



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

**“DESARROLLO DE UN MÉTODO
CROMATOGRÁFICO (CGC-MS) PARA EL
ANÁLISIS CUALITATIVO DE
MERCAPTANOS EN PROPELENTES”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C A
P R E S E N T A :
GABRIELA MAGAÑA MARTÍNEZ

ASESOR: Q. PABLO HERNÁNDEZ MATAMOROS



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**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Desarrollo de un método cromatográfico (CGC-MS) para el análisis
cualitativo de Mercaptanos en propelentes".

que presenta la pasante: Gabriela Magaña Martínez
con número de cuenta: 9754695-5 para obtener el título de :
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de febrero de 2004

PRESIDENTE	<u>Q. Victoria Hernández Palacios</u>	
VOCAL	<u>QFB. Elia Granados Enríquez</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Olivia Noguez Córdova</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdés</u>	

A mis papas Ma. de Jesús y Homobono por enseñarme y guiarme por este camino, por darme las herramientas básicas para salir adelante, por su amor y todo el apoyo que me han dado durante toda mi vida.

A mis hermanas Ale y Mily, por los momentos de aliento que me brindaron en los tiempos difíciles, por su amor, comprensión, apoyo y cariño incondicional.

Gracias a mi abuelita Bertha por sus consejos, fortaleza, enseñanza, comprensión y amor, gracias por seguir estando y darme cada día una nueva enseñanza.

A mis abuelitos Angelina Zepeda, Salvador Magaña y José Martínez, pues aunque se me adelantaron siempre están presentes en mi vida, corazón y pensamiento, gracias por su sonrisa, amor, apoyo y por haber estado. Los quiero y los extraño.

A mi familia, pues de una u otra manera han estado ahí apoyándome y procurándome, les agradezco todo.

A Tavo, mi cielo, por todo el amor y apoyo incondicional que me has brindado, por todos esos momentos que estuviste junto a mi alentándome a seguir...sin rendirme, por esos maravillosos momentos que hemos pasado, por todo lo que venga y por creer en mi....motea.

A Bety pues aunque recorramos diferentes caminos....se que sigues ahí, gracias Tichi por todo.

Pero antes que todo y primero que nada, gracias Dios mío por permitirme llegar hasta aquí, por dar un paso más en mi vida y disfrutarlo día con día.

Este logro no solo es mío es de todos ustedes y les estoy eternamente agradecida.

Agradezco de manera incondicional a la Universidad Nacional Autónoma de México por haber sido un pilar en mi formación profesional.

Le doy mi más sincero agradecimiento al Q. Pablo Hernández Matamoros por todas sus enseñanzas, la ayuda que me proporcionó y por su paciencia para la culminación de este trabajo. Gracias.

De manera especial quisiera agradecer a la Q. Victoria Hernández Palacios, Q. Antonio García y a la M en C. Ana María Velásquez por sus enseñanzas y por todo el apoyo que me han dado durante el tiempo que he compartido con ustedes. Gracias.

A mis compañeros y amigos de generación, en especial a Carmelita y a Mayte, gracias por haber estado y seguir estando.

A la Coordinación de Química, Química Industrial e Ingeniería Química, a Rosy Álvarez, Rosy Gutiérrez y Esther Bravo por sus consejos y esos gratos momentos que hemos pasado.

Se agradece el apoyo proporcionado a la Nave 3000 de Química Industrial, de manera especial al laboratorio de Cromatografía de Gases-Masas donde se llevó a cabo la experimentación de este trabajo.

Se agradece al laboratorio L-103 de Investigación de Química Analítica por proveer el material de laboratorio utilizado.

Expreso mi agradecimiento al Ing. Ernesto Escoto por proporcionar los estándares de mercaptanos utilizados en la experimentación de este trabajo.

Agradezco al Proyecto PAPIIME con clave EN210403 y al responsable académico M en C José de Jesús Pérez Saavedra por el apoyo proporcionado en el uso del equipo de cómputo para la captura de esta tesis.

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
1. GENERALIDADES.....	4
1.1 Aerosoles.....	5
1.2 Sistemas en Aerosol.....	6
1.2.1 Sistema homogéneo.....	6
1.2.2 Sistema heterogéneo.....	6
1.3 Componentes del Aerosol.....	6
1.3.1 Disolventes.....	7
1.3.2 Ingredientes activos.....	7
1.3.3 Contenedores.....	7
1.3.3.1 Contenedores de acero.....	8
1.3.3.2 Contenedores de aluminio.....	8
1.3.3.3 Contenedores de vidrio.....	8
1.3.4 Válvulas y actuadores.....	9
1.3.5 Propelentes.....	9
1.4 Funcionamiento del aerosol.....	10
1.5 Tipos de propelente para aerosol.....	11
1.5.1 Gas comprimido.....	12
1.5.1.1 Gases no licuados.....	12
1.5.1.2 Gases licuados.....	12
1.5.1.2.1 Hidrocarburos saturados.....	13
1.5.1.2.2 Hidrocarburos fluorinados.....	13
1.5.2 Tipos de gases licuados de hidrocarburos.....	13
1.5.2.1 Gas licuado natural.....	14
1.5.2.2 Gas licuado de petróleo.....	15
1.6 Mercaptanos.....	15
1.6.1 Antecedentes.....	15
1.6.2 Nomenclatura.....	16
1.6.3 Estado natural.....	16
1.6.4 Propiedades físicas de los tioles.....	17
1.6.5 Usos.....	17
1.7 Eliminación de mercaptanos en el gas a nivel industrial.....	18
1.7.1 Adsorción.....	18
1.7.2 Tamices moleculares (Zeolitas).....	19
1.7.3 Absorción.....	19
1.8 Identificación y cuantificación de mercaptanos en gas.....	20
1.8.1 Método de combustión.....	20
1.8.2 Método de hidrogenación.....	20
1.8.3 Determinación simultánea de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos.....	20

1.8.4 Compuestos individuales de azufre.....	21
1.9 Cromatografía.....	21
1.9.1 Definición general de la cromatografía.....	21
1.9.2 Clasificación de métodos cromatográficos.....	22
1.9.2.1 La forma en que la fase estacionaria y móvil se ponen en contacto.....	22
1.9.2.2 Naturaleza de la fase móvil.....	22
1.9.2.3 Mecanismos de retención.....	22
1.9.2.3.1 Adsorción.....	22
1.9.2.3.2 Cromatografía de reparto.....	23
1.9.2.3.3 Intercambio iónico.....	23
1.9.2.3.4 Cromatografía de exclusión molecular.....	24
1.9.2.3.5 Cromatografía por afinidad.....	25
1.9.2.4 Otras clasificaciones.....	26
1.9.3 El cromatograma.....	26
1.9.4 Parámetros cromatográficos.....	26
1.9.4.1 Constante de distribución.....	27
1.9.4.2 Parámetros de retención.....	27
1.9.4.2.1 Tiempo de retención.....	27
1.9.4.2.2 Relación entre el tiempo de retención y el coeficiente de distribución.....	28
1.9.4.2.3 Factor de retención.....	29
1.9.4.3 Factor de selectividad.....	31
1.9.4.4 Eficiencia de la columna.....	31
1.9.4.4.1 Platos teóricos.....	32
1.9.4.4.2 Altura del plato.....	32
1.9.4.4.3 Evaluación de H y N.....	33
1.9.4.5 Resolución.....	34
1.10 Cromatografía de Gases.....	38
1.10.1 Instrumentación de cromatografía gas líquido.....	39
1.10.1.1 Gas portador o acarreador.....	39
1.10.1.2 Introducción de la muestra.....	40
1.10.1.3 Tipos de inyectores.....	40
1.10.1.3.1 Inyección de vaporización directa.....	40
1.10.1.3.2 Inyector split/splitless.....	41
1.10.1.3.3 Inyector on column.....	42
1.10.1.4 Horno.....	42
1.10.1.5 Columnas.....	43
1.10.1.5.1 Columnas empacadas.....	43
1.10.1.5.2 Columnas capilares.....	44
1.10.1.5.3 Columnas megaboro 350µm.....	45
1.10.1.6 Fases estacionarias.....	45
1.10.1.6.1 Fases estacionarias líquidas.....	46
1.10.1.6.2 Fases estacionarias sólidas.....	46
1.10.1.7 Detectores.....	47

1.10.1.7.1	Detector de conductividad térmica	47
1.10.1.7.2	Detector de ionización de flama.....	48
1.10.1.7.3	Detector de quimioluminiscencia de azufre.....	49
1.11	Espectrometría de Masas.....	50
1.11.1	Antecedentes.....	50
1.11.2	Componentes del sistema GC-MS.....	51
1.11.2.1	Introducción de la muestra.....	52
1.11.2.2	Ionización del analito o fuentes de iones.....	52
1.11.2.2.1	Impacto electrónico.....	52
1.11.2.2.2	Ionización química.....	54
1.11.2.3	Análisis de masas.....	55
1.11.2.3.1	Analizador de trampa de iones.....	55
1.11.2.4	Detectores.....	56
1.11.2.4.1	Copa de Faraday.....	57
1.11.2.4.2	Canales multiplicadores de electrones.....	57
1.11.2.5	Procesador de señal y dispositivo de lectura.....	58
1.11.3	Aplicaciones de GC-MS.....	58
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	59
2.1	Material y Reactivos.....	60
2.1.1	Equipo.....	60
2.1.2	Material.....	60
2.1.3	Reactivos.....	61
2.1.4	Muestra analizada.....	61
2.2	Procedimiento Experimental.....	61
2.2.1	Diagrama de flujo.....	61
2.2.2	Método cromatográfico.....	63
2.2.2.1	Eficiencia.....	63
2.2.3	Determinación del límite de detección experimental.....	64
2.2.3.1	Análisis cualitativo de separación de estándares de mercaptanos en Full Scan.....	65
2.2.3.2	Límite de detección experimental en modo SIM.....	66
2.2.4	Determinación de mercaptanos en muestra problema.....	67
2.2.4.1	Temperatura de desorción óptima de mercaptanos.....	67
2.2.4.2	Modificación al programa de temperatura para la separación de mercaptanos.....	68
2.2.4.3	Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos.....	69
2.2.4.4	Determinación de tiempos de retención de estándares de mercaptanos.....	69
2.2.4.5	Determinación de mercaptanos en modo SIM en la zeolita.....	71
2.2.4.6	Cálculo del factor de respuesta (F) para estándares de mercaptanos.....	71
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	73
3.1	Método Cromatográfico.....	74

3.1.1 Eficiencia.....	74
3.2 Determinación de “Límite de Detección Experimental”.....	76
3.2.1 Análisis cualitativo de separación de mercaptanos en Full Scan.....	76
3.2.2 Límite de detección experimental en modo SIM.....	81
3.3 Determinación de mercaptanos en muestra problema.....	82
3.3.1 Temperatura de desorción óptima de mercaptanos.....	82
3.3.2 Modificación al programa de temperaturas para la separación de mercaptanos.....	84
3.3.3 Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos.....	86
3.3.4 Identificación de mercaptanos.....	88
3.3.5 Determinación de tiempos de retención de estándares de mercaptanos.....	93
3.3.6 Determinación de mercaptanos en modo SIM en zeolita.....	95
3.3.7 Cálculo del factor de respuesta (F) para mercaptanos.....	96
4. CONCLUSIONES.....	99
5. REFERENCIAS	101
6. ANEXOS.....	103
6.1 Anexo No. 1 “Eficiencia”.....	104
6.2 Anexo No. 2 “Tablas de eficiencia”.....	106
6.3 Anexo No. 3 “Análisis cualitativo de solución de mercaptanos en Full Scan”.....	108
6.4 Anexo No. 4 “Límite de detección experimental en Modo SIM”.....	111
6.5 Anexo No. 5 “Temperatura de desorción óptima de mercaptanos”.....	114
6.6 Anexo No. 6 “Modificación al programa de temperaturas para la separación de mercaptanos.(a, b y c)”.....	116
6.7 Anexo No. 7 “Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos”.....	119
6.8 Anexo No. 8 “Tablas de tiempo de desorción óptimo”.....	122
6.9 Anexo No. 9 “Espectros de masas del tiempo de desorción óptimo”.....	127
6.10 Anexo No. 10 “Estándares de mercaptanos comerciales”.....	130
6.11 Anexo No. 11 “Modo SIM en zeolita”.....	134
6.12 Anexo No. 12 “Factor de respuesta (F).....	136

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un método para el análisis cualitativo de mercaptanos como contaminantes en propelentes, por Cromatografía de Gases Capilar acoplado a un Espectrómetro de Masas (CGC-MS).

OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar un método cromatográfico que permita separar los principales mercaptanos contaminantes en gas LP para propelentes.
- Aplicar el método desarrollado en muestras de zeolita utilizadas como medio de adsorción de contaminantes en el gas LP para propelentes.
- Identificar los principales mercaptanos presentes en las muestras de zeolita utilizando la Espectrometría de Masas.
- Elaborar una base de datos cromatográficos y de espectros de masas, a partir de estándares comerciales, que permita corroborar a los mercaptanos que actúan como contaminantes en los propelentes.
- Calcular los factores de respuesta para los principales mercaptanos presentes en los propelentes.

INTRODUCCIÓN

La investigación tiene un papel determinante para el desarrollo de un país, pues gracias a ella se puede contar con un gran avance tecnológico y científico traduciendo esto en mayor calidad y producción de bienes, abriendo las puertas al mercado nacional e internacional y dando como resultado un incremento de la economía en beneficio del pueblo.

El presente trabajo surgió de la necesidad de la industria de propelentes por desarrollar un método cromatográfico que permita un control de calidad más eficiente en sus productos. Debido a que la producción de propelentes es uno de los mercados de gran impacto industrial y económico en la generación de aerosoles.

El principal problema al que se enfrenta la industria de propelentes en cuestión, es la calidad del gas con el que éstos se producen. La mayoría de las veces este gas está contaminado por compuesto que en su mayoría son mercaptanos (compuestos de azufre) los cuales poseen un olor muy desagradable, por tanto afectan a la calidad del gas con el que se producen los propelentes. Por lo tanto, se desea que éstos sean completamente inodoros, pues se utilizan en la industria de productos de higiene personal como por ejemplo en desodorantes y fijadores para el cabello (sprays).

La importancia del desarrollo de esta investigación se debe principalmente a dos razones: la empresa de propelentes no cuenta con un método analítico establecido para la identificación de mercaptanos en el gas que se utiliza en la producción de propelentes, así como tampoco se cuenta con una norma oficial donde se mencione qué tipo de mercaptanos se tienen como contaminantes o bien alguna norma que aporte un método analítico para solucionar este tipo de problema; es por esto que el objetivo principal es el desarrollo de un método cromatográfico que permita la identificación de los mercaptanos existentes en el gas como contaminantes.

El orden de este trabajo presenta como primer punto las generalidades de todo el contexto teórico que relaciona el tema, se explica desde lo que es un aerosol, las partes que lo componen enfocándose en lo que es un propelente y las características que debe de cumplir. En seguida se habla de los tipos de gases que existen para propelentes, resaltando las características del gas licuado de petróleo (gas LP) y de los mercaptanos, puesto que éstos se encuentran como

contaminantes en el gas. Después se menciona de manera muy general como es que se identifican, cuantifican y se eliminan los mercaptanos a nivel industrial.

A continuación se explica la teoría y la instrumentación de la Cromatografía de Gases, haciendo énfasis en su acoplamiento al Espectrómetro de Masas, debido a que estas fueron las técnicas analíticas que se utilizaron para llevar a cabo el desarrollo experimental del presente trabajo.

En el capítulo de resultados y el análisis de los mismos se exponen todas las variaciones que se realizaron para llegar al método cromatográfico que permitió la identificación de algunos de los mercaptanos existentes en la zeolita, la cual se utiliza industrialmente como medio de adsorción de los contaminantes en el gas, es por esto que en el desarrollo de la investigación ésta se utilizó como medio de obtención de los mercaptanos que se encontraban en el gas.

Posteriormente se presentan las conclusiones a las que se llegaron a partir de los objetivos planteados en un inicio.

Por último se exponen como apartado los anexos, los cuales muestran cromatogramas y espectros de masas relacionados con cada una de las condiciones que se impusieron durante el desarrollo experimental. Los anexos se presentan para tener una mejor comprensión en la secuencia del desarrollo de la investigación y del análisis de los resultados.

Es muy importante recalcar que el trabajo que a continuación se expone será base para siguientes investigaciones relacionadas con el tema, ya que este sólo involucra el análisis cualitativo de los mercaptanos que se encuentran en el gas para la producción de propelente, más no la cuantificación.

Generalidades

1. GENERALIDADES

1.1 AEROSOL

La denominación “aerosol” se emplea, en sentido riguroso, para designar suspensiones de pequeñas partículas sólidas o líquidas en el seno de un gas. El tamaño de éstas partículas está comprendido entre una micra y una milimicra (10^{-4} cm y 10^{-7} cm), por lo que los aerosoles pertenecen a las suspensiones coloidales. La palabra aerosol fue empleada por primera vez en el campo de la química coloidal.

En la industria del aerosol, el término “aerosol” inicialmente tenía el mismo significado que en la química coloidal. El primer aerosol con un significado comercial fue el insecticida en aerosol y fue definido en 1949 como un sistema de partículas suspendidas en aire donde el 80% de las partículas tenía un diámetro menor a $30\mu\text{m}$ y su longitud debería ser menor a $50\mu\text{m}$.

La Asociación Manufacturera de Especialidades Químicas (CSMA) define el término científico “aerosol” como pequeñas partículas de líquidos o sólidos suspendidos en un gas. Esta misma asociación publicó en 1955 un glosario tentativo de los términos de la industria del aerosol, donde se da a conocer una distinción entre los términos de “producto en aerosol” y “aerosol”; en donde el producto en aerosol queda definido como “un producto de envase autorociable en el cual la fuerza de expulsión era abastecido por un gas”. Esta definición solo se aplica a rociadores o sprays, recubrimientos de superficie y espumas entre otros productos, ya que los productos presurizados con gas comprimido, tales como cremas batidas aún no eran incluidas. [1]

En la actualidad, la palabra aerosol es un término mucho más familiar para la mayor parte del mundo; considerando el glosario de la CSMA, un producto en aerosol queda definido como “un envase sellado a presión con un gas licuado o comprimido, que consiste en un contenedor de metal, vidrio o plástico con una válvula continua y diseñado para dispersar productos como sprays, gel, espumas, lociones o gases. [2]

La industria actual del aerosol recibió su principal estímulo en el desarrollo de los insecticidas en aerosol desarrollados durante la 2ª Guerra Mundial, con el fin de proteger a los soldados americanos contra la muerte provocado por picaduras de insectos. Después de la guerra, los aerosoles fueron adaptados a un amplio intervalo de productos comerciales. [2]

1.2 SISTEMAS EN AEROSOL

El producto en aerosol se puede dividir en dos clases dependiendo de la forma en que se combinen los componentes del aerosol: **homogéneo y heterogéneo**.

1.2.1 Sistema homogéneo

El sistema de aerosol homogéneo se refiere a que todos los componentes son solubles entre ellos. Los aerosoles homogéneos son sistemas de dos fases los cuales consisten en una fase líquida que se encuentra en equilibrio con la fase de vapor, como ejemplo tenemos: sprays para el cabello, desodorantes personales o colonias. Una de las ventajas que se tiene de formular sistemas en aerosol homogéneos es que no se necesita agitar para poder usarse. [1]

1.2.2 Sistema heterogéneo

Un sistema en aerosol heterogéneo es aquel en el que sus componentes no son solubles entre ellos. Existen muchos tipos de aerosoles heterogéneos como por ejemplo: sprays en polvo, antitranspirantes secos que son formulados como suspensiones de sólidos en un propelente de gas licuado[1]. Los sistemas heterogéneos contienen por lo menos tres fases y existen varios tipos de ellos:

- a. Sistemas en suspensión que consisten en una fase sólida con una fase líquida en equilibrio con la fase de vapor.
- b. Sistemas de emulsión que contiene dos fases líquidas en equilibrio con una fase de vapor.

1.3 COMPONENTES DEL AEROSOL

La mayoría de los sistemas en aerosol contiene principalmente 5 componentes: disolvente, ingredientes activos, el contenedor, la válvula y por último el propelente. Estos se definirán a continuación:

1.3.1 Disolventes

Los disolventes más utilizados en algunos aerosoles son: etanol, isopropanol, cloruro de metileno y metil cloroformo. Una de las funciones más importantes del disolvente es combinar los ingredientes activos en solución con el propelente; muchos de los propelentes tienen características de solubilidad muy pobres, en muchos casos los ingredientes activos no son solubles en los propelentes, por tanto, para poder obtener una mezcla homogénea es necesario añadir un líquido con las características de un disolvente. En algunas ocasiones es necesario añadir otro líquido, para obtener un sistema homogéneo, que no sea miscible con el propelente, y recibe el nombre de co-solvente. [1]

El disolvente también ayuda a producir un spray con un tamaño de partícula que sea más efectivo para una determinada aplicación. Si el disolvente no estuviera presente, los propelentes se evaporarían completamente en el aire cuando se efectuara la descarga y se tendría un tamaño de partícula muy pequeña. Los disolventes de alto punto de ebullición se evaporan lentamente solo cuando el propelente se ha vaporizado, por tanto las gotas de un tamaño en específico se pueden obtener basándose en una formulación. [1]

Otro uso del disolvente es reducir la presión de vapor del propelente, ya que algunos propelentes no se pueden usar solos y en combinación con el disolvente reducen su presión de vapor.

1.3.2 Ingredientes activos

Los ingredientes activos son las sustancias esenciales (perfumes, fármacos, insecticidas, desodorantes, fijador para el cabello, resinas, etc.) para la función específica para la cual el aerosol fue designado. [1]

1.3.3 Contenedores

Existen principalmente 4 clases de contenedores para aerosol: acero, aluminio, vidrio y plástico. Los contenedores de aerosol más populares son los de tres piezas.

Cada tipo de contenedor tiene ventajas y desventajas. La conveniencia del uso de un contenedor en particular para el producto en aerosol depende de varios factores. Estos incluyen el costo del contenedor, características de aerosol, corrosividad de la formulación, presión a la cual se mantenga, etc.

1.3.3.1 Contenedores de acero

El metal más común que se utiliza para la producción de contenedores de acero es la hojalata, la cual es una aleación de acero y carbono disponible en varios gases con diferentes cantidades de estaño en la superficie. Para llevar a cabo esta aleación, como primer paso se deposita el estaño en el acero por métodos electrolíticos y después se funde para formar una capa continua en la superficie. La hojalata puede ser utilizada con diferentes espesores de estaño en su superficie y por tanto se pueden especificar en varios términos: ½ lb, 1 lb, 1 ½ lb etc. [1]

1.3.3.2 Contenedores de aluminio

La mayoría de los contenedores de aluminio son un monobloque, es decir están hechos de una sola pieza. Estos contenedores son muy utilizados para muchos tipos de productos y están disponibles en una gran variedad de tamaños y diámetros.[1]

Los contenedores de aluminio son muy recomendados para muchas aplicaciones debido a que son muy duros y resistentes a la corrosión; sin embargo tienen una desventaja, una vez que la capa protectora ha sido penetrada, la corrosión del aluminio se acelera.[1]

1.3.3.3 Contenedores de vidrio

Los contenedores de vidrio tienen consideraciones diferentes de diseño y construcción en comparación a los de metal (acero y aluminio). Estos contenedores son totalmente no reactivos con el producto, de manera general son transparentes o bien opacos y en cuanto al diseño, se cuida más su presentación, es decir son más llamativos y estéticos.[2]

1.3.4 Válvulas y actuadores

La primer válvula comercial de aerosol que se manejó a gran escala fue de “oil burner nozzle” (boquilla de aceite quemado), utilizado en los insecticidas durante la 2ª. Guerra Mundial. Durante este periodo ya se había empezado a desarrollar otro tipo de válvulas. En la actualidad no sólo existen una gran variedad de válvulas disponibles para cualquier tipo de aerosol, sino también hay válvulas que se pueden utilizar para aplicaciones muy específicas. Esto incluye válvulas medidoras que pueden dosificar cantidades específicas del producto que se esta descargando, válvulas que se pueden usar en diferentes posiciones, válvulas de sellado de punta, válvulas para un alto flujo o bien para un bajo flujo, válvulas para gases comprimidos y válvulas de distribución.[1]

Las válvulas se pueden utilizar para contenedores de metal, plástico o vidrio.

El actuador es el dispositivo que se encuentra en la parte superior del contenedor y tiene como función principal el dejar salir al aerosol cuando el dispositivo se presione.

1.3.5 Propelentes

Por último se tiene al propelente, el cual es conocido como el corazón de los sistemas en aerosol. Éste es un gas¹ el cual proporciona la presión necesaria para lograr que el compuesto contenido en el producto de aerosol salga cuando la válvula se oprime.[4]

Los propelentes pueden ser gases licuados como por ejemplo: hidrocarburos; o bien gases comprimidos como: dióxido de carbono, nitrógeno u óxido nitroso.

El propelente debe de cubrir ciertas características para que sea considerado de buena calidad; las cuales son las siguientes:[1]

- a. **Punto de ebullición y presión de vapor:** Un propelente debe de tener un punto de ebullición por debajo de la temperatura ambiente para que la presión en el aerosol sea suficiente para expulsar el contenido cuando la válvula se abra.

¹ Se designa como gas a cualquier sustancia que tenga su punto de ebullición, a presión atmosférica, a una temperatura entre -273.15°C (cero absoluto) a 26.7°C.

- b. **Olor:** Los propelentes para aerosoles deben de tener un muy bajo nivel de olores indeseables o bien deben de ser completamente inodoros, debido a que muchas veces los aerosoles son utilizados como productos de higiene personal como por ejemplo: perfumes, desodorantes, aromatizantes, etcétera.
- c. **Pureza:** Los propelentes deben de ser completamente puros, si no sucede esto puede afectar en el olor del producto comercial (mencionado en el punto anterior).
- d. **Estabilidad:** Deben ser estables a la formulación del aerosol, esto es, inertes a los ingredientes activos del aerosol así como al disolvente, además no debe de existir una reacción entre el propelente y los demás componentes.
- e. **Inflamabilidad**²: Es deseable que el propelente para aerosol no sea inflamable, pero muchas veces esto no ocurre, puesto que se habla de manera general de un gas de hidrocarburo.
- f. **Toxicidad:** Debido a que el propelente se mezcla con ingredientes activos como desodorantes, perfumes, etc. Al utilizarlos es difícil evitar inhalar el propelente contenido en el aerosol, por lo tanto, debe tener un bajo nivel de toxicidad.
- g. **Costo:** La producción del propelente debe tener un bajo costo para que el producto comercial esté a disposición del consumidor.

Además de mezclar los cinco componentes mencionados (disolvente, sustancia activa, contenedores, válvulas y propelente) también se adicionan otros materiales que mejoran el producto. Entre ellos están incluidos los humectantes, emolientes, plastificantes, estabilizadores, surfactantes, etc. Frecuentemente las formulaciones de los aerosoles requieren de un conocimiento amplio para obtener el producto en aerosol adecuado.

1.4 FUNCIONAMIENTO DEL AEROSOL

Con la descripción anterior se puede explicar como funciona un aerosol.

² La inflamabilidad es la facilidad con que un material puede arder, tanto espontáneamente por exposición a un ambiente de alta temperatura como a una chispa o llama abierta. Cuanto más fácil es la ignición, más inflamable es el material; los materiales que se encienden menos fácilmente se dice que son combustibles, pero a menudo la línea de demarcación es imprecisa y depende del estado de subdivisión del material así como de su naturaleza química.

Teniendo el envase (ver fig.1.1), el cual contiene al producto del aerosol que está constituido por el ingrediente activo, el propelente y el disolvente. Cuando se presiona el actuador se abre la válvula para que el producto salga a la superficie. Con lo que las presiones se igualan, es decir, la presión del envase se iguala a la presión que existe en el exterior, puesto que dentro del aerosol se tiene una mayor presión que fuera de él. Cuando se igualan estas presiones el propelente se convierte a su estado gaseoso y llega tal punto en que ese mismo gas presiona al líquido que se tiene y por ende éste sale a la superficie. [1]

Tan pronto como el aerosol sale a la atmósfera, parte del propelente se evapora y otra parte del mismo sale como moléculas al espacio. Mientras esto sucede, las moléculas de éste colisionan con las moléculas del disolvente y éstas a su vez colisionan entre ellas mismas, rompiendo así las fuerzas que existen entre ellas. Como el propelente se vaporiza en el aire, las moléculas del disolvente se quedan aisladas en grupos pequeños de partículas. El propelente del gas licuado o comprimido, por tanto, no solo proporciona la presión para que el aerosol salga sino también rompe el concentrado en pequeñas gotas o partículas una vez que el aerosol ha llegado a la atmósfera. [1]

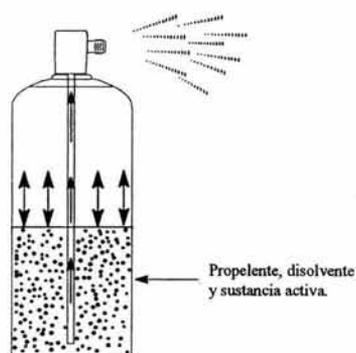


Fig. 1.1 Funcionamiento del aerosol.

1.5 TIPOS DE PROPELENTE PARA AEROSOL

Existen dos tipos de propelentes para aerosol: gases comprimidos y gases licuados, los que se explicarán a continuación.

1.5.1 Gas comprimido

Los propelentes de gas comprimido son gases en contenedores convencionales de aerosol, que no son tóxicos, son inflamables, tienen bajo costo y son inertes.

Un gas comprimido se define tradicionalmente como cualquier material o mezcla que se encuentre en un contenedor a una presión absoluta (psia³) no mayor a 40 psia a 21.1 C, o bien cualquier material líquido que tenga una presión de vapor mayor a 40 psia a 37.8 C. También se le define como compuestos que permanecen en su estado gaseoso a temperaturas ordinarias (20-30 C). [4]

Los gases comprimidos se pueden dividir en 2 grupos, considerando su estado físico en contenedores bajo ciertas presiones y temperaturas y además por su intervalo de puntos de ebullición. Estos dos grupos son: gases licuados y gases no licuados.

1.5.1.1 Gases no licuados

Los gases no licuados son aquellos que no se licúan a temperaturas ordinarias y cuyas presiones de intervalo arriba de 2000-2500 psig, son compuestos o elementos que tienen un punto de ebullición relativamente bajo (-101 C o menos). Estos gases se convierten en líquidos si se enfrían por debajo de su punto de ebullición, cuando estos gases se enfrían se les llama líquidos criogénicos, como por ejemplo O₂, He o N₂. El límite de temperatura criogénica es de -273.15 a -90 C. [4]

1.5.1.2 Gases licuados

Los gases licuados son aquellos gases que se convierten en líquidos a temperaturas ordinarias a presiones de 25 a 2500 psig⁴, son compuestos o elementos que tienen su punto de

³ La presión absoluta es aquella que se tiene dentro del contenedor más la presión atmosférica local, la cual es afectada por la latitud y la altitud de la zona, esta se mide en libras por pulgada cuadrada (lb/pg²). El estándar generalmente aceptado para la presión atmosférica es 14.696 psi (por sus siglas en inglés *pound square inch*) o bien 101.325 kPa a nivel del mar. Sin embargo para ser más específico las cifras se redondean a 15 psi.

⁴ Se define como la presión que se encuentra dentro de un contenedor donde la g hace referencia a la presión gravimétrica.

ebullición relativamente cercano a la temperatura atmosférica (-90 C a -3.9 o 1.1 C). También se definen como aquellos compuestos que tiene una presión de vapor mayor a 1 atm a 40.6 C. [4]

Los gases licuados pueden solidificar a temperatura criogénica, por tal motivo el CO₂ se vende como “hielo seco”.

Dentro de los propelentes de gases licuados se tienen dos tipos:

1.5.1.2.1 Hidrocarburos saturados

Los hidrocarburos saturados se refieren al propano, butano e isobutano, los cuales se utilizan como propelentes. También se utilizan mezclas de hidrocarburos o bien mezclas de hidrocarburos e hidroclocorcarburos. El principal problema de estos propelentes está asociado con la inflamabilidad de los hidrocarburos.[1,2]

1.5.1.2.2 Hidrocarburos fluorados

Llamados también clorofluorcarbonos o conocidos como CFC's. Estos tipos de propelentes fueron muy utilizados en 1978. Desde esa época el uso de propelentes para aerosoles que contienen compuestos clorofluorcarbonos fueron seriamente restringidos debido a que intervienen directamente en la destrucción de la capa de ozono. [1,3]

En 1987 se llevó a cabo el Protocolo de Montreal el cual convoca a eliminar todos los aerosoles que contiene CFC's en las naciones industriales antes de 1996 y en países en vías de desarrollo antes del 2010. [2]

El único uso permitido que se tiene de este tipo de propelentes es para propósitos medicinales como son los inhaladores para el asma. [2]

1.5.2 Tipos de gases licuados de hidrocarburos.

El tipo de gas que se utiliza generalmente para la producción de propelentes es el gas licuado, del cual existen dos clases:

1.5.2.1 Gas licuado natural

El gas natural está definido como una mezcla natural de gases hidrocarburos y de gases no hidrocarburos encontrados en los poros de formaciones geológicas sobre la superficie de la tierra; el gas generalmente se relaciona con el petróleo.

Este está constituido principalmente por metano inodoro (70%) pero también tiene pequeñas cantidades de propano (15%) y etano (10%). En muchos gases naturales existen otros gases que pueden considerarse como impurezas en virtud de sus propiedades químicas o físicas indeseables como combustibles. Los más importantes entre los elementos o los compuestos que reducen el valor unitario del gas natural como combustible o como materia prima para determinadas industrias químicas son: nitrógeno (N_2), ácido sulfhídrico (H_2S), hidrógeno (H_2), vapor de agua ($H_2O_{(v)}$) y helio (He). Los gases que se presentan asociados al petróleo o en los yacimientos del tipo de condensado suelen tener cantidades apreciables de propano, butano, pentano, algunos hexanos y miembros más elevados de la serie.[3]

Como el olor del gas natural es poco perceptible, se le añade a veces, como medida de seguridad, compuestos que lo hacen más sensible al olfato en un intervalo de concentración de aproximadamente de 4 a 24 mg/m^3 ; entre ellos está el metanotiol, el etanotiol, el butanotiol y el Calodorant (mezcla de hidrocarburos y de compuestos orgánicos de azufre, principalmente sulfuros y bisulfuros) sulfuros alifáticos o compuestos de azufre cíclicos, para darle el olor a gas característico útil para detectar fugas.[3]

El gas natural se usa principalmente como una fuente de calor en zonas residenciales, comerciales e industriales. Debido a su calidad de limpieza, la conveniencia de utilización, el bajo costo y la abundancia.[5]

México cuenta con enormes reservas de gas natural en la región de la cuenca de Burgos en el nordeste del país, sin embargo, debido a la poca inversión de la empresa estatal Petróleos Mexicanos (PEMEX), el país no ha explotado sus pozos con la suficiente rapidez para mantenerse al ritmo de la creciente demanda.[5]

1.5.2.2 El gas licuado de petróleo

El gas licuado de petróleo (gas LP) es el segundo tipo de gas licuado que se tiene, este gas es el más utilizado en la industria de los propelentes.

El gas LP, se obtiene como subproducto de la refinación del petróleo o la fabricación de gasolina; este gas está constituido principalmente de propano (70%) y butano (30%), aunque no en su totalidad ya que se ha visto que también contienen olefinas, hidrocarburos insaturados los cuales son gases a temperatura ambiente y compuestos de azufre de manera natural, los cuales actúan como contaminantes. [6,7]

Generalmente los compuestos de azufre, conocidos como mercaptanos, son los que proporcionan el olor tan desagradable a los gases y si se recuerda, el gas funciona como propelente y precisamente el que sea inodoro es una característica para que cumpla su función, por tanto es aconsejable que estos compuestos sean eliminados del gas.

Este gas es muy inflamable, se le considera peligroso pues se puede incendiar y puede producir explosiones. En el aire se permite un límite de tolerancia de 1000 ppm.

