



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**ACTUALIZACIÓN Y CAPTURA DEL MANUAL DE
PRÁCTICAS DE LA ASIGNATURA DE ANÁLISIS V PARA
LAS CARRERAS DE Q. E I.Q.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARÍA DEL CARMEN BRAVO HERNÁNDEZ

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

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E



ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
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:

"Actualización y Captura del Manual de Prácticas de la Asignatura de Análisis Y para las carreras de Q. e I.Q."

que presenta la pasante: María del Carmen Bravo Hernández
con número de cuenta: 9555524-7 para obtener el título de:
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcailli, Méx. a 2 de Marzo de 2007.

PRESIDENTE	<u>IQ. Fernando Orozco Ferreyra</u>	
VOCAL	<u>Q. Celestino Silva Escalona</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Estela Audelo Vucovich</u>	

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
Objetivos Generales	4
Objetivos Particulares	4
1. GENERALIDADES	6
1.1 Espectrofotometría de Absorción atómica	6
1.1.1 Estado fundamental del átomo	6
1.1.2 Efecto de la temperatura en la absorción y emisión atómica	9
1.1.3 Ancho de Línea Espectral	10
1.1.4 Sensibilidad y límite de detección	12
1.1.5 Tipos de Interferencia	14
1.1.6 Componentes Básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica	19
1.1.6.1 Lámpara de cátodo hueco	21
1.1.6.2 Monocromador	23
1.1.6.3 Atomizadores	24
1.1.6.4 Sistema de atomización por flama	25
1.1.6.5 Características del sistema de atomización por flama	26
1.1.6.6 Detector	29
1.1.7 Método de Adiciones Patrón	32
1.1.8 Aplicaciones	34
1.2 Introducción a la Cromatografía	35
1.2.1 Intercambio iónico	36
1.2.1.1 Bases del Intercambio Iónico	38
1.2.1.2 Clasificación de las Sustancias Intercambiadoras de Iones	41
1.2.1.3 Naturaleza química de los intercambiadores	45
1.2.1.3.1 Formación del polímero (resina)	46
1.2.1.4 Propiedades generales	48
1.2.1.4.1 Reticulación o Entrecruzamiento	48

1.2.1.4.2 Estabilidad	50
1.2.1.4.3 Capacidad de Intercambio	50
1.2.1.4.4 Tamaño de poro	51
1.2.1.4.5 Hinchamiento	53
1.2.1.4.6 Coeficiente de Selectividad	57
1.2.1.4.7 Selectividad del ión por la resina	62
1.2.1.5 Parámetros que permiten obtener una buena separación	63
1.2.1.5.1 Selección del Intercambiador de Iones	63
1.2.1.5.2 Gradiente	64
1.2.1.5.3 pH	65
1.2.1.6 Aplicaciones	66
1.2.2 Cromatografía de Gases	69
1.2.2.1 Fundamento de la Cromatografía de Gases	69
1.2.2.2 Fases Estacionarias	70
1.2.2.2.1 Carbowax 20 M	75
1.2.2.3 Componentes básicos de un cromatógrafo de gases	77
1.2.2.4 Sistemas de detección	80
1.2.2.4.1 Características de un detector	82
1.2.2.4.2 Tipos de detectores	84
1.2.2.5 Análisis cuantitativo por cromatografía de gases	93
1.2.2.5.1 Factor respuesta	93
1.2.2.5.2 Patrón interno	94
1.2.2.6 Separación de sustancias por CG	95
1.2.2.7 Aplicaciones	96
1.2.2.8 Ventajas y desventajas de la CG	97
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	98
2.1 Manual de análisis V	98
2.2 Procedimiento de la práctica de absorción atómica	100
2.2.1 Material, Equipo y Sustancias para la Práctica de Absorción Atómica	101
2.2.2 Procedimiento Experimental	102
2.3 Procedimiento de la práctica de intercambio iónico	104

2.3.1 Material, Equipo y Sustancias para la Práctica de Intercambio Iónico	104
2.3.2 Procedimiento Experimental	105
2.4 Procedimiento de la práctica de cromatografía de gases	109
2.4.1 Material, Equipo y Sustancias para la Práctica de Cromatografía de Gases	110
2.4.2 Procedimiento Experimental	111
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	114
3.1 Absorción atómica	114
3.2 Intercambio iónico	119
3.3 Cromatografía de gases	124
CONCLUSIONES	134
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
ANEXOS	137

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM y a la FESC por haberme formado profesionalmente.

