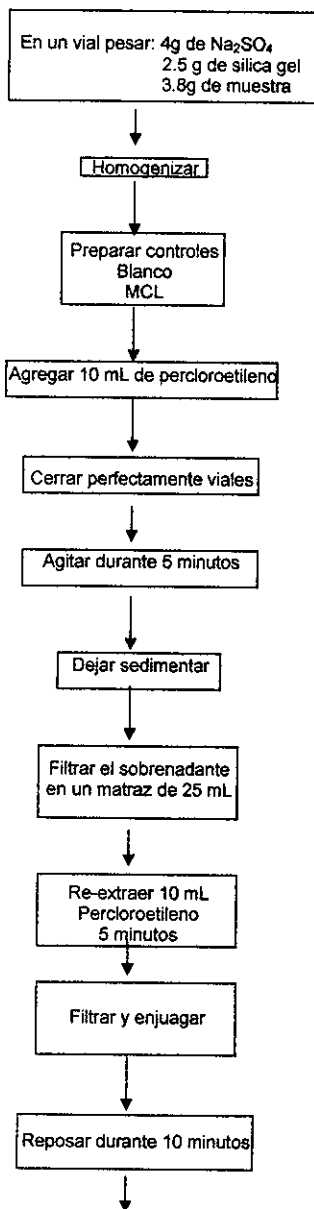
*Muestra duplicada.*- por cada 20 muestras realizar una muestra duplicada.

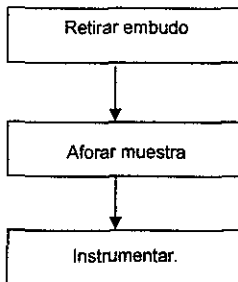
5. Agregar 10 mL de percloroetileno a cada una de las muestras y controles.
6. Cerrar perfectamente los viales y agitar vigorosamente durante 5 minutos.
7. Dejar sedimentar.
8. Filtrar el sobrenadante usando filtros 934-HA, transfiriendo el filtrado en un matraz aforado de 25 mL respectivamente.
9. Re-extraer nuevamente con 10 mL de percloroetileno durante 5 minutos.
10. Filtrar nuevamente pasando todo el contenido del vial al embudo para drenar el disolvente restante y enjuagar.
11. Dejar reposar durante 10 minutos.
12. Retirar el embudo y aforar.

### 3.- INSTRUMENTACIÓN.

1. Encender el espectrofotómetro y dejar que se caliente por lo menos 1hr.
2. Llenar la celda con percloroetileno y leer en el espectrofotómetro; si la lectura no es cero, ajustar a cero usando el botón de ajuste grueso y después de ajuste fino.
3. Enjuagar la celda con percloroetileno después de cada lectura.
4. Leer los puntos de la curva de calibración 10, 20, 40, 50 y 100 ppm. Así como el estándar de verificación de 20 o 50 ppm, si el porcentaje de desviación relativa (%DR), entre el estándar de verificación y el punto de la curva (20 ó 50 ppm, respectivamente) es mayor a 10 se prepara una nueva curva; si el %DR es menor a 10 se prosigue con el análisis.
5. Leer el blanco de extracción y registrar su lectura de absorbancia para posteriormente restar esta lectura a las muestra en caso de ser necesario.
6. Leer el MCL de extracción y registrar su absorbancia, el cual debe estar en un porcentaje de recuperación de +/- 25 %.
7. Leer las muestras y registrar su lectura (por cada 20 muestras 1 duplicado), si la absorbancia de las muestras es mayor al ultimo punto de concentración de la curva hacer las diluciones correspondientes y volver a leer.

## DIAGRAMA DE FLUJO.





Es obligatorio para el laboratorio mantener los siguientes registros:

1. Los nombres, títulos, direcciones y número de teléfono de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.
2. Las bitácoras manuscritas del analista (BAL090), y del equipo en los que se contenga los siguientes datos.
  - a) Identificación de la muestra.
  - b) Fecha del análisis.
  - c) Procedimiento utilizado.
  - d) Características de las muestras.
  - e) Número de muestras control de calidad analizadas.
3. Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.
4. Se debe contar con la calibración del equipo de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

Todo lo anterior descrito es para tener las bases y permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información, desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

4.- RESULTADOS.

**DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO.**

1. Determinar el LDI. Este dato es correspondiente al limite instrumental indicado por el fabricante que su valor es de 4ppm.

2. Determinar el LDM.

2.1 Adicionar una concentración conocida a cada réplica, de la solución madre ( $10,000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), mediante la siguiente fórmula:

$$\text{LDI} \times 1-5 \text{ (valor de la concentración)}$$

$$4 \text{ ppm} \times 5 = 20 \text{ ppm}$$

A cada réplica de adición 50  $\mu\text{l}$  de la solución madre para quedar a una concentración final de 20 ppm.