El gas LP se emplea en los hogares para cocinar y para la calefacción; industrialmente su uso es sobre todo como combustible, aunque se ha difundido su uso como propulsor en contenedores de aerosoles a presión.[7]

1.6. MERCAPTANOS

El nombre mercaptano proviene del latín, "*mercurium captans*", lo que significa "capturar mercurio". Los mercaptanos reaccionan con los iones de mercurio y con los iones de otros metales pesados para formar precipitados. [8]

1.6.1 Antecedentes

El mercaptano fue descubierto en 1834, por el químico dinamarqués Zeise, el cual reconoció su analogía con el alcohol y desarrolló su química fundamental. Posteriormente se

unieron a él Liebig y otros químicos en la preparación de los mercaptanos correspondientes a los alcoholes entonces conocidos.

1.6.2 Nomenclatura

El contratipo azufrado de un alcohol se llama *tiol o mercapto (R-SH)* y los sulfuros, *RSR'*, son análogos de azufre de los éteres. [9]

La nomenclatura se nombran con el nombre genérico mercaptan y el adjetivo derivado del radical alcohólico correspondiente. De acuerdo a la IUPAC se emplea el sufijo “tiol” en lugar de “ol” usado para los fenoles y los alcoholes. Así la denominación **mercaptano etílico** es análoga a alcohol etílico y **etanotiol** es semejante a etanol. [8]

Tabla No. 1.1: Nomenclatura de mercaptanos

Molécula	Nombre IUPAC	Nombre común
CH ₃ SH	Metanotiol	Metil mercaptano
CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	Propanotiol	<i>n</i> -Propil mercaptano
HSCH ₂ CH ₂ OH	3-mercaptoetanol	-----

1.6.3 Estado natural

Es un elemento muy abundante en la naturaleza; se encuentra tanto en estado libre como combinado. En estado natural se halla en las zonas volcánicas; combinado se encuentra formando sulfuros, como la pirita (FeS₂), la glena (PbS), la blenda (ZnS), cinabrio (HgS), la calcosina (Cu₂S) y también formando sulfatos como la biritina (BaSO₄), el yeso (BaSO₄.2H₂O), también se encuentran en el craqueo térmico de los aceites pesados del petróleo se producen mercaptanos juntamente con ácido sulfhídrico y en la gasolina bruta al igual que en los productos de descomposición. [10]

Los mercaptanos inferiores son notables por su olor intensamente desagradable, esta es su característica más obvia por ejemplo; el olor del zorrillo se debe principalmente a los tioles simples, el 3-metil-1-butanotiol y 2-butenol-1-tiol; el 1-propanotiol se desprende de las cebollas

recién picadas y el mercaptano de alilo es uno de los compuestos responsables del olor y sabor del ajo. [9]

Los mercaptanos tienen olores a defecación humana tan intensos que su límite de detección por el olfato es de fracciones de partes por millón.[8]

1.6.4 Propiedades físicas de los tioles

Los tioles forman enlaces de hidrógeno muy débiles, de fuerza apenas comparable a la de los alcoholes. Debido a esto, los tioles de bajo peso molecular presentan temperaturas de ebullición menores que la de los alcoholes correspondientes. Por ejemplo, el etanotiol hierve a 37 C por debajo del etanol (78 C). La debilidad de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los tioles también es evidente al comparar las temperaturas de ebullición del etanotiol y su isómero, el sulfuro de dimetilo.[8]

Tabla No. 1.2: Propiedades físicas de algunos mercaptanos

Fórmula	Nombre	Temp. de ebullición (C)
CH ₃ CH ₂ SH	Etanotiol	37
CH ₃ SCH ₃	Sulfuro de dimetilo	38

1.6.5 Usos

Los mercaptanos no son muy utilizados sin embargo algunos ejemplos de su utilidad son:

- El metanotiol es una materia prima para preparar el sulfonal.
- Los tioles volátiles inferiores se añaden al gas natural como alarma olfativa fácil de detectar en caso de fugas, mientras que estos mismos se encuentran en el gas LP de manera natural. (ver apartado 1.5.2.1)
- La aplicación más importante es el control de la polimerización de la emulsión en la fabricación del caucho, en este proceso se consumen grandes cantidades de mercaptan dodecílico y otros mercaptanos más altos.

- Los mercaptanos son útiles como inhibidores de la oxidación y para ondular el cabello. Se ha visto que son eficaces en el tratamiento de las heridas.

Entre otros nuevos usos que están en estudios se encuentran: [10]

- El de diluyente para asfalto de pavimentación.
- En concretos y morteros de azufre.
- En trabajos de plantas y de suelos.
- En baterías metálicas de azufre álcali.
- En aislantes de azufre como espuma.

1.7 ELIMINACIÓN DE MERCAPTANOS EN EL GAS A NIVEL INDUSTRIAL

Los olores inconvenientes se deben a menudo a pequeños vestigios de compuestos orgánicos, presentes en el gas, los cuales en su mayoría son mercaptanos. La purificación de gases para quitarles estos olores suele realizarse por procedimientos de adsorción⁵ en mallas o tamices moleculares (zeolitas), absorción⁶, reacciones químicas entre otras. [13,14]

1.7.1 Adsorción

La adsorción describe la retención de impurezas por sólidos, ya sea por depósito físico o bien por reacción química. Cuando un sólido tiene que ser volver a ser usado se lleva a cabo un proceso de regeneración. [14]

Los compuestos de azufre son eliminado usando camas de hidróxido de hierro u óxido de zinc, éste último utilizado especialmente para la desulfuración gaseosa y para la gasificación catalítica. El carbón activado se utiliza cuando se necesita limpiar gases que contienen gran cantidad de compuestos de azufre de peso molecular elevado. [13,14]

⁵ La adsorción se puede definir como un proceso físico. Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o líquido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente. Los sistemas más conocidos son gas / sólido y líquido / sólido. Los materiales finamente divididos o microporosos con una gran área de superficie activa son fuertes adsorbentes y se utilizan para eliminar olores, colores y vapor de agua. La fuerza atractiva de adsorción es relativamente pequeña del orden de las fuerzas de Van der Waals

⁶ La absorción está definida como la penetración de una sustancia en la estructura de otra, ésta penetración puede ser fisicoquímica, como en el caso de un líquido que toma moléculas de un gas o vapor.

Los sistemas de purificación de gas basados en el principio de adsorción se utilizan preferentemente cuando se necesita eliminar pequeñas cantidades de impurezas.

1.7.2 Tamices moleculares (Zeolitas)

El término zeolita sirve para definir un gran número de compuestos inorgánicos cristalinos basados en silicatos de aluminio y sodio u otros metales como potasio, calcio, etc. Debido a sus propiedades de intercambio iónico; desde los años treinta se desarrollaron importantes estudios sobre las aplicaciones de las zeolitas, dando lugar a la utilización de éstas como adsorbentes, tamices moleculares en separaciones de gases o endulzamiento de éstos, es decir la remoción de azufre del gas natural o del gas LP, para la industria petroquímica, y posteriormente como catalizadores o soportes para numerosas procesos industriales. [11,12]

Éste método es muy utilizado en la industria de los gases para su purificación o bien para la eliminación de contaminantes, los cuales pueden ser compuestos de azufre.

1.7.3 Absorción

Existe una diferencia entre la absorción química y la física. Los procesos físicos son recomendados para presiones altas, alto contenido de impurezas; mientras que la absorción química se puede utilizar a altas presiones atmosféricas, y bajo contenido de impurezas. [14]

En algunas ocasiones se pueden remover las impurezas de los gases con sólidos absorbentes, por ejemplo para eliminar al ácido sulfhídrico del gas se usa trióxido férrico (Fe_2O_3). Los compuestos orgánicos de azufre pueden ser eliminados por hidrogenación catalítica con sulfuros de cobalto, níquel y molibdeno, por otro lado el azufre se puede eliminar con óxido de zinc. Sin embargo la mayoría de estos procesos son antiguos.

Debido a la necesidad de desarrollar nuevos procesos de purificación para los gases, se encontraron sólidos con superficies de adsorción grandes. Estos se utilizan en camas estáticas donde se hace pasar el gas contaminado, teniendo aproximadamente de un 50-60% de SO_2 eliminado del gas.

1.8 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN EL GAS

Existen diferentes métodos para cuantificar e identificar a los compuestos de azufre en el gas de manera rápida y precisa, algunos de ellos se explicaran brevemente a continuación.

1.8.1 Método de combustión

Este método es aplicable a todos los gases que se usan como combustibles. Un volumen conocido de gas se quema con exceso de aire u oxígeno en un equipo especial. Los productos de combustión se absorben en una solución oxidante. El ácido sulfúrico formado se determina por el método volumétrico.[14]

1.8.2 Método de hidrogenación

Los compuestos de azufre son catalíticamente hidrogenados a sulfuro de hidrógeno a altas temperaturas sobre un soporte de platino en presencia de exceso de hidrógeno y vapor de agua. Posteriormente para determinar el ácido sulfhídrico se utiliza el procedimiento del azul de metileno el cual es muy sensible.[14]

1.8.3 Determinación simultánea de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos.

Un volumen de gas se hace pasar a través de una serie de tubos. La primera serie contiene una solución concentrada de hidróxido de potasio en donde el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos son absorbidos. Posteriormente mediante una titulación con nitrato de plata se puede cuantificar cada una de las especies.

Es importante mencionar que con las técnicas anteriores sólo se determina la cantidad total de azufre que presenta la muestra, más no se identifican mercaptanos específicos.[14]

1.8.4 Compuestos individuales de azufre

El método que se recomienda y que más se utiliza para la determinación de compuestos individuales de azufre es la Cromatografía de Gases (CG). Los compuestos de azufre se separan y detectan en diversos detectores como: detector de conductividad térmica (TCD⁷), detector de ionización de flama (FID⁸) y espectrómetro de masas (MS⁹).[14]

Estas técnicas permiten caracterizar la mayoría de los compuestos de azufre, puesto que proporcionan información más específica de los compuestos y por tanto se pueden identificar algunas veces hasta individualmente; es por esto que en el siguiente apartado se expondrá la teoría de la cromatografía, en específico la de gases así como también se explicaran de forma breve el funcionamiento, algunas ventajas y desventajas de determinados tipos de detectores que se utilizan en este tipo de cromatografía.

1.9 CROMATOGRAFÍA

1.9.1 Definición general de la cromatografía

La cromatografía se define como una técnica analítica que tiene como fin separar una mezcla de compuestos. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. La fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con mayor rapidez. Como consecuencia de la diferencia de movilidad, los componentes de la

⁷ Ver apartado 1.10.1.7.1 pág. 48.

⁸ Ver apartado 1.10.1.7.2 pág. 49.

⁹ Ver apartado 1.11 pág. 50.

muestra se separan en bandas o zonas que pueden analizarse cualitativamente o cuantitativamente. [15, 18]

1.9.2 Clasificación de algunos de los métodos cromatográficos

Existen tres formas en las que se puede clasificar los métodos cromatográficos, los cuales son:

1.9.2.1 La forma en que la fase estacionaria y móvil se ponen en contacto.

En este punto se encuentran dos tipos de métodos: la *cromatografía en columna* que consiste en un tubo estrecho que contiene la fase estacionaria a través de la cual se deja pasar la fase móvil por presión o por gravedad; por otro lado en la *cromatografía en capa fina* en donde la fase estacionaria se fija sobre una placa plana, en este caso la fase móvil se desplaza a través de la fase estacionaria por capilaridad. [15]

1.9.2.2 Naturaleza de la fase móvil

Esta clasificación es mucho más fundamental, pues incluye la naturaleza de la fase móvil; por tanto se tiene que en ella se incluye a la *cromatografía de líquidos*, *cromatografía de gases* y *cromatografía de fluidos supercríticos*. Como su nombre se indica, las fases móviles en las tres técnicas son líquidos, gases y fluidos supercríticos, respectivamente. [16]

1.9.2.3 Mecanismos de retención

1.9.2.3.1 *Adsorción.*

Este tipo de cromatografía es la más antigua, en la cual se utiliza una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida o gaseosa. El soluto puede adsorberse en la superficie de las partículas sólidas, como se observa en la figura 1.2. El equilibrio entre el estado adsorbido y la solución es la causa de la separación de las moléculas. [17]

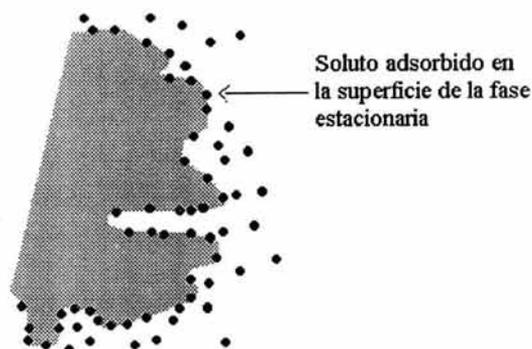


Fig. 1.2 La adsorción como mecanismo de retención.

1.9.2.3.2 Cromatografía de reparto.

En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria forma una película delgada en la superficie de un soporte sólido. El soluto se equilibra entre el líquido estacionario y la fase móvil, ya sea líquida o gaseosa, como se observa en la figura 1.3. [17]

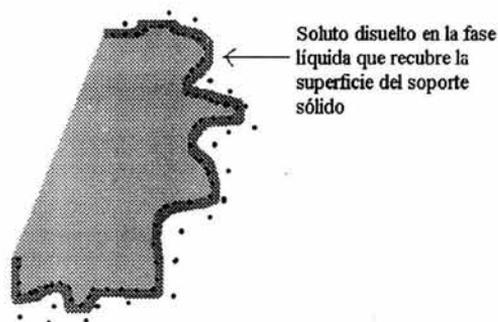


Fig. 1.3 Representación esquemática de la cromatografía de reparto

1.9.2.3.3 Intercambio iónico.

En este tipo de cromatografía aniones y cationes se unen covalentemente a la fase estacionaria la cual consiste en partículas esféricas de un polímero generalmente se utiliza una

resina. La fase móvil que se utiliza en este tipo de cromatografía es una solución buffer (líquido).[17]

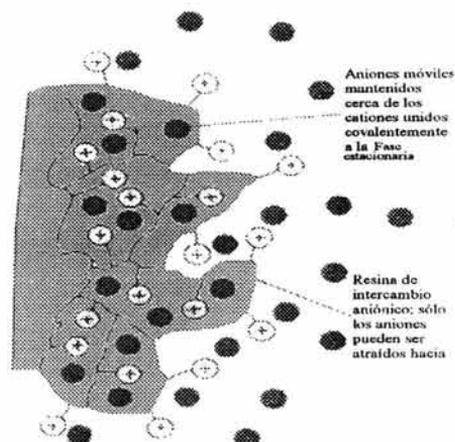


Fig. 1.4 Intercambio iónico como mecanismo de retención.

Los iones de soluto de carga opuesta a los de la fase estacionaria, son atraídos por ésta última mediante una fuerza electrostática, como se observa en la figura 1.4. Esta fase permite el intercambio del ión móvil con iones que presenten la misma carga.

1.9.2.3.4 Cromatografía de exclusión molecular.

En este tipo de cromatografía se podría pensar que no existen interacciones por atracción entre la fase estacionaria y el soluto, si se hablara de un caso ideal. Sin embargo en la cromatografía de exclusión molecular la fase móvil líquida o gaseosa pasa a través de un gel poroso (fase estacionaria) suficientemente pequeños para excluir las moléculas grandes del soluto, pero no a las pequeñas. La corriente de moléculas grandes pasa sin penetrar el gel. Las moléculas pequeñas requieren más tiempo para pasar a través de la columna porque entran en el gel y por tanto deben fluir a través de un volumen más grande antes de salir de la columna. [17]

Esta técnica también se conoce como filtración en gel o de permeación en gel. La principal función de ésta cromatografía es separar moléculas por tamaño, ya que los solutos más grandes pasan más rápidamente través de la columna. Ver figura 1.5.

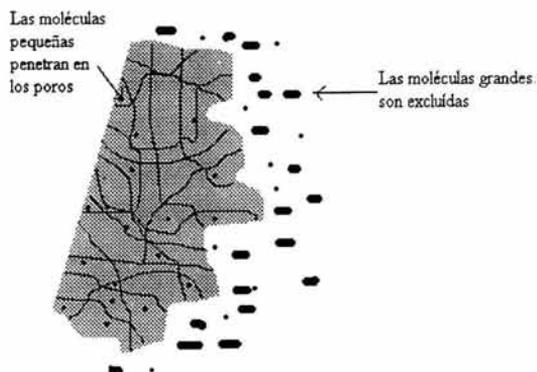


Fig. 1.5 Exclusión molecular.

1.9.2.3.5 Cromatografía por afinidad.

Este tipo de cromatografía es más reciente que las anteriores y es más selectiva, ésta se basa en las interacciones altamente específicas entre un tipo de moléculas de soluto y otras moléculas que se unen (inmovilizan) covalentemente a la fase estacionaria, ver figura 1.6. Por ejemplo, la molécula inmovilizada puede ser un anticuerpo para una proteína en particular. [17]

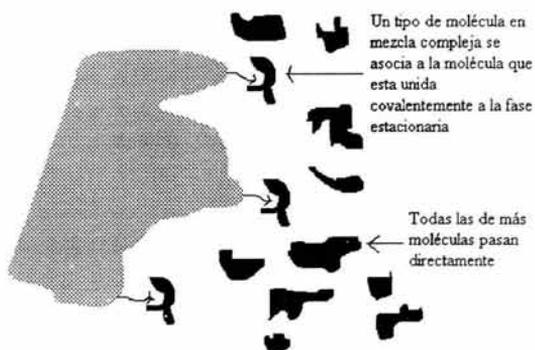


Fig. 1.6 Mecanismo de retención: Afinidad.

1.9.2.4. Otras clasificaciones

Existen otras clasificaciones con base al tipo de fases estacionarias, al tipo de columnas (capilares o empacadas), las cuales o son tan comunes y las que se refieren a este trabajo son las más utilizadas y a partir de estas se pueden describir la gran mayor parte de los métodos cromatográficos.

1.9.3 El cromatograma

El análisis cualitativo o cuantitativo se basa en el cromatograma, el cual es un diagrama bidimensional que en función del tiempo (o del volumen de fase móvil añadido), revela un parámetro (respuesta) que depende de la concentración del soluto que existe al final de la columna. [16]

La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

La fig. 1.7 presenta la separación de algunos compuestos de una gasolina comercial.

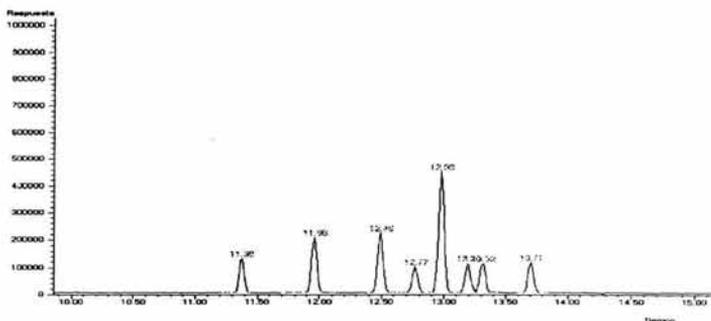


Fig. 1.7 Cromatograma de algunos compuestos de gasolina.

1.9.4 Parámetros cromatográficos

Para poder entender la teoría de la Cromatografía y explicar un cromatograma es necesario conocer y entender términos que van de la mano con ella, por tanto en esta parte se explicarán algunos de éstos términos que están relacionados.

1.9.4.1 Constante de distribución

Para poder explicar éste término se utilizan ecuaciones sencillas que suponen la transferencia de un analito entre las fases estacionaria y móvil. Así para el soluto B, se dice:



La constante de equilibrio K para este proceso se denomina *constante de distribución*, *razón de distribución* o *coeficiente de distribución*¹⁰, y se define como: [15]

$$K = \frac{C_E}{C_M} \quad (1.1)$$

donde:

C_E = concentración molar del soluto en la fase estacionaria.

C_M = concentración molar del soluto en la fase móvil.

K = Coeficiente de distribución.

Idealmente, K es constante en un amplio intervalo de concentraciones de soluto, de tal forma que C_E es directamente proporcional a C_M . K es una medida de la afinidad del soluto por la fase estacionaria. Para un compuesto cuyo valor de K es cero se tiene que la concentración es nula en la fase estacionaria, por lo que se dice que no tiene afinidad o que no es retenido por la fase estacionaria. De la misma manera, si el valor del coeficiente es mayor que cero, se dice que el compuesto es retenido por la fase estacionaria y tendrá más afinidad por la fase estacionaria entre mayor sea el valor de K . [15]

1.9.4.2 Parámetros de retención

1.9.4.2.1 *Tiempo de retención*

El tiempo que transcurre desde el momento de la inyección de la muestra hasta que se alcance la fracción máxima del analito a la salida de la columna y en consecuencia éste llegue al detector se le denomina *tiempo de retención* y se le identifica con t_R . [15,16]

Sea la figura 1.8.

¹⁰ Nombre recomendado por la Comisión de Nomenclatura Analítica para la Cromatografía de la IUPAC, antes llamado *coeficiente de reparto* o *relación de reparto*.

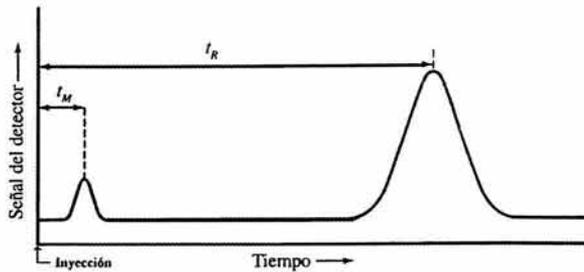


Fig. 1.8 Tiempo de retención (t_R) y Tiempo muerto (t_M).

El tiempo medido desde la introducción o inyección de la muestra al sistema, hasta el máximo del pico de un compuesto no retenido, el cual no tiene afinidad por la fase estacionaria ($K=0$), se le conoce como *tiempo muerto* y se le da el símbolo de t_M . En Cromatografía de Gases, algunas veces se le denomina tiempo de aire, puesto que éste generalmente no es retenido. La velocidad de migración de la especie no retenida coincide con la velocidad promedio del movimiento de las moléculas de la fase móvil. [15,16]

La velocidad lineal promedio de migración del soluto (\bar{v}) es:

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \quad (1.2)$$

donde L es la longitud de la columna. De manera que, la velocidad lineal promedio (u) del movimiento de las moléculas de la fase móvil es

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (1.3)$$

donde t_M es el tiempo muerto, el cual es necesario para que una molécula de la fase móvil pase a través de la columna de tal manera que un soluto que es retenido cumpla con la condición $\bar{v} < u$.

1.9.4.2.2 Relación entre el tiempo de retención y el coeficiente de distribución

Para relacionar el tiempo de retención de un soluto con su coeficiente de distribución, su velocidad de migración se expresa como una fracción de la velocidad de la fase móvil:

$$v = u \times \text{fracción de tiempo que el analito reside en la fase móvil}$$

Sin embargo, esta fracción coincide con el número promedio de moles de un soluto en la fase móvil, en cualquier instante, dividido por el número de moles de soluto en la columna:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{moles de soluto en la fase móvil}}{\text{moles totales del soluto}}$$

El número totales de moles de un soluto en la fase móvil es igual a la concentración molar (c_M) del soluto en la fase multiplicado por el volumen de la fase molar (V_M). Análogamente, el número de moles del soluto en la fase estacionaria viene dado por el producto de la concentración del soluto (c_E) en la fase estacionaria y su volumen (V_E).

Por tanto:

$$\bar{v} = u \left(\frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_E V_E} \right)$$

$$\bar{v} = u \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{c_E V_E}{c_M V_M} \right)} \right]$$

Si se sustituye la ecuación 1.1 en ésta ecuación se obtiene una expresión para la velocidad de migración de soluto en función de su coeficiente de distribución y de los volúmenes de las fases estacionaria y móvil:

$$\bar{v} = u \left[\frac{1}{1 + K(V_E / V_M)} \right] \quad (1.4)$$

1.9.4.2.3 Factor de retención

El *factor de retención* (k') también llamado *factor de capacidad* es un parámetro importante que con frecuencia se utiliza para describir las velocidades de migración de los solutos en las columnas¹¹. Para la especie B, el factor de retención k'_B , se define como:

$$k'_B = \frac{K_B V_E}{V_M} \quad (1.5)$$

¹¹ Hoy en día la IUPAC para nomenclatura analítica, recomienda denominar *factor de retención* con el símbolo k' en lugar de *factor de capacidad* simbolizada por k .

donde:

K_B = coeficiente de distribución de la especie B.

Si se sustituye la ecuación 1.5 en la 1.4, se obtiene lo siguiente:

$$\bar{V} = u \left(\frac{1}{1 + k'} \right) \quad (1.6)$$

Para entender como k'_B se puede obtener a partir de un cromatograma, se sustituyen las ecuaciones 1.2 y 1.3 en la ecuación 1.6 para obtener la ecuación 1.7 y al reordenar ésta se obtiene la 1.8, como se observa a continuación:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \left(\frac{1}{1 + k'_B} \right) \quad (1.7)$$

$$k'_B = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (1.8)$$

Si bien esta misma ecuación se pone en función de los volúmenes se tiene:

$$k'_B = \frac{V_R - V_M}{V_M} \quad (1.9)$$

Y puede establecerse que:

$$K_B = k'_B (V_M / V_E) \quad (1.10)$$

A partir de la ecuación 1.10 se puede definir un parámetro muy importante, β , que se refiere a la relación de volúmenes de las fases:

$$\beta = \frac{V_M}{V_E} \quad (1.11)$$

Sustituyendo la ecuación 1.11 en la 1.10 se tiene:

$$K_B = \frac{k'_B}{\beta} \quad (1.12)$$

El tiempo de retención y el tiempo muerto, se pueden obtener fácilmente a partir de un cromatograma. Cuando el factor de retención para una especie es mucho menor que la unidad, la elusión tiene lugar tan rápidamente que es difícil determinar con exactitud los tiempos de retención. Cuando el factor de retención es del orden de 20 a 30 o tal vez mayor, los tiempos de

elusión son excesivamente largos. Idealmente, las separaciones se realizan en unas condiciones en las que los factores de retención para las especies de una mezcla oscilan entre 2 y 10. [15,18]

1.9.4.3 Factor de selectividad

El factor de selectividad (α) de una columna para dos especies A y B se define como:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad (1.13)$$

donde K_B es el coeficiente de distribución para la especie más fuertemente retenida B, mientras que K_A es el coeficiente de distribución para la especie menos retenida A o que eluye con más rapidez.

Si se considera la ecuación 1.5 y se sustituye en la ecuación 1.13, se reordenan la relación entre el factor de selectividad para dos analitos y sus factores de retención, se obtiene lo siguiente:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \quad (1.14)$$

Si este término es igual a 1, no existirá separación entre los compuestos A y B, ésta será posible si $\alpha_{B/A}$ mayor a 1 o menor a 1, sin embargo se prefiere sustituir los valores de manera que α sea siempre mayor a la unidad ($\alpha > 1$). [18]

Este factor solo indica la posibilidad de separación, pero no el grado en que ésta se tendrá.

1.9.4.4 Eficiencia de la columna

Existen dos términos afines que se utilizan ampliamente como medidas cuantitativas de la eficiencia de la columna cromatográfica: *la altura del plato (H)* y *el número de platos (N)*. Los dos relacionados por la siguiente ecuación:

$$N = L/H \quad (1.15)$$

donde L es la longitud, normalmente en centímetros, del relleno de la columna. La eficiencia de la columna cromatográfica aumenta cuanto mayor es el número de platos teóricos y cuanto menor es la altura del plato. La eficiencia en términos de número de platos puede variar desde pocos cientos a varios cientos de miles. [15]

1.9.4.4.1 Platos teóricos (N)

El origen de los términos “altura del plato” y “número de plato teórico” proviene de un estudio teórico pionero de Martin y Syngge en el que trataron a una columna cromatográfica como si fuera similar a una columna de destilación que estuviera constituida por diversas capas estrechas, discretas pero contiguas denominados *platos teóricos*. Se suponía que en cada plato se establecía el equilibrio de la especie entre la fase móvil y la estacionaria. El movimiento del analito a través de la columna se trataba como una transferencia por etapas de la fase móvil equilibrada de un plato al siguiente. [15]

1.9.4.4.2 Altura del plato (H)

De manera general, las bandas cromatográficas presentan una forma gaussiana, debido a que éstas están relacionadas directamente con la varianza σ^2 o la desviación estándar (σ) de una medida, resulta conveniente definir la eficiencia de una columna en los términos de varianza por unidad de longitud de columna. De esta forma, la altura del plato H viene dada por:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (1.16)$$

Ésta definición se entiende mejor con la figura 1.9 que se presenta a continuación:

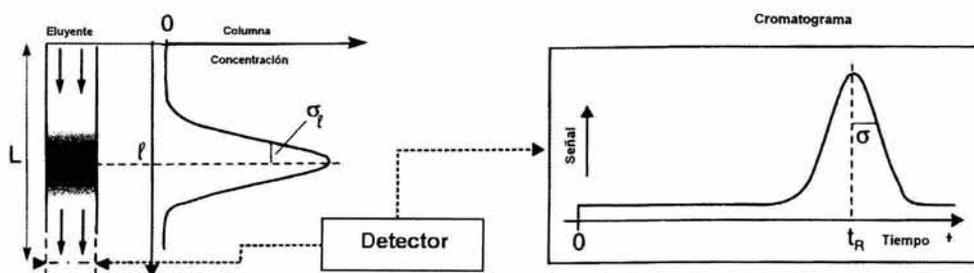


Fig. 1.9 Esquematización de la eficiencia de una columna.

Donde se muestra una altura con un relleno de L cm de longitud. Del lado izquierdo del esquema se muestra una gráfica que representa la longitud de las moléculas a lo largo de la

columna en el momento en que el pico del analito alcanza el extremo final del relleno de la columna (t_R). La curva es gaussiana y la ubicación de σ se indican mediante líneas horizontales discontinuas. Las unidades de L son centímetros y las de σ^2 son centímetros cuadrados, por tanto H representa una distancia lineal en centímetros. [15]

1.9.4.4.3 Evaluación de H y N

La varianza del pico del analito, tiene unidades de segundos al cuadrado y normalmente se designa τ^2 para distinguirlo de σ^2 , la cual tiene unidades de centímetros al cuadrado. Las dos desviaciones estándar σ y τ se relacionan de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \quad (1.17)$$

donde la relación L/t_R es la velocidad lineal promedio de la especie en centímetros por segundo.

Para poder deducir aproximadamente de una manera sencilla σ y τ a partir de un cromatograma experimental, se trazan las tangentes en los puntos de inflexión a los dos lados del pico cromatográfico y se extienden para formar un triángulo con la línea base del cromatograma. Se puede demostrar que el área de ese triángulo es aproximadamente 96% del área total bajo el pico. En este punto es importante mencionar que para que un pico gaussiano se encuentre dentro del intervalo comprendido entre más y menos dos desviaciones estándar ($\pm 2\sigma$) alrededor de su máximo, debe de tener un valor casi el 96% del área bajo el pico. Así pues, las interacciones tienen lugar a una distancia del máximo de aproximadamente $\pm 2\tau$, y $W = 4\tau$, donde el ancho del pico (W) corresponde a la base del triángulo. Ver la figura 1.10. [15]

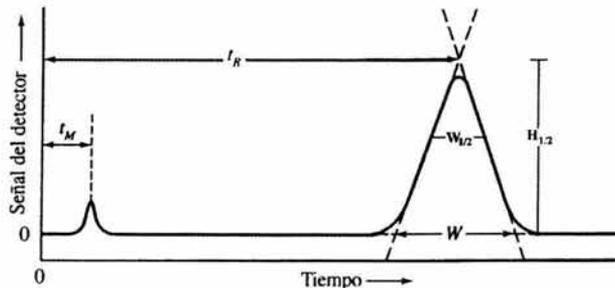


Fig. 1.10 Ancho del pico (w).

Al sustituir estos términos en la ecuación 1.15 y reordenando se obtiene:

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R} \quad (1.18)$$

Si se sustituye la ecuación 1.18 en la ecuación 1.16 se tiene:

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \quad (1.19)$$

Para obtener N, se sustituye la ecuación 1.15 y se reordena para dar:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (1.20)$$

De este modo N se puede calcular a partir de dos términos medibles en un cromatograma, t_R y W. Otro método para evaluar a N, se basa en determinar $W_{1/2}$, la anchura del pico a la mitad de su altura máxima. El número de platos viene dado entonces por:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (1.21)$$

1.9.4.5 Resolución

La *resolución* (R_v) de una columna se define como el grado de separación y constituye una medida cuantitativa de su capacidad para separar dos analitos adyacentes. [18]

Para que exista una buena separación se requiere que $K_B \neq K_A$, o bien que:

$$\frac{K_B}{K_A} > 1$$

Esta condición se puede expresar en función de otros parámetros medibles experimentalmente como: [18]

$$\frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t_{RB} - t_M}{t_{RA} - t_M} = \frac{V'_{RB}}{V'_{RA}} = \alpha_{B/A} \quad (1.22)$$

$$\alpha > 1.0$$

La siguiente ecuación muestra que la *resolución* (R_v) se puede expresar en función de la diferencia de los tiempos de retención y del ancho (w) de los picos:

$$R = 2 \left(\frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_1 + w_2} \right) \dots \dots \dots (1.23)$$

Así como se muestra en la figura 1.11.

El valor experimental de R_s depende de las alturas relativas de los picos, no obstante, se toma como criterio general de separación el valor de 1.5. Si los valores que se encuentran son iguales o mayores a 1.5, se considera que se ha realizado una buena separación, éste valor corresponde a una separación de 99.7% entre los picos de alturas iguales. [15]

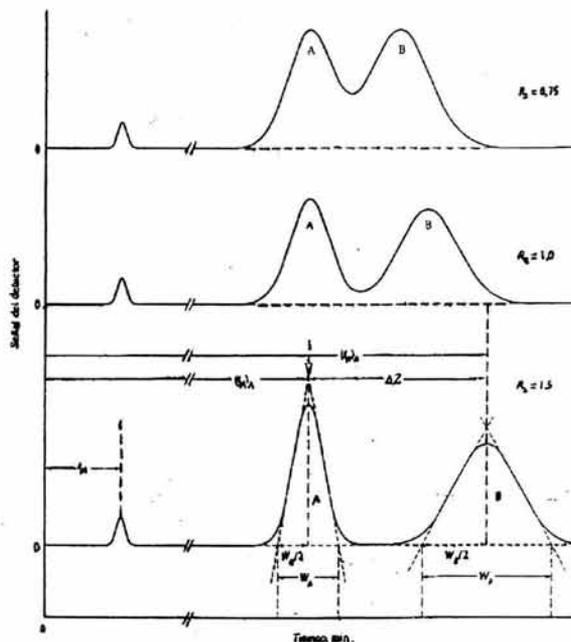


Fig 1.11 Resolución de dos picos adyacentes en un cromatograma.

En la *Resolución*, influyen varios factores. Suponiendo que $w = 4\sigma$, y suponiendo que los anchos de los dos picos son iguales y realizando las sustituciones pertinentes, se llega a obtener la llamada *Ecuación general de la Resolución Cromatográfica*, la cual es:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{k'_B}{(k'_B + 1)} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \quad (1.24)$$

en la que:

N es el número de platos teóricos

k'_B es el factor de capacidad del componente B

α es el factor de separación entre B y A.