A mi asesor Pablo Hernández Matamoros, el cual me permitió poder elaborar este trabajo, gracias por su apoyo incondicional.

A mis sinodales por que su aportaciones fueron muy valiosas para el termino de esta tesis.

Al proyecto PAPIME 6ª Convocatoria Primera renovación con clave EN210403 con el proyecto de "Instrumentación de Potenciometría y absorción UV-Visible a través de una red de cómputo" cuyos responsables académicos son José de Jesús Pérez Saavedra y Sonia Rincón Arce, por todo el apoyo brindado para la elaboración de esta tesis.

A mis maestros, por entregarme sus conocimientos y experiencias.

A Mi Mamá

Por que el tenerla como madre es para mí un gran orgullo, ejemplo de lucha constante, perseverancia, fortaleza, humildad, generosidad y sobre todo por el gran amor que me profesa. Gracias por sacrificar gran parte de tu vida para formarme y educarme y demostrarme que para todo lo que se quiere en esta vida hay que luchar y sobre todo por el apoyo y confianza que has depositado en mí.
¡TE QUIERO MUCHO MAMÁ!

A Román

Por que el haberte conocido lleno mi vida de alegría, ternura, risa y amor. Gracias por apoyarme incondicionalmente en esta etapa de mi vida, por el gran amor que me prodigas y sobre todo por que pronto formaremos la familia que ambos soñamos tener.
¡TE AMO!

A Mis Hermanos

Por permitirme disfrutar de su compañía en los momentos buenos y malos y que ha pesar de las diferencias que hay entre nosotros quiero que sepan que son importantes y valiosos para mi.
¡LOS QUIERO MUCHO!

A Samuel

Por el gran cariño y apoyo que me has brindado a los largo de mi vida

A mis compañeros y amigos de la 22ava. Generación de I.Q., en especial a:

Ma de los Angeles Hernández, Verónica Moguel, Fabiola soto, Margarita Jiménez, Andrea, Miriam, por haber pasado momentos difíciles y divertidos en esta etapa de nuestras vidas.

¡SIEMPRE LAS RECORDARE!

A Pilar, Florita y Laura Ramón por creer en mí y por brindarme su amistad sin reservas

A la Señora Esther y familia:

Con los que he compartido muy buenos momentos y por haberme enseñado que no todo en esta vida es trabajo, también hay diversión, gracias por todo.

A todos los que en algún momento de mi vida me apoyaron, para poder llegar a esta etapa. ¡GRACIAS!

INTRODUCCION

Desde su fundación en el año de 1974, la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC) ha sido uno de los lugares importantes en donde la Química Analítica ha demostrado un gran avance en el desarrollo y mejora de métodos e instrumentos, los cuales permiten obtener información sobre la composición y la naturaleza química de la materia.

Hoy la Química Analítica es una de las ramas importantes de la química moderna, es una ciencia metrológica que desarrolla, optimiza y aplica herramientas, materiales, metodologías y estrategias de amplia naturaleza que se materializan en procesos analíticos encaminados a obtener información química de calidad, tanto parcial como global, sobre materiales o sistemas de amplia naturaleza (química, bioquímica y biológica) para resolver problemas analíticos generados por problemas científicos, técnicos, económicos y sociales.