2.2 Leer cada réplica y el blanco anotando las lecturas de absorbancia respectivamente.

REPÚBLICA	ABSORBANCIA (OD)
Blanco	-0.016
1	0.011
2	0.005
3	0.004
4	0.009
5	0.003
6	0.003
7	0.003

2.3 A cada réplica restar el valor del blanco.

REPÚBLICA	ABSORBANCIA (OD)	ABSORBANCIA CORREGIDA (OD)
1	0.011-(-0.016)	0.027
2	0.005-(-0.016)	0.021
3	0.004-(-0.016)	0.020
4	0.009-(-0.016)	0.025
5	0.003-(-0.016)	0.019
6	0.003-(-0.016)	0.019
7	0.003-(-0.016)	0.019

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

2.4 Interpolar cada valor de absorbancia en la curva de calibración para obtener la concentración en ppm y llevar a cabo los cálculos correspondientes para la determinación del LDM como se indica en la siguiente tabla, especificando en ella si es aceptable o no.

LDI = 4ppm (indicado por el fabricante)

LDM = 4 ppm x 5 = 20 ppm

Preparar 7 réplicas a 20 ppm

Método: EPA 418.1	Compuesto/ Matriz: TPH SUELO
Equipo: ESPECTROFOTOMETRO INFRARROJO	BEQ002-pag#
Referencia: BAL090-pag #	Analista: ESTELA GOMEZ MONTIEL

Fecha: DIA/MES/ANO		Número de estándar: BPS005-24/11	
Número de réplica	Absorbancia (nm)	Concentración (ppm) Xi	
1	0.027	14.78	
2	0.021	9.47	
3	0.020	8.58	
4	0.025	13.01	
5	0.019	7.70	
6	0.019	7.70	
7	0.019	7.70	
<b>CALCULOS</b>			
$\sum Xi$	68.94		
Promedio (media) $\bar{x}$	9.85		
Desv. Estándar (S)	2.88		
Grados de libertad (n-1)	6		
Valor de la t student (98%)	3.143		
LDM (Sxt)	9.065 ppm		
Comprobación LDM	2.2		
$\left[ \frac{\text{Conc. Réplicas}}{\text{LDM}} \right]$	<b>** Límite aceptable **</b>		

## CURVA DE CALIBRACIÓN.

Llevar a cabo la lectura de los puntos de curva de calibración que se prepararon, y vaciar los resultados como se indica a continuación, realizando el cálculo de regresión lineal para corroborar que el coeficiente de correlación lineal ( $r$ ), no debe ser menor a 0.9990, si no es así preparar otra curva de calibración.

### CALIBRACION TPH'S 418.1

REFERENCIA DE CALIBRACION: CC/418.1/17/10/01

FECHA: 17/10/01

ANALISTA (S): EGM

REFERENCIA DE EQUIPO: BEQ-# PAG

REACTIVOS			
	MARCA	LOTE	PUREZA
SILICA GEL	<u>MERCK</u>	<u>TA833734</u>	<u>    </u>
PERCLOETILENO	<u>TECSIQUIM</u>	<u>TEC-273P</u>	<u>99 %</u>
MATERIAL VOLUMETRICO			
	CLASE	VOLUMEN	
MATRACES AFORADOS	<u>A</u>	<u>25 mL</u>	
JERINGAS MICROLITICAS	<u>A</u>	<u>25, 50, 100 y 250 <math>\mu</math>L</u>	

CURVA DE CALIBRACIÓN		
CELDA DE 15 mL.		
ESTANDAR	CONCENTRACION	ABS.
<u>BPS005-Pag/lugar</u>	10 ppm	0.074
<u>BPS005-Pag/lugar</u>	20 ppm	0.135
<u>BPS005-Pag/lugar</u>	40 ppm	0.260
<u>BPS005-Pag/lugar</u>	50 ppm	0.315
<u>BPS005-Pag/lugar</u>	100 ppm	0.629
A= <u>0.01146</u>		B= <u>0.006162</u>
$r = 0.99992$		

## **PROCESO DE EXTRACCIÓN E INSTRUMENTACIÓN.**

1. Se trabajo un lote de 11 muestras de suelo y controles (Blanco, MCL y MD), llevando a cabo su proceso de extracción como se indica en la página 74, y una vez que se tenía el extracto, en el matraz aforado de 25 ml, se instrumentaron las muestras como se indica en la página 75 y los resultados obtenidos se resumen en el siguiente formato.
2. Se realizo el punto de verificación de 50 ppm.
3. Se registra los datos de reactivos y materiales utilizados.
4. La lectura del blanco se resta al MCL y muestras tengan un factor de dilución es menor o igual a 5.
5. Abreviaturas utilizadas en el formato son:
  - ABS.→Absorbancia.
  - CONC.→Concentración.
  - MD→Muestra Duplicada.
  - ppm→Partes por millón.
  - F. DIL→Factor de dilución.
  - MCL→Muestra Control de Laboratorio.
  - CONC. VER→Concentración del Punto de Verificación.
  - C<sub>E</sub>→Concentración experimentalmente obtenida.
  - % REC. VER→Porcentaje de recuperación del punto de verificación.
  - % DES. REL→Porcentaje de desviación relativa.
6. Fórmulas utilizadas:

$$\%DR = \frac{(D_1 - D_2)}{\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)} \times 100$$

donde

%DR	Porcentaje de diferencia relativa.
D <sub>1</sub>	Valor de la muestra 1.
D <sub>2</sub>	Valor de la muestra 1 duplicado.