Si el valor de R_S , que existe entre los dos picos, es menor a 1.5 significa que no se tiene buena separación, para que esta se tenga se debe incrementar al menos uno de los tres términos constituyentes de ecuación presentada. Por lo tanto es necesario analizar cada uno de ellos:

- \sqrt{N} (Número de platos teóricos)

En este valor, N se refiere a la *eficiencia de la columna*; entre mayor sea el número de platos teóricos que contenga la columna, mayor será la resolución. Esto se puede lograr usando una columna más larga, pero de la misma constitución. Otra alternativa es asegurando que se este trabajando bajo condiciones óptimas, tanto de constituyentes como del *flujo de la columna*, para tener el máximo número de platos teóricos por unidad de longitud de columna. [18]

- $\left[\frac{k'_B}{k'_B + 1} \right]$ (Factor de retención)

El segundo término está relacionado con la *capacidad de retención de la fase estacionaria*. Para incrementar éste término, es necesario aumentar el valor de k'_B , es decir, la retención del segundo compuesto de los dos que se quiera separar. Esto es posible siempre que el valor de k'_B esté entre 0 y 10, debido a que como se observa en el gráfico, para valores mayor que 10, un incremento en el valor de k'_B no tiene efecto considerable sobre la resolución. Ver figura 1.12. [18]

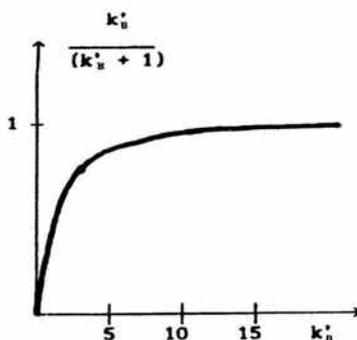


Fig. 1.12 Gráfico de la relación de k'_B respecto a su factor de retención.

Experimentalmente en Cromatografía de Gases, el segundo término puede incrementarse dentro de los límites establecidos, disminuyendo la temperatura impuesta a la columna, es decir modificando el programa de temperaturas. De hecho, este es el factor que primero se analiza para tratar de separar dos compuestos, puesto que no involucra un cambio de columna, como es el caso de los otros dos términos. [18]

Para lograr un cambio significativo en k' (aproximadamente la mitad de su valor) se recomienda que se disminuya en promedio 25 C la temperatura de operación, esto está relacionado con la regla de Trouton¹² y la termodinámica de equilibrio líquido-vapor.

- $(\alpha - 1)/\alpha$ (Factor de selectividad)

Este término, representa la *selectividad de la fase estacionaria*, es decir la capacidad de diferenciación de dos solutos por la fase estacionaria. De manera similar al segundo caso, éste término puede incrementarse solo si $1 < \alpha < 10$, como se puede observar en el gráfico de la figura No. 1.13, si se tiene valores mayores a 5 aunque se trate de modificar el valor de α , no existirá un cambio notable en la resolución. [18]

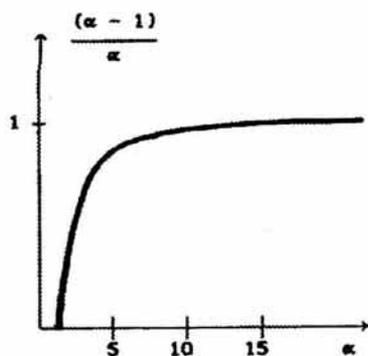


Fig. 1.13 Gráfico de α contra la relación del factor de selectividad.

Experimentalmente en Cromatografía de Gases esto se puede lograr sustituyendo a la fase estacionaria por una más selectiva, lo cual involucra un cambio de columna.

¹² Es recomendable revisar: Willard, H. y L. Merrit. *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1991. p.p. 552-555.

1.10 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La Cromatografía de Gases (CG), es un método analítico de separación de compuestos térmicamente estables, los cuales pueden ser volátiles o semivolátiles. Este tipo de Cromatografía se basa en la diferencia de afinidad de cada componente de la mezcla por la fase estacionaria. Esto ocasiona que los componentes de la mezcla a separar avancen con velocidades relativas diferentes al ser arrastrados a través del sistema cromatográfico por la fase móvil (gas). [17,18]

Existen dos tipos de Cromatografía de gases, dependiendo su fase estacionaria, las cuales se explican a continuación:

a. Cromatografía de Gas-Líquido (CGL): Esta técnica es comúnmente llamada Cromatografía en fase gaseosa (CFG), la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido. El líquido puede estar inmovilizado por la impregnación o por enlaces de un soporte, que en el caso de una columna capilar es en la superficie capilar interna. El fundamento de este tipo de cromatografía son las diferencias en volatilidad y solubilidad de la mezcla de los solutos a separar. [17,18]

b. Cromatografía de Gas-Sólido (CGS): La fase estacionaria es un sólido poroso (como el grafito o sílica gel) y la fase móvil es un gas. El fundamento de este tipo de Cromatografía son las diferencias en volatilidad de la mezcla de solutos y la capacidad para ser adsorbidos por el sólido activo. En este tipo de cromatografía se demuestra la gran capacidad del análisis de una mezcla de gases o componentes con un bajo punto de ebullición. [17,18]

La cromatografía de gases (CG) es una técnica ampliamente utilizada. Sus aplicaciones datan desde la década de los cuarentas, donde solo se utilizaba para el análisis del petróleo en las refinerías. El uso de la cromatografía de gases ha ido en aumento por su sensibilidad, versatilidad, un amplio intervalo de tipos de fases estacionarias y la rapidez con que el análisis se lleva a cabo. La técnica también ha ganado interés debido a su facilidad de automatización, debido a que las separaciones ocurren en la fase gaseosa, las muestras a analizar, ya sean líquidas o sólidas primero se deben de vaporizar.

1.10.1 Instrumentación para la Cromatografía de Gas-Líquido

Los componentes básicos de un instrumento para la cromatografía de gases se muestran en la Fig. 14. A continuación se da la descripción de cada uno de los componentes.

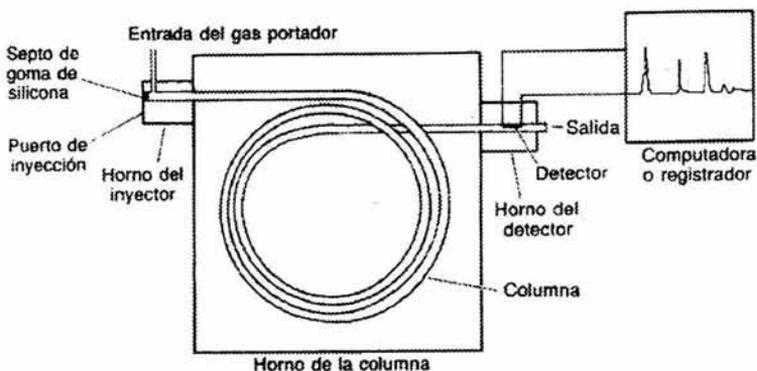


Fig. 1.14 Instrumentación de la Cromatografía de Gas-líquido (CGL).

1.10.1.1 Gas portador o acarreador

La misión del gas portador es el llevar o transportar la mezcla de solutos desde que se introducen en el sistema cromatográfico hasta la salida del detector, pasando a través de la columna donde se produce la separación. Generalmente el gas portador o acarreador (fase móvil, gas vector, de arrastre o transportador) se obtiene de tanques comerciales a alta presión. Entre los gases portadores, se encuentran el helio, el nitrógeno y el hidrógeno y la elección de éstos depende, de las siguientes características: [18]

- **Pureza:** El gas portador debe de estar lo suficientemente puro para no producir ruido de fondo en la señal registrada y así obtener resultados reproducibles
- **Viscosidad:** Se prefiere el uso de un gas poco viscoso para no tener que aplicar fuertes presiones a la entrada de la columna.
- **Peso Molecular:** Es conveniente el uso de un gas de peso molecular alto porque en él los solutos difunden menos, lo que puede ser importante para que los picos sean más angostos.

Generalmente se prefiere el uso de Nitrógeno (N₂), Árgón (Ar) o Dióxido de Carbono (CO₂), en lugar de Hidrógeno (H₂) o Helio (He). Sin embargo, en ocasiones se debe de utilizar alguno de estos últimos debido a requerimientos de algunos detectores o del tiempo de análisis en columnas capilares, como sucede en este caso en particular.

- **Inerte:** El gas no debe reaccionar con la fase estacionaria ni con los compuestos a separar ni con ninguno de los aditamentos del cromatógrafo por donde circule el gas.

1.10.1.2 Introducción de la muestra

Los principales dispositivos de inyección de la muestra implica el uso de una microjeringa para inyectar una muestra líquida, sólida o gaseosa a través de un diafragma o septum de goma de silicona en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de la columna. Para las columnas analíticas ordinarias el tamaño de la muestra varía desde unas pocas décimas de microlitro a 20 µL. Las columnas capilares exigen cantidad de muestra mucho menores (aproximadamente 10⁻³ µL). [15,16,18]

1.10.1.3 Tipos de inyectores

El inyector tiene que vaporizar y mezclar la muestra con el gas portador antes de que ingrese en la cabeza de la columna. La inyección es un aspecto importante para que la separación que se lleve a cabo sea considerada de calidad.

Existen diferentes formas de inyección y diferentes tipos de inyectores, los cuales dependen del tipo de columna que se utilice en los análisis, por lo que es necesario mencionar cuales son los tipos de inyectores que existen.

1.10.1.3.1 Inyección de vaporización directa

Este tipo de inyección se utiliza como un camino muy simple para la introducción de la muestra, cuando las columnas que se utilizan son las columnas empacadas o las megaboro de 530µm donde usualmente se utiliza un flujo de 10 ml/min. [16]

Todos los modelos de este tipo de inyector son una variación de un montaje muy simple en donde se utiliza un tubo de metal el cual tiene por dentro una cubierta de vidrio. Por ésta cubierta se le hace pasar el gas acarreador y se calienta hasta llegar a la temperatura de vaporización del analito, posteriormente ya vaporizada pasa a la columna para que se lleve a cabo la separación. En un extremo del inyector se encuentra el septum, el cual permite que la aguja sea introducida al sistema mientras que por el otro lado se conecta a la cabeza de la columna. [16]

Lo más importante y sobresaliente de éste tipo de inyector es que toda la muestra que se inyecta pasa a la columna para ser analizada.

1.10.1.3.2 Inyector split/splitless

En las columnas capilares, se pueden utilizar proporciones de flujos pequeños, aún cuando estos sean más que pequeños pueden saturar la columna. Existen inyectores que pueden trabajar en dos modos, con o sin división de flujo conocidos como split/splitless (ver figura 1.15). [16]

El modo *split* (*inyección dividida*) es una forma de reducir el volumen de muestra para las columnas tubulares abiertas (capilares). Sólo 0.1 al 10% del volumen de 0.1 a 2 μ l de muestra inyectado llega a la columna el resto se elimina. La muestra se inyecta a través del septo en la zona de vaporización de la muestra. La válvula 1 se cierra, después el gas portador transporta la muestra hacia la vaporización. En el punto de división parte de la muestra entra a la columna cromatográfica y el resto pasa a la válvula No. 2, hacia la salida de desechos. Durante la inyección, la muestra puede fraccionarse si algunos componentes no se vaporizan del todo, lo que causa errores en el análisis cuantitativo. Si la temperatura del inyector es demasiado elevada puede ocurrir descomposición, con pérdida de algunos componentes y la formación de otros nuevos que no existían en la muestra original. La relación de split varía entre 1:20 y 1:500 (ver figura 1.16). [17]

Por otro lado, el modo *splitless* (*inyección sin división*) se utiliza cuando se trabajan muestras muy diluidas. En este modo la inyección se realiza lentamente, dejando las dos válvulas cerradas. La temperatura inicial de la columna es 20 C a 25 C menor que la temperatura de ebullición del solvente, que de este modo se condensa al principio de la columna. Este efecto provoca que los picos sean más estrechos. Parte del solvente y de la muestra permanecen cerca del

puerto, lo cual propicia la formación de colas. Por ello, después de 20 a 60 segundos se abre la válvula 1 y los vapores en la vecindad del septo se elimina del puerto. En este tipo de inyección la mayor parte de la muestra (quizá el 80%) se aplica a la columna. [16,17]

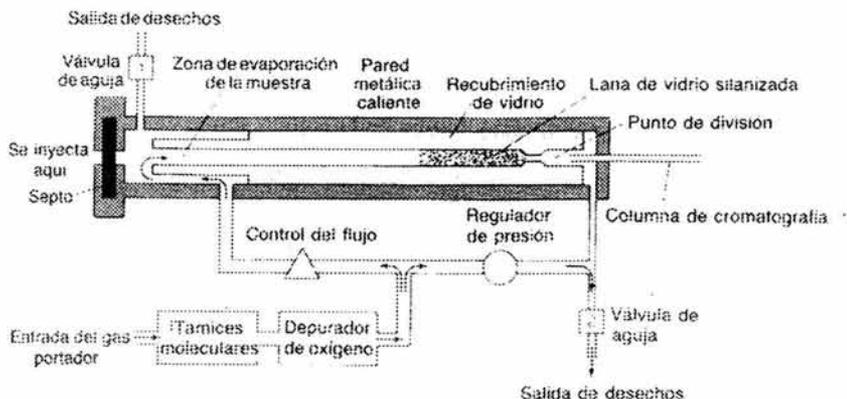


Fig. 1.15 Inyector split/splitless.

1.10.1.3 Inyector on-column

En este tipo, la muestra es inyectada directamente en la columna y la vaporización ocurre después de la inyección. Este tipo de inyección requiere una microjeringa muy especial, la aguja (de acero o silicón) tiene un diámetro aproximado de 0.15 mm. y penetra en la columna o la pre-columna, guardando 4 C antes de aumentarla a la temperatura de operación. Este acercamiento, el cual es muy difícil de realizar sin la ayuda de un automuestreador, es muy usado para compuestos térmicamente inestables (utilizados en bioquímica) y es conocido por no discriminar compuestos de diferentes volatilidades. [16,20]

1.10.1.4 Horno

Otro de los componentes de un cromatógrafo de gases es el horno, el cual debe de tener un volumen suficiente para soportar a la columna y además debe de tener la capacidad para llegar a la

temperatura deseada (entre 40 C y 450 C). La atmósfera dentro del horno, es constantemente agitada por la ventilación. [15,16]

Si la temperatura del horno se quiere mucho más baja que la descrita, se puede contar con válvulas criogénicas de nitrógeno o dióxido de carbono.

1.10.1.5 Columnas

La columna es el elemento esencial del cromatógrafo de gases, ya que en ella tienen lugar los procesos fisicoquímicos en los que se fundamenta la separación, adquiriendo los solutos diferentes movilidades según sus valores relativos de volatilidad-solubilidad (CGL) o volatilidad-adsorción (CGS), según se base la separación en fenómenos de partición o de adsorción.

Existen tres tipos de columnas para la cromatografía de gases: las *columnas empacadas*, las *columnas capilares* y las *columnas megaboro de '350'*, las cuales tienen 350µm de diámetro.

1.10.1.5.1 Columnas empacadas

Este tipo de columnas ya no son muy utilizadas debido a que han sido reemplazadas en su mayoría por las columnas capilares.

Las columnas empacadas están hechas de acero o vidrio, tienen un diámetro de 3 o 6 mm y tienen un intervalo de longitud de 1 a 3 m. La superficie interna del tubo es tratada para evitar las interacciones catalíticas con la muestra, el flujo que se utiliza para este tipo de columnas es de 10 a 40 ml/min de gas acarreador. [16]

Las columnas empacadas contienen un soporte poroso estable e inerte en donde se impregna la fase estacionaria. El soporte sólido es hecho de esferas aproximadamente de 0.2mm de diámetro, obtenidas de diatomitas, fósiles de silicato, el cual es comparado químicamente con la sílica amorfa. [15,16]

1.10.1.5.2 Columnas capilares

Son las más utilizadas actualmente en Cromatografía de Gases. Las columnas capilares son comúnmente preparadas de sílica fundida de alta pureza obtenida de la combustión de SiH_4 o SiCl_4 en una atmósfera rica de oxígeno. El diámetro interno varía desde 0.1 a 0.35 mm y una longitud de 15 a 100 m. Las columnas capilares son revestidas usualmente con poliamida o con una capa de alúmina. La poliamida protege a la columna químicamente y mecánicamente. La superficie interna de sílica es tratada usualmente, dependiendo de la técnica usada para enlazar a la fase estacionaria (ver figura 1.16).

En este tipo de columnas la fase estacionaria es retenida sobre la pared interna de la columna. Según se realice esta retención, pueden distinguirse dos tipos de columnas capilares: [16]

- Columnas abiertas con la pared recubierta (WCOT) (Wall-Coated Open Tubular Columns), en las que la fase estacionaria está directamente depositada en la pared de la columna sin que exista ningún aditivo que pueda considerarse un soporte.
- Columnas abiertas con capa porosa (PLOT) (Porous-Layer Open Tubular Columns), en las que la pared interna de la columna es una superficie porosa donde queda retenida la fase estacionaria.

Las columnas PLOT, debido a su carácter rugoso, tienen una mayor capacidad de muestra que las WCOT, con una eficacia y resolución intermedias entre éstas y las columnas empaquetadas. La relación de fases es más baja en las WCOT, siendo especialmente útiles para la separación de compuestos orgánicos volátiles a temperatura por encima de la del ambiente.



Fig. 1.16 Esquema de Columnas Capilares.

1.10.1.5.3 Columnas Megaboro 350 μ m

Estas columnas aparecieron recientemente (1983) y están hechas de un tubo de sílica de 0.53mm de diámetro interno, donde su longitud puede variar desde 5 a 50 m.

La relación de flujos utilizados en este tipo de columna puede ser tan alto como de las columnas empacadas (15 ml/min). La resolución de este tipo de columnas es mucho menor que si se utiliza una columna capilar (la resolución es mucho mayor cuando el diámetro interno de las columnas es menor).

La ventaja de las columnas megaboro, con respecto a las columnas empacadas es que en las primeras no se lleva a cabo el sangramiento de las columnas, es decir su desgaste, mientras que en las segundas si sucede.

1.10.1.6 Fase estacionarias¹³

Para las fases estacionarias en cromatografía gas-líquido se necesita que cubran ciertas requisitos como: *baja volatilidad* (idealmente el punto de ebullición del líquido debe ser al menos 100 C mayor que la temperatura máxima de trabajo en la columna), *estabilidad térmica*, y *química*. [15]

El tiempo de retención de un soluto está relacionado con la constante de distribución, que a su vez está relacionado con la naturaleza química de la fase estacionaria, es por eso que para que el líquido inmovilizado (fase estacionaria) sea útil en este tipo de cromatografía se requiere que se originen diferentes coeficientes de distribución para los distintos solutos. Por otro lado, estos coeficientes no deben de ser ni muy grandes ni muy cortos, debido a que los primeros originarían tiempos de retención muy largos y los últimos tiempos de retención muy cortos, lo que provocaría una separación incompleta de la mezcla.

Para que la especie a separar tenga un tiempo considerable dentro de la columna debe de presentar cierto grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria, de aquí que es

¹³ Para mayor información de fases estacionarias, se puede consultar: Valcárcel M., Gómez A., *Técnicas Analíticas de Separación*, Reverté, España 1988. p.p. 630-635.

necesario considerar el término de polaridad¹⁴ del soluto y de la fase estacionaria. Las fases estacionarias polares contienen grupos como -CN, -CO y -OH, mientras que las no polares contienen grupos tales como: hidrocarbonados o dialquilsiloxanos. [16]

Entre los solutos polares se pueden encontrar a los alcoholes, los ácidos y las aminas; en las especies no polares se incluyen a los hidrocarburos saturados; mientras que las especies con polaridad intermedia se tienen a los éteres, cetonas y aldehídos.

Es sumamente recomendable que la polaridad de la fase estacionaria sea parecida a la de los componentes de la muestra a analizar, así a medida que ésta sea más parecida, el orden de elusión de los compuestos será determinado por el punto de ebullición de cada uno de ellos.

1.10.1.6.1 Fases estacionarias líquidas

Existen en el mercado más de 100 tipos de fases estacionarias para columnas empacadas, sin embargo para las columnas capilares el número de fases estacionarias es limitado, debido a que la generación de la película en la superficie de la columna requiere un principio diferente de impregnación. [16]

Existen generalmente dos tipos de familias para las fases estacionarias para modificar la polaridad: las *polisiloxanos* (silicones) y *polietilglicol*.

- *Polisiloxanos*: También conocidos como silicones. Estas fases son las más utilizadas en las columnas capilares por su amplio rango de temperatura (desde -50 C hasta 325 C)
- *Polietilglicol*: Las fases estacionarias de este tipo son las comúnmente conocidas como Carbowax (-60 C hasta 260 C).

1.10.1.6.2 Fases estacionarias (sólidas)

Este tipo de fases están compuestas por materiales adsorbentes: alúmina porosa y geles. Son comúnmente utilizadas para separar gases o compuestos volátiles. Las columnas capilares hechas por deposición de estos materiales en la forma de partículas muy finas son llamadas PLOT. [16]

¹⁴ La polaridad es el efecto del campo eléctrico en la inmediata vecindad de una molécula, y se mide por el momento dipolar de la especie.

1.10.1.7 Detectores

Algunos detectores son universales, esto quiere decir que tiene una respuesta a una gran mayoría de compuestos, sin embargo existen detectores que solo dan respuesta a compuestos en particular, ellos son conocidos como detectores específicos o selectivos. [16]

El detector ideal para la cromatografía de gases tiene las siguientes características:[15]

- a. *Adecuada sensibilidad*, en su mayoría los detectores que se describirán poseen una sensibilidad de 10^7 , en general las sensibilidades de los detectores actuales se encuentran en el intervalo de 10^{-15} a 10^{-8} g de soluto/s.
- b. *Estabilidad y reproducibilidad*
- c. *Respuesta lineal* para los solutos que se entienden a varios ordenes de magnitud.
- d. *Intervalos de temperaturas*, las cuales deben de comprender desde la temperatura ambiente hasta al menos 400°C .
- e. *Tiempo de respuesta*, de preferencia corto e independiente del caudal.
- f. *Alta fiabilidad y manejo sencillo*
- g. *Respuesta selectiva y altamente predecible* para uno o más tipos de solutos.
- h. *No destructivo de la muestra*.

Sin embargo, es importante mencionar que no existe detector que cumpla con todas estas características, y tampoco parece probable que tal detector pueda llegar a fabricarse.

A continuación se expondrán algunos de los detectores más utilizados en la cromatografía de gases, en específico aquellos que se utilizan para la detección de compuestos de azufre, haciendo mayor énfasis en el espectrómetro de Masas, debido a que éste se utilizó en el trabajo de investigación; sin embargo, es primordial recalcar que existen otros tipos de detectores¹⁵.

1.10.1.7.1 *Detector de conductividad térmica (TDC)*

El detector de conductividad térmica ha estado en uso desde el comienzo de la cromatografía. Posee una moderada sensibilidad ($\sim 10^{-8}$) comparados con otros detectores (entre

¹⁵ Ver Skoog, Douglas. *Principios de Análisis instrumental*, 5ª., Mc Graw Hill, Madrid, 2001.

10^4 a 10^7 veces más sensibles). Es muy importante mencionar a que debido a la baja sensibilidad de estos detectores, es casi imposible trabajar en columnas capilares debido al pequeño tamaño de muestra con la que éstas columnas operan. [15,16]

El principio de operación básica de este detector consiste en los cambios de la conductividad térmica de la corriente del gas ocasionados por la presencia de las moléculas del analito

1.10.1.7.2 Detector de Ionización de flama (FID)

También llamado FID, el detector de ionización de flama es el detector más utilizado en la Cromatografía de gases. Éste consiste en un quemador, el efluente de la columna se combina con una mezcla de hidrógeno y aire para luego encenderse eléctricamente, ver figura 1.17.

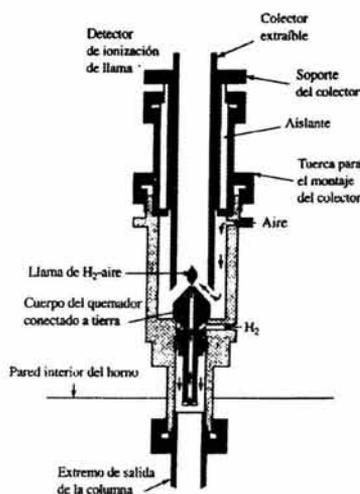


Fig. 1.17 Esquema del detector de Ionización de Flama (FID).

La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan¹⁶ a la temperatura de la llama aire / hidrógeno, producen iones y electrones que conducen la electricidad a través de la flama.

¹⁶ La Pirolisis (del griego pyros: fuego y lisis: ruptura) es la combustión total de compuestos de carbono en ausencia de aire con temperaturas de hasta 900°C.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre el extremo del quemados y el electrodo colocado encima de la llama, la corriente que resulta se dirige hacia un amplificador operacional de alta impedancia. [15]

El FID responde al número de átomos de carbono que entran en el detector por unidad de tiempo, por esto es considerado un detector más sensible a la cantidad de masa que a la concentración. [15]

Este detector es insensible a los gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂ y NO₂. Estas propiedades hacen que el detector sea uno de los más utilizados en el análisis de compuestos orgánicos, incluyendo a aquellos que están contaminados con agua, óxidos de nitrógeno o bien azufre. [15]

La sensibilidad de este detector es aproximadamente de 10⁻¹³ g/s, la cual es considerada elevada y posee una respuesta lineal de aproximadamente 10⁻⁷; por lo general es resistente y fácil de utilizar. La desventaja que posee este detector es que destruye la muestra analizada.

1.10.1.7.3 Detectores de quimioluminiscencia de azufre (SCD)

El detector de quimioluminiscencia de azufre se basa en la reacción entre ciertos compuestos azufrados y el ozono. La intensidad de fluorescencia resultante es proporcional a la concentración de azufre. El eluyente se mezcla con hidrógeno y aire y se produce la combustión como en el detector de ionización de llama (ver apartado 10.1.7.2). Los gases obtenidos se mezclan con el ozono y se mide la intensidad de emisión resultante. [15,16]

Este detector es muy útil para la determinación de mercaptanos como contaminantes.

Por último, en el siguiente apartado, se expondrá un poco acerca de la teoría y de la instrumentación de la Espectrometría de Masas, dándole más importancia que a los pasados, pues este se utilizó como detector en la experimentación del presente trabajo.

1.11 DETECTOR DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MSD)

Otro tipo de detector que se puede utilizar en la cromatografía de Gases es el espectrómetro de masas, el cual es una herramienta analítica de una amplia utilidad, en el sentido de que es capaz de proporcionar información acerca de:

1. La composición elemental de las muestras.
2. La estructura de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas.
3. La composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas.

Antes de explicar el funcionamiento de ésta técnica es importante mencionar un poco de sus antecedentes.

1.11.1 Antecedentes

La historia de la espectrometría de masas empezó en 1912, cuando Thomson obtuvo un espectro de masas de compuestos como el O_2 , N_2 , CO , CO_2 y $COCl_2$. Estos hallazgos se basaron en el descubrimiento de iones positivos por Goldstein (1886) y por la deflexión de iones en un campo magnético por Wien (1898), posteriormente Dempster y Aston describieron el primer instrumento de sector magnético. [19]

La primera aplicación general de la espectroscopia de masas molecular en el análisis químico se produjo durante la Segunda Guerra Mundial, en la industria del petróleo para el análisis cuantitativo de las mezclas de hidrocarburos. A comienzo de los años 50 estos instrumentos comerciales empezaron a ser utilizados por los químicos con la finalidad de identificar y elucidar la estructura de una diversidad de moléculas orgánicas.[21]

En los años ochenta, las aplicaciones de ésta técnica experimentaron grandes cambios como la consecuencia del desarrollo de los métodos de producción de iones de moléculas no volátiles o termolábiles (generalmente estudiadas en bioquímica o biología). [21]

Actualmente esta técnica está siendo muy utilizada en la determinación de estructuras de polipéptidos, proteínas y otros biopolímeros de elevado peso molecular.

1.11.2 Componentes del sistema GC-MS¹⁷

La cromatografía de gases a menudo se combina con otras técnicas selectivas como la espectroscopia de masas, los métodos resultantes se denominan *métodos acoplados* y proporcionan una herramienta muy potente para la identificación de los componentes de mezclas complejas. [15]

El principio de operación de un Espectrómetro de masas se basa en la producción de iones en fase gaseosa, los cuales son separados de acuerdo a su relación masa-carga (m/z). El espectro de masas resultante es un plano de la abundancia relativa de los iones generados como una función de la relación m/z . [21]

Una de las características más importantes del espectrómetro de masas es la necesidad de disponer (como se muestra en el esquema 1.18) de vacío adecuado para mantener bajas presiones (10^{-8} a 10^{-4} torr), en todos los componentes del instrumento a excepción del procesador de señal y del dispositivo de lectura.

El motivo por el que se debe de producir un alto vacío se debe a que las partículas cargadas, incluidos los electrones, interaccionan con los componentes de la atmósfera y como consecuencia son destruidos. [17]

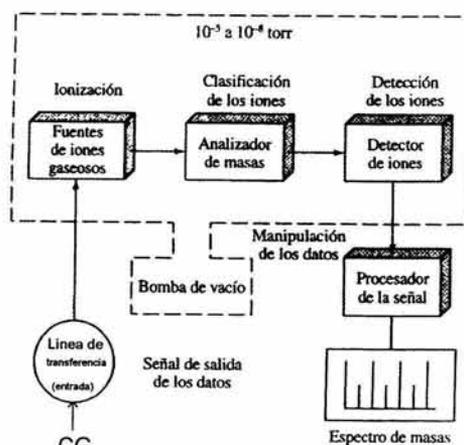


Fig. 1.18 Componentes del Espectrómetro de Masas acoplado a un Cromatógrafo de Gases.

¹⁷ Las siglas GC-MS, se refieren al sistema Cromatografía de Gases-acoplado a un Espectrómetro de Masas.

En la figura 1.18 se presenta un esquema de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, en donde se muestran los componentes principales del equipo. En el apartado 10.1 se explicaron los componentes de un cromatógrafo de gases, por tanto sólo se hará referencia los componentes del espectrómetro de masas, el cual consiste de seis partes: introducción de la muestra, ionización o fuente de iones, análisis de masas, detección del ión y el procesador de la señal y dispositivo de lectura. [15,19]

1.11.2.1 Introducción de la muestra

En el sistema GC-MS, la introducción de la muestra es aplicada directamente desde la columna cromatográfica o bien en un acoplamiento tipo split. Generalmente el tipo de columna que se utilice para este tipo de sistema sea una columna capilar.

1.11.2.2 Ionización del analito o fuente de iones

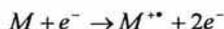
La ionización de los analitos se puede desarrollar generalmente por varios métodos, por mencionar algunos de ellos se tiene: Impacto electrónico, Ionización Química entre otros; de manera particular, el método que se utilizó en el desarrollo de éste trabajo fue el Método de Impacto Electrónico, sin embargo en los siguientes apartados se explicarán los dos tipos mencionados.

1.11.2.2.1 Impacto electrónico (EI)

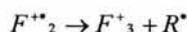
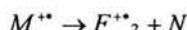
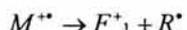
Este tipo de ionización es la más usada. El es producido por una aceleración de electrones desde un filamento caliente de wolframio o renio a través de una diferencia de potencial (generalmente 70eV^{18}), el cual se aplica entre el filamento y el ánodo. Las trayectorias de los electrones y las moléculas se cruzan en el centro de la fuente de iones (impacto electrónico) y se colisionan y esto propicia la ionización La reacción primaria que se presenta da como resultado

¹⁸ Energía estándar para que cualquier molécula orgánica (ión u átomo), pierda un electrón de la última capa.

iones de carga positiva, los cuales se forman cuando los electrones de elevada energía se acercan suficientemente a las moléculas y así provocar la pérdida de electrones por repulsión. [19,20]



M representa la molécula del analito y M^{**} es su ión molecular. La relación masa / carga corresponde a la masa molecular del analito. Los iones generados por impacto electrónico son característicos por una distribución de energías internas. El exceso de energía interna del ión molecular puede proporcionar un incremento en reacciones de disociación unimolecular obteniendo como resultado fragmentos de iones que dependen de la estructura. Las reacciones típicas de fragmentación de una molécula M hasta la ionización del electrón tiene como resultado la formación de fragmentos ionizados acompañados con la pérdida de ya sea un radical R^* o una molécula neutra N. [19,20]



Al generar los fragmentos F_i^+ de las moléculas analizadas la población relativa de los fragmentos F_i^+ y su m/z permiten tener un espectro de masas y por tanto conocer los patrones de fragmentación los cuales ayudan a elucidar de forma cualitativa la molécula en cuestión.

Los iones positivos producidos en este tipo de ionización son atraídos a través de una rendija hacia la primera placa de aceleración mediante una pequeña diferencia de potencial (5V) y las placas repulsoras que se muestran en la figura 1.19. [15]

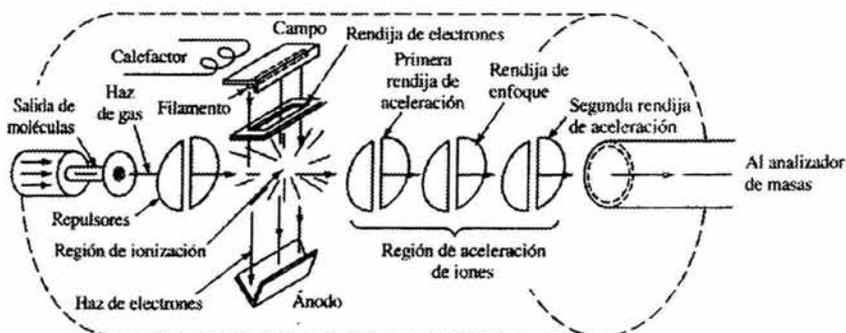


Fig.1.19 Esquema de Impacto electrónico.

Las colisiones ión-molécula pueden producir picos que corresponden a masas más elevadas que la del ión molecular, debido a no se utilizan presiones normales en la muestra, por otro lado si las presiones son normales, la única reacción importante de este tipo es aquella en la que, por medio de las colisiones se transfiere un átomo de hidrógeno para dar un ión molecular intenso $(M+1)^+$. La cantidad del producto depende en gran medida de la concentración del reaccionante. Por tanto, la altura del pico aumenta más rápidamente al aumentar la presión de la muestra de lo que lo hacen las alturas de los otros picos, por lo que generalmente la detección de esta reacción es posible. [15]

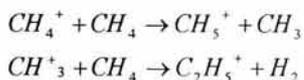
1.11.2.2.2 Ionización química (CI)

Los equipos modernos de espectrometría de masas, tienen la capacidad de contar tanto de la ionización química como de impacto de electrones de forma intercambiable. Este tipo de ionización tiene como una de sus características principales el hecho de que se dice que es una ionización suave, lo que se refiere a que solo se analiza el ión molecular. [15]

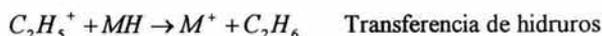
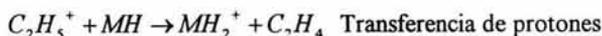
La ionización química se basa en las reacciones que ocurren con los átomos en fase gaseosa, los cuales se ionizan al colisionar con los iones producidos al bombardear con electrones un exceso de gas reactivo. Posteriormente se utilizan iones positivos, aunque la ionización química de iones negativos se utiliza ocasionalmente en aquellos analitos que contienen átomos muy electronegativos.

Este tipo de ionización es el segundo de los procedimientos más utilizados para la producción de iones en espectrometría de masas. En la mayoría de las aplicaciones GC-MS, la ionización química es desarrollada en la fuente de iones con presiones entre 1 y 100 Pa. [19,20]

Los iones del gas reactivos son producidos por un bombardeo de iones de éste gas el cual puede ser: metano (5.7 eV), isobutano(8.5 eV) o amonio(9.0 eV). Sin embargo el más común es el metano el cual reacciona con electrones de elevada energía para dar varios iones como CH_4^+ , CH_3^+ y CH_2^+ . Los dos primeros son los más abundantes (representan el 90% de los productos de reacción). Estos iones reaccionan rápidamente con moléculas de metano, como se presenta: [19,20]



Las colisiones entre las moléculas de la muestra MH y CH_5^+ o C_2H_5^+ son muy reactivas e implican la transferencia de protones o de hidruros, por ejemplo:



Las reacciones de transferencia de protones originan un ión $(\text{M}+1)^+$, mientras que la de transferencia de hidruros produce un ión con una masa inferior a la del analito, el cual es el ión $(\text{M}-1)^+$ y precisamente estos dos iones en presencia de un ión reactivo (metano, isobutano o amonio) son otra de las características especiales de la Ionización Química. [19,20]

1.11.2.3 Análisis de masas

Existen diferentes tipos de analizadores de masas, lo que provoca que los espectrómetro de masas se clasifiquen en diferentes categorías; por mencionar algunos de los espectrómetros de masas se tiene: Analizadores de sector magnético, Espectrómetro de doble enfoque, Espectrómetro de masas cuadrupolar, Analizadores de tiempo de vuelo¹⁹ y Analizadores de trampa de iones.