Lo que hace a la Química Analítica tan importante en la actualidad, son sus diversas aplicaciones ya que la determinación de una sustancia es fundamental en el comercio, en las legislaciones, en la industria y en diversos campos de la ciencia como lo es la medicina, la biología, minería, geología, etc. Es por lo anterior que la Química Analítica tiene un papel relevante en formación de los profesionistas de las carreras de Química e Ingeniería Química.

Es por ello, que ante la necesidad que genera el desarrollo y avance tecnológico en el mundo actual, se toma el manual de laboratorio de Análisis V para Químicos e Ingenieros Químicos realizando la reestructuración del mismo, ya que a lo largo del curso de laboratorio prácticamente desde la fundación de la FESC, se ha observado que el manual anterior no cumple en su totalidad con un diseño estructural homogéneo, cuya metodología facilite el aprendizaje del alumno, ni incorpora los instructivos de operación y manejo de los nuevos equipos analíticos adquiridos por la Sección de Química Analítica de la FESC.

Por lo tanto, es necesario actualizarlo tanto en su estructura como en su contenido. Para ello se realiza una serie de complementos a las prácticas ya existentes, como son:

- a) Revisiones bibliográficas para actualizar la bibliografía de cada práctica.
- b) Actualización de los datos de constantes de equilibrio.
- c) Introducción de tablas de resultados que permitan al estudiante el manejo adecuado de la información experimental obtenida.
- d) Incorporación de los Diagramas de Zonas de Predominio (DZP), que permiten agilizar las explicaciones teóricas de los fenómenos químicos observados.
- e) Información sobre los puntos importantes para el desarrollo de los reportes experimentales

También, se incorpora la modificación en los instructivos de equipos requeridos de algunas de las prácticas y los nuevos adquiridos por la Sección de Química Analítica basándose en el desarrollo metodológico necesario para su uso y la incorporación de imágenes digitales que genere una visualización cómoda para el alumno.

Por último, se presenta la modificación e incorporación de nuevas prácticas de laboratorio en el manual basadas en los temas de Cromatografía de Gases, Intercambio Iónico, Absorción Atómica, cuya finalidad es realizar una serie de implementaciones a las prácticas ya existentes, tanto teóricas como experimentales, así como la introducción de tablas, gráficas, bibliografía, de tal forma que sea un nuevo formato que oriente al alumno, tanto en la investigación previa como en el desarrollo experimental, para que se alcance el aprendizaje propuesto por práctica. Con base a lo anterior, la tesis esta comprendida por tres partes fundamentales:

- a) Generalidades: En este apartado se presentan las bases teóricas de los temas de Absorción Atómica, Intercambio Iónico y Cromatografía de Gases.

- b) Metodología Experimental: Se menciona la serie de pasos a seguir para llevar a cabo cada una de las prácticas anteriormente mencionadas.
- c) Resultados y discusión: Se presentan los resultados obtenidos y discusión que permitió modificar las prácticas.

Finalmente el objetivo fundamental de la elaboración del presente manual es introducir al alumno en el estudio de las técnicas de separación, observando un enfoque metodológico con el que aprenda a desarrollar técnicas operacionales e instrumentales propias de la asignatura. Se espera que este manual agilice la experimentación y conocimientos gracias a la estructuración del formato de las prácticas, diseño de nuevas prácticas de laboratorio y manuales de operación básica del equipo, que permitan al alumno implementar las técnicas con mayor confianza.

Así mismo, se pretende reafirmar los conocimientos que se adquieren a la par con otras asignaturas y así obtener un óptimo desarrollo dentro del laboratorio. Por último se pretende que los asesores que imparten el laboratorio se apoyen en este manual para un mejor desempeño de su labor docente.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