$$\% \text{ Rec} = \frac{C_{\text{EXP}}}{C_{\text{TEO}}} \times 100$$

donde

% Rec	Porcentaje de recuperación.
C <sub>EXP</sub>	Concentración experimental.
C <sub>TEO</sub>	Concentración teórica.

### TPH'S 418.1

MUESTRAS DE TRABAJO: 1-11

MATRIZ: SUELO

ANALISTA(S): EGM

FECHA: DIA/MES/AÑO

REFERENCIA DE EQUIPO: BEQ-# pag. REFERENCIA DE CALIBRACIÓN: CC/418.1/DIA/MES/AÑO

#### REGRESIÓN LINEAL CELDA 15 mL

$r = 0.99992$      $b = 0.006162$      $a = 0.01146$

CONC. VER 50 ppm    ABS=0.310     $C_E=48.446$

%REC VER. 96.9 %

% DES. REL. 3.1 %

% MCL. 97.9 %

#### REACTIVOS

	MARCA	LOTE	PUREZA
SILICA GEL	MERCK	TA862534	
PERCLORO	TECSIQUIM	TCC-61-NE	99%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	REASOL		

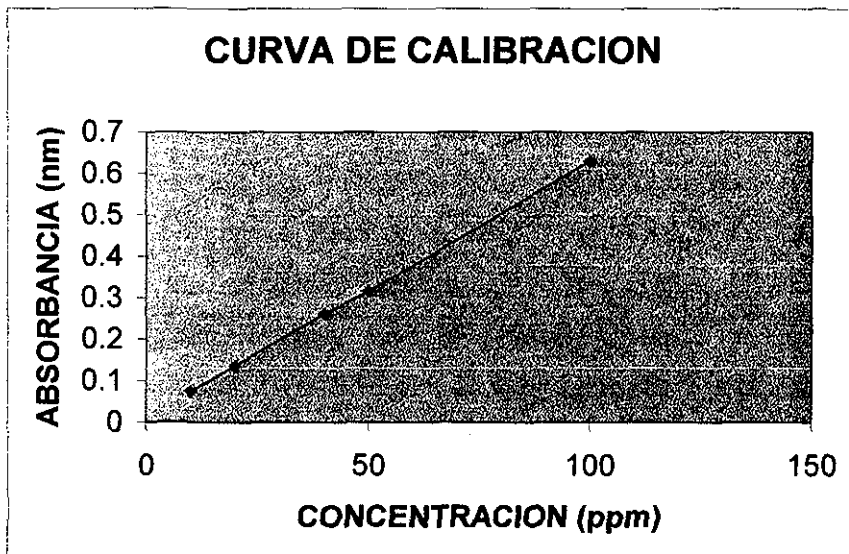
#### MATERIAL VOLUMÉTRICO

	CLASE	VOLUMEN
MATRACES AFORADOS	A	25mL
PIPETAS VOLUMÉTRICAS	A	5mL

MUESTRA	PESO (g)	ABS.	CELDA	DATOS		CONC. (ppm)	CONC. FINAL (ppm)
				F. DIL.			
BCO	3.8	0.010	15	1		-0.237	
MCL	3.8	0.191	15	1		29.135-(-0.237)	29.372
1	3.8	0.247	15	1		38.223+0.237	38.460
2	3.8	0.028	15	1		2.683+0.237	2.920
3	1.0	0.350	15	25/5=5		54.938+0.237	55.175
4	3.8	0.161	15	1		24.267+0.237	24.504
5	3.8	0.086	15	1		12.096+0.237	12.333
6	3.8	0.297	15	1		46.337+0.237	46.574
6D	3.8	0.294	15	1		45.850+0.237	46.087
7	3.8	0.430	15	1		67.920+0.237	68.157
8	3.8	0.111	15	1		16.153+0.237	16.390
9	3.8	0.544	15	1		86.420+0.237	86.657
10	3.8	0.621	15	1		98.915+0.237	99.152
11	3.8	0.124	15	1		18.262+0.237	18.499
VOLUMEN DE AFORO 25 ml.				LOTE DE ADICION <u>BPC005-37/53</u>			
REFERENCIA DEL ANALISIS <u>BAL 090 pag #</u>							

### III.- ETAPA POSTANALITICA.

#### 1.- CURVA DE CALIBRACIÓN.



CONCENTRACION (ppm)	ABSORBANCIA (nm)
10	0.019
20	0.029
40	0.058
50	0.062
100	0.126

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## 2.- PROCESO DE EXTRACCIÓN.