Es importante mencionar que el tipo de analizador con el que se contó fue el de Analizador de trampa de iones, por tanto se explicará a continuación:

1.11.2.3.1 *Analizador de trampa de iones*

Los analizadores de trampa de iones son resistentes, compactos y más económicos que los que cuentan con otro tipo de analizador, como es el caso de sector o cuadrupolar.

El analizador de masas más simple para cromatografía de gases es el analizador de trampa de iones (ver fig. 1.20). Los iones producidos en la fuente entran al analizador de trampa de iones a través de un sistema de enfoque pasando por el electrodo de entrada. Se aplica un potencial al

¹⁹ Para conocer más sobre los analizadores de masas se recomienda revisar:

-Skoog, Douglas. *Principios de análisis instrumental*, 5ª., McGraw Hill, Madrid, 2001, pag. 553-558.

-Hoffman, E. y V. Stroobant. *Mass spectrometry: Principles and applications*, 2ª., John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 2002. pags. 64-131.

anillo del electrodo, así como también un potencial de frecuencia constante y amplitud variable para producir un campo de potencia cuadrupolar 3D dentro de la cavidad de la interceptación en el analizador. Esto atraparà a los iones con una trayectoria oscilatoria estable. La naturaleza de la trayectoria es dependiente del potencial y de la relación masa / carga de los iones. Durante la detección, los potenciales de los electrodos son alterados para producir una inestabilidad en las trayectorias de los iones y esto provocará que los iones sean expulsados hacia el sistema de detección del espectrómetro de masas. La expulsión se controla, de tal manera que es posible un barrido en función de la relación masa / carga. [22]

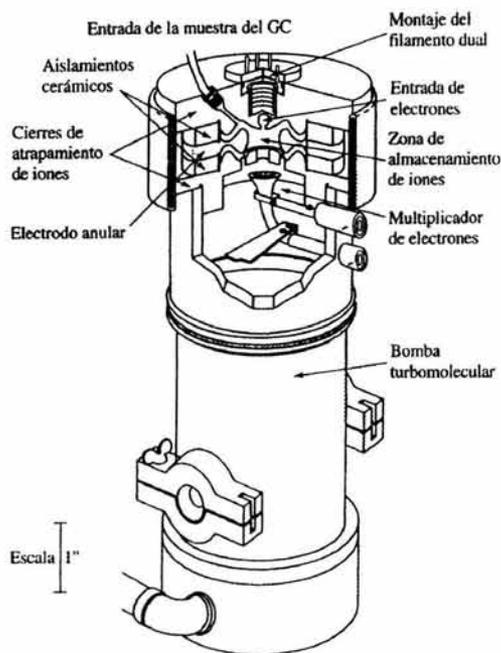


Fig. 1.20 Esquema del Analizador de Trampa de Iones.

1.11.2.4 Detectores

El espectrómetro de masas también dispone de un detector, para iones, que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada y almacenada en la memoria de un ordenador mostrada de diferentes maneras.

Existen diferentes tipos de detectores, en este caso se explicaran solo dos tipos: Canales multiplicadores de electrones y Copa de Faraday.

1.11.2.4.1 Copa de Faraday

En la fig 1.21 se presenta un esquema del detector de Copa de Faraday, en donde el detector está colocado de manera que los iones que salen del analizador de masas incidan sobre el electrodo colector, el cual está cubierto por una jaula que tiene como función el impedir que se escapen los iones reflejados y los electrones expulsados. La carga de los cationes que inciden en la placa son neutralizados por un flujo de electrones procedentes de tierra a través de la resistencia. La respuesta de éste detector es independiente de la energía, masa y naturaleza química del ión. [15]

La desventaja que presenta este detector es la necesidad de un amplificador de alta impedancia, la cual limita la velocidad a la cual se puede llevar a cabo el análisis; también es menos sensible que los multiplicadores de electrones (ver apartado 1.11.2.4.2) por que no proporciona una amplificación interna. [15]

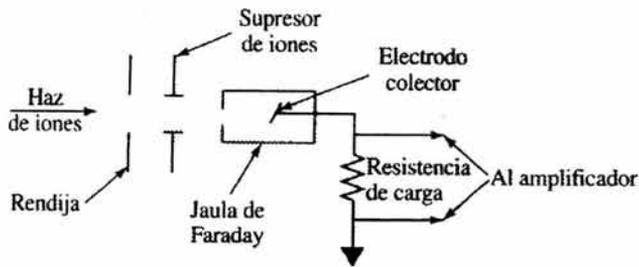


Fig. 1.21 Representación del detector tipo Copa de Faraday.

1.11.2.4.2 Canales multiplicadores de electrones

El detector de canales multiplicadores de electrones se parece a un fotomultiplicador para radiación ultravioleta/visible, cada dínodo se mantiene a un potencial más alto que el anterior. El

cátodo y los diferentes díodos tienen una superficie de Cu / Be que emiten destellos de electrones cuando son alcanzadas por los iones o electrones de alta energía. [15]

El detector de canales multiplicadores de electrones se sitúa delante de la abertura de la salida de un espectrómetro de masas de sector magnético, ya que los iones que alcanza el detector suelen tener la suficiente energía cinética para expulsar electrones desde la primera zona del dispositivo.[15]

Este detector es resistente, y fiable; y son capaces de proporcionar ganancias de corrientes elevadas y tiempos de respuesta de nanosegundos (10^{-9}).

1.11.2.5 Procesador de la señal y Dispositivo de lectura

El procesador de la señal se refiere al manejo de los datos que se obtuvieron a partir de análisis realizado; en la actualidad se cuenta, en su mayoría, con una computadora, la cual muestra los resultados.

1.11.3 Aplicaciones de GC-MS

La técnica de cromatografía de gases con acoplamiento a la espectrometría de masas tiene una gran aplicación a nivel industrial y de investigación debido a que como ya se explicó anteriormente las dos técnicas se complementan, ya que una se encarga específicamente de llevar a cabo la separación de compuestos térmicamente estables (Cromatografía de Gases) y la otra (Espectrometría de Masas) tiene como fin principal identificar cada uno de los compuestos separados, proporcionando datos importantes y característicos acerca de su estructura,

Por mencionar algunos de los sectores donde ésta técnica interviene se tiene: [15,16,17]

- En la industria del petróleo, análisis de gasolinas.
- Industrial de aguas residuales, determinación de compuestos volátiles en aguas.
- Industria de la salud, exámenes antidoping, análisis forenses
- Industria farmacéutica.
- Industria alimentaria.
- Análisis ambiental.

Desarrollo Experimental

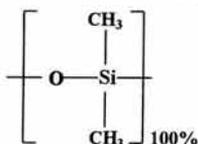
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAL Y REACTIVOS

En la realización de la parte experimental se utilizó el siguiente equipo:

2.1.1 Equipo

- Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas marca TRACE GC TERMO QUEST
- Columna de sílice fundida de fase estacionaria 100% poli (dimetilsiloxano).



Longitud: 30 m.

Diámetro interno: 250 μ m

Espesor de película: 3 μ m

- Fase móvil: Helio Ultra alta pureza (UAP) 99.995%.
- Balanza analítica marca: Mettler Toledo, modelo AB204 (± 1 mg)
- Estufa marca Blue M.

2.1.2 Material

- Jeringas de insulina.
- Jeringas para inyección en gases de 1 μ l y 25 μ l marca Hamilton.
- Material de vidrio tal como:
 - vasos deprecitados 10, 50 y 100 mL.
 -
 - pipetas graduadas de 1 mL.
 - micropipeta de 100 μ L.
 - matraz aforado de 10, 25 y 50 mL.
 - tubos de ensaye con rosca y tapa, marca P.K.
- Una barra de silicón industrial.
- Horador del num. 7.
- Mascarilla de seguridad
- Guantes de asbesto

2.1.3 Reactivos

- Etanol; marca: J.T. Baker, pureza: 99.5%
- Acetona; marca: EM Science, pureza: 99.5%
- Metanol; Reactivo Analítico
- Estándares de mercaptanos como:

Estándar	Marca	Pureza
1,2-etanoditiol	Aldrich	90%
2-mercaptoetanol	Aldrich	98%
1,3-propanoditiol	Aldrich	-----
Metanotiol	Chem Service	sol. 1000 ppm
Disulfuro de carbono	Chem Service	99.5 %
Etanotiol	Chem Service	99 %
Propanotiol	Chem Service	98.2 %
Butanotiol	Chem Service	99 %
Disulfuro de dimetilo	Chem Service	99.5 %

- Gas de encendedor.

2.1.4 Muestra analizada

La muestra que se analizó fue zeolita saturada de mercaptanos (zeolita **sucia**), la cual se emplea como medio de eliminación de contaminantes del gas LP. Esta fue proporcionada por una empresa dedicada a la producción de propelentes.

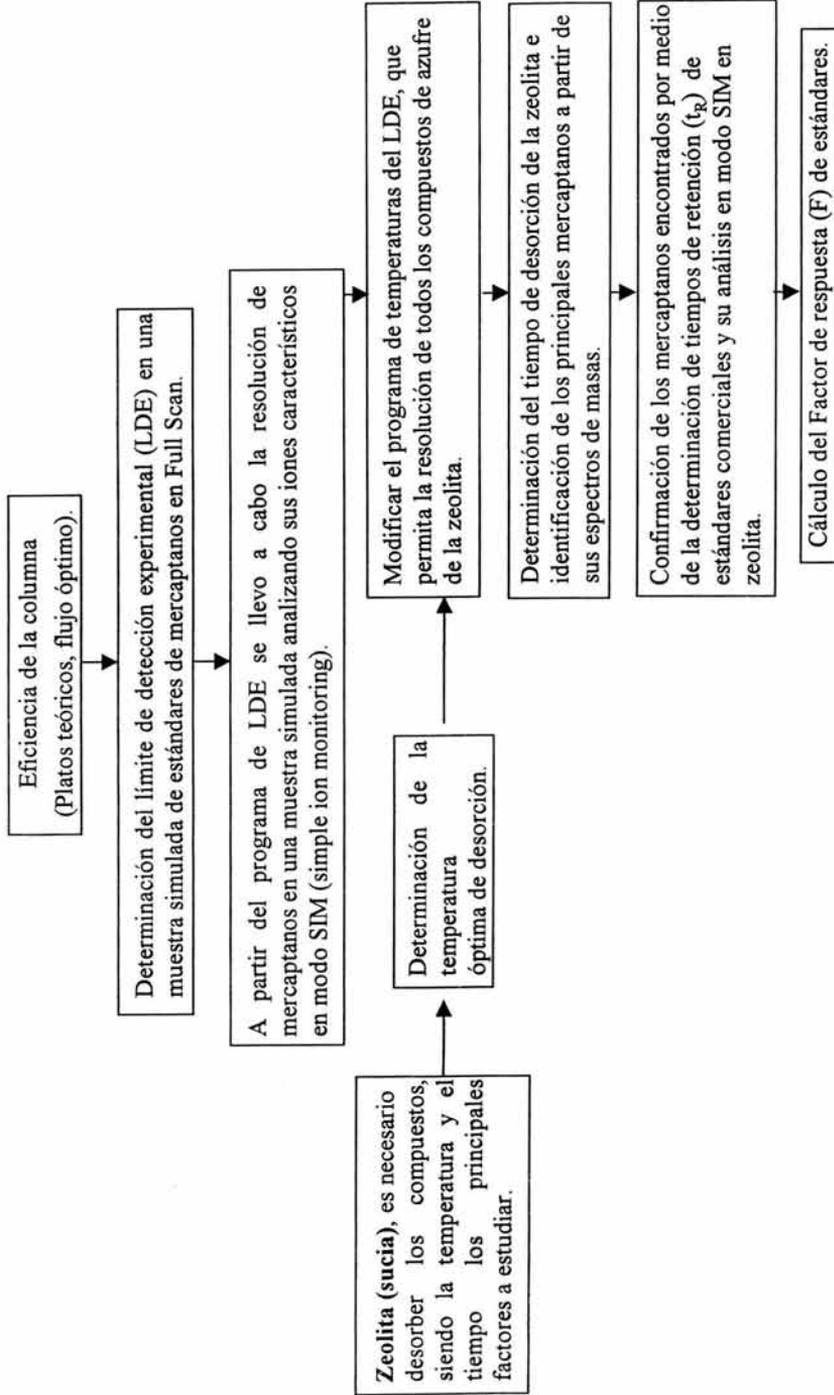
Para que la zeolita se sature de mercaptanos, es necesario introducirla en columnas utilizadas a nivel industrial; después se hace pasar por estas al gas LP. El tiempo de exposición del gas en la zeolita varía dependiendo de la cantidad que se desee limpiar de este, por ejemplo si se necesita limpiar 39000 lt. de gas LP contenidos en un tanque es necesario una exposición de 9 hrs. aproximadamente. Después la columna se vacía y la zeolita se confina en tambos.

Cuando se decide regenerar la zeolita, es decir, llevar a cabo la desorción de los contaminantes, que en su mayoría son mercaptanos, se sigue el mismo procedimiento a diferencia que se le hace pasar gas propano caliente (260 C) a la zeolita durante 16 horas aproximadamente.

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 Diagrama de flujo

Método cromatográfico



2.2.2 Método cromatográfico

2.2.2.1 Eficiencia (N)

Para determinar la eficiencia de la columna fue necesario considerar las condiciones del equipo de CGC-MS, las cuales son:

Cromatógrafo de gases (G 2.2.2.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Programa de Temperatura	40 C (10 min.)
Tipo de inyección.	Split
Temperatura del inyector.	225 C
Relación de split	40

Espectrómetro de masas (E 2.2.2.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio.	0 min.
Tipo de monitoreo.	FULL SCAN (10-150)
Temp. de la Línea de Transferencia.	275 C
Temp. de la Fuente de iones.	200 C

Se inyectó por triplicado aproximadamente 5 μ L del gas LP de un encendedor y se impuso un flujo en la columna de 0.3 mL/min.

Posteriormente se volvió a inyectar por triplicado la misma muestra en las mismas condiciones del equipo con excepción del flujo de la columna, la cual se modifica de la siguiente manera: 0.4, 0.5, 0.8, 1, y 1.5 mL/min.

2.2.3 Determinación de “Límite de Detección Experimental”

Para llevar a cabo la determinación de “límite de detección experimental” fue necesario preparar soluciones de mercaptanos a partir de estándares de concentración conocida, los cuales fueron proporcionados por la sección de química orgánica, siendo estos:

NOMBRE	Punto de ebullición (C)	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	FÓRMULA
2-mercaptoetanol	157-158	78.14	1.114	
1,2-etanoditiol	146	94	1.123	
1,3-propanoditiol	169-170	108.23	1.077	

a. Preparación de las muestras

Se tomó 0.2 mL de cada compuesto y se aforó con etanol hasta llegar a un volumen de 5 mL., ésta solución se identificó con el nombre de SOL.

Posteriormente se realizaron diluciones:

- 1 mL. de SOL aforado a 10 mL., identificada como S1.
- 1 mL de S1 aforado a 10 mL., identificada como S12.
- 1 mL. de S12 aforado a 10 mL., identificada como S121.
- 1 mL. de S121 aforado a 10 mL., identificada como S1211.
- 5 mL. de S121 aforado a 10 mL., identificada como S 1212.

A partir de las soluciones anteriores se calcularon las concentraciones para cada uno de las soluciones de mercaptanos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

SOLUCIONES	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (ppm)
SOL	<chem>OCCH2CH2S</chem>	44913.2
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	44550.7
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	43086.3
S1	<chem>OCCH2CH2S</chem>	4491.32
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	4455.07
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	4308.63
S12	<chem>OCCH2CH2S</chem>	449.132
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	445.507
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	430.863
S121	<chem>OCCH2CH2S</chem>	44.9132
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	44.5507
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	43.0863
S1212	<chem>OCCH2CH2S</chem>	22.4566
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	22.2753
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	21.5431
S1211	<chem>OCCH2CH2S</chem>	4.49132
	<chem>SCCH2CH2S</chem>	4.45507
	<chem>SCCH2CH2CH2S</chem>	4.30863

2.2.3.1 Análisis cualitativo de separación de estándares de mercaptanos en Full Scan

Se inyectó por triplicado 0.06 μL de la solución S1 y se corrieron las muestras en las siguientes condiciones del equipo.

Cromatógrafo de gases (G 2.2.3.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Programa de temperatura	40 C(0 min);9 C/min.; 110 C(0 min); 10 C/min.; 150 C(5 min.)
Tipo de inyección.	Splitless
Temperatura del inyector.	100 C
Tiempo splitless.	30 seg.
Flujo de helio	0.5 ml/min

Espectrómetro de masas (E 2.2.3.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio de monitoreo.	0 min.
Tipo de monitoreo.	FULL SCAN (10-150)
Temperatura de la línea de transferencia.	275 C
Temperatura de la fuente de iones.	200 C

Posteriormente se inyectó por triplicado 0.06 μ L de la solución S1 y se corrieron las muestras considerando las mismas características del equipo (G 2.2.3.1), con excepción al tiempo de inicio del monitoreo de 0 min. a 4.8 min (en el espectrómetro de masas)

2.2.3.2 Límite de detección experimental en modo SIM

Para llevar a cabo la determinación del límite de detección experimental, se siguen las mismas condiciones que en el Cromatógrafo de Gases G 2.2.3.1, mientras que en el Espectrómetro de masas:

Espectrómetro de masas (E 2.2.3.2)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio.	4.8 min.
Tipo de monitoreo.	SIM (45, 59 y 74).
Temperatura de la línea de transferencia.	275 C.
Temperatura de la fuente de iones.	200 C.

Se inyectaron por triplicado 0.06 μL de todas las soluciones de los estándares de mercaptanos. El experimento se lleva a cabo en modo SIM con los iones 45, 59 y 74.

2.2.4 Determinación de mercaptanos en muestra problema

En esta parte de la experimentación se contó con la zeolita, la cual se utiliza como medio de adsorción de contaminantes en el gas, por tanto el principal objetivo es llevar a cabo la desorción de las impurezas de la zeolita “sucia”.

2.2.4.1 Temperatura de desorción óptima de mercaptanos

Se contó con un tubo de ensaye con cuerda, el tapón de éste se perforó por el centro y se le adaptó una septa de silicón del mismo diámetro de la boca del tubo de ensaye para que sellara y sobre todo para que cuando se sacara el gas generado no existiera fuga, se buscó un dispositivo que tuviera el mismo principio de los viales de las ampollitas, como se muestra en la siguiente figura:

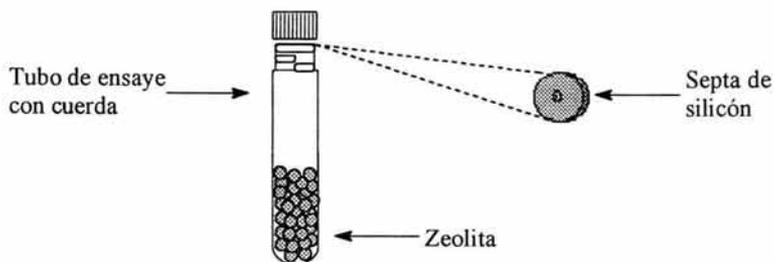


Fig. 2.1

Se pesaron 11.5 g. de zeolita **sucia** y se vaciaron en el tubo de ensaye, éste se colocó en la estufa durante 4 hrs. a 100 C.

En otro tubo de ensaye, con las mismas características, se lleva a cabo el mismo tratamiento solo que en éste caso se le adiciona la misma cantidad de zeolita **limpia** (libre de mercaptanos).

Se inyectaron por triplicado aproximadamente 0.5 mL de gas generado con un programa isotérmico, 25 C durante 20 min. para ambas zeolitas, con las siguientes condiciones del equipo:

Cromatógrafo de gases (G 2.2.4.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Programa de temperatura	25 C (20 min.)
Tipo de inyección.	Split
Temperatura del inyector.	100 C
Relación de split	40
Flujo de he	0.5 mL/min.

Espectrómetro de masas (E 2.2.4.1)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio.	0 min.
Tipo de monitoreo.	FULL SCAN (10-150)
Temp. de la línea de transferencia.	275 C
Temp. de la fuente de iones.	200 C

Posteriormente se modificó la temperatura de la estufa a 150 C y 200 C y se volvió a repetir el procedimiento mencionado.

2.2.4.2 Modificación del programa de temperatura para la separación de mercaptanos

Se utilizó el mismo dispositivo que en el punto anterior.

Se pesaron 11.5 g. de zeolita sucia, se introdujeron en el dispositivo (fig. 2.1) y éste se colocó en la estufa a 150 C durante 4 hrs.

Se inyectó por triplicado aproximadamente 0.5 mL del gas generado en las mismas condiciones del cromatógrafo de gases G 2.2.4.1, solo que el programa de temperaturas se modifica de la siguiente manera:

Programa a) 40 C (0 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C(rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Programa b) 40 C (5 min.)(rampa 9 C / min.); 110 C(rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Programa c) 40 C (10 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C(rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Las condiciones del Espectrómetro de Masas son las mismas que el E 2.2.4.1.

2.2.4.3 Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Se procedió de la misma manera que en el apartado anterior (temperatura de desorción óptima) solo se modificó el tiempo de permanencia del dispositivo en la estufa a una temperatura de 150 C siendo los tiempos de 60, 90, 120, 150 y 180 min.

Se inyectan por triplicado 0.5 mL del gas generado con el siguiente método cromatográfico (Programa c).

Cromatógrafo de gases (G 2.2.4.3)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Programa de temperatura	40 C (10 min.)(9 C / min.); 110 C(10 Cmin.); 150 C (10min.)
Tipo de inyección.	Split.
Temperatura del inyector.	100 C
Relación de split	40
Flujo de helio	0.5 mL/min.

Espectrómetro de masas (E 2.2.4.3)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio de monitoreo.	0 min.
Tipo de monitoreo.	FULL SCAN (10-200)
Temperatura de la línea de transferencia.	275 C
Temperatura de la fuente de iones.	200 C

2.2.4.4 Determinación de tiempos de retención de estándares de mercaptanos

Para llevar a cabo la determinación de tiempos de retención de estándares de mercaptanos se consideraron los siguientes:

Compuesto estándar	Densidad (g/mL)	Pureza (%)	Fórmula
Metanotiol ²⁰			CH ₃ SH
Disulfuro de carbono	1.266	99.5	CS ₂
Etanotiol	0.839	99	
Disulfuro de dimetilo	1.046	99.5	
Propanotiol	0.841	98.2	
Butanotiol	0.842	99	
Etanol	0.789	99.5	

a. Preparación de las soluciones

A partir de la lista de estándares de mercaptanos presentada se prepararon soluciones de cada uno utilizando como disolvente al metanol:

- Para metanotiol se tomaron 2 mL y se aforaron a 10 mL.
- Para el disulfuro de carbono se tomó 4 µL y se aforaron a 25 mL.
- Para el etanotiol se tomó 6 µL y se aforaron a 25 mL.
- Para el disulfuro de dimetilo se tomó 5 µL y se aforaron a 25 mL.
- Para el propanotiol se tomó 6 µL y se aforaron a 25 mL.
- Para el butanotiol se tomó 6 µL y se aforaron a 25 mL.

De las soluciones anteriores se tuvieron las siguientes concentraciones

Compuesto estándar	Concentración (ppm)
Metanotiol	200
Disulfuro de carbono	202.56

²⁰ El metanotiol no presenta pureza, debido a que el estándar fue adquirido como solución de 1000 ppm en metanol, no como compuesto puro.

Compuesto estándar	Concentración (ppm)
Etanotiol	201.36
Disulfuro de dimetilo	209.2
Propanotiol	201.84
Butanotiol	202.08

Se inyectó por triplicado 1 μL de cada uno de las soluciones con el método cromatográfico especificado como G 2.2.4.3 y el espectrómetro de masas como E 2.2.4.3

2.2.4.5 Determinación de mercaptanos en modo SIM en la zeolita

Se prepararon dispositivos como la fig. 2.1, se meten a la estufa durante 2 hr. 30 min. (150 min.) a 150 C, variando el modo de análisis a SIM en el espectrómetro de masas.

Los iones que se determinaran son el 47, 61, 76.

Cada análisis se realizó por triplicado y se tomó como volumen de inyección 0.5 ml de gas generado.

El cromatógrafo de gases se programa como el especificado en G 2.2.4.3, mientras que en el espectrómetro de masas de la siguiente manera:

Espectrómetro de masas (E 2.2.4.5.)

PARÁMETRO	ESPECIFICACIÓN
Tiempo de inicio de monitoreo	0 min.
Tipo de monitoreo.	SIM (47, 61 y 76)
Temperatura de la línea de transferencia.	275 C
Temperatura de la fuente de iones.	200 C

2.2.4.6 Cálculo del factor de respuesta (F) para estándares de mercaptanos

Se prepararon dos soluciones (I y II) las cuales contenían cierta cantidad de estándares de mercaptanos en un mismo volumen de aforo, esto es, para la solución I el aforo fue de 25 mL y

DESARROLLO EXPERIMENTAL

para la solución II el volumen de aforo fue de 50 mL. Los volúmenes que se consideraron de cada estándar son los siguientes:

Estándar	Volumen para Solución I	Volumen para Solución II (μL)
Metanotiol	2 mL	-----
Etanol	-----	13
Disulfuro de carbono	4 μL	8
Etanotiol	6 μL	12
Disulfuro de dimetilo	5 μL	10
Pronanotiol	6 μL	12
Butanotiol	6 μL	12

De esta manera se obtienen las siguientes concentraciones:

Estándar	Concentración en Solución I (ppm)	Concentración en solución II (ppm)
Metanotiol	80	-----
Etanol	-----	204.114
Disulfuro de carbono	201.547	201.547
Etanotiol	199.346	199.346
Disulfuro de dimetilo	208.154	208.154
Pronanotiol	198.206	198.206
Butanotiol	200.059	200.059

Posteriormente se inyecta 1 μL por triplicado de cada una de las soluciones considerando las características de los programas G 2.2.4.3 y E 2.2.4.3.

Posteriormente se determinan las áreas correspondientes de cada uno de los picos encontrados y se calcula el factor de respuesta.

Resultados y Análisis de Resultados

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir del desarrollo experimental se obtuvieron los siguientes resultados:

3.1. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

3.1.1 Eficiencia

Una de las características más importantes de un sistema cromatográfico es la *eficiencia* de la columna que se puede medir por el número de platos teóricos (N), debido a que se aumentan los equilibrios de reparto.

Para poder desarrollar el método cromatográfico del sistema, es importante saber cual será el flujo óptimo con el que se trabajará durante la investigación. Los cromatogramas obtenidos se presentan en el anexo No.1(pág. 104) para un flujo de 0.5 mL de Helio UAP.

Como se puede observar, los tres cromatogramas son reproducibles, es decir, los picos presentan los mismos tiempos de retención y la misma área relativa (comparando cromatogramas entre sí).

En cada uno de los cromatogramas se observan 4 picos que presentan los siguientes tiempos de retención promedio:

Tabla No. 3.1 Tiempos de Retención promedio del Gas de encendedor

No. de Pico	Tiempo de Retención (t_R) (min)
1	2.08
2	2.77
3	3.48
4	4.08

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El pico No. 1 (aire) y el No. 2 (propano) son los que tienen un área relativa muy pequeña en comparación con los picos No. 3 (butano) y el No. 4 (isobutano) presentan un área mayor (95%). Así pues, para poder calcular N se optó por tomar los datos del pico del isobutano. En donde del cromatograma se obtiene la altura, el área y el tiempo de retención.

La fórmula para el cálculo de N es la siguiente:

$$N = 2\pi(t_R H/A)^2$$

en donde:

N = platos teóricos.

t_R = Tiempo de retención.

H = Altura del pico.

A = Área del pico.

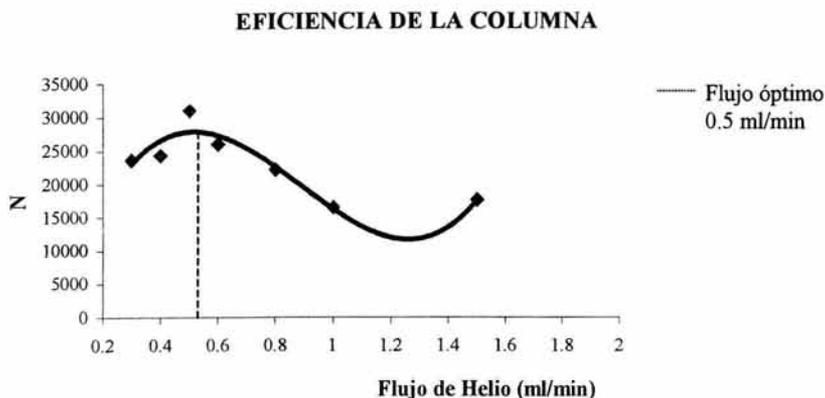
Por tanto al cambiar el flujo del gas (He) impuesto en la columna se obtuvieron los resultados individuales que se encuentran en el anexo No. 2 (pág. 106) para el compuesto 4 (isobutano)

La tabla 3.2 muestra los resultados promedio de N en función del flujo impuesto en la columna. Los datos de esta tabla se presentan para su análisis en la gráfica 3.1.

Tabla No. 3.2 Eficiencia

FLUJO (mL/min)	N (No. de platos teóricos)
0.3	23597
0.4	24289
0.5	30933
0.6	25982
0.8	22141
1	16475
1.5	17574

Gráfica No. 3.1 Gráfica experimental de N promedio vs flujo de He.



A partir de la gráfica anterior se puede observar que el flujo óptimo de trabajo para la máxima eficiencia de la columna es de 0.5 mL / min. de He, debido a que éste presenta una mayor cantidad de platos teóricos (N) o una altura mínima de plato teórico (H). Por tanto para los sistemas se utilizará como flujo óptimo de fase móvil (Helio) 0.5 mL/min. Es importante mencionar que el flujo óptimo encontrado concuerda con el que cita Seung-Woon Myung²¹ en el artículo revisado en una columna similar a la utilizada en este trabajo de tesis.

3.2 DETERMINACIÓN DE “LÍMITE DE DETECCIÓN EXPERIMENTAL”

3.2.1 Análisis cualitativo de separación de mercaptanos en Full Scan.

Los cromatogramas de ésta parte experimental se observan en el anexo No. 3 (pág. 108), así como los espectros de masas de cada uno de los picos que se encontraron.

A partir del cromatogramà 1, se observa que para la solución S1 existen cuatro picos, uno de ellos en mayor área que los otros tres ($t_R=4.33$ min.), el cual corresponde al pico del disolvente que es etanol, los otros tres picos ($t_R= 10, 11.9, 15$ min.) corresponden a los tres diferentes

²¹ Seung-Woon Myung, et al., Gas chromatographic-mass spectrometric análisis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas. Journal Chromatography A, 791 (1997) 367-370.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

compuestos estándar de mercaptanos. Observando el cromatograma se puede ver que los picos son gaussianos y que se encuentran a una distancia considerable entre sí, es decir, se lleva a cabo la separación con una buena resolución.

Ahora bien, como se mencionó el primer pico corresponde al disolvente (etanol) este presenta un área muy grande, lo que nos indica que existe en gran cantidad, esto puede causar problemas en el equipo a largo plazo, pues se puede estropear el filamento que se encuentra en el detector de masas, al recibir grandes cantidades de muestra, por ésta razón se modifica el tiempo de inicio de monitoreo en el espectrómetro de masas de manera que el análisis comience a los de 4.8 min. de inyectada la muestra, tiempo en el que se está seguro el etanol ya se separó y salió de la columna, como se observa en el cromatograma No. 2 del anexo No. 3.

Como se observa en cromatograma No. 2 la abundancia relativa de los 3 picos aumenta en comparación con el cromatograma No. 1, debido a que ya no registra al disolvente.

Los resultados son reproducibles, esto es, presentan el mismo tiempo de retención con respecto al cromatograma No. 1 y la misma área relativa.

Una de las formas de relacionar los picos encontrados con los mercaptanos estándar de la solución S1, es mediante la temperatura de ebullición de cada uno de ellos, generalmente en CG el compuesto que tenga la menor temperatura de ebullición es el primero compuesto en ser detectado, así pues, al considerar la temperaturas de ebullición el primer pico corresponde al 1,2-etanoditiol (146 C), el segundo al 2-mercaptoetanol (157-158 C) y el tercero al 1,3-propanoditiol (169-170 C).

Sin embargo este orden de elución es incorrecto debido a que se debe considerar la afinidad de las moléculas por la fase estacionaria (100% dimetilpolisiloxano) la cual es de naturaleza no polar, por tanto, si se considera ahora este punto se puede decir que tendría que eluir primero la molécula que tenga un grupo mas polar (-OH) debido a que no hay suficiente afinidad o retención por parte de la fase estacionaria y posteriormente tendrían que eluir las moléculas no polares, que en este caso son las que contienen los grupos -SH.

Aunque los dos últimos análisis proporcionan una idea del orden de elución de los compuestos de cada pico, no son confiables. Así pues para poder identificar los picos de manera precisa, segura y confiable es necesario auxiliarse del análisis del espectro de masas experimental de cada uno de los picos. Para ello se realiza un análisis de los espectros de masas para cada compuesto de mercaptano. Los cuales se encuentran en el anexo No.3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El primer compuesto presenta un t_R de 10.01 min., con las siguientes relaciones m/z 78 (M^{++}), 77(M-1), 60 (80)²², 59(100), 45(85) y 43. Conociendo M^{++} y M-1 se sabe que este pico corresponde al **2-mercaptoetanol** (PM=78 g/mol). Los iones de los fragmentos presentados se explicaran a continuación.

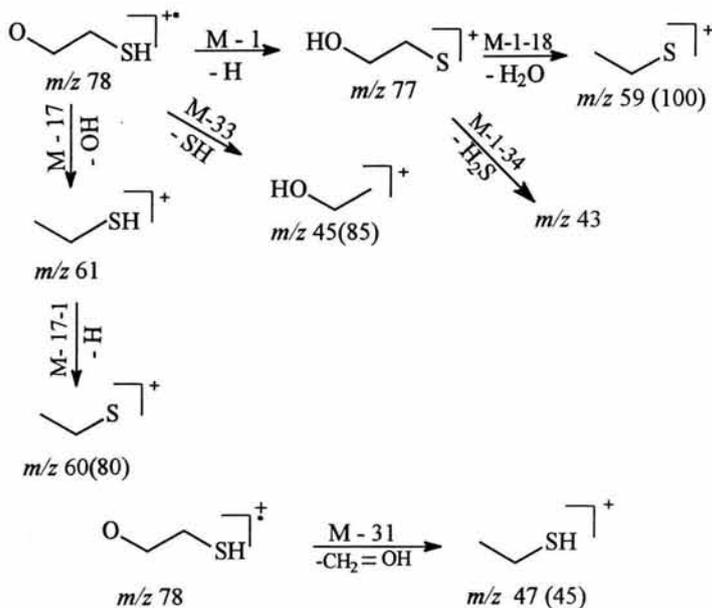


Fig. 3.1 Patrón de fragmentación del 2-mercaptoetanol

El segundo compuesto presenta un t_R de 11.9 min., con las siguientes relaciones m/z 94 (M^{++}), 60(100), 61(15), 47(20) y 45(50). Conociendo M^{++} se deduce que este pico corresponde al **1,2-etanoditiol** (PM=94 g/mol). Los iones de los fragmentos presentados se explicaran a continuación.

²² El número que encierra el paréntesis indica la abundancia relativa que se presenta en el espectro experimental de cada ión, ya sea del ión molecular o de la molécula fragmentada.