- Actualizar el manual de prácticas y el manejo de equipos en la asignatura de Análisis V de las carreras de Q. e IQ.
- Adaptar nuevas prácticas en el área de cromatografía para el Laboratorio de Análisis V que cumplan con los objetivos académicos propuestos en el plan de estudios; además de enriquecer el aprendizaje y así adquirir los conocimientos fundamentales, tanto teóricos como prácticos contribuyendo finalmente a la formación integral del alumno.
- Apoyar a los asesores que imparten en el laboratorio la materia de Análisis V con la reestructuración de este manual para un mejor desempeño en su labor docente, con mayor dinámica para facilitar el proceso enseñanza-aprendizaje; además de homogenizar el trabajo en los diferentes grupos de laboratorio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer un formato uniforme del manual y prácticas que conlleven a proporcionar al alumno facilidad en el seguimiento experimental, permitiendo el aprovechamiento del tiempo, de los recursos materiales y del aprendizaje.
- . Modificar el desarrollo metodológico operacional e imágenes digitales en los instructivos de los equipos utilizados en las prácticas del laboratorio de Análisis V y los nuevos adquiridos por la Sección de Química Analítica.

- Elaborar nuevas prácticas de cromatografía en:
 - a) Absorción atómica
 - b) Intercambio iónico
 - c) Cromatografía de gases

Para que los alumnos de la asignatura de análisis V, tengan más opciones en las prácticas de laboratorio que les sirvan de apoyo para la comprensión, análisis y desarrollo técnico en el área instrumental.

1.GENERALIDADES

Los temas que se van a tratar en este capítulo para la modificación de las prácticas son:

- a) Absorción Atómica
- b) Intercambio Iónico
- c) Cromatografía de Gases

A continuación se presenta el tema de absorción atómica, posterior a éste una breve introducción de cromatografía como referencia básica fundamental para las técnicas de separación por intercambio iónico y cromatografía de gases.

1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

1.1.1 Estado Fundamental del Átomo

El átomo está, de hecho, constituido por un núcleo rodeado de electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones que está directamente relacionado con el núcleo atómico, que conjuntamente dan una estructura orbital, única para cada elemento. Los electrones ocupan posiciones orbitales en forma predecible y ordenada. La configuración más estable y de más bajo contenido energético, es conocida como *estado fundamental* y es la configuración orbital del átomo.[2]

Absorción y Emisión

Si a un átomo se le aplica energía radiante de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por él e inducirá a que el electrón exterior sea promovido a un

orbital menos estable o *estado excitado*. Como este estado es inestable, el átomo inmediata y espontáneamente retornará a su configuración fundamental.

El electrón, por lo tanto, retornará a su orbital inicial estable y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación (la intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra).[2]

El proceso es ilustrado en la figura 1.1. Notar que el paso 1 del proceso de excitación es producido al suministrar la energía. El proceso inverso, paso 2, emisión de la luz ocurre espontáneamente y procede de átomos que se encuentran en estado excitado. Por esta razón, la energía absorbida por los átomos, puede ser medida y usada para propósitos analíticos.[3]

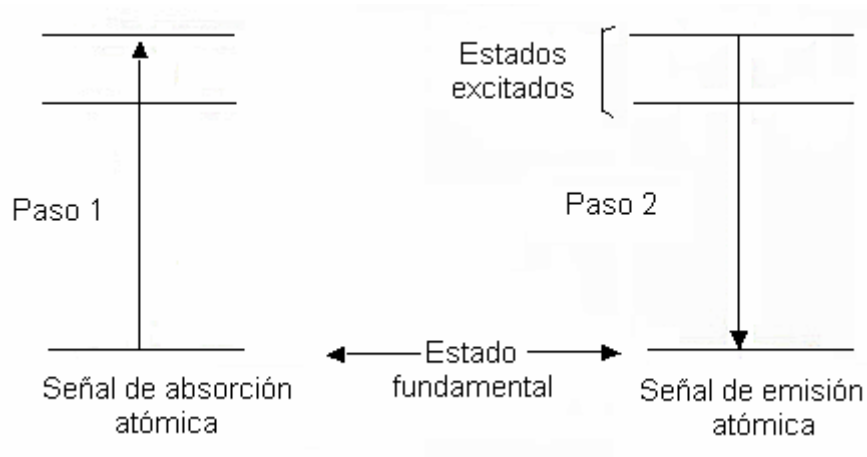


Figura 1.1. Esquema de absorción y emisión atómica.