### CÁLCULOS.

La concentración de TPH final en mg/mL resulta de la suma o resta del blanco a la muestra, pero esa es la concentración en el extracto líquido del disolvente utilizado en el laboratorio, por lo tanto se tiene que realizar un cálculo final para saber realmente la concentración real en el suelo que se analizó. Para ello se utilizara la siguiente fórmula:

$$\text{mgKg}^{-1} \text{ de TPH} = \frac{\text{Concentración leída (en } \mu\text{g mL}^{-1}\text{)} \times \text{Vol. Final del extracto (mL)} \times \text{Factor de dilución}}{\text{Peso de la muestra utilizada en g}}$$

Por ejemplo:

#### Muestra 1

$$\text{Conc. de TPH} = \frac{38.460 \mu \text{ g mL}^{-1} \times 25 \text{ mL} \times 1}{3.8 \text{ g}}$$

$$\text{Conc. de TPH} = 253.026 \mu \text{ g/g}$$

$$\text{Conc. de TPH} = 253.026 \frac{\mu \text{ g}}{\text{g}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}$$

$$\text{Conc. de TPH} = 253.026 \text{ mg kg}^{-1}$$

Este cálculo se lleva a cabo para cada una de las muestras, manejando los resultados en el siguiente formato.

Formato de reporte.

MUESTRAS DE TRABAJO: 1-11  
 MATRIZ: SUELO  
 METODO DE ANALISIS: EPA 418.1  
 REFERENCIA: BAL 090 Pag.#  
 FECHA DE REPORTE: DIA/MES/AÑO

FECHA DE RECEPCION: DIA/MES/AÑO  
 FECHA DE ANALISIS: DIA/MES/AÑO  
 ANALIZADAS POR: EGM  
 NUMERO DE LOTE MCL: BPC005-24/11

LDM (ppm) 10  
 Vol. Afaro (mL) 25

No. DE MUESTRA	PESO DE LA MUESTRA (g)	DILUCION REQUERIDA	[TPH-IR] (mg/L)	[MUESTRA] (mg/Kg)
1	3.8	1	38.460	253
2	3.8	1	2.920	19
3	1.0	5	55.175	6897
4	3.8	1	24.504	161
5	3.8	1	12.333	81
6	3.8	1	46.574	306
6D	3.8	1	46.087	303
7	3.8	1	68.157	448
8	3.8	1	16.390	108
9	3.8	1	86.657	570
10	3.8	1	99.152	652
11	3.8	1	18.499	122

También se lleva a cabo el análisis de las muestras control, ocupando para su cálculo las formulas de % de Recuperación (MCL) y % de Desviación Relativa (de la muestra duplicada), que anteriormente se describieron, resumiendo los resultados como a continuación se muestra.

MUESTRA	PESO (g)	[TPH-IR] (mg/L)	FACTOR DILUCION	[MUESTRA] (mg/Kg)	% REC.	% DER.
BLANCO	3.8	0.0	1	0	---	---
MCL	3.8	29.372	1	193	---	---
MUESTRA (6)	3.8	46.574	1	306	---	---
MUESTRA DUPLICADA(6)	3.8	46.087	1	303	---	---

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Como parte del programa analítico de control de calidad, se deberá determinar la precisión y exactitud en el análisis de un parámetro. Si se recopila suficiente información, de las determinaciones realizadas, se podrá establecer los llamados gráficos de control que nos ayudan a saber si se está trabajando dentro de los límites de control para el procedimiento que se está llevando a cabo.

### **Precisión.**

La precisión es la medida de que tan cerca se encuentran los valores de múltiples análisis para una muestra en particular. Para determinar la precisión de un método y/o analista de laboratorio, se realizan programas de rutina de análisis y para ello nos ayudamos de las muestras duplicadas.

Los resultados de las muestras duplicadas son usadas para calcular el porcentaje de diferencia relativa (%DR), que es el parámetro de control de calidad que define la precisión.

El porcentaje de diferencia relativa para análisis de muestras duplicadas se define como sigue:

$$\%DR = \frac{(D_1 - D_2)}{\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)} \times 100$$

donde

%DR	Porcentaje de diferencia relativa.
D <sub>1</sub>	Valor de la muestra 1.
D <sub>2</sub>	Valor de la muestra 1 duplicado.