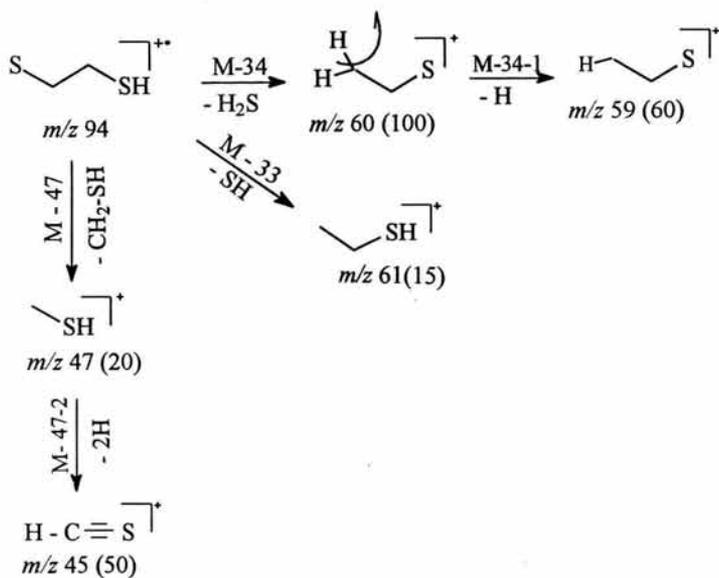


Fig. 3.2. Patrón de fragmentación del 1,2-etanoditio.

El tercer compuesto presenta un t_R de 15 min., con las siguientes relaciones m/z 108 (M^{++}), 74(100), 61, 59(25), 47 y 45(45). Conociendo M^{++} se sabe que este pico corresponde al **1,2-propanoditio** (PM= 108 g/mol). Los iones de los fragmentos presentados se explicaran en el siguiente patrón de fragmentación.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

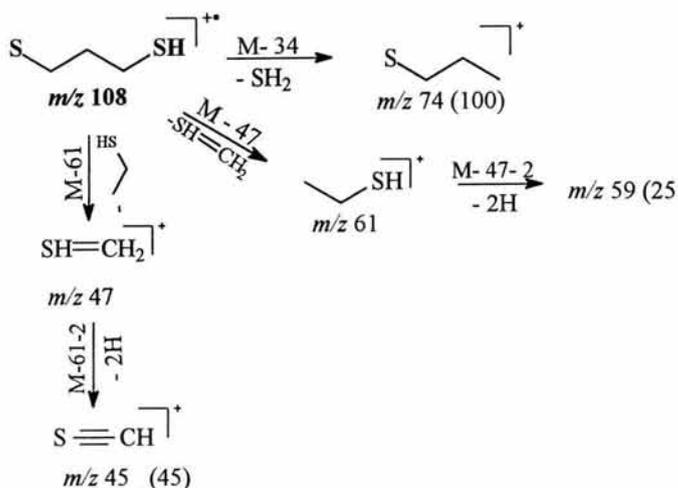


Fig. 3.3. Patrón de fragmentación del 1,3-propanoditiol.

Es importante mencionar que las rutas de fragmentación presentadas son solamente propuestas, es decir, no están validadas por no ser objetivo de este trabajo.

A partir del análisis anterior se concluye que el orden de elución de estos compuestos es el siguiente: el primer pico corresponde al 2-mercaptoetanol, el segundo al 1,2-etanoditiol y por último el 1,3-propanoditiol.

Como se puede observar, el ión 45 aparece en los espectros de las tres moléculas, esto indica que este ión contiene el grupo $-\text{SH}$ o bien solo el $-\text{S}$, por tanto es factible que éste ión se explique con esos fragmentos.

También se puede observar que el ión 60 aparece en las dos moléculas (2-mercaptoetanol y 1,2-etanoditiol), pero en abundancias diferentes. Es importante mencionar que este ión aparece como propuesta a la pérdida de H_2S en el 1,2-etanoditiol, mientras que el 2-mercaptoetanol aparece a partir de la pérdida del $-\text{OH}$ y posteriormente del $-\text{H}$.

Otro de los iones importantes por mencionar es el ión 74 el cual aparece como pico base en la fragmentación del 1,3-propanoditiol.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Considerando ésta última parte, se puede concluir que los iones característicos y representativos de las tres moléculas son: **45,60 y 74²³**.

También, se analizan los espectros de masas por comparación con la librería, la cual contiene el software del equipo. Ésta arroja las posibles moléculas que cumplan con las características del espectro de masa experimental que se obtuvo. Por tanto, a partir de éste análisis se confirma el orden de elución descrito anteriormente.

Los análisis que se han mostrado hasta ahora han sido en modo de FULL SCAN, esto es que se monitorean todos los iones que se producen en la cámara de ionización, durante el análisis, sin embargo, una de las ventajas que se tiene al trabajar con un equipo de gases-masas, es que también se pueden monitorear sólo los iones que sean de interés, por ejemplo; se seleccionan los iones que son característicos de una molécula en particular y se analizan. Este tipo de análisis se le llama SIM (Simple Ion Monitoring). El trabajar en modo SIM, permite tener una mayor sensibilidad en el equipo ya que solo se monitorean iones específicos o bien un conjunto de ellos y no todo un intervalo, además en este modo se puede tener un bajo límite de detección del equipo.

3.2.2 Límite de detección experimental en modo SIM

Los cromatogramas de éste apartado se encuentran en el anexo No. 4 (pág. 111) de este trabajo.

Como se muestra en los cromatogramas, el modo de trabajo en esta parte es en modo SIM. Como se observa en el apartado anterior los iones característicos de las moléculas con las que se está trabajando son **45, 60 y 74**, por tanto se decide llevar esta experimentación solamente monitoreando estos iones.

Al analizar los cromatogramas se observa que la abundancia relativa de los picos va disminuyendo a medida que la concentración de las soluciones de mercaptanos va disminuyendo, esto es mientras menor cantidad de mercaptanos exista, menor va a ser su abundancia relativa.

Si se aprecia, se está comenzando con una concentración aproximada de 4400 ppm (anexo No. 4, cromatograma No.1) y se llega a una de 4 ppm (anexo No. 4, cromatograma No.5). En el cromatograma No. 5 (4ppm) no se alcanza a distinguir los picos de los mercaptanos, mientras que

²³ Estos iones serán utilizados para el MODO SIM.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

en la concentración de 22 ppm (anexo No. 4, cromatograma No. 4) se logra apreciar la presencia de ellos, esto se logra ver gracias a la ampliación que se realizó del cromatograma (4'), debido a que si solo se muestra el cromatograma como tal, no se alcanzan a distinguir claramente estos picos.

Por tanto se puede decir que el límite inferior de detección experimental que se determinó fue aproximadamente de 22 ppm, el cual corresponde a la concentración mínima que se puede determinar en una muestra de mercaptanos en etanol.

3.3 DETERMINACIÓN DE MERCAPTANOS EN MUESTRA PROBLEMA

Para poder conocer los mercaptanos que se encuentran como contaminantes en el gas, se partió del análisis de una zeolita (**sucia**) la cual es usada para eliminar los compuestos de azufre (mercaptanos) en el proceso de purificación de gas L.P., principal componente de los propelentes utilizados actualmente. Esta zeolita la proporciona una empresa de propelentes que se interesa en desarrollar un método que permita identificar y cuantificar estos contaminantes, por lo tanto la zeolita (**sucia**) contiene los mercaptanos que son el principal objeto de estudio en este trabajo.

En consecuencia, fue necesario desorber los mercaptanos de esta zeolita, siendo la temperatura y el tiempo de desorción los parámetros de estudio, a partir de esto se obtuvieron los siguientes resultados:

3.3.1 Temperatura de desorción óptima

Los cromatogramas de esta parte de la experimentación se encuentran en el anexo No. 5 (pág. 114). Se presentan solo los cromatogramas para la muestra de zeolita (**sucia**) a las diferentes temperaturas del dispositivo (fig 2.1). Es importante mencionar que la zeolita **limpia** no presenta ningún pico cromatográfico, debido a la ausencia de compuestos (incluidos los mercaptanos), por lo tanto solo la zeolita "sucia" contienen los compuesto de interés.

Como se menciona en el desarrollo experimental, para conocer la temperatura de desorción óptima se fue variando la temperatura de la estufa (100, 150 y 200), estableciendo como parámetro constante un tiempo de 4 hrs. Es importante recalcar que el programa de temperatura que se utilizó

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

es isotérmico a 25 C durante 20 minutos, debido a que el programa del “Límite de Detección Experimental” no resuelve de manera satisfactoria algunos de los compuestos desorbidos.

En esta parte de la experimentación se considera el área de los compuestos que se resuelven satisfactoriamente y que se encuentran en cantidad apreciable. Por otro lado, no se enfoca al análisis de los espectros de masas debido a que el principal interés es la separación y el área de los picos más no la identificación de los mismos.

Para analizar los cromatogramas de una manera más precisa, se tomaron los siguientes tiempos de retención: 1.97, 4.2, 4.4, 10.9, 11,55 minutos, debido a que estos se encuentran bien resueltos en los cromatogramas (ver anexo 5); y se obtuvieron las áreas(A) para cada temperatura de trabajo. Posteriormente se toma como área de referencia al pico con tiempo de retención 4.4 min. y se calcula el cociente de áreas $[A/A_{(4.4 \text{ min.})}]$ de todos los picos entre su valor. Los datos de esta razón son reportados en la Tabla 3.3.

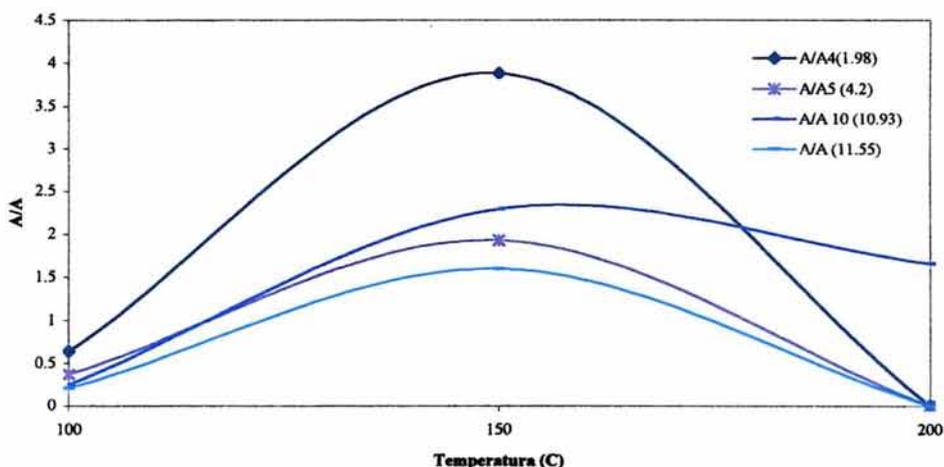
Tabla No. 3.3 Temperatura de desorción vs relación de áreas (A/A)

Temperatura (C)	t_R 1.98 A/A 1	t_R 4.2 A/A 5	t_R 4.44 A/A 6	t_R 10.93 A/A 10	t_R 11.55 A/A 11
100	0.645	0.376	1.000	0.251	0.211
150	3.890	1.934	1.000	2.296	1.604
200	0.010	0	1.000	1.664	0

Los datos de la tabla anterior se presentan en la gráfica 3.2.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Gráfica No. 3.2 Gráfica de temperatura de desorción de una zeolita para algunos compuestos de azufre



De la tabla y gráfica anteriores se puede concluir lo siguiente:

- La temperatura de desorción óptima de los compuestos presentes en la zeolita es de 150 C. debido a que presentan un máximo en su relación de áreas que es proporcional a la cantidad de masa presente en el gas inyectado. Este comportamiento se presenta en compuestos que se sospecha contienen azufre como son los picos con t_R 10.98 min. y 11.53 min.
- El programa de límite de detección experimental no resuelve a la mayoría de los compuestos presentes en la zeolita.

3.3.2 Modificación del programa de temperatura para la separación de mercaptanos

Es necesario modificar el programa inicial de temperatura (límite de detección experimental), por que no permite la resolución de todos los compuestos presentes, además de que es difícil alcanzar la temperatura de 25 C (Programa de temperatura de desorción óptima) en el horno si no se cuenta con un sistema criogénico, el cual permite trabajar con temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Debido a que el programa a (límite de detección experimental) no resuelve los componentes en los primeros 4 min. [ver Anexo 6 (pag. 116), cromatograma No. 1] y además los compuestos en estudio son muy volátiles a temperatura ambiente, fue necesario modificar el tiempo de inicio del análisis, siendo los programas en estudio:

Programa a) 40 C (0 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C (rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Programa b) 40 C (5 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C (rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Programa c) 40 C (10 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C (rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.)

Los cromatogramas de los programas propuestos se encuentran en el Anexo No. 6 (pág. 121).

Si se comparan los cromatogramas de los tres programas de temperatura, se puede observar una gran diferencia entre cada uno de ellos, el último programa (c) tiene una resolución alta de todos compuestos presentes, siendo el principal componente de interés el metanotiol ($t_R=3.39$), que en los otros dos programas (a y b) no alcanza a resolverse de los picos adyacentes.

Además del metanotiol, se analizan los diferentes compuestos con la librería de la computadora, siendo los compuestos que contienen azufre los siguientes:

Tabla No. 3.4 Cuadro comparativo de los tiempos de retención de mercaptanos de los tres diferentes programas de temperaturas utilizados

Programa a (t_R) (min.)	Programa b (t_R) (min.)	Programa c (t_R) (min.)	Compuesto probable
2.97	3.38	3.39	Metanotiol
5.49	7.84 ²⁷	8.71	Disulfuro de carbono
10.06	14.48	18.85	Disulfuro de dimetilo
12.18 ²⁴	16.94 ²⁵	21.65	Disulfuro de etil metilo
13.77 ²⁴	18.58 ²⁵	23.26	Disulfuro de propil metilo
16.32 ²⁴	21.18 ²⁵	26.04	Trisulfuro de dimetilo

²⁴ Estos picos no son muy notorios, ver anexo 6, cromatograma No. 1.

²⁵ Estos picos no son muy notorios, ver anexo 6, cromatograma No. 2.

Aunque se modifiquen los programas se obtienen los mismos compuestos, puesto que se comparan los espectros de masas de los diferentes programas obteniendo los mismos patrones de fragmentación para cada pico. Sin embargo, como se mencionó el programa que presenta una mejor resolución de los picos de mayor interés es el programa c, el cual es: 40 C (10 min.) (rampa 9 C / min.); 110 C (rampa 10 C / min.); 150 C (10 min.). El análisis de los espectros de masas se discute más adelante.

3.3.3 Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Como el tiempo de permanencia del dispositivo en la estufa que se utilizó para la desorción de los compuestos de azufre es muy largo (4 hrs.), es necesario determinar el tiempo óptimo. A partir de los resultados anteriores, en donde se concluye que la temperatura óptima de desorción fue de 150 C y el programa donde mejor se resuelven los compuestos de la zeolita es el programa c, se modifica el tiempo de permanencia en la estufa del dispositivo (Fig. 2.1), desde 60 min. hasta 180 min., con un intervalo de separación de 30 min. Los cromatogramas se pueden observar en el anexo No. 7 (pág. 119). En el cromatograma No. 1 de este anexo, se muestran los mercaptanos que corresponden a los picos encontrados, dejando como referencia de los demás cromatogramas.

Si se observan estos cromatogramas a diferentes temperaturas se puede ver la existencia de hasta 15 picos, los cuales son reproducibles en tiempo de retención pero no en el área relativa; sin embargo de manera general el área de los diferentes compuestos tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura. Al analizar los espectros de masas con la librería del software, se tiene que los compuestos que contienen azufre con alta probabilidad son aquellos con tiempos de retención 3.38, 8.67, 18.86, 21.66, 23.34, 26.04 min. Debido a que el interés de este trabajo son los mercaptanos se consideran estos tiempos y se obtienen los datos cromatográficos como: tiempo de retención (t_R) y área (A); los cuales se reportan en el anexo No. 8 (pag. 122).

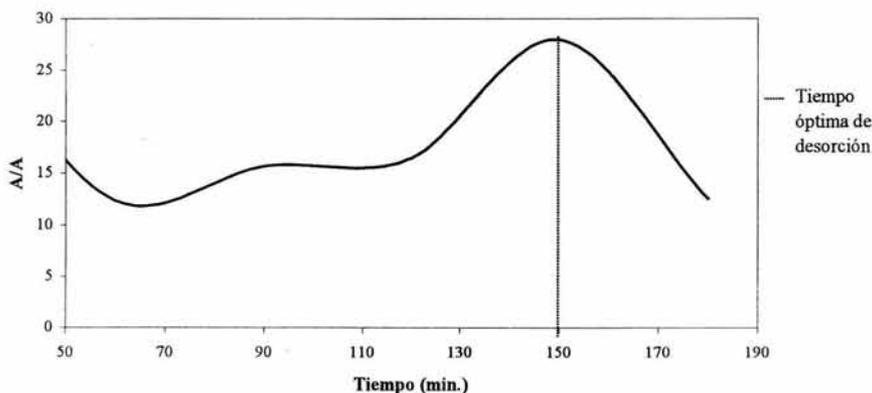
Para poder determinar el tiempo de desorción óptimo fue necesario realizar lo siguiente: se obtiene el cociente de áreas del pico con tiempo de retención (3.47 min) el cual es el metilmercaptano (metanotiol) y se divide entre el área de un pico de referencia con $t_R= 17.18$, se selecciona este debido a que se encuentra presente en todos los cromatogramas y esta bien resuelto de los demás. Debido a que el área es proporcional a la cantidad de masa presente en el gas

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

generado en una muestra, esto permite que este cociente sea una propiedad directa de la concentración del mercaptano.

Este análisis se hace para cada tiempo de permanencia del dispositivo en la estufa, considerando intervalos de 30 minutos. A continuación se presenta la gráfica representativa del comportamiento de los compuestos presentes en la muestra. Las gráficas individuales del comportamiento de cada tiempo de retención se presentan en el anexo No. 8.

Gráfica No. 3.3 Gráfica representativa del tiempo de desorción óptimo de la zeolita para un $t_R = 3.37$ min (metanotiol)



De la gráfica se observa que el tiempo de desorción óptimo es de 150 min. donde la muestra de zeolita desprende la máxima cantidad de mercaptano. Un comportamiento similar se presenta para los picos correspondientes a los t_R 8.67, 18.86, 21.64, 23.34 y 26.04, lo cual se puede observar en el anexo No. 8 y que se presume contienen azufre.

A partir de la gráfica se puede afirmar lo siguiente:

- Aproximadamente en un tiempo de 150 min. se tiene una mayor relación ($A_{\text{MERCAPTANO}}/A_{\text{REFERENCIA}}$) para la mayoría de los compuestos que contienen azufre.
- A partir de 180 minutos en adelante la gráfica empieza a registrar una pequeña caída en ésta relación de áreas.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Por lo tanto se puede concluir que hasta este punto, el tiempo de desorción óptimo que se utilizará es de **150 min.**(2hr. 30 min.) con una temperatura óptima de desorción de **150 C** y con el programa c de temperaturas.

3.3.4 Identificación de mercaptanos

Como se mencionó anteriormente se realizó una comparación con la librería del equipo identificando a los picos que contienen azufre. Los compuestos son reportados en la Tabla 3.5.

Tabla No. 3.5 Picos encontrados de principal interés

	Tiempo de Retención (t_R)(min)	Compuesto probable
1	3.38	Metanotiol
2	8.72	Disulfuro de Carbono
3	18.86	Disulfuro de dimetilo
4	21.65	Disulfuro de etil metilo
5	23.34	Disulfuro de propil metilo
6	26.04	Trisulfuro de dimetilo

Para confirmar la presencia de éstos compuestos es necesario explicar los patrones de fragmentación de los espectros de masas para cada pico cromatográfico, por tanto se realiza un análisis de las posibles rutas de fragmentación a partir de la estructura molecular de cada compuesto.

Los espectros de masas de cada pico se encuentran en el Anexo No. 9 (pág. 127) y corresponden a los siguientes compuestos:

Metanotiol ($t_R = 3.38$ min)

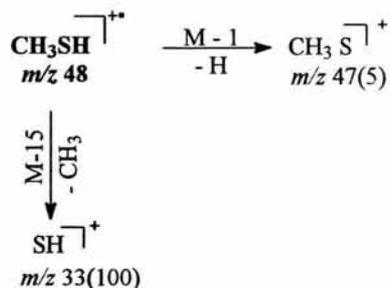


Fig. 3.4. Patrón de fragmentación del metanotiol.

Como se puede observar en la fig. 3.4, los iones que presenta esta molécula son el 47 (M-1) (5) y 33 (100), siendo el ión molecular el 48 (M^+). Su espectro de masas se encuentra en el anexo 9, espectro de masas No. 1.

Disulfuro de carbono ($t_R = 8.72$ min)

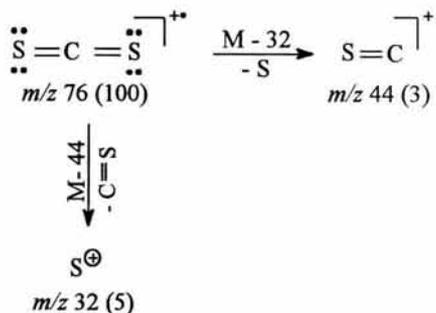


Fig. 3.5. Patrón de fragmentación del disulfuro de carbono.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se puede observar (fig. 3.5), los iones característicos de esta molécula son: 76 (100)²⁶, el cual corresponde al ión molecular M⁺⁺, posteriormente se tienen los iones 44(3) y 32 (5). Esto se puede observar en el anexo 9, espectro de masas No. 2; lo que confirma la presencia de disulfuro de carbono.

Disulfuro de dimetilo (t_R= 18.86 min)

Por medio de la siguiente fragmentación (fig. 3.6) se puede explicar la presencia de los iones 94 (100) el cual corresponde al ión molecular M⁺⁺, también se tienen los iones 79(10), 64(14) y 45(53), los cuales se observan en el anexo 9 espectro de masas No. 3, lo cual permite asociar el espectro con el disulfuro de dimetilo.

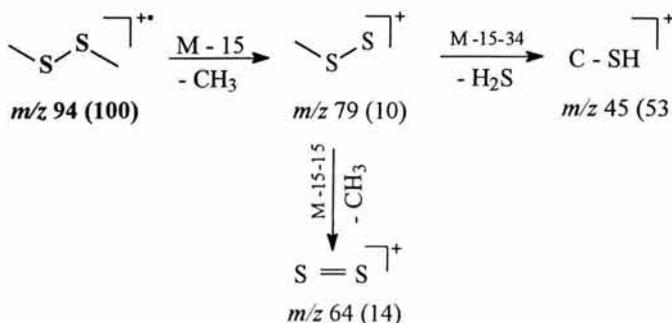


Fig. 3.6. Patrón de fragmentación del disulfuro de dimetilo

Disulfuro de etil metilo (t_R= 21.65 min)

El pico con tiempo de retención 21.65 presenta los iones: 108 (100) (M⁺⁺), 80 (80), 79 (15), 64 (59) y 45 (93) ver anexo 9 espectro de masas No. 4. Los iones presentados confirman la presencia del disulfuro del etil metilo, explicándolos con su patrón de fragmentación, ver fig. 3.7.

²⁶ El número que encierra el paréntesis indica la abundancia relativa que se presenta en el espectro experimental de cada ión, ya sea del ión molecular o de la molécula fragmentada.

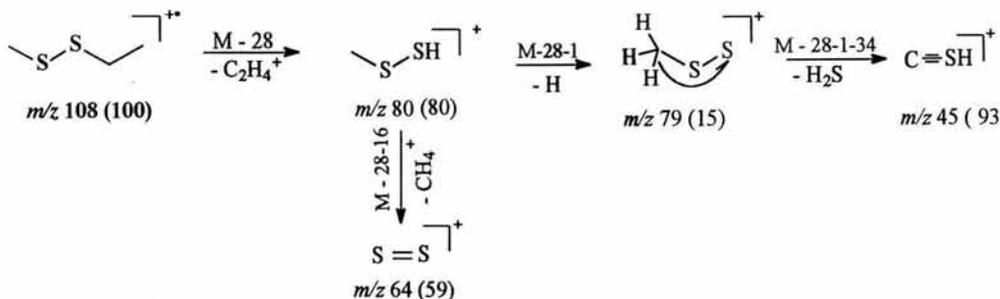


Fig. 3.7. Patrón de fragmentación del disulfuro de etil metilo.

Disulfuro de propil metilo ($t_R = 23.34\text{min}$)

Los iones que presenta la molécula con tiempo de retención 23.34 son: 122 (58) (M^{++}), 80 (100), 79 (18), 64 (26), 45 (63), 41 (75) y 39 (57). Ver anexo 9 espectro de masas No. 5, los cuales permiten asociar y por tanto identificar al disulfuro de propil metilo con éste espectro. El patrón de fragmentación se presenta en la figura 3.8.

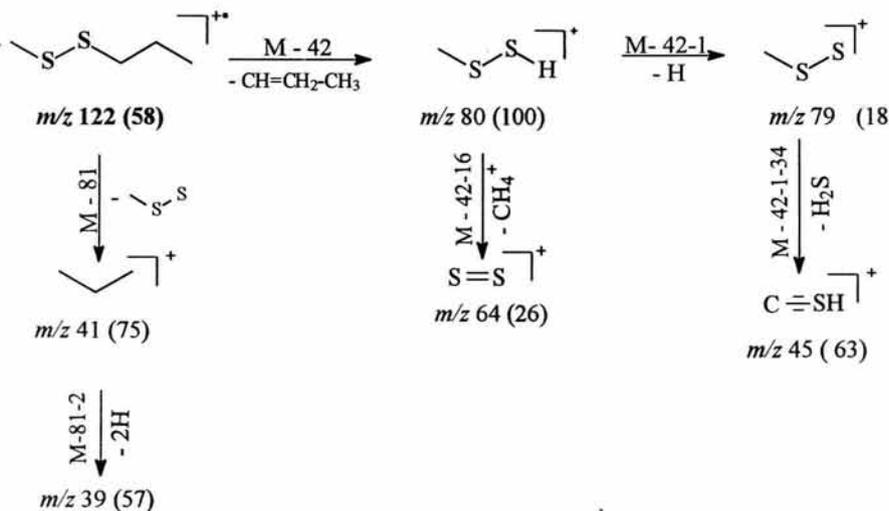


Fig. 3.8. Patrón de fragmentación del disulfuro de propil metilo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se puede observar, el ión 41 representa la parte hidrocarbonada de la molécula, a pesar de esto se expone la posible fragmentación debido a que este ión este fragmento es estable.

Trisulfuro de dimetilo ($t_R = 26.02$ min)

El trisulfuro de dimetilo presenta los siguientes iones; 126 (90) (M^{++}), 111 (10), 79 (32), 64 (42), 47 (21) y 45 (100). Ver anexo 9 espectro de masas No. 6. Y por medio de la siguiente propuesta de fragmentación se puede identificar al compuesto mencionado.

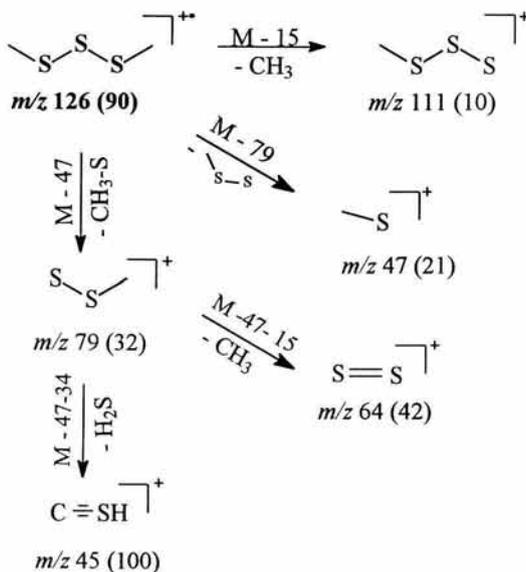


Fig. 3.9. Patrón de fragmentación del trisulfuro de dimetilo.

De este modo se puede concluir la presencia de al menos 6 compuestos orgánicos que contienen algún átomo de azufre, confirmando así la presencia de mercaptanos en la zeolita lo cual reafirma la tabla 3.5 y los compuestos que contienen azufre determinados por la librería.

3.3.5 Determinación de tiempos de retención de estándares de mercaptanos

Para corroborar la existencia de los mercaptanos anteriores en la zeolita se llevó a cabo la inyección de algunos estándares, utilizando las mismas condiciones cromatográficas del programa c.

Es importante mencionar que no se consiguieron todos los estándares comerciales que se necesitaban para corroborar la presencia de estos en la zeolita, debido a que no se venden comercialmente, los cuales fueron: disulfuro de etil metilo, disulfuro de propil metilo y al trisulfuro de dimetilo; sin embargo los mercaptanos metanotiol, disulfuro de carbono y disulfuro de dimetilo si se adquirieron además de el propanotiol, butanotiol y etanotiol.

Se inyectaron de manera individual los estándares de mercaptanos para conocer su tiempo de retención observando en cada cromatograma un solo pico del compuesto puro y con los tiempos de retención reportados en la siguiente tabla:

Tabla No. 3.6 Tiempos de retención de estándares de mercaptanos

Estándar	Tiempo de retención (t _R) (min)
Metanotiol	-----
Disulfuro de carbono	8.84
Etanotiol	6.71
Propanotiol	13.20
Butanotiol	17.87
Disulfuro de dimetilo	18.89

El tiempo de retención para el metanotiol no se puede determinar de manera contundente, debido a que este coeluye con el disolvente (metanol), sin embargo para los demás compuestos si fue posible determinar su tiempo de retención.

Posteriormente se realizó una solución que contenía a todos los estándares involucrados [ver cromatograma No. 1 del Anexo No. 10 (pág. 130)] donde se reitera la presencia de los mercaptanos y el tiempo de retención reportados en la tabla 3.6.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Después se elabora una tabla comparativa de los tiempos de retención de los estándares comerciales contra los tiempos de retención de los mercaptanos en la zeolita, la cual se presenta a continuación:

Tabla No. 3.7 Tabla comparativa de tiempos de retención de estándares de mercaptanos y los mercaptanos de la zeolita

Compuesto	t_R del estándar (min)	t_R en la zeolita (min)
Metanotiol	-----	3.39
Disulfuro de carbono	8.84	8.72
Etanotiol	6.71	-----
Propanotiol	13.20	-----
Butanotiol	17.87	-----
Disulfuro de dimetilo	18.89	18.86

A partir de la tabla anterior se puede concluir que el disulfuro de carbono y el disulfuro de dimetilo presentan el mismo tiempo de retención al igual que el mismo espectro de masas, lo que nos indica que si están presentes en la zeolita. Por otro lado, como ya se mencionó no fue posible identificar al metanotiol debido a que éste era enmascarado con el pico del disolvente (metanol); sin embargo a partir de su patrón de fragmentación y del espectro experimental se dice que el éste está presente en la zeolita.

Con lo que respecta a los otros tres estándares, es decir al etanotiol, propanotiol y al butanotiol, se puede concluir que por lo menos estos compuestos no se encuentran en la zeolita puesto que no aparecen picos a estos tiempos de retención en el cromatograma²⁷ No. 4 del anexo No. 7, sin embargo no se descarta que estos no se encuentren como contaminantes en el gas LP.

Además se presentan los espectros de masas de los estándares comerciales en el anexo No. 10, observando que los iones característicos de estos mercaptanos son: 47, 61 y 76, los cuales se utilizaran posteriormente para el análisis de la zeolita en modo SIM.

²⁷ Se recuerda que este cromatograma es aquel en el que se cumplen las características óptimas de temperatura y tiempo desorción de la zeolita.

3.3.6 Determinación de mercaptanos en modo SIM en la zeolita.

Para concluir sobre la existencia de los mercaptanos reportados en la tabla 3.5 presentes en la zeolita es necesario hacer el análisis en modo SIM (Simple Ion Monitoring) utilizando a los iones 47, 61, 76 los cuales se refieren a la parte que contiene al átomo de azufre en la molécula de los mercaptanos estándar.

El análisis en modo SIM se utilizó para confirmar la presencia de mercaptanos en la zeolita, esta forma de análisis proporciona una mayor sensibilidad de respuesta en el equipo debido a que monitorea los iones específicos, por ejemplo: el ión 47 es característico para el metanotiol, pero no del disulfuro de carbono, al hacer un análisis de una mezcla de estos dos compuestos en este modo para el ión 47 aparecerá solamente el pico correspondiente al metanotiol pero no para el disulfuro de carbono.

Los cromatogramas se presentan en el anexo No. 11 (pág. 134), indicando en la parte superior el ión analizado.

Para llevar a cabo el análisis se expone la siguiente tabla donde se presentan los tiempos de retención obtenidos para cada pico cromatográfico de cada fragmento, indicando con ✓ la presencia de ese fragmento y con × su ausencia.

Tabla No. 3.8 Relación de iones característicos de mercaptanos en la zeolita modo SIM

Tiempo de Retención (min)	SIM			
	Nombre	47	61	76
3.39	Metanotiol	✓	×	×
8.72	Disulfuro de carbono	×	×	✓
18.86	Disulfuro de dimetilo	✓	✓	✓
21.65	Disulfuro de etil metilo	✓ ²⁸	✓ ²⁸	×
23.34	Disulfuro de propil metilo	✓ ²⁸	✓ ²⁸	×
26.04	Trisulfuro de dimetilo	✓ ²⁸	✓ ²⁸	×

²⁸ Las mercaptanos con estos tiempos de retención tienen una abundancia relativa muy pequeña.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se observa en la tabla No.3.8, la mayoría de los mercaptanos encontrados presentan como ión característico al 47 el cual corresponde al siguiente fragmento CH_3S^+ , con excepción del disulfuro de carbono; con respecto al metanotiol este es muy abundante, mientras que con el disulfuro de etil metilo, al disulfuro de propil metilo y en el trisulfuro de dimetilo el ión se encuentra con un área relativa muy pequeña, debido a que la cantidad presente en la zeolita es pequeña.

Con lo que respecta al ión 61, este sólo se observa en el tiempo de retención de 18.86 min. que corresponde al disulfuro de dimetilo. Este ión corresponde al fragmento $[\text{C}_2\text{H}_4\text{S}]^+$; al igual que en el ión anterior (47), los tres últimos mercaptanos presentan un área relativa muy pequeña.

Por último se tiene al ión 76 el cual aparece en el tiempo de retención de disulfuro de carbono (8.86 min.) y del disulfuro de dimetilo (18.84 min.) (en muy pequeña proporción), el cual analizando su patrón de fragmentación se puede corroborar la existencia es éste en la zeolita. Este ión corresponde al ión molecular del disulfuro de carbono $[\text{CS}_2]^{++}$.

Así pues, por medio de este análisis se puede corroborar una vez más y concluir con la existencia de los mercaptanos citados en la tabla 3.5, con sus respectivos tiempos de retención.

3.3.7 Cálculo de factor de respuesta (F) para mercaptanos

Una de las formas para llevar a cabo un análisis cuantitativo es por medio del factor de respuesta (F), el cual está involucrado en la siguiente relación:

$$\frac{A_1}{A_2} = F \frac{C_1}{C_2}$$

donde:

A_1 es el área de la señal del analito.

A_2 es el área de la señal del patrón interno.

C_1 es la concentración del analito.

C_2 es la concentración del patrón interno.

F es el factor de respuesta

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para calcular los factores de respuesta (F) de los mercaptanos se prepararon dos soluciones (I y II) las cuales contenían los estándares comerciales de mercaptanos. Para la solución I se consideró al disulfuro de carbono como patrón interno; mientras que para la solución II se consideró al etanol. Se presenta el cromatograma para la solución II en el anexo No. 12 (pág. 136), los cuales tienen identificados a los mercaptanos estándar y al etanol.

A continuación se presenta una tabla con las concentraciones de los mercaptanos de las dos soluciones.

Tabla No. 3.9 Tabla de concentraciones de las soluciones I y II

Estándar	Concentración en Solución I (ppm)	Concentración en solución II (ppm)
Metanotiol	80	-----
Etanol	-----	204.1143
Disulfuro de carbono	201.5472	201.5472
Etanotiol	199.3464	199.3464
Disulfuro de dimetilo	208.154	208.154
Pronanotiol	198.20688	198.20688
Butanotiol	200.0592	200.0592

A partir de estas concentraciones y del área obtenida de cada compuestos se calculan los factores de respuesta, con respecto al disulfuro de carbono como patrón interno para la Solución I y con respecto al etanol como estándar interno para la Solución II. Los cálculos se reportan en la Tabla No. 3.10.