La longitud de onda radiante emitida está directamente relacionada con la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica o característica de cada elemento.

Si la luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasar al estado excitado, en un proceso conocido como absorción atómica. Este proceso está ilustrado en la figura 1.2. La propiedad de un átomo de absorber luz de longitud de onda específica, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica.[2]



Figura 1.2. Proceso de absorción atómica

Fluorescencia

Una de las propiedades que presenta la espectroscopia de absorción atómica, además de la absorción y emisión es el de fluorescencia. La fluorescencia es un proceso en el que los átomos o las moléculas son excitados por absorción de la radiación electromagnética (visible o ultravioleta), en donde esta radiación es absorbida en aproximadamente 10^{-15} s, en seguida el átomo o molécula absorbe radiación de energía $h\nu$, en este momento el estado excitado tiene un tiempo de vida finito de 10^{-18} s y las colisiones provocan que caiga solo hasta el nivel de energía vibracional inferior de estado excitado (perdiendo parte de su energía en forma de calor). En este punto todas las moléculas poseen menos energía que cuando estaban excitadas, salvo aquellas cuantas que se hallaban excitadas en el nivel inferior del estado excitado, siendo mayor la probabilidad de que regresen al estado basal emitiendo un fotón.

Así el electrón emite un fotón de energía, esta energía es inferior que la energía que se absorbió y el fotón emitido tiene mayor longitud de onda que el absorbido; por lo tanto, la radiación emitida es llamada fluorescencia. La figura 1.3 muestra como se lleva a cabo este proceso. [22]

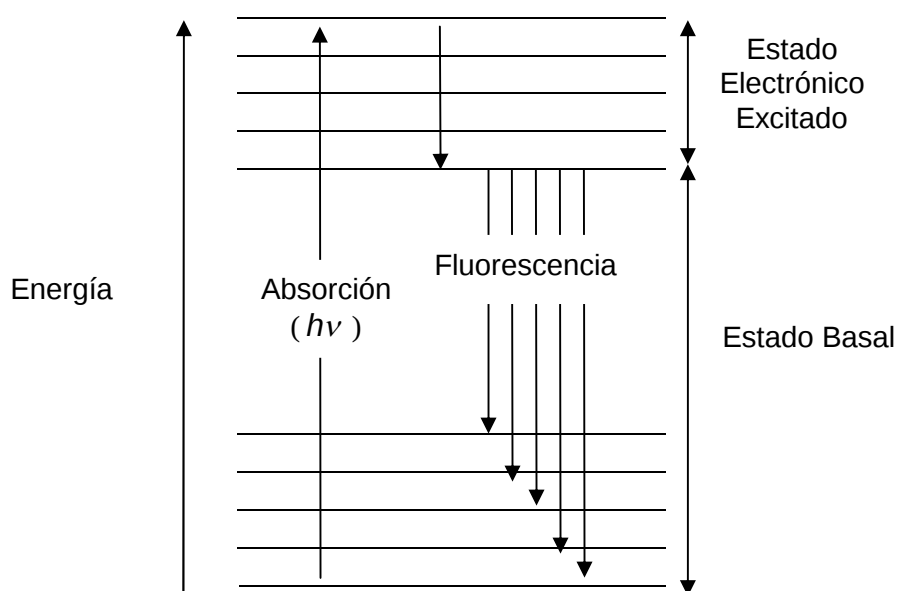


Figura 1.3. Esquema del fenómeno de fluorescencia.