## **Exactitud.**

Cuando se establece un programa para la evaluación de la exactitud, la evaluación se aplica sobre el rango completo de concentraciones de disoluciones de adición. Con forme más información se acumula, el procedimiento de la evaluación es redefinido para determinar la exactitud analítica sobre rangos de concentración específicos. Para determinar la exactitud de un método analítico y/o analista, se lleva a cabo un programa periódico de adición de muestra (Muestra Control de Laboratorio MCL se inyecta una concentración conocida de los analitos de interés).

Los resultados de la adición de muestras son utilizados para calcular el parámetro de control de calidad que definen la exactitud, el Porcentaje de Recuperación (%Rec). De igual forma cuando no se cuente con los gráficos de control estos datos deberán cumplir con los intervalos establecidos.

El porcentaje de recuperación (%Rec) se define como sigue:

$$\% \text{ Rec} = \frac{C_{\text{EXP}}}{C_{\text{TEO}}} \times 100$$

donde

% Rec	Porcentaje de recuperación.
C <sub>EXP</sub>	Concentración experimental.
C <sub>TEO</sub>	Concentración teórica.

Cuando el porcentaje de recuperación se obtiene al menos de 10 muestras adicionadas, el porcentaje de recuperación promedio y la desviación estándar se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\%R = \frac{\sum \%R_i}{n}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum (\%R_i - \%R)^2}{n - 1}}$$

donde

- %R** Promedio de porcentajes de recuperación.
- %R<sub>i</sub>** Porcentaje de recuperación de muestra adicionada individual.
- n** Número de resultados.
- S<sub>R</sub>** Desviación estándar de un conjunto de determinaciones de porcentajes de recuperación.

Los límites de control y de alerta se calculan de la siguiente forma:

- \* Límite de control superior = %R + 3 S<sub>R</sub>.
- \* Límite de control inferior = %R - 3 S<sub>R</sub>.
  
- \* Límite de alerta superior = %R + 2 S<sub>R</sub>.
- \* Límite de alerta inferior = %R - 2 S<sub>R</sub>.

Realizando un rastreo de datos y recopilando suficiente información, de las determinaciones realizadas (Agosto - Septiembre), se realizará el gráfico de control que nos ayudan a saber si se esta trabajando dentro de los limites de control para el procedimiento que se esta llevando a cabo.



DATOS:

Concentración de la solución madre: 10000  $\mu\text{g/mL}$

Adición a la muestra control de laboratorio (MCL): 75  $\mu\text{l}$

Aforo: 25 mL en percloroetileno

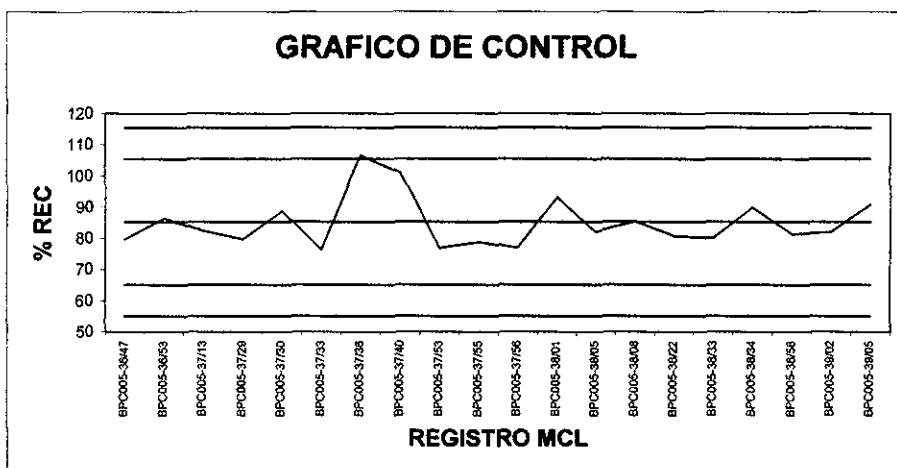
Concentración teórica: 30 ppm

1	BPC005-36/47	79.70
2	BPC005-36/53	86.40
3	BPC005-37/13	82.40
4	BPC005-37/29	79.70
5	BPC005-37/30	88.70
6	BPC005-37/33	76.30
7	BPC005-37/36	106.60
8	BPC005-37/40	101.10
9	BPC005-37/53	76.80
10	BPC005-37/55	78.70
11	BPC005-37/56	76.80
12	BPC005-38/01	93.10
13	BPC005-38/05	82.00
14	BPC005-38/08	85.40
15	BPC005-38/22	80.70
16	BPC005-38/33	80.10
17	BPC005-38/34	89.80
18	BPC005-38/58	81.30
19	BPC005-39/02	81.90
20	BPC005-39/05	90.90

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## GRAFICO DE CONTROL

Frecuencia:	Cada lote	LIC:	55.040
Estándar	MCL %Rec	LIA:	65.115
Promedio	promedio	Promedio:	85.264
LA	2 Sigma	LSA	105.414
LC	3 Sigma	LSC	115.489



El control de una actividad continua, requiere que se tomen mediciones periódicamente a lo largo del tiempo. Hacer una imagen visual de las variaciones en un proceso mejora la comunicación, ya que mediante la imagen visual, los participantes pueden determinar en qué momento el proceso se sale de control.