Tabla No. 3.10 Tabla de factores de respuesta para las soluciones I y II

Estándar (x)	Factor de Respuesta en Solución I (F_{xCS_2})	Factor de Respuesta en Solución II ($F_{xCH_3CH_2OH}$)
Etanotiol	0.599013362	0.190669379
Disulfuro de carbono	-----	0.248488594
Propanotiol	1.05704488	0.468444819
Butanotiol	1.113019372	0.696672745
Disulfuro de dimetilo	1.265775371	0.553457352

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una forma de interpretar el factor de respuesta (F) es la siguiente: cuando se inyectan dos compuestos en las mismas concentraciones, no tienen la misma área debido a que el detector presenta una respuesta diferente para cada compuesto; es por ello que se utiliza al factor de respuesta para homogenizarla. En la tabla 3.10 se presentan los factores de respuesta para los estándares, es importante mencionar que la columna 3 reporta con respecto al etanol, esto es debido a que es posible que este permita disolver a los mercaptanos presentes en una muestra de gas LP base fundamental de los propelentes.

Conclusiones

CONCLUSIONES

A partir de los objetivos planteados, de los resultados obtenidos y del análisis de los mismos se concluye lo siguiente:

- Se desarrolló un método cromatográfico que permite el análisis cualitativo de los principales mercaptanos que actúan como contaminantes en la zeolita que se utiliza como medio de limpieza en el gas LP base de los propelentes.
- Se encontraron las condiciones óptimas de trabajo para la separación de mercaptanos en una muestra de zeolita, las cuales fueron las siguientes: la columna es 100% dimetilpolisiloxano (no polar), con un flujo de 0.5 mL/min de He como gas acarreador y un programa de temperaturas de 40 C(10 min.)(rampa 9 C/min.); 110 C(rampa 10 C/min.); 150 C(10 min.).
- Se determinaron las condiciones óptimas de desorción de mercaptanos en la zeolita las cuales fueron: Temperatura de 150 C en un tiempo de 150 min.
- Se identificaron los principales mercaptanos existentes como contaminantes en el gas para propelentes, los cuales son: metanotiol, disulfuro de carbono, disulfuro de dimetilo, disulfuro de metil etil, disulfuro de metil propil y el trisulfuro de dimetilo.
- Se corroboró la existencia de los mercaptanos encontrados por medio del análisis de espectrometría de masas, su fragmentación y su peso molecular; también se ratificó por medio del análisis en modo SIM (Simple Ion Monitoring), y por último con ayuda de estándares comerciales, conociendo los tiempos de retención en las mismas condiciones cromatográficas.
- Se obtuvieron las bases de datos de los espectros de masas de los estándares comerciales.
- Se calcularon los factores de respuesta de los compuestos encontrados, dejando éstos resultados como base para futuras investigaciones.

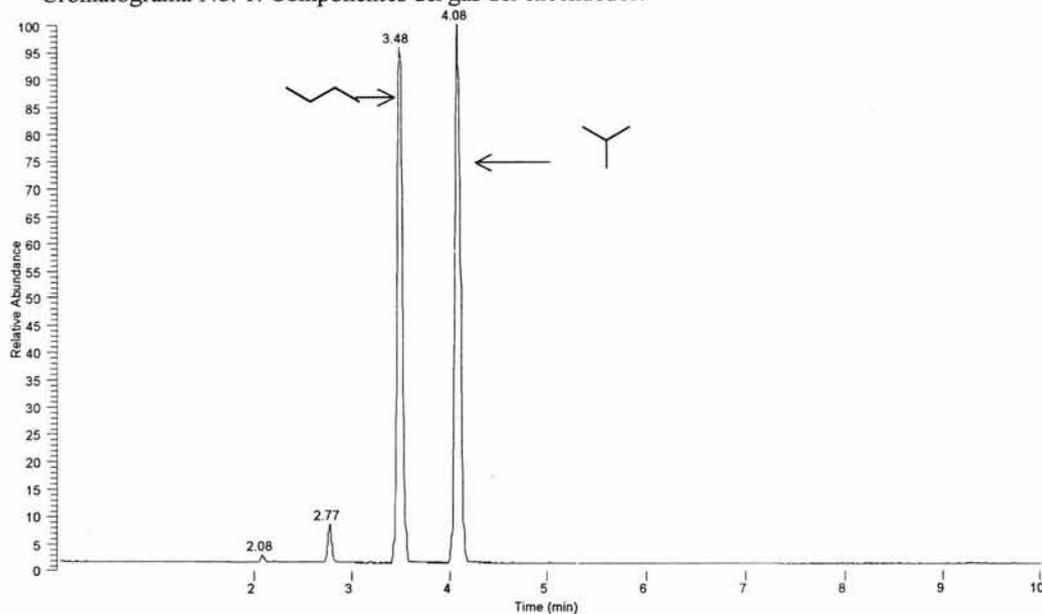
REFERENCIAS

- [1] Sanders, P.A. *Handbook of aerosol technology*, 2ª., Robert E. Krieger, Malabar, Florida, 1987. p.p. 3-9, 11, 15-18, 36-39, 56-79.
- [2] www.aerosol.com (24/03/2004)
- [3] Kirk, Raymond E. and Donald F. Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*, Vol. I, 4th., Wiley-Interscience, USA, 1991. p.p. 38-42, 621-623, 630-635, 670-685.
- [4] Van Nostrand, Keinhold. *Handbook of compressed gases*, 3rd., New York, 1990. p.p. 3-8.
- [5] Mc Murry, John. *Química orgánica*, 5ª., Thomson Editores, México, 2000. p.p. 190, 728-729.
- [6] www.cnnespañol.com/2003/10/21/gas.natural.ap/ (30/03/2004)
- [7] www.edomex.gob.mx/sgg/dgpc/SistemaEstataldelRiesgos/AtlasEstatallQupimicos/fenouquimicos.htm (29/03/2004)
- [8] Wade, L. G. *Química orgánica*, 2ª., Pearson Education, México, 1993. p.p. 423-424.
- [9] Solomons, G. T. W. *Química orgánica*, 2ª., Limusa, México, 2000. p.p. 1160-1163.
- [10] www.inicia.es/de/alquimia/secciones/Quitagrapas/biblioteca.htm (31/03/2004)
- [11] www.cope.ufrij.br/~notimat/Charlas/charlas/2.html (26/03/2004)
- [12] www.omega.ilce.edu.mx3000/sites/ciencia/volumen/ciencia2/55/htm/SEC_5/html (26/03/2004)
- [13] Kirk, Raymond E. and Donald F. Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*, Vol. 11, 4th., Wiley-Interscience, USA, 1991. p.p. 621-628
- [14] Elvers, B., S. Hawkins, M. Ravenscroft and G. Schulz. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol A-12, 5th., VCH, Alemania, 1989. p.p. 181-186, 299-300.
- [15] Skoog, Douglas. *Principios de análisis instrumental*, 5ª., McGraw Hill, Madrid, España, 2001. p.p. 537-573, 730-755, 759-782.
- [16] Rouessac, F. y A. Rouessac. *Chemical analisis, modern instrumentatios, methods and techniques*, 4th., John Wiley & Sons, England, 2000. p.p. 3-20, 23-37.
- [17] Harris, C. D. *Análisis químico cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamericana, México 1992. p.p. 619-626, 637-647.

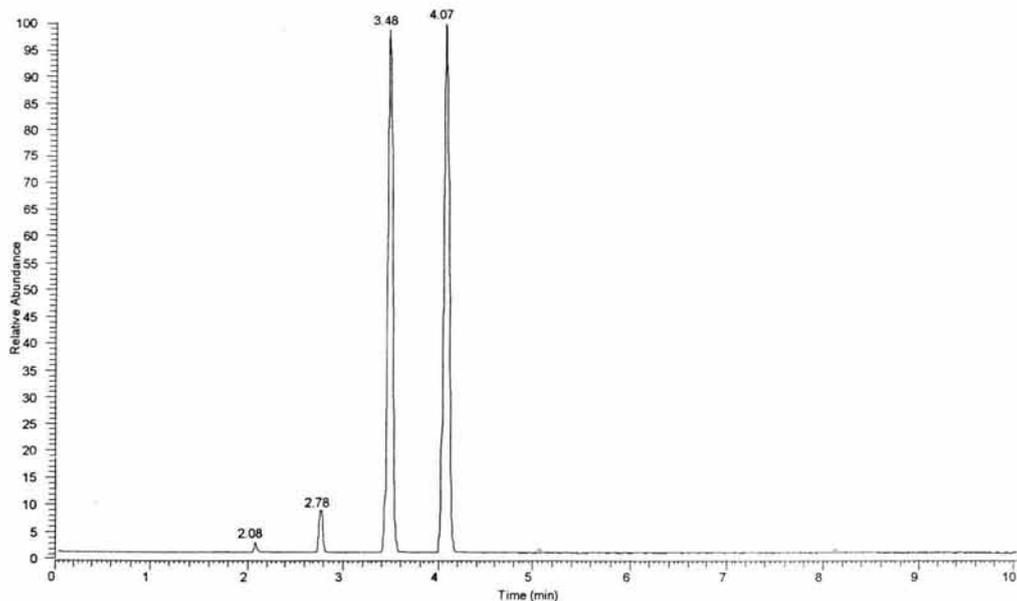
- [18] Jurado, B. J. L. *Colección de química analítica: Cromatografía en fase gaseosa*, FES-Cuautitlán, México, 1991. p.p. 1-4, 10-44, 59-78.
- [19] Niessen, A. W. M. *Current practice of gas chromatography-mass spectrometry*. Chromatography Science Series Vol. 86, Editorial Marcel Dekker, USA, 2001. p.p. 1-28.
- [20] Baugh, P.J. *Gas. Chromatography, a practical approach. The practical approach series*, Oxford University Press, Oxford, 1993. p.p. 1-6, 15-38.
- [21] Hoffman, E. and V.Stroobant. *Mass spectrometry, principles and applications*, 2nd., John Wiley & Sons, England, 2002. p.p. 1-8, 11-22, 32, 125, 159, 207-237.
- [22] www.methods.ch.cam.ac.uk/methods/ms/theory/iontrap.html (16/03/2004)
- [23] Lara García M.A., Franco Cortés G. *Diseño de estaciones de suministro de gas LP con apoyo de computadoras*, México, 1995. (UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Lic. en Ingeniería Química).
- [24] Meitkamp, L. Puppe. *Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications*, Springer, Alemania, 1990. p.p. i, ii.
- [25] Pretsch, Clerc, Seibl, Simon. *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, 2nd., Springer-Verlog, USA, 1989. p.p. M115-M120.
- [26] Rodríguez Hidalgo, Ma. del Rosario. *Inhibición de la corrosión en sistemas en aerosol*, México, 1994 (UNAM Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Lic. en Química).
- [27] Seung-Woon Myung, Soojung Huh, *Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of mercaptan odorant in liquefied petroleum gas und liquefied natural gas*. Journal of Chromatography A, 791 (1997) 367-370.
- [28] Rubinson J.F. y K.A. Rubinson. *Química analítica contemporánea*, Pearson Education, México, 2000. p.p. 405-453.
- [29] Valcárcel, M. y A. Gómez. *Técnicas analíticas de separación*, Reverté, España, 1988. p.p. 333-385, 615-653.
- [30] Harris, Douglas. *Análisis químico cuantitativo*, 2^a., Reverté, España, 2001. p.p. 105-106.
- [31] Willard H., L. Merrit. *Métodos instrumentales de análisis*, Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1991. p.p. 552-555.
- [32] www.webbook.nist.gov/chemistry (14/10/2003)
- [33] www.chemfinder.com/ (30/12/2003)

Anexos

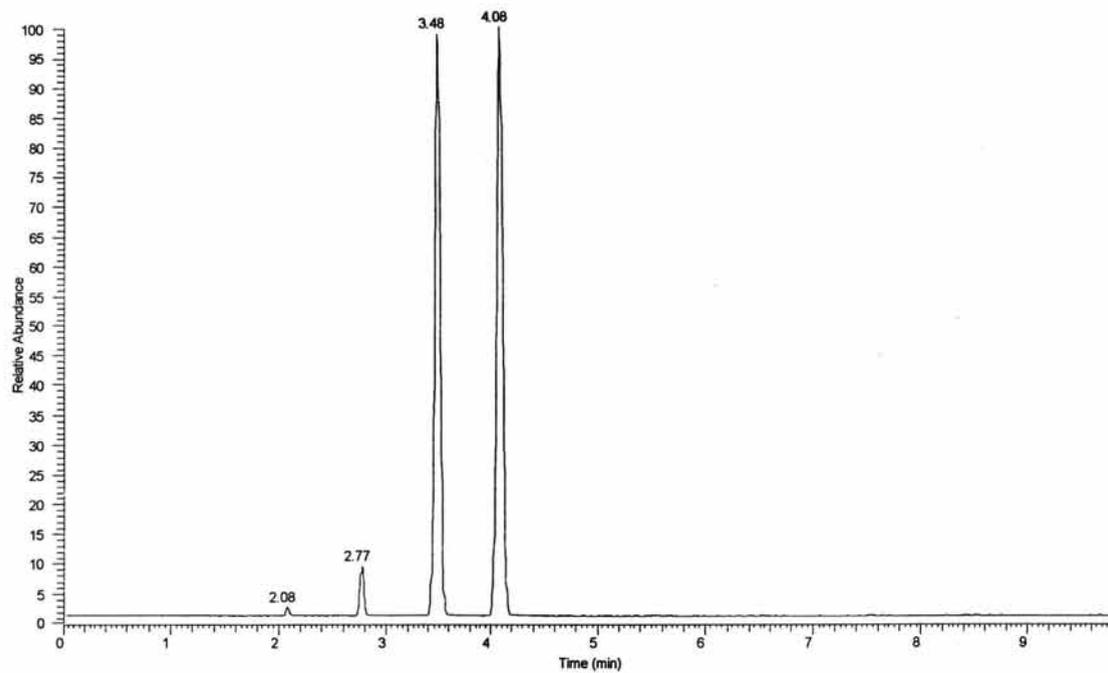
Cromatograma No. 1: Componentes del gas del encendedor.



Cromatograma No. 2: Componentes del gas del encendedor.



Cromatograma No. 3: Componentes del gas del encendedor.



ANEXO No. 2

En el presente anexo se expondrán los valores del número de platos teóricos (N), para el cálculo de eficiencia, para cada una de las variaciones de flujo que se realizaron. Como se mencionó en el desarrollo experimental se considerará solamente los datos del pico No. 4 (isobutano).

Todas las inyecciones se repitieron cuatro veces, por tanto se tendrán cuatro resultados para cada flujo impuesto.

TABLA A2.1 “Flujo: 0.3 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	295.2	20307269	4197237	23390
2a.	295.2	21429565	4467958	23801
3a.	295.2	18223599	3780734	23566
4a.	295.8	17719331	3673673	23631

PROMEDIO N

23597

TABLA A2.2 “Flujo: 0.4 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	266.4	10253056	2372323	23872
2a.	266.4	7343387	1696797	23807
3a.	266.4	7431589	1759348	24991
4a.	266.4	7323599	1716201	24486

PROMEDIO N

24289

TABLA A2.3 “Flujo: 0.5 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	244.8	25484269	6434789	24006
2a.	244.2	23294577	5784789	23106
3a.	244.8	23575403	5905638	23627
4a.	367.2	26948979	6740026	52993

PROMEDIO N

30933

TABLA A2.4 “Flujo: 0.6 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	227.4	282933	81460	26932
2a.	227.4	306813	85279	25101
3a.	228	317995	89570	25913
4a.	227.4	334791	94429	25847

PROMEDIO N **25982**

TABLA A2.5 “Flujo: 0.8 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	200.4	9494253	2823541	22317
2a.	200.4	9928534	2917809	21793
3a.	200.4	9788306	2894204	22060
4a.	200.4	8851342	2636822	22393

PROMEDIO N **22141**

TABLA A2.6 “Flujo: 1.0 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	181.2	708039	196900	15954
2a.	181.8	220430	61170	15992
3a.	180.6	195958	57232	17481

PROMEDIO N **16475**

TABLA A2.7 “Flujo: 1.5 ml/min”

Inyección	Tiempo de Retención (seg)	Área (A)	Altura (H)	Número de platos teóricos (N)
1a.	150	338016	115016	16368
2a.	150.6	338635	119992	17892
3a.	150	390522	139573	18058
4a.	150	381655	136102	17978

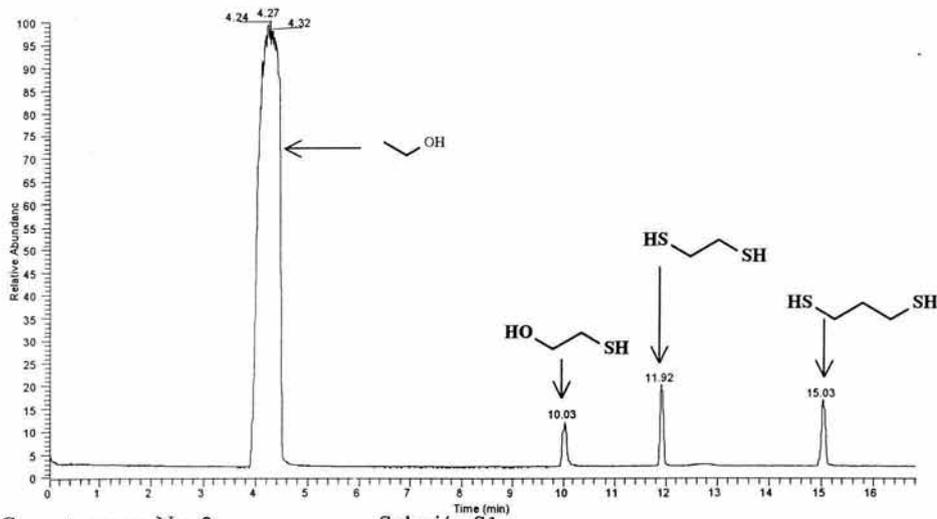
PROMEDIO N **17574**

Anexo No. 3. Análisis cualitativo de separación de mercaptanos en Full Scan

Cromatograma No. 1

Solución S1

Modo de análisis: Full Scan

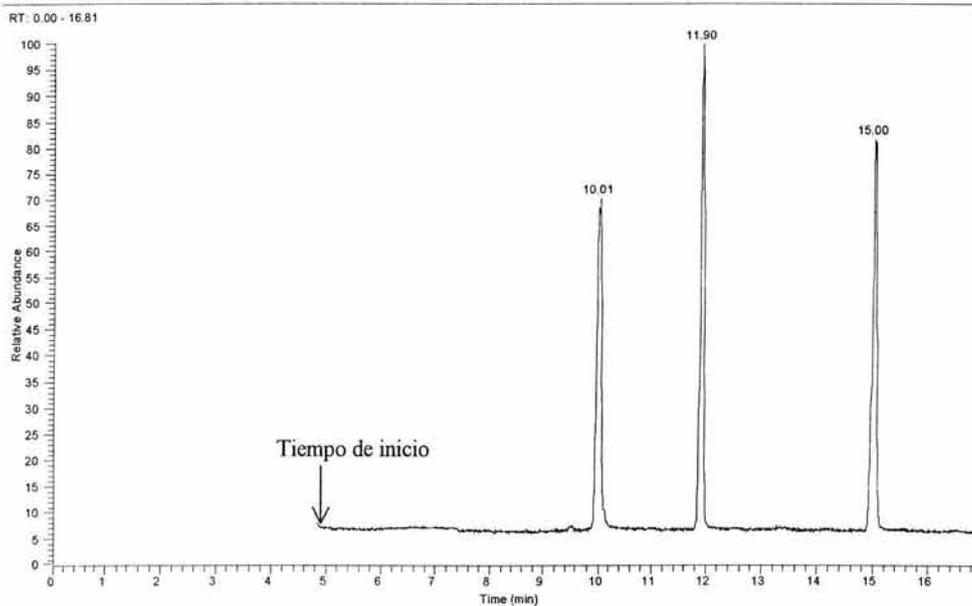


Cromatograma No. 2

Tiempo de inicio 4.8 min

Modo de análisis: Full Scan

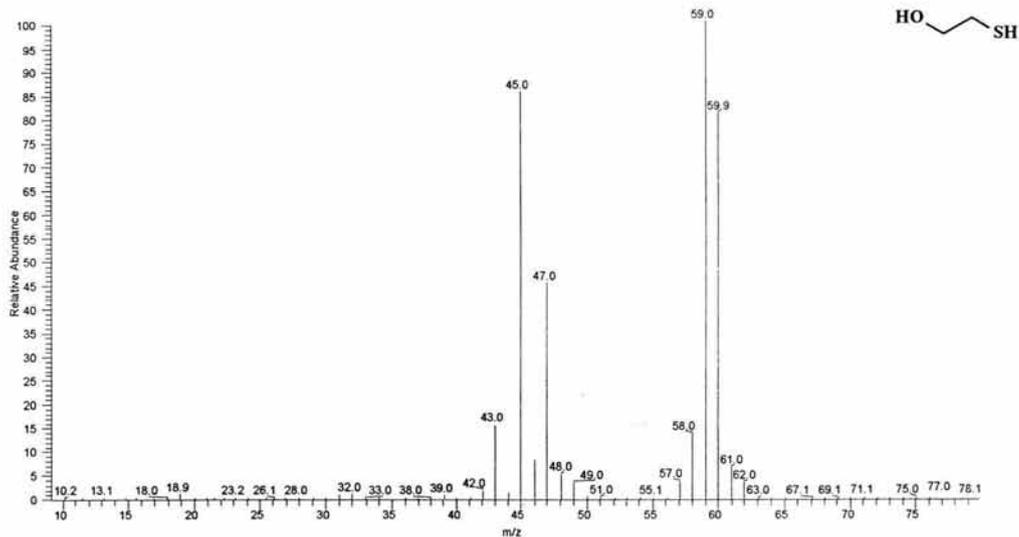
Solución S1



Anexo No. 3. Análisis cualitativo de separación de mercaptanos en Full Scan

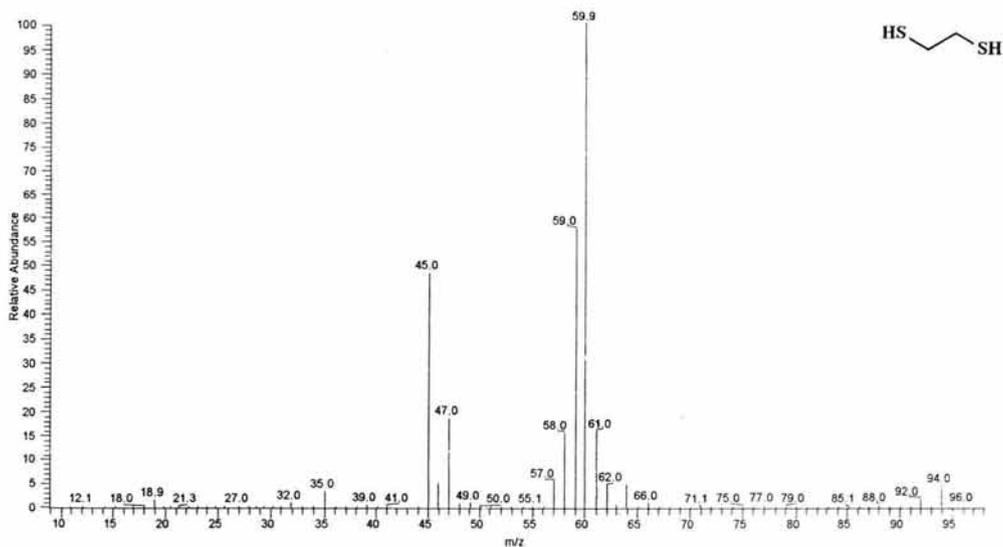
Espectro de masas
 $t_R = 10.00$ min.

Compuesto: 1,2-mercaptoetanol



Espectro de Masas
 $t_R = 11.9$ min

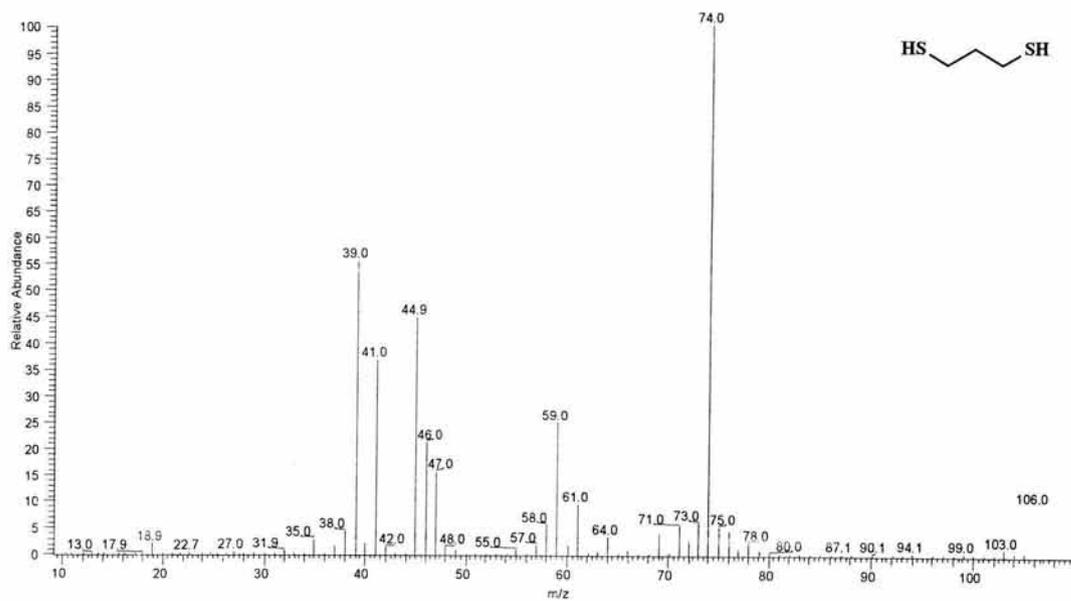
Compuesto: 1,2-etanoditiol



Anexo No. 3. Análisis cualitativo de separación de mercaptanos en Full Scan

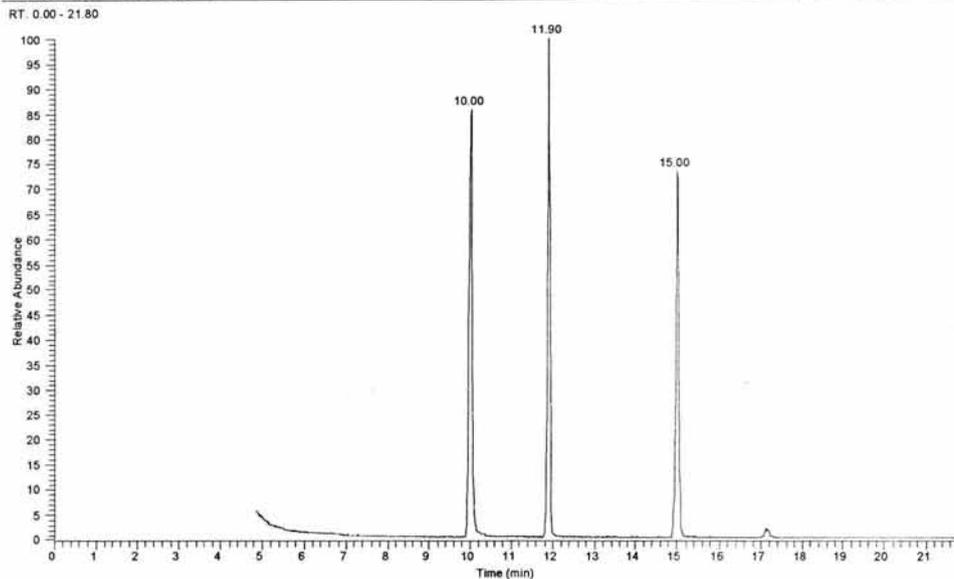
Espectro de Masas
 $t_R = 15 \text{ min}$

Compuesto: 1,3-propanoditiol.

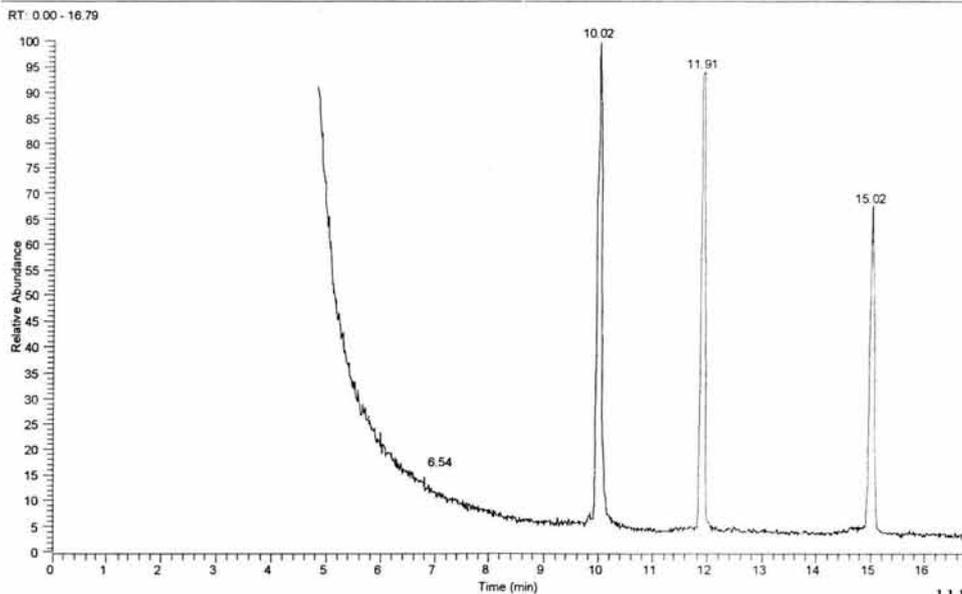


Anexo No. 4. Límite de detección experimental en modo SIM

Cromatograma No. 1 Solución: S1
Concentración aproximada de cada componente: 4400 ppm
Modo de análisis: SIM



Cromatograma No. 2 Solución: S12
Concentración aproximada de cada componente: 440 ppm.
Modo de análisis: SIM



Anexo No. 4. Límite de detección experimental en modo SIM

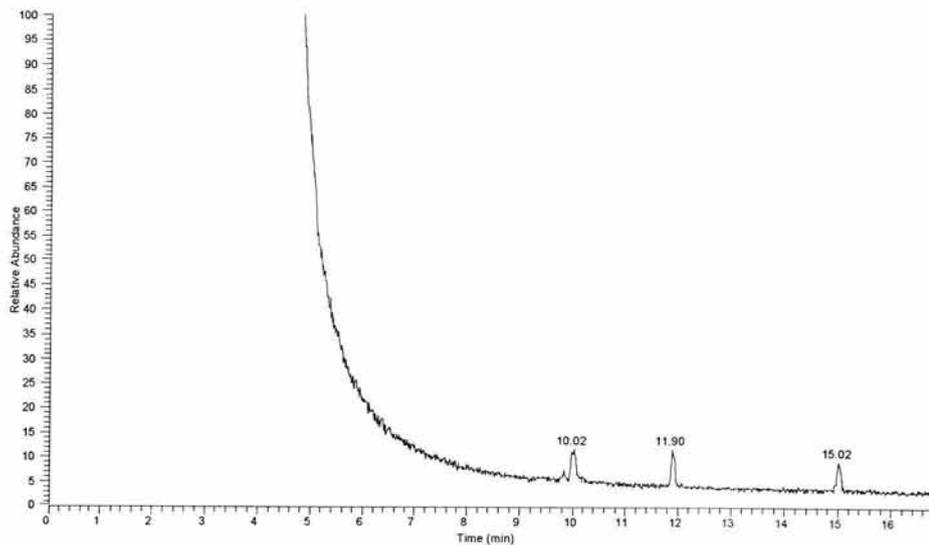
Cromatograma No. 3

Solución: S121

Concentración aproximada de cada componente: 40 ppm.

Modo de análisis: SIM

RT: 0.00 - 16.81



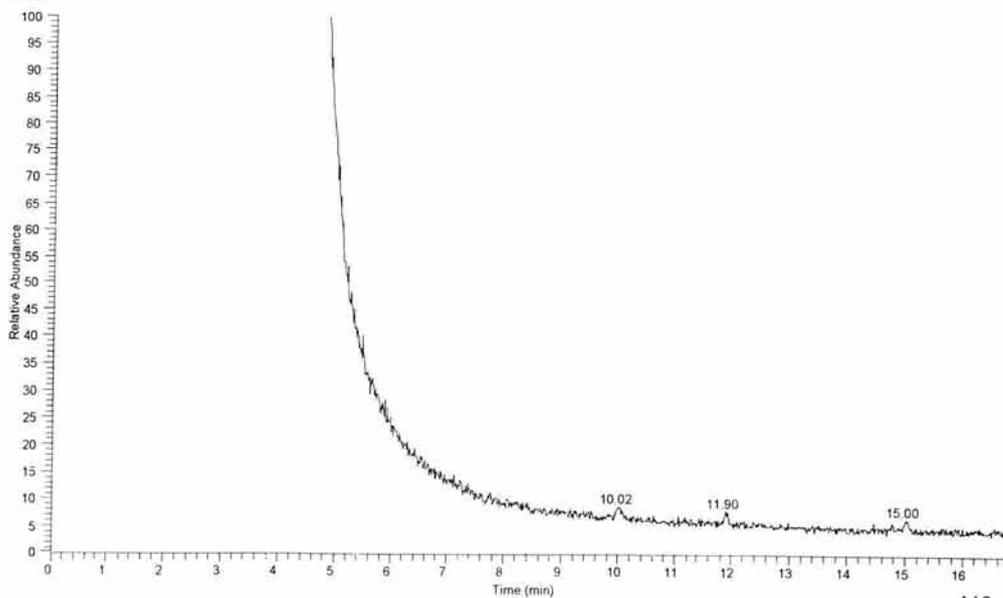
Cromatograma No. 4

Solución: S1212

Concentración aproximada de cada componente: 22 ppm.

Modo de análisis: SIM

RT: 0.00 - 16.79



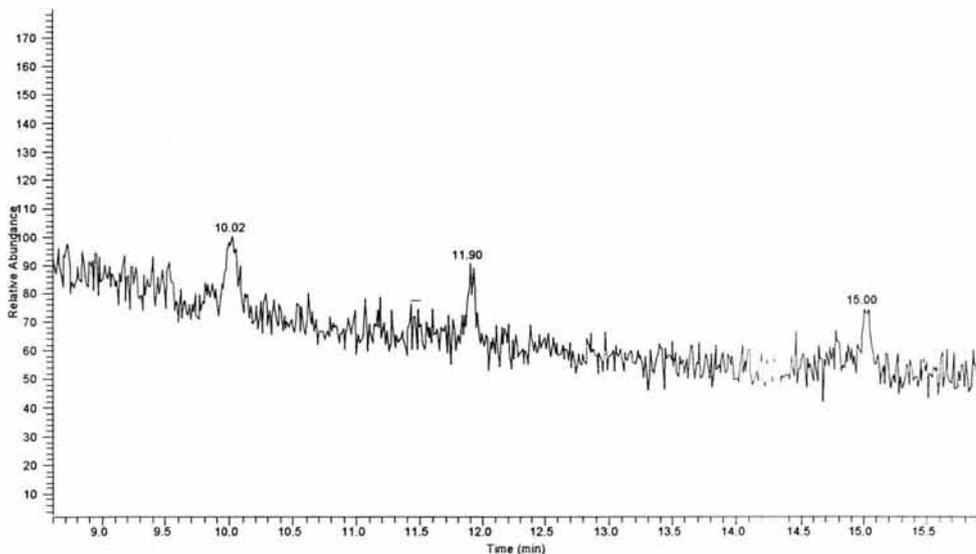
Anexo No. 4. Límite de detección experimental en modo SIM

Cromatograma ampliado 4'

Solución: S1212

Modo de análisis: SIM

RT: 8.60 - 15.96



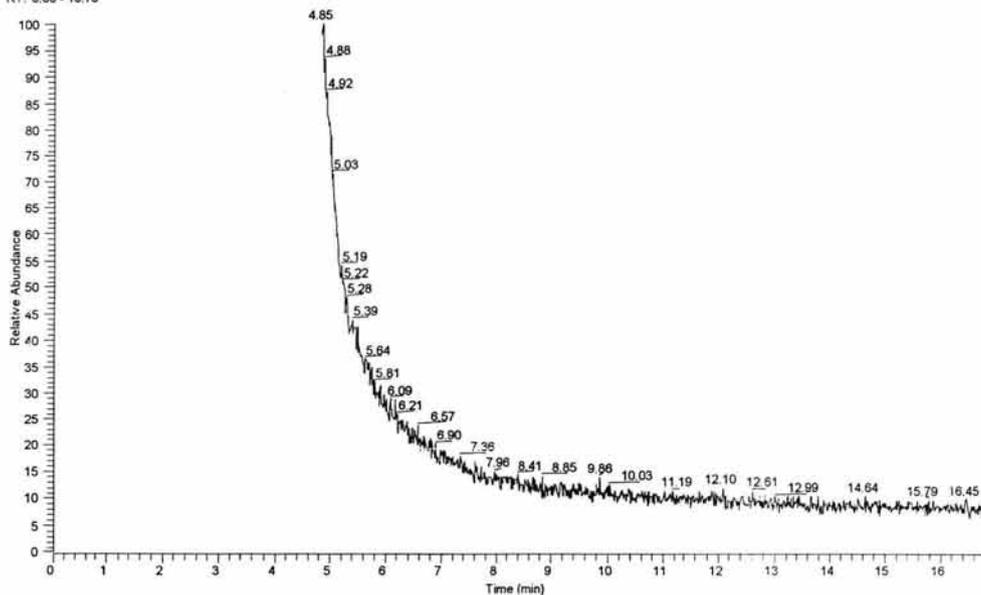
Cromatograma No. 5

Solución: S1211

Concentración aproximada de cada componente: 4 ppm.