Cualquier molécula que absorba radiación ultravioleta puede emitir fluorescencia y mientras mayor sea la absorción de una molécula, mayor será la intensidad de la fluorescencia. La mayoría de los compuestos que emiten fluorescencia suelen ser orgánicos y casi nunca inorgánicos. En general los compuestos que absorben fuertemente en la región ultravioleta, y casi siempre a longitudes de onda mayores de 250 nm, pueden emitir fluorescencia.[4]

1.1.2 Efecto de la Temperatura en la Absorción y Emisión atómica [5]

La temperatura es un factor determinante crítico del grado al que una muestra

dada se divide en átomos. Además, la temperatura determina la magnitud en que un átomo dado se halla en su estado basal, excitado o ionizado.

En absorción atómica la intensidad no es tan sensible a la temperatura, por que un aumento de los átomos en estado fundamental, apenas varía la población del estado fundamental y así mismo a penas se modificaría la señal (longitud de onda de la radiación producida) en un análisis. Por lo tanto, la variación de la temperatura de la flama no es tan crítica.

Sin embargo cuando se utilizan técnicas de emisión, las cuales dependen del número de átomos excitados, se hace necesario un control cuidadoso de esta variable. Ya que los átomos en estado excitado corresponden a tan alta energía que normalmente no están suficientemente poblados para dar una intensidad adecuada de la emisión, siendo fundamental que la flama se mantenga muy estable, pues de lo contrario la intensidad de la emisión variara en un grado significativo.

1.1.3 Ancho de Línea Espectral

Cada elemento emite o absorbe luz a longitudes de onda características que se pueden utilizar para su identificación y cuantificación. Esta longitud de onda se conoce como línea de resonancia del elemento. Dicha línea de resonancia se puede definir como la longitud de onda capaz de excitar al átomo. El espectro de absorción atómica de un elemento consta de líneas de resonancia que son el resultado de transiciones electrónicas desde el estado basal a niveles superiores de energía (espectro de líneas de absorción).

Debido a que las bandas son tan estrechas, la fuente de radiación debe producir bandas muy estrechas, puesto que si diera bandas amplias o radiación continua, la mayor parte de la luz pasaría sin ser absorbida. Además debe emitir radiación exactamente de la misma longitud de onda de la

línea de resonancia del elemento en estudio.

La fuente de radiación que actualmente se emplea con más frecuencia en absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, ya que la luz producida por dicha lámpara es un espectro de líneas bien definidas.[6]

Una medida cuantitativa del intervalo de longitudes de onda luminosa (pureza espectral) es el número llamado ancho de banda espectral, o simplemente ancho de banda o ancho de línea, el cuál representa cuantitativamente la medición del ancho de banda a la mitad de la altura de la señal; como se muestra en la figura 1.4.