Si en la gráfica ocurren patrones no aleatorios, entonces algunas causas especiales pudieran estar afectando al proceso, este no es estable. Este proceso deberá examinarse y tomar acción correctiva, según resulte apropiado, si la evaluación y corrección se hacen en tiempo real, entonces se minimiza la

posibilidad de reproducir un producto que no este en especificación, por lo que, como herramienta de solución de problemas, las gráficas de control por sí mismas no pueden indicar cuál es la fuente del problema. Para buscar la raíz se deberá recurrir a otras herramientas de solución de problemas.

En conclusión el estado de control de la gráfica, el proceso esta bajo control, ya que los puntos caen dentro de los límites de control y distribuidos en forma aleatoria.

## ***VI.- RECOMENDACIONES.***

Las sustancias que interfieren la detección de los hidrocarburos de petróleo suelen ser excesos de otros hidrocarburos por lo que se recomienda que para todas las muestras que se realicen:

- El percloroetileno disuelve no solamente los hidrocarburos totales de petróleo, sino también algunas sustancias como azufre, tintes, polímeros y aceites de origen animal y vegetal., por lo que es necesario usar vidrio durante el muestreo, manejo y análisis de la muestra para disminuir al máximo posible posibles interferencias que afecten el resultado obtenido.
- Los ácidos grasos, grasas vegetales y animales interfieren en el análisis por lo que se tratan de eliminar con la utilización de la sílica gel durante el proceso de extracción de la muestra.

## **VII.- CONCLUSIONES.**

El método se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo, por su afinidad al percloroetileno. Los hidrocarburos disueltos en el percloroetileno se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de  $2924\text{ cm}^{-1}$ , (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración, que nos ayuda al cálculo final de Hidrocarburos Totales de Petróleo en  $\text{mgkg}^{-1}$  de suelo contaminado.

En México el derrame de hidrocarburos en el suelo es muy grande, y se contamina cada vez más, por consiguiente, el límite máximo permisible de acuerdo a la norma ISO 9002, de la compañía canadiense Patch Services sobre derrames de petróleo dice: "la cantidad de hidrocarburos que exceda los 4,000 miligramos por kilogramo, no es aceptable y que el área dañada debe ser sometida a un tratamiento de remediación urgente, para no dañar la tierra", asegurando que "hay una severa contaminación de flora y fauna de la zona afectada por el derrame de petróleo".

Así conociendo el nivel máximo permisible en suelo, y por ende en aquellos casos con altos niveles, es necesaria su inmediata recuperación, para lo cual se ha promovido una intensa investigación respecto al tratamiento (químicos o biológicos), de suelos contaminados, propiciando que las políticas de defensa y seguridad de cada país, establezcan directrices, y se realice el seguimiento y control del deterioro del ambiente, por el carácter global de sus efectos.

La PROFEPA, gestionó la creación de un grupo de trabajo como una solución de la problemática en materia de sitios contaminados con materiales y residuos peligrosos, en el que participan el Instituto Nacional de Ecología, la

Comisión Nacional del Agua, la UNAM y el IPN. Hasta 1999 la PROFEPA reportó más de 15 restauraciones bajo los criterios y procedimientos definidos por el citado grupo de trabajo, dentro de los principales agentes contaminantes estuvieron: gasolina, combustóleo, diesel, petróleo crudo, aceites, tolueno, etc.

Por lo tanto, la principal aportación de este trabajo es que constituye una recopilación, descripción y cálculo en la determinación de hidrocarburos totales de petróleo por espectroscopia infrarroja, en miligramo por kilogramo de suelo contaminado, de tal forma que todo esto se útil para organizaciones e instituciones académicas, para el tratamiento de suelos contaminados, así como también comprender la importancia de conocer las técnicas y actividades operativas que se implanten a fin de satisfacer los requisitos de calidad, ya que nuestro país sigue siendo un alto productor de petróleo.

## VIII.- ANEXOS.

### ANEXO 1

RESERVAS MUNDIALES DE PETRÓLEO CRUDO, 1992-1998						
(Miles de millones de barriles)						
PAIS	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Australia	1.8	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8
Brasil	3.0	3.6	3.8	4.2	4.8	4.8
Canadá	5.3	5.1	5.0	4.9	4.9	4.8
China	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
Egipto	6.2	6.3	3.3	3.9	3.7	3.8
E.U.	24.7	23.7	23.0	22.5	22.4	22.0
India	6.1	5.9	5.8	5.8	4.3	4.3
<b>México</b>	<b>51.2</b>	<b>50.8</b>	<b>49.8</b>	<b>48.8</b>	<b>48.5</b>	<b>47.8</b>
Reino Unido	4.1	4.6	4.5	4.3	4.5	5.0
Rusia	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0
Total	997.0	999.1	999.8	1007.5	1018.8	1019.5
Mundial						

Fuente: Secretaría de Energía, Prontuario del Sector Energía 1992-1998, México.

PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PETRÓLEO CRUDO, 1992-1998						
(Millones de barriles diarios)						
PAIS	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Australia	0.53	0.50	0.54	0.51	0.54	0.57
Brasil	0.63	0.64	0.66	0.69	0.79	0.84
Canadá	1.60	1.68	1.74	1.81	1.83	1.91
China	2.85	2.91	2.96	2.97	3.15	3.21
Egipto	0.87	0.89	0.93	0.92	0.93	0.88
E.U.	7.17	6.85	6.66	6.52	6.48	6.41
India	0.57	0.53	0.63	0.70	0.66	0.66
<b>México</b>	<b>2.67</b>	<b>2.67</b>	<b>2.69</b>	<b>2.62</b>	<b>2.86</b>	<b>3.02</b>
Reino Unido	1.84	1.95	2.47	2.52	2.62	2.54
Rusia	8.95	7.85	7.03	7.12	6.94	7.11
Total	60.04	59.83	60.49	61.49	63.39	65.44
Mundial						

Fuente: Secretaría de Energía, Prontuario del Sector Energía 1992-1998, México.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ANEXO 2



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### ANEXO 3

1	12.706	31.821
2	4.303	6.965
3	3.182	4.541
4	2.776	3.747
5	2.571	3.365
6		
7	2.365	2.998
8	2.306	2.896
9	2.262	2.821
10	2.228	2.764
11	2.201	2.718
12	2.179	2.681
13	2.160	2.650
14	2.145	2.624
15	2.131	2.602
16	2.120	2.583
17	2.110	2.567
18	2.101	2.552
19	2.093	2.539
20	2.086	2.528
25	2.060	2.485
30	2.042	2.457
40	2.021	2.423
60	2.000	2.390
∞	1.960	2.326

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ***IX.- GLOSARIO.***

### **Absorción.**

Proceso que ocurre cuando una sustancia penetra en otra.

### **Adsorción.**

Proceso que ocurre cuando una sustancia queda retenida en la superficie de otra.

### **Analito.**

Componente específico o elemento medido en un análisis químico.

### **Bitácora.**

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en la cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las observaciones pertinentes y relevante a su trabajo en el laboratorio.

### **Blanco.**

El blanco de laboratorio es una muestra artificial incluida en el grupo de muestras que serán analizadas, y se usa para observar las interferencias presentes durante el procedimiento. Para esto, se usa una matriz lo más similar posible a las muestras por analizar.

### **Cantidad Máxima Permisible.**

Valor o intervalo expresado en unidades de concentración, y es la cantidad de materia o unidades específicas, asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido.

**Coefficiente de variación.**

También es conocido como desviación estándar relativa, y es una estimación del error de las mediciones analíticas dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida, el cual se expresa en porcentaje. Los errores relativos se utilizan con frecuencia con la comparación de las precisiones de los métodos analíticos. El coeficiente de variación no debe ser mayor del 3% para asegurar que el valor convencional verdadero del analito analizado está en el intervalo de trabajo.

**Conservador.**

Sustancia adicionada a la muestra de manera de mantener inalterables los analitos por analizar y que no afecte el resultado final es decir mantener la integridad adicional de la muestra.

**Contaminante.**

Es toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.

**Contaminación.**

La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellas que cause desequilibrio ecológico.

**Curva de calibración.**

Se obtiene al graficar la recta que mejor ajuste a la respuesta del instrumento, contra la concentración creciente de analitos en disolución estándar. De esta manera la linealidad se puede determinar estadísticamente para obtener la ecuación de la línea recta correspondiente ( $y=mx+b$ ), con la pendiente de la curva  $m$ , como factor de respuesta. El coeficiente de linealidad  $r$  debe ser mayor a 0.995. En todas las determinaciones la respuesta de los analitos debe caer dentro del intervalo lineal de la respuesta del detector usado.

**Disolución madre.**

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

**Desviación estándar.**

Es la medida de la variabilidad que existe entre cada una de las mediciones realizadas de un análisis, y esta designado por la letra  $\Sigma$ .

**Duplicado.**

Es el análisis de una muestra por segunda vez en el mismo conjunto de muestras, esto permite la evaluación de la repetibilidad del proceso analítico.

**Espectro electromagnético.**

Intervalo de todas las frecuencias electromagnéticas posibles desde cero hasta infinito.

**Espectroscopia de absorción.**

Medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto como una función de la longitud de onda de la luz.