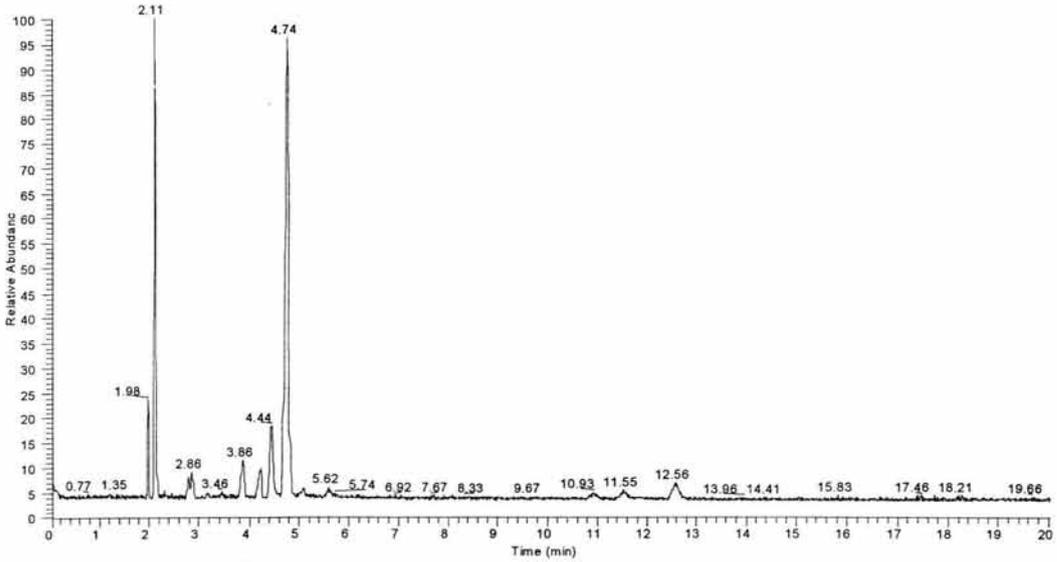
Modo de análisis: SIM

RT: 0.00 - 16.78

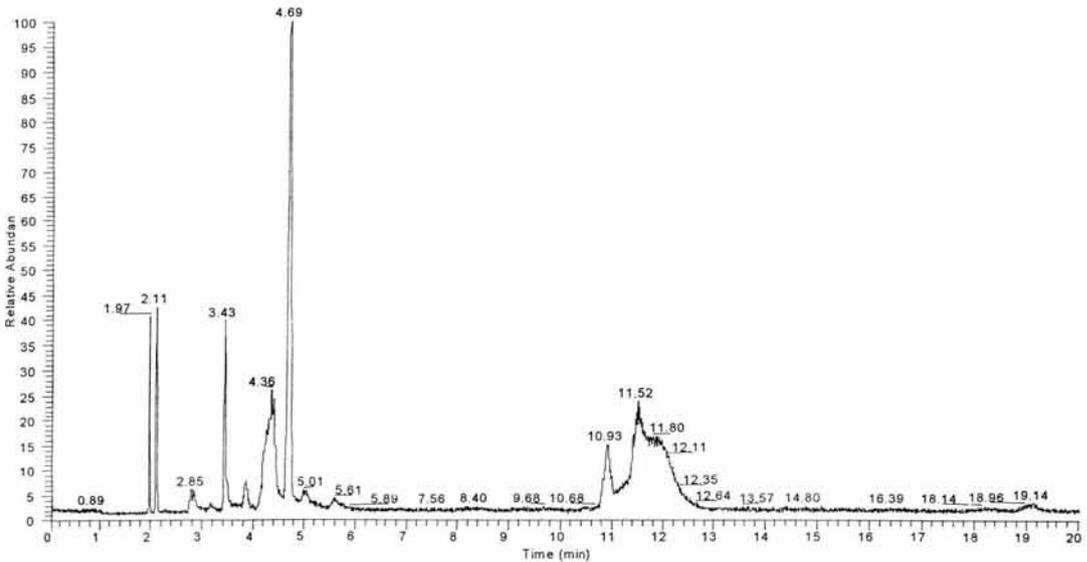


Anexo No. 5. Temperatura de desorción óptima de mercaptanos

Cromatograma No. 1
Muestra de zeolita desorbida a 100 C

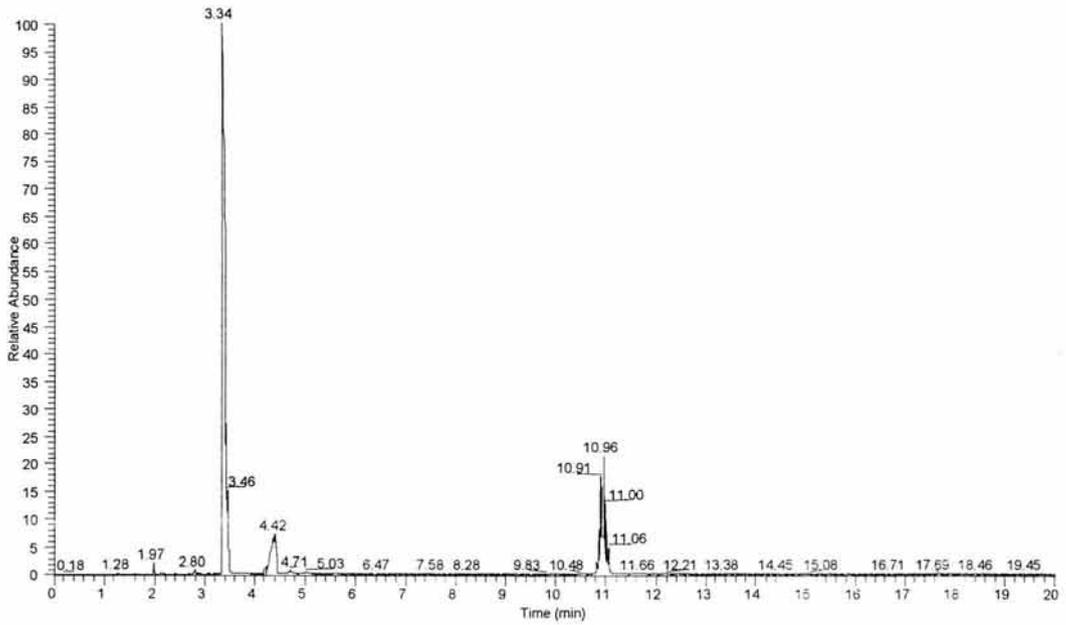


Cromatograma No. 2
Muestra de zeolita desorbida a 150 C

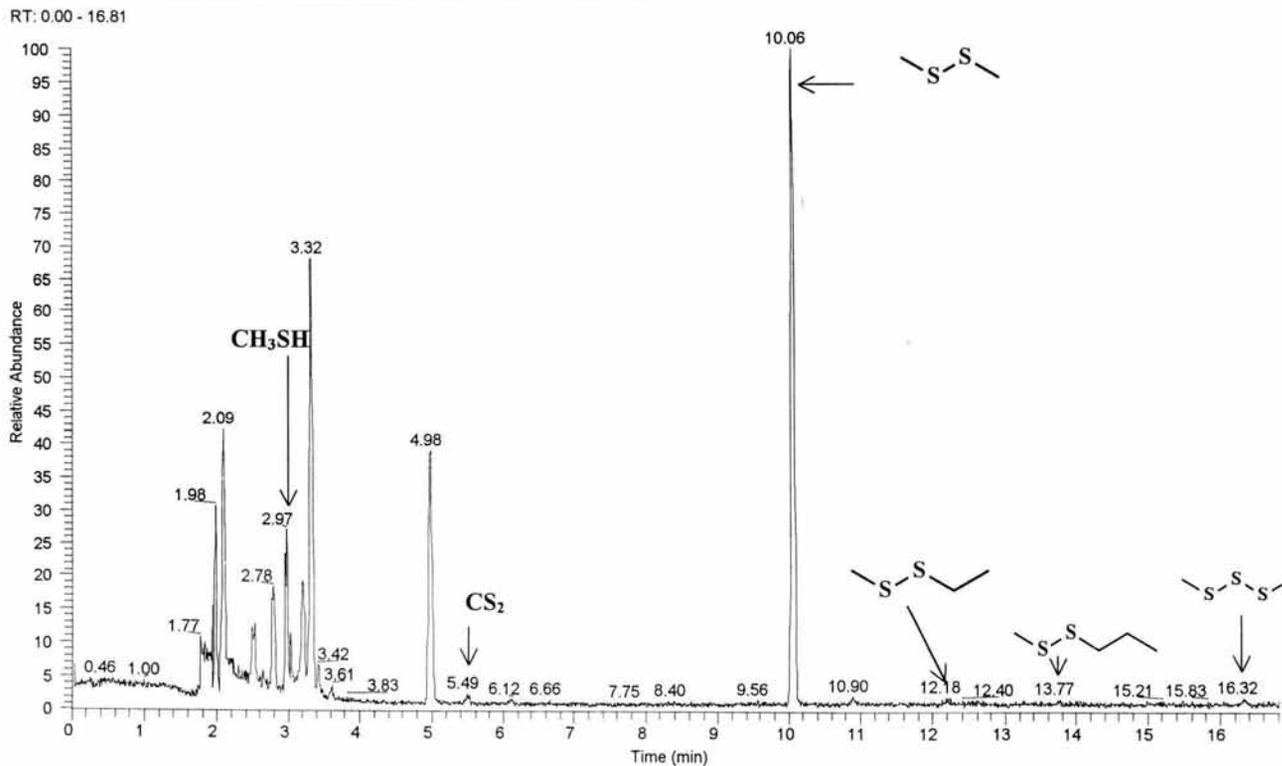


Anexo No. 5. Temperatura de desorción óptima de mercaptanos

Cromatograma No. 3
Muestra de zeolita desorbida a 200 C

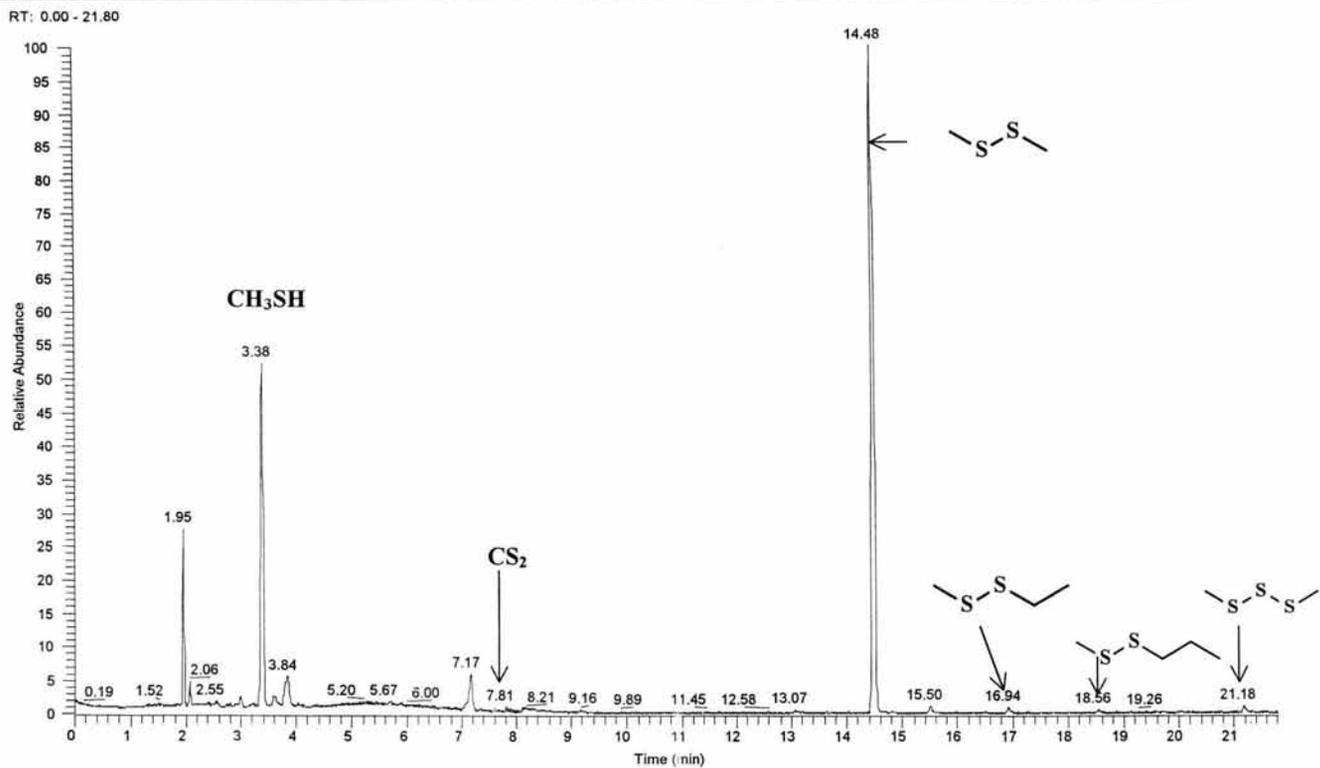


Cromatograma No. 1
Desorción de mercaptanos en zeolita con el Programa a



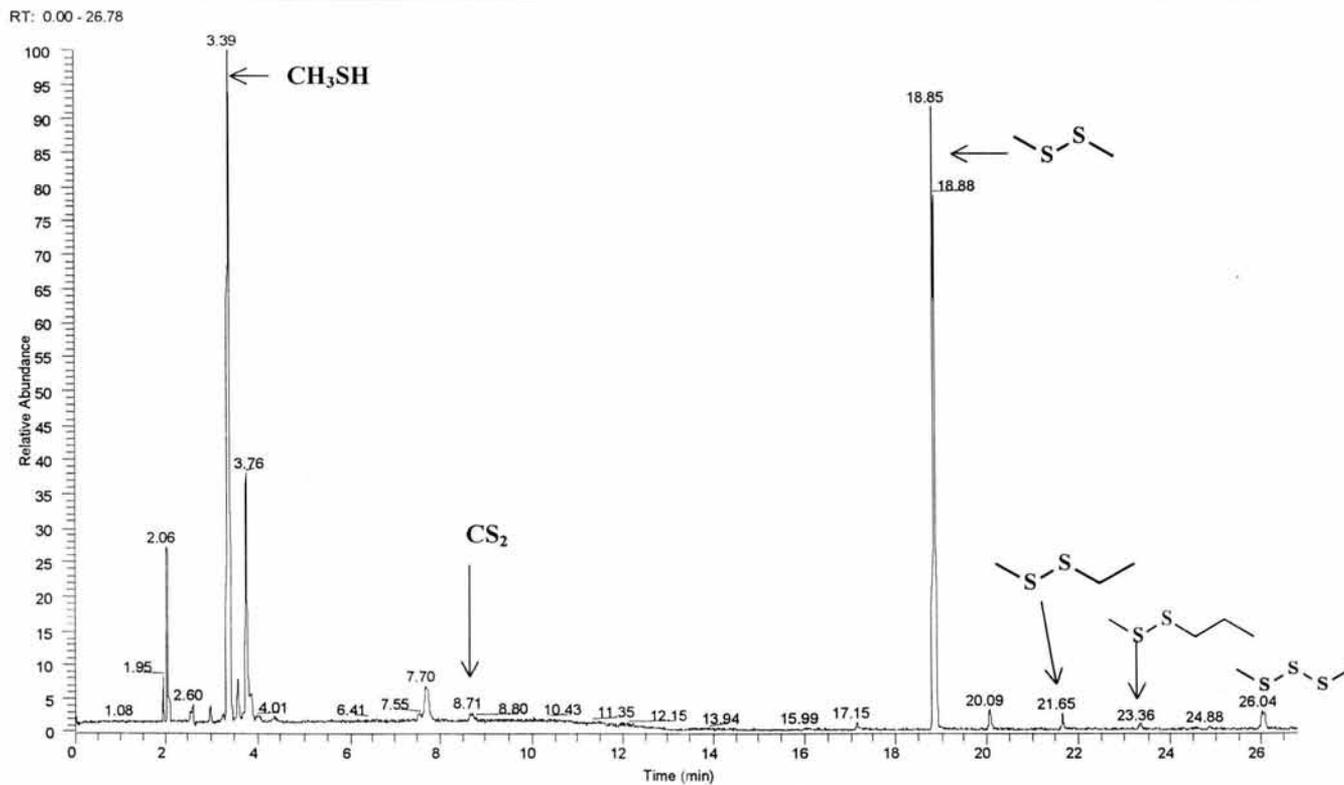
Cromatograma No. 2

Desorción de mercaptanos en zeolita con el Programa b



Cromatograma No. 3

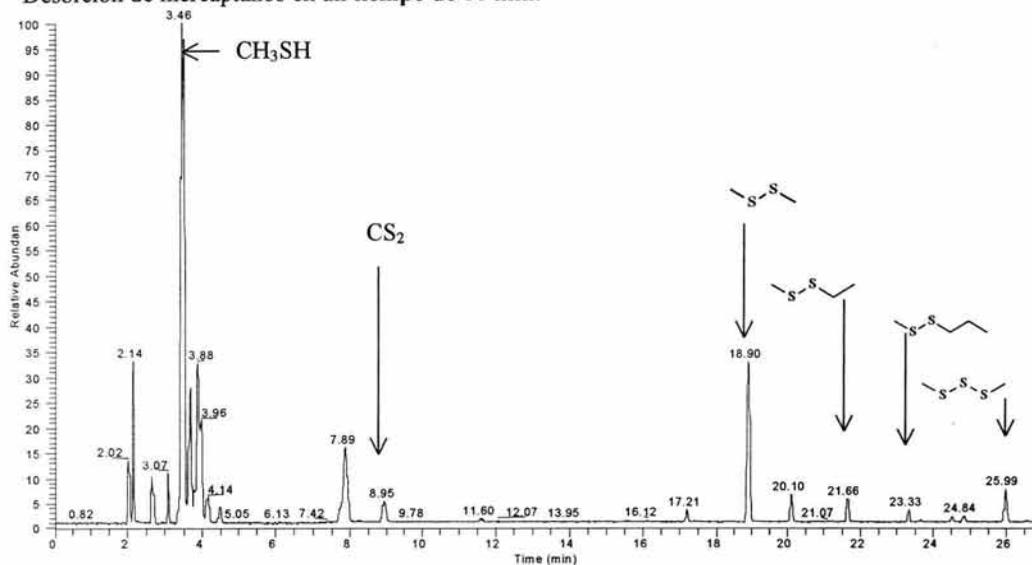
Desorción de mercaptanos con el Programa c



Anexo No. 7. Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

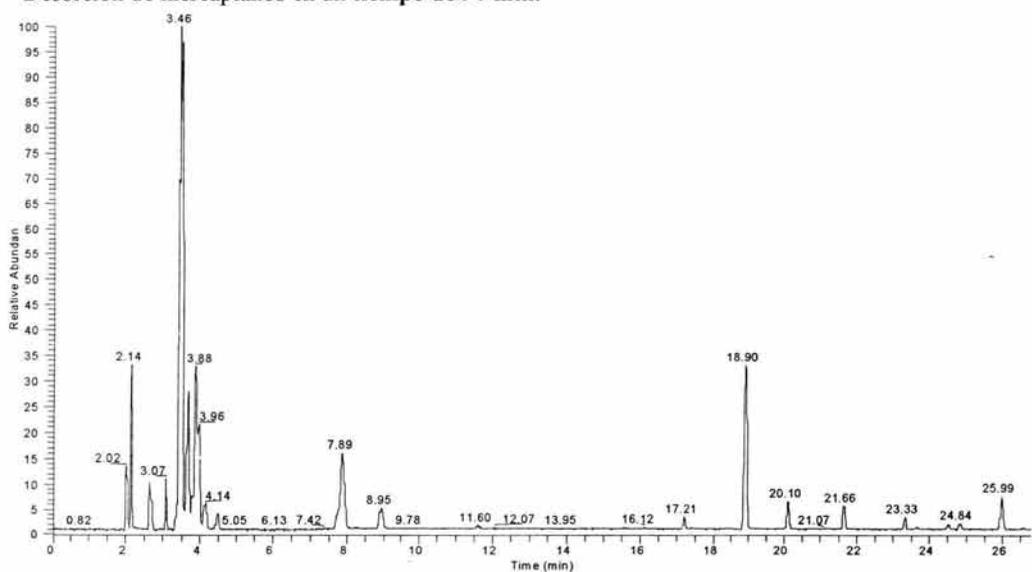
Cromatograma No. 1

Desorción de mercaptanos en un tiempo de 60 min.



Cromatograma No. 2

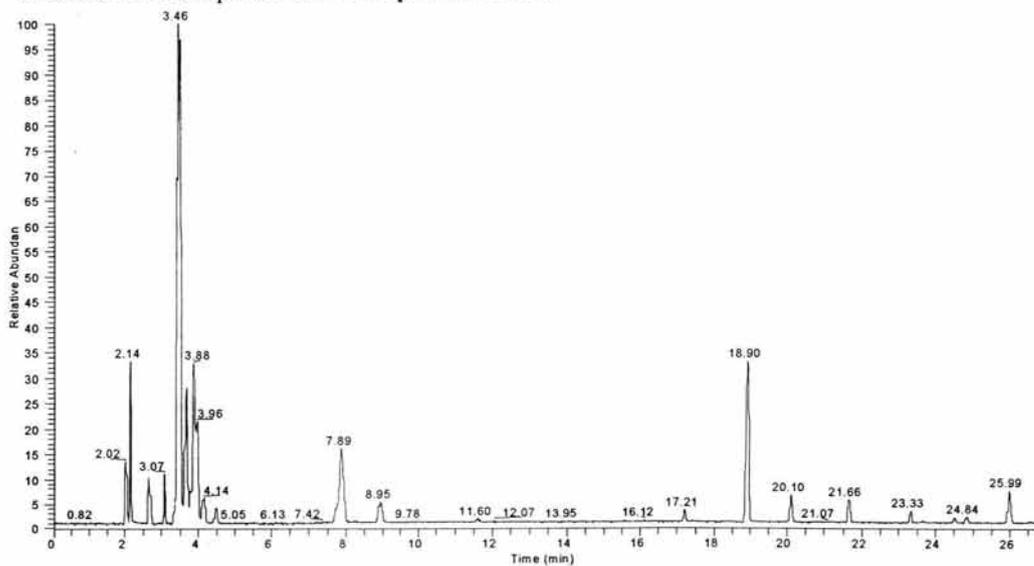
Desorción de mercaptanos en un tiempo de 90 min.



Anexo No. 7. Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

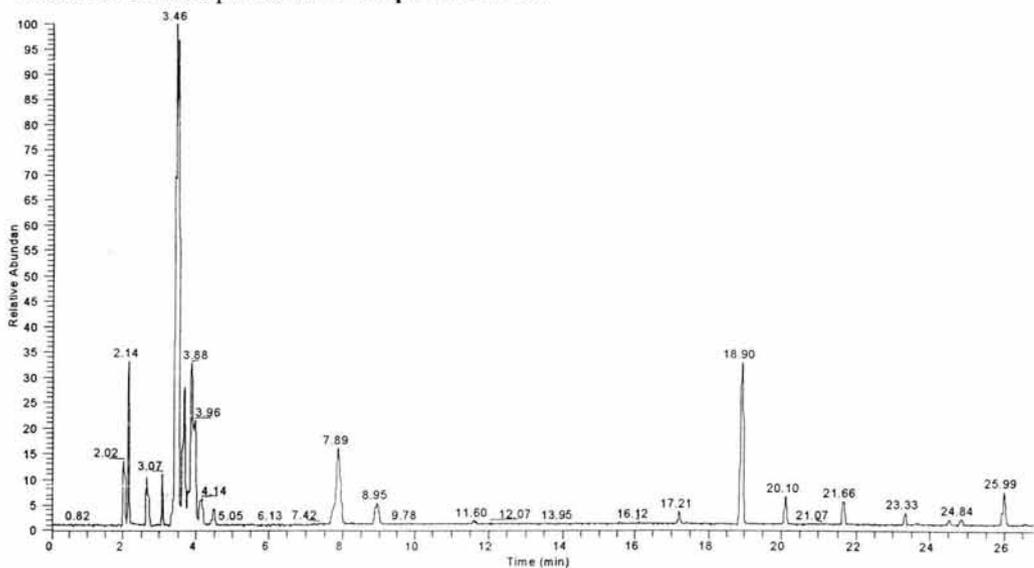
Cromatograma No. 3

Desorción de mercaptanos en un tiempo de 120 min.



Cromatograma No. 4

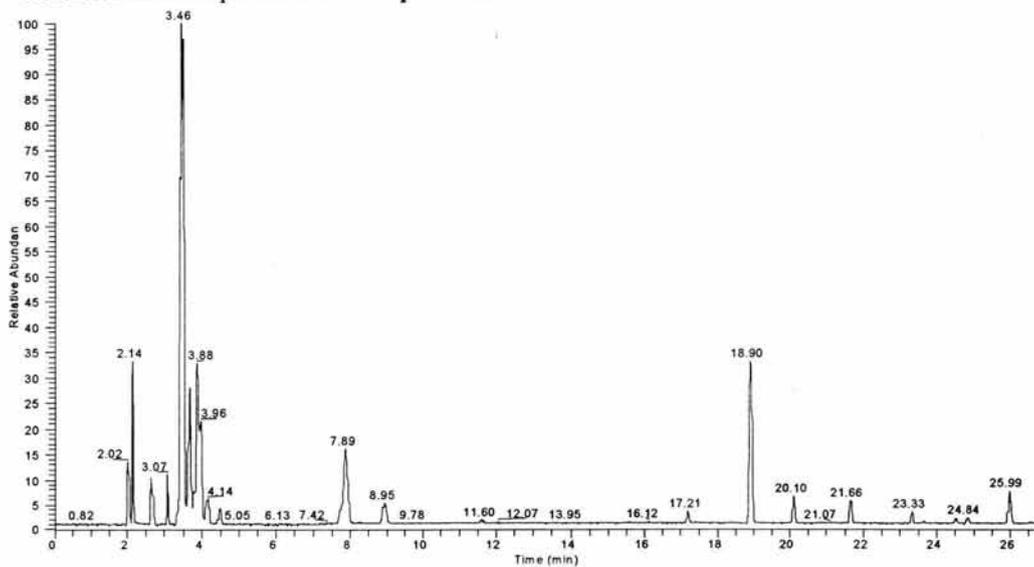
Desorción de mercaptanos en un tiempo de 150 min.



Anexo No. 7. Tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Cromatograma No. 5

Desorción de mercaptanos en un tiempo de 180 min.



Anexo No. 8. Tablas y gráficas individuales de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

TABLAS DE TIEMPO DE DESORCIÓN ÓPTIMO

En el siguiente apartado se expondrán el desglose de los resultados de la Tiempo de Desorción óptimo, donde se considerarán características cromatográficas tales como: los tiempos de retención (t_R), las áreas (A) de cada uno de los picos de principal interés, es decir aquellos picos que correspondan a compuestos de azufre. También se expondrán las relaciones de áreas ($A/A_{REFERENCIA}$) con respecto a un área de referencia la cual corresponde al pico con tiempo de retención de 17.19 min.

Para un tiempo de 60 min se tiene:

t_R	A	A/A
3.46	286617	45.93
8.95	14776	2.36
17.21	6239	1
18.9	76987	12.33
21.66	4968	0.7962
23.33	4413	0.7073
25.99	16376	2.6247

Para un tiempo de 90 min se tiene:

t_R	A	A/A
3.41	233458	52.50
8.81	31257	7.03
17.18	4446	1
18.88	69493	15.63
21.65	4877	1.096
23.33	4306	0.9685
26	10397	2.3385

Para un tiempo de 120 min se tiene:

t_R	A	A/A
3.4	171446	39.49
8.79	6430	1.48
17.19	4341	1
18.91	71424	16.45
21.7	5203	1.19
24.94	2837	0.6535
26.11	10992	2.53

Anexo No. 8. Tablas y gráficas individuales de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Para un tiempo de 150 min se tiene:

t_R	A	A/A
3.4	190353	71.69
8.81	6181	2.32
17.19	2655	1
18.9	74223	27.95
21.7	4958	1.86
23.41	2692	1.013
26.12	10281	3.87

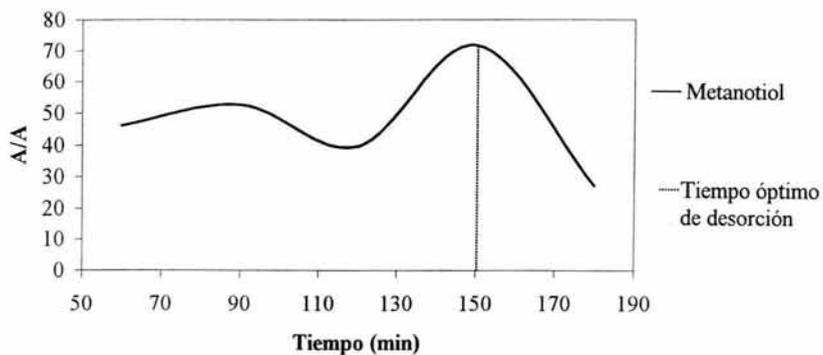
Para un tiempo de 180 min se tiene:

t_R	A	A/A
3.39	147751	27.17
8.81	5116	0.9407
17.19	5438	1
18.91	68177	12.53
21.7	3698	0.68
23.41	3217	0.5915
26.13	8179	1.504

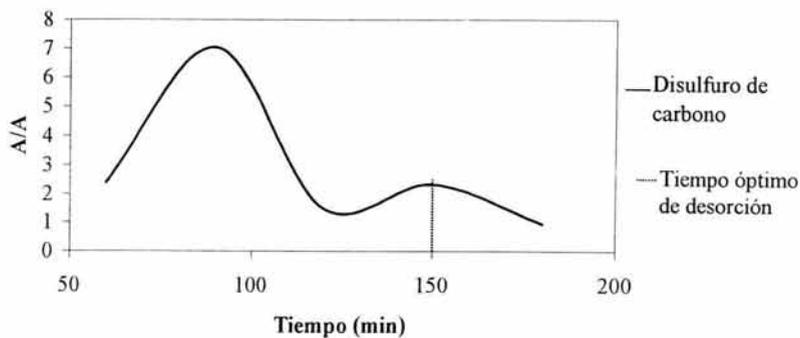
A continuación se expondrán las gráficas del comportamiento individual de los picos encontrados en la zeolita desorbida, puesto que en el apartado 3.3 de Resultados y Análisis de Resultados sólo se observa la gráfica representativa del comportamiento de los picos para el cálculo de la Tiempo de desorción óptima. Por tanto se tiene lo siguiente:

Anexo No. 8. Tablas y gráficas individuales de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Gráfica No. 11.1 Gráfica del comportamiento del metanotiol ($t_R = 3.47$ min)

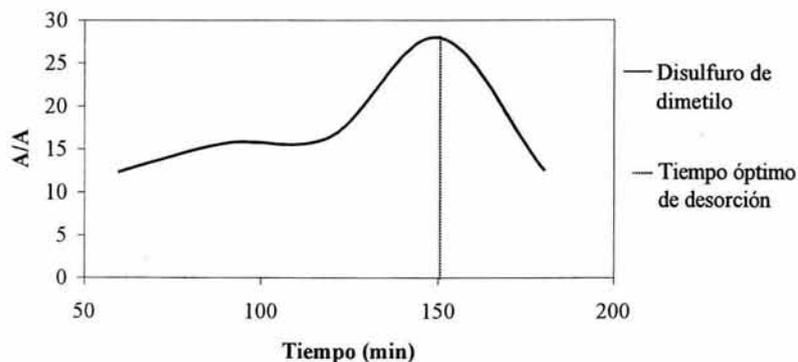


Gráfica No. 11.2 Gráfica del comportamiento de disulfuro de carbono ($t_R = 8.81$ min)

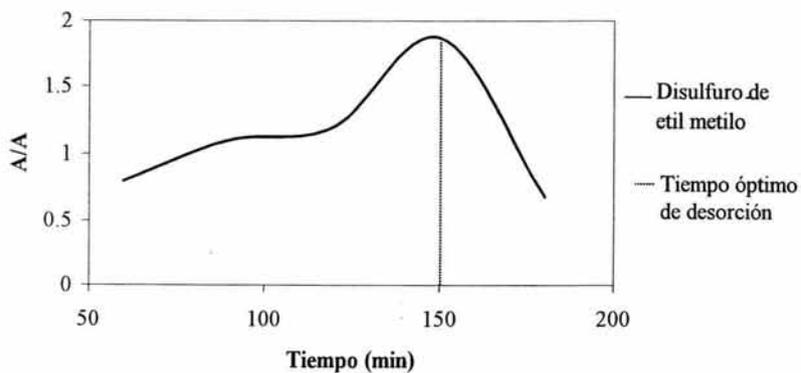


Anexo No. 8. Tablas y gráficas individuales de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Gráfica No. 11.3 Gráfica del comportamiento de disulfuro de dimetilo ($t_R=18.91$ min)

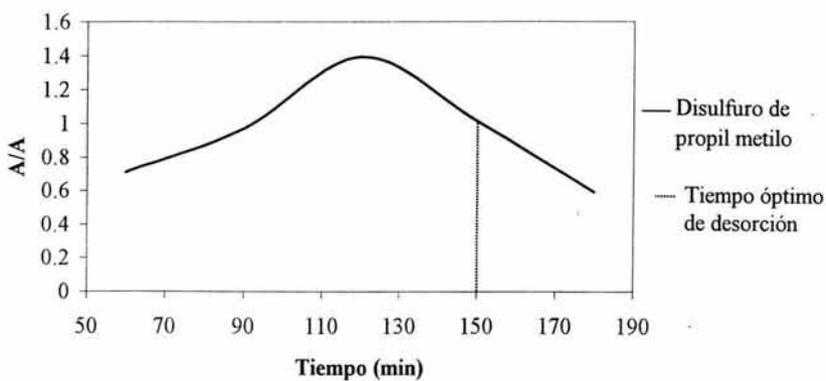


Gráfica No. 11.4 Gráfica del comportamiento del disulfuro de etil metilo ($t_R=21.7$ min)

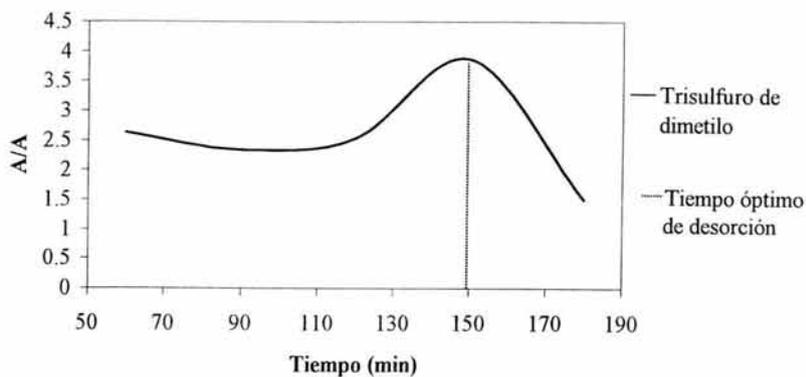


Anexo No. 8. Tablas y gráficas individuales de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Gráfica No. 11.5 Gráfica del comportamiento del disulfuro de propil metilo ($t_R = 23.32$ min)



Gráfica No. 11.6 Gráfica del comportamiento del trisulfuro de dimetilo ($t_R = 26.12$ min)

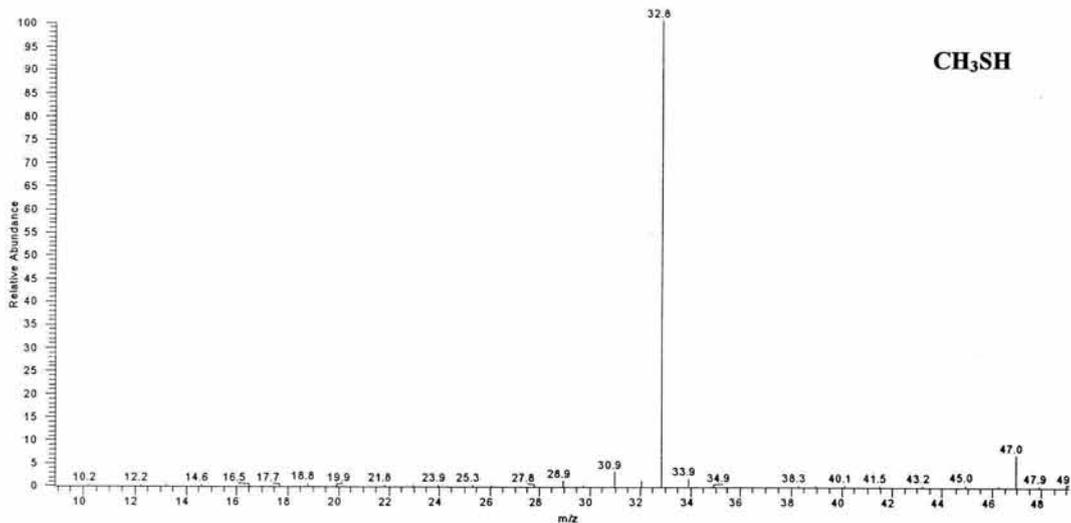


Anexo No. 9. Espectros de masas de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Espectro de masas No. 1

$t_R = 3.38$ min

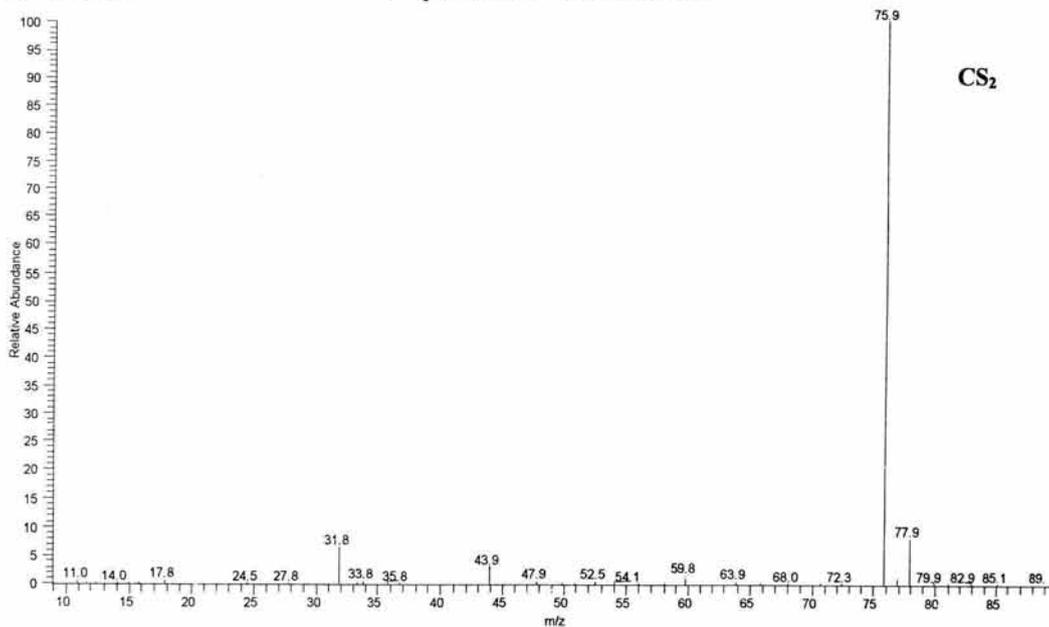
Compuesto: metanotiol



Espectro de masas No. 2

$t_R = 8.67$ min.