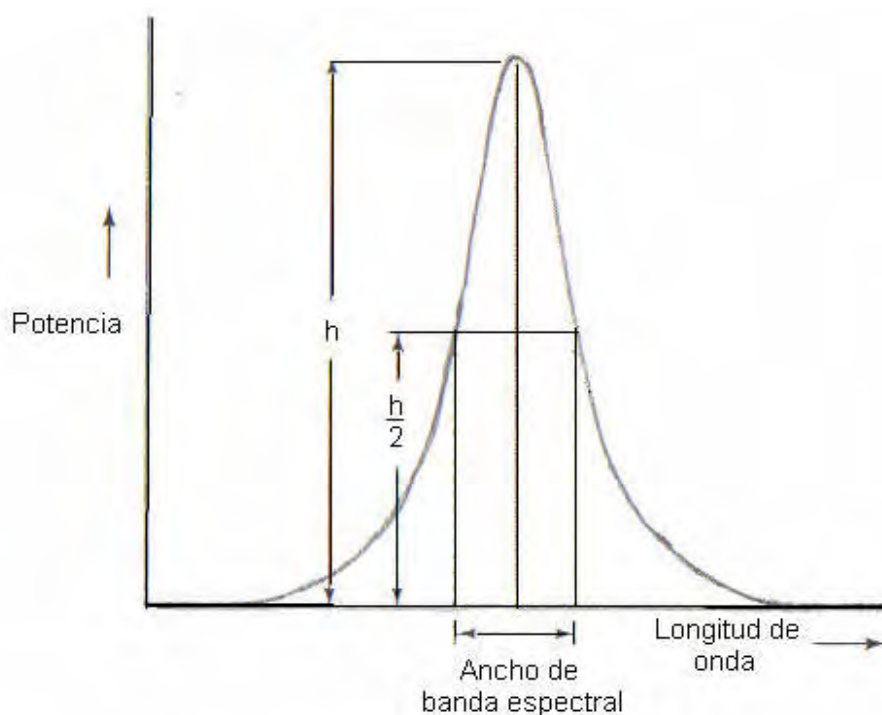


Figura 1.4. Ilustración de la definición del ancho de banda espectral.

El contorno de la banda tiene forma semejante a la distribución lorentziana (es mas angosta en la parte media y abarca un intervalo mas amplio en las regiones de baja potencia de los extremos).[7]

1.1.4 Sensibilidad y Límite de Detección [6]

Para caracterizar las medidas de absorción atómica suelen utilizarse dos parámetros: sensibilidad y límite de detección.

La sensibilidad se define como la concentración en solución del elemento a determinar que origina una absorbancia de 0.00444 (1% de absorción) unidades a la longitud de onda usada respecto al disolvente. Por lo tanto la sensibilidad es una medida del tamaño de la señal de absorción y además determina la eficiencia del aparato y la exactitud de los resultados.

La muestra en estudio debe tener una concentración entre 10 y 100 veces mayor que el valor de la sensibilidad. La sensibilidad está dada por la siguiente relación:

$$S = \frac{(\text{concentración o peso del estándar en ppm})(0.0044)}{\text{absorbancia del estándar}}$$

Los factores que afectan la sensibilidad pueden ser debidos al paso óptico o a la flama:

Factores debidos al paso óptico:

- a) Ajuste de la lámpara (desalineada).
- b) Amplitud de la abertura del diafragma.
- c) Ajuste de la longitud de onda.
- d) Ajuste de la altura del quemador.

Factores debidos a la flama:

- a) Ajuste del quemador en forma rotacional.
- b) Ajuste de profundidad del quemador.
- c) Ajuste del nebulizador.
- d) Ajuste de los gases (relación combustible-comburente)

La sensibilidad aumenta de tres a cinco veces si se emplean disolventes orgánicos. Los límites de detección de un elemento dependen de la sensibilidad, estabilidad y amplitud de la señal.

Por su parte, *el límite de detección* se define como la mínima concentración de muestra que produce una señal distinguible, o bien como la mínima concentración de muestra que puede detectarse con 95% de certeza.

Actualmente, el límite de detección se define como la concentración de una solución acuosa que produce una señal igual al doble, o mayor que la señal de fondo. En otros términos, es la más baja concentración que estadísticamente puede distinguirse del cero (blanco). Para determinar el límite de detección (LD) se emplea la siguiente relación:

$$LD = \frac{(\text{concentración del estándar})(3\alpha)}{\text{media de las lecturas de la muestra}}$$

En donde:

LD = Límite de detección

α = desviación estándar

1.1.5 Tipos de Interferencia en Absorción Atómica

Una interferencia es cualquier efecto que cambia la señal manteniendo invariable la concentración del analito. Las interferencias son frecuentes y fáciles de pasar inadvertidas. Los diferentes tipos de interferencias en absorción atómica se deben principalmente a la matriz. [3]

En general las interferencias pueden clasificarse en [2]:

- a) Espectrales.
- b) Físicas.
- c) Químicas.
- d) Por Ionización.

a) Interferencias Espectrales [5]

Una interferencia espectral tiene lugar cuando se produce absorción por una especie a la misma longitud de onda que el analito o a una longitud de onda tan próxima que el monocromador no puede separar ambas señales.

En general en absorción atómica, las interferencias espectrales son poco comunes, debido a que las líneas de la fuente son extremadamente estrechas y específicas (difícilmente coinciden con las de otros elementos). A continuación pueden