**Exactitud.**

La exactitud a un nivel dado corresponde a la diferencia entre el valor certificado de un organismo reconocido (valor verdadero) y el resultado medido que será obtenido aplicando el procedimiento experimental 10 veces ( $n= 10$  réplicas) ( valor medido). El valor verdadero nunca se alcanza, y por lo tanto se usa como valor verdadero el valor generado por un material de referencia.

**Frecuencia ( $\nu$ ).**

Es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo, o el número de inversiones del campo electromagnético por segundo.

**Grado Reactivo.**

Grado reactivo analítico, grado reactivo ACS y grado reactivo son sinónimos para los reactivos que cumplen con las especificaciones del Comité sobre reactivos Analíticos de la ACS (American Chemical Society).

**Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH).**

Son los compuestos orgánicos que son extraídos de la muestra con percloroetileno, no son adsorbidos en silica gel y absorben energía a un número de onda de  $2924\text{ cm}^{-1}$ .

**Hoja de registro ó custodia.**

Documento que preserva la integridad de la muestra desde la toma de ella hasta el fin del análisis.

**Interferencias.**

Todo compuesto, elemento ó partícula en la matriz que por reacción con el analito, adsorción del analito, color, turbidez, etc., afecte el resultado de una determinación analítica.

**Límite de detección.**

La cantidad de analito que pueda ser detectado como presente, con un específico grado de precisión por un método analítico determinado.

**Medida aritmética.**

Es el valor promedio de la suma de todas las mediciones dividida por el número de mediciones realizadas y esta designada por la letra X.

**Precisión.**

Representa la cantidad de la concordancia entre las distintas mediciones de una misma muestra en condiciones determinadas. Según las condiciones de ejecución

del ensayo, de esta característica se obtiene la replicabilidad, repetibilidad y reproducibilidad de un método.

### **Varianza.**

Es el cuadro de la desviación estándar, y también da una medida de la variabilidad existente entre las mediciones realizadas.

## **X.- BIBLIOGRAFÍA.**

1. Bermejo M.F., (1991), Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental, 6ed, Paraninfos, Madrid.
2. Wade L.G., (1993), Química Orgánica, 2ed, Prentice-Hall Hispanoamericana.
3. Pine S.H., (1991), Química Orgánica, 4ed, McGraw-Hill, México.
4. Wingrove A.S., (1984), Química Orgánica, Harla.
5. Fessenden R.J., (1983), Química Orgánica, 2ed, Iberoamericana.
6. McMurry J.,(1992), Química Orgánica. 3ed, Iberoamérica.
7. Day R.A., (1989), Química Analítica Cuantitativa, 5ed, Prentice-Hall.
8. Rubinson F.J., (1998), Química Analítica Contemporánea, 1ed, Pearson.
9. Pecsok L.R., (1983), Métodos Modernos de Análisis Químico, 1ed, Limusa, México.
10. Christian D.G., (1981), Química Analítica, 2ed, Limusa, México.
11. Skoog A.D., (1986), Análisis Instrumental, 2ed, Interamericana, México.
12. Willard H.H., (1984), Métodos Instrumentales de Análisis, 6 ed, Continental, México.
13. Mann K.Ch., Instrumental Analysis, Harper & row, Publishers.
14. Stobel H.A., (1968), Instrumentación Química, 1ed, Limusa, México.

15. Pickering W.F., (1976), Química Analítica Moderna, Reverté, México.
16. Brown H.G., (1977), Química Cuantitativa, Reverté, México.
17. Harwood M.L., (1997), Introduction to Organic Spectroscopy, Zeneca.
18. Evans R.J., (1999), Administración y Control de la Calidad, 4ed, Internacional Thomson.
19. Método 418.1 "Total Petroleum Hydrocarbons recoverable", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1983.
20. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. Estadísticas del Medio Ambiente. SEMARNAP. México, 1999. Tomo I y II.
21. Proyecto de Norma Mexicana Proy-NMX-AA-XX-1999-SCFI. Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en Aguas Naturales, Potables y Residuales.

#### INFORMACION OBTENIDA POR INTERNET.

22. Instalaciones de Petróleos Mexicanos incorporados al Programa de Auditoría Ambiental.(22/01/2002)  
<http://www.profepa.gob.mx/saa/suelos.htm>.
23. Contaminación del agua, suelo y aire.(23/01/2002)  
<http://www.escolar.com/.php?sid=3>
24. Contaminación supero mil veces límites.(23/01/2002)  
<http://www.aguabolivia.org/prensax/prensa/2000/Julio/13-21>.



25. Riesgos medio ambientales de los aceites lubricantes.(23/01/2002)  
<http://www.euskalnet.net/depuroilsa/riesgomediambiental.html>.
26. Contaminación de suelos.(24/01/2002)  
<http://www.personales.com/mexico/guadalajara/historiaSc/suelo>.
27. Contaminación.(24/01/2002)  
<http://www.quetzal.f25.com/contaminación>.