Compuesto: Disulfuro de carbono.

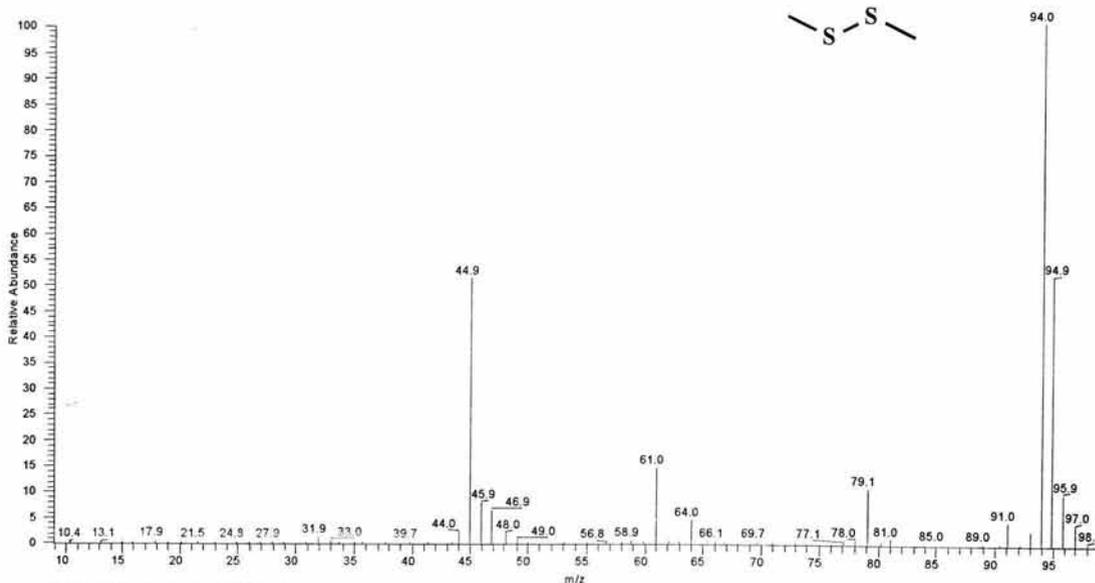


Anexo No. 9. Espectros de masas de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Espectro de masas No. 3

$t_R = 18.86$ min.

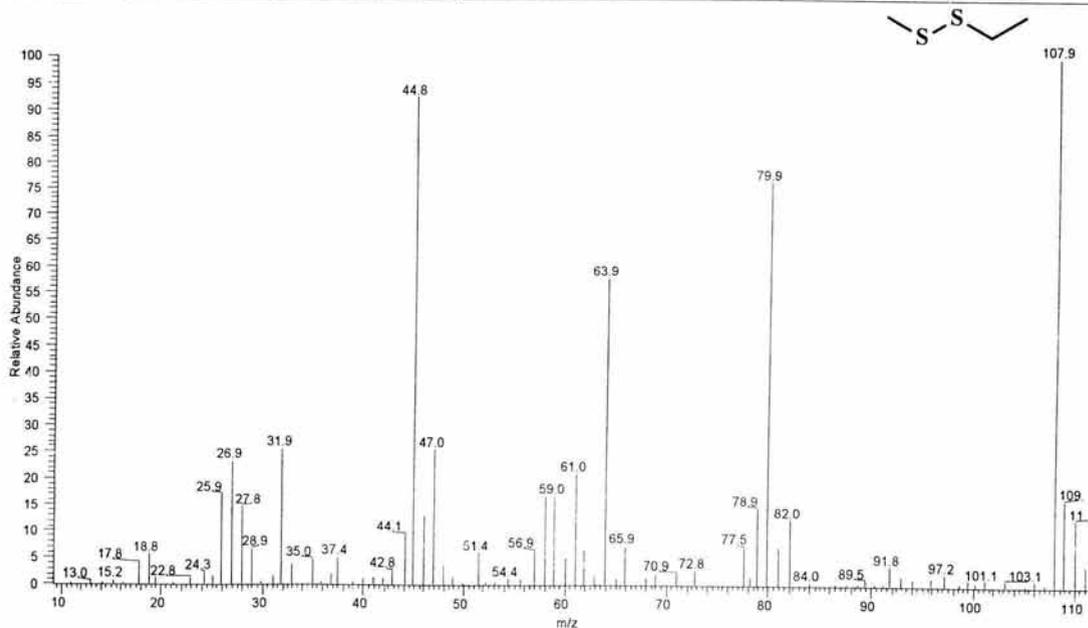
Compuesto: Disulfuro de dimetilo



Espectro de masas No. 4

$t_R = 21.66$ min.

Compuesto: Disulfuro de etil metilo

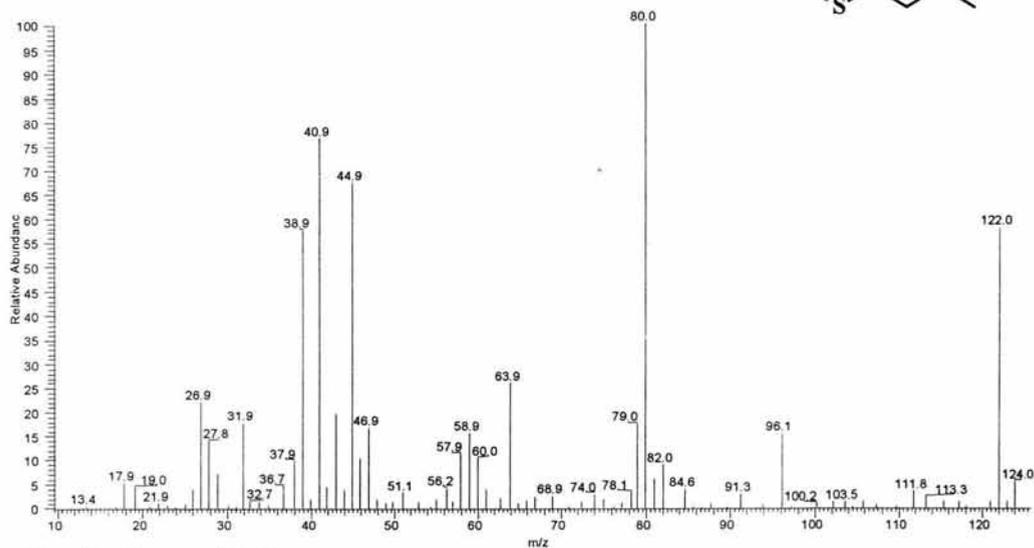
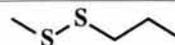


Anexo No. 9. Espectros de masas de tiempo de desorción óptimo de mercaptanos

Espectro de masas No. 5

$t_R = 23.34$ min.

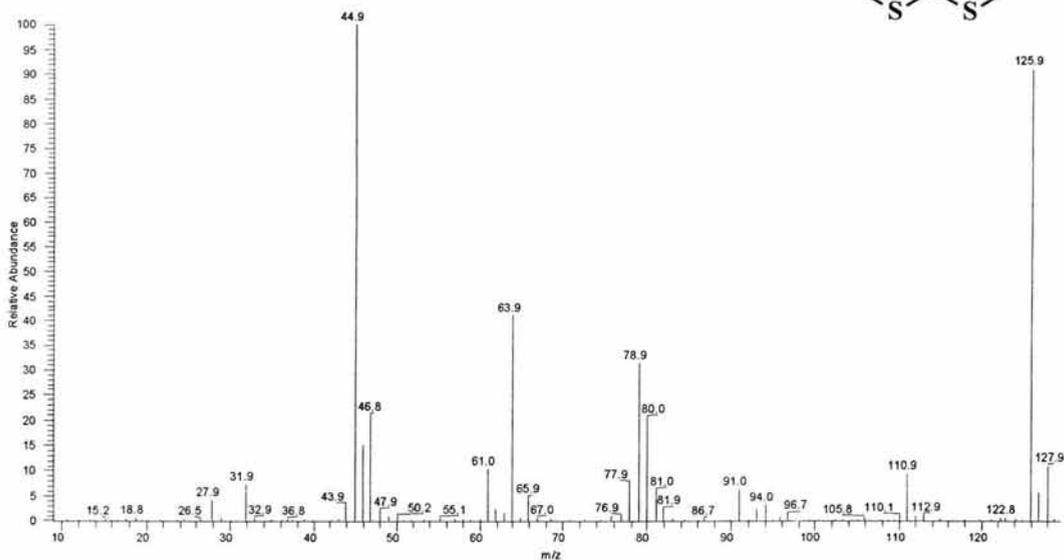
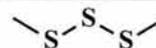
Compuesto: Disulfuro de propil metilo.



Espectro de masas No. 6

$t_R = 26.04$ min.

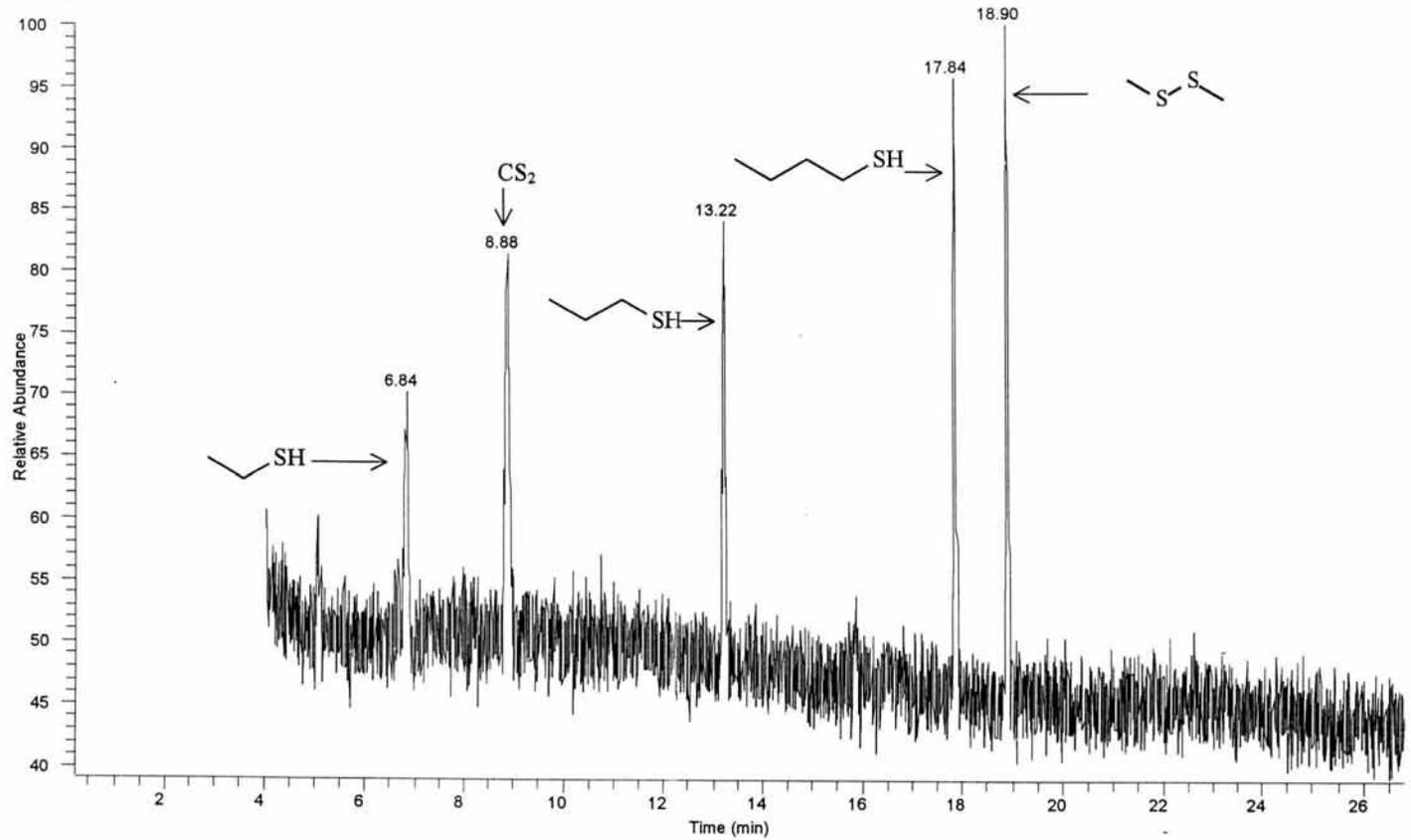
Compuesto: Trisulfuro de dimetilo.



Cromatograma No. 1

Cromatograma con todos los estándares comerciales (Solución I)

RT: 0.21 - 26.79

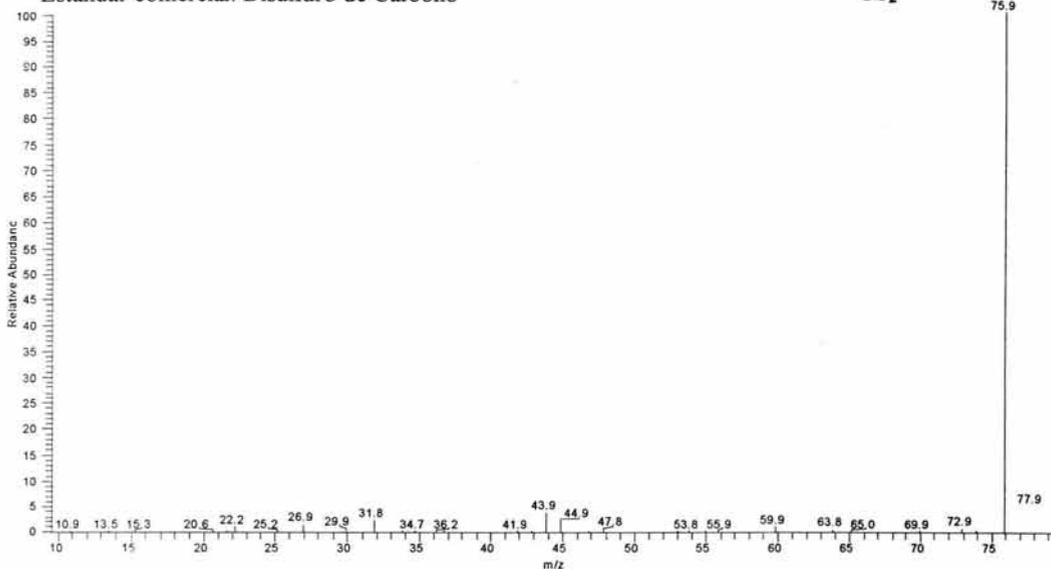


Anexo No. 10. Estándares de Mercaptanos comerciales (solución I)

Espectro de masas No. 1

Estándar comercial: Disulfuro de Carbono

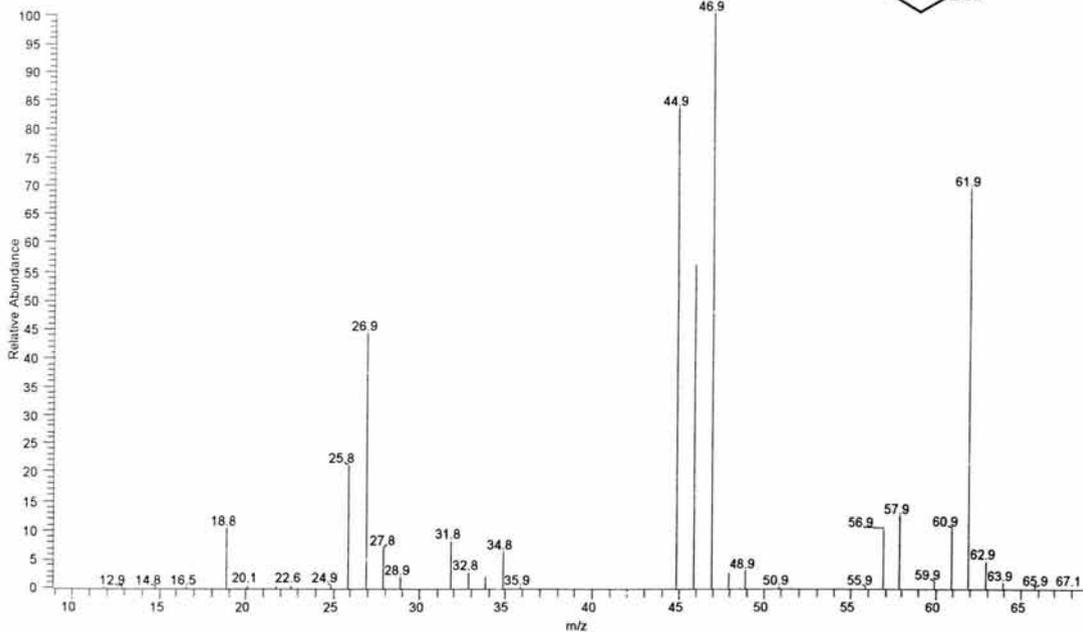
CS₂



Espectro de masas No. 2

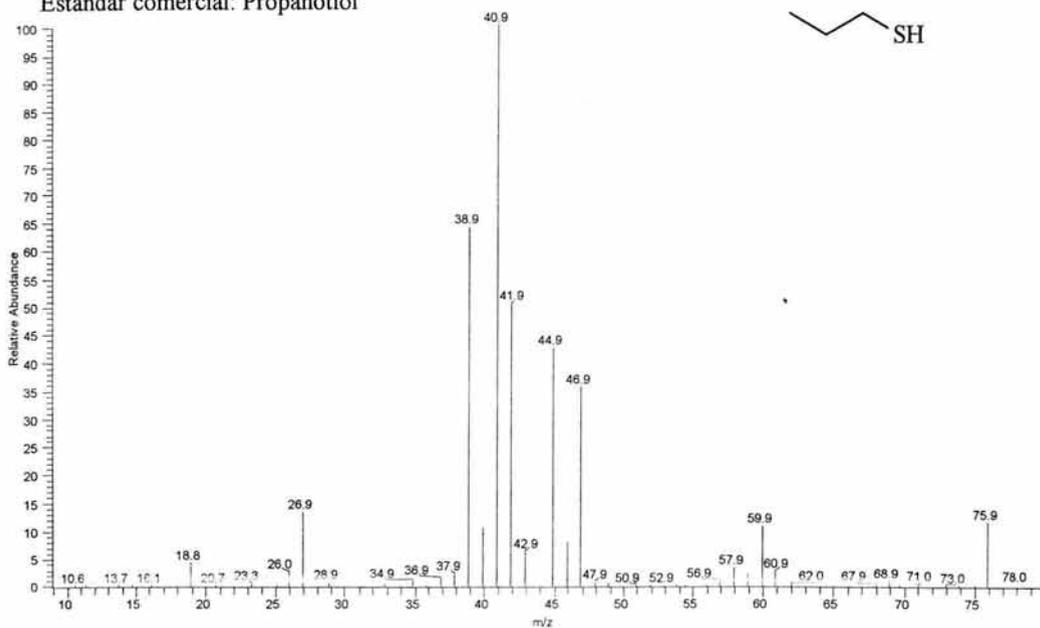
Estándar comercial: Etanotiol.

CCS

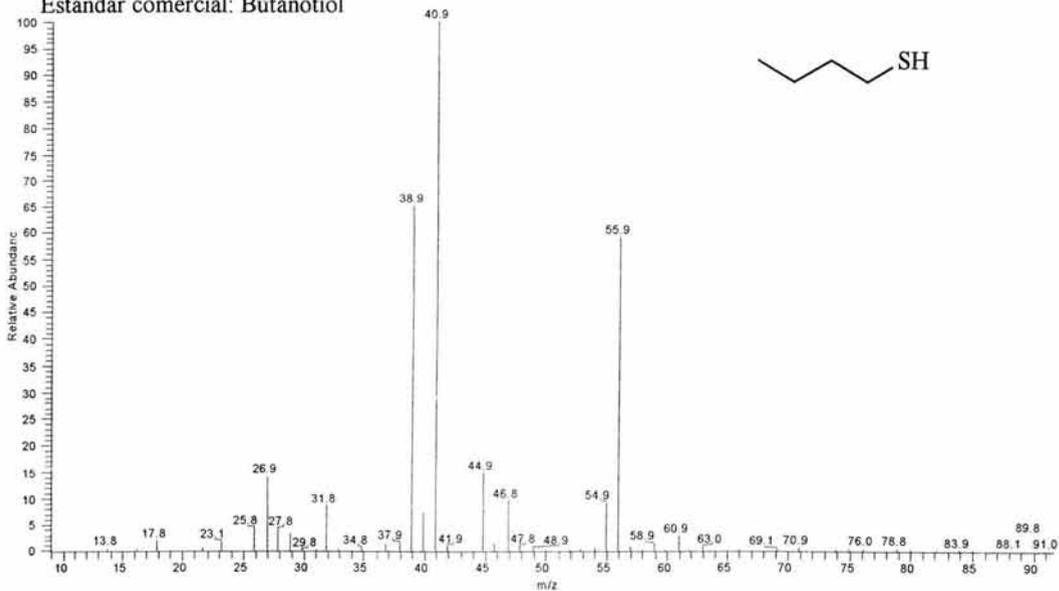


Anexo No. 10. Estándares de Mercaptanos comerciales (solución I)

Espectro de masas No. 3
Estándar comercial: Propanotiol



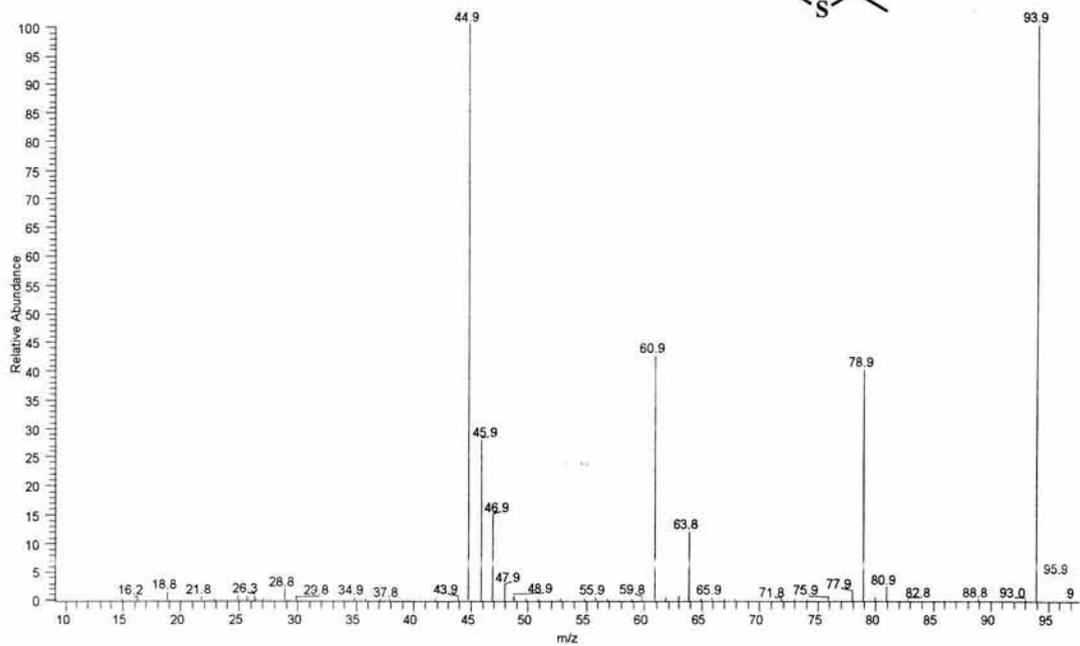
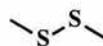
Espectro de masas No. 4
Estándar comercial: Butanotiol



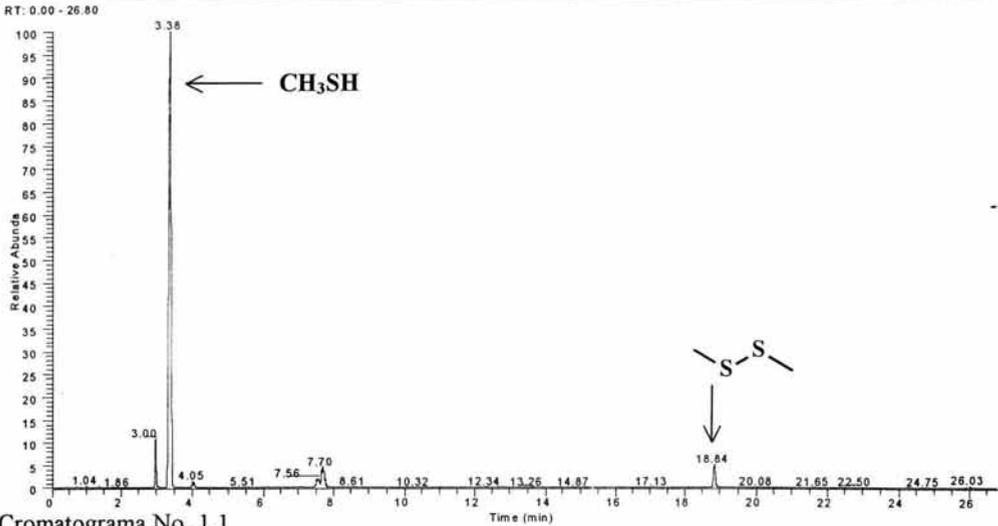
Anexo No. 10. Estándares de Mercaptanos comerciales (solución I)

Espectro de masas No. 5

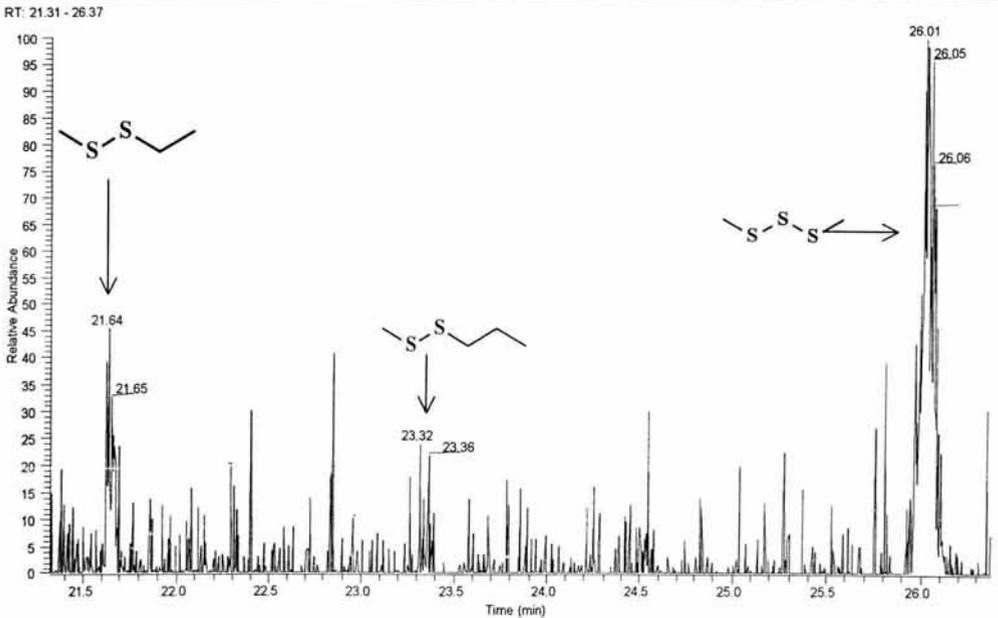
Estándar comercial: Disulfuro de dimetilo



Cromatograma No. 1
 Desorción de muestra de zeolita a 150 C durante 150 min. en modo SIM
Íon 47



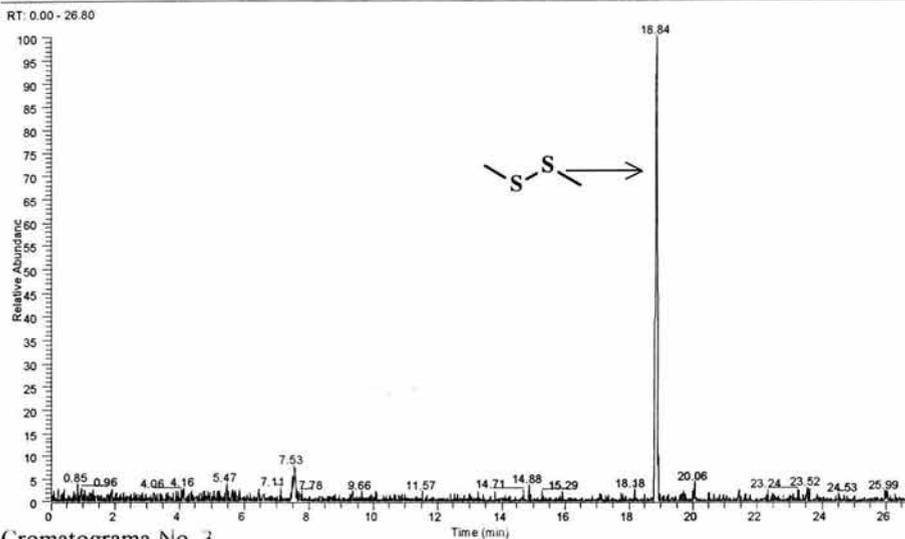
Cromatograma No. 1.1
 Desorción de muestra de zeolita a 150 C durante 150 min. en modo SIM
Ampliación t= 21-26 min.



Cromatograma No. 2

Desorción de muestra de zeolita a 150 C durante 150 min. en modo SIM

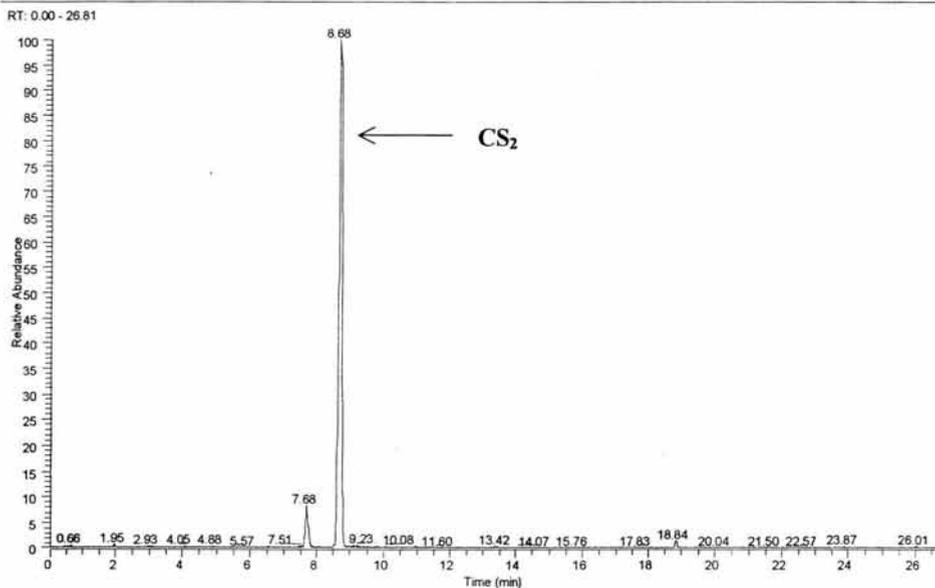
Ion: 61



Cromatograma No. 3

Desorción de muestra de zeolita a 150 C durante 150 min. en modo SIM

Ion: 76



Cromatograma No. 1
 Solución con estándares comerciales de mercaptanos con etanol (Solución II)
 RT: 0.12 - 25.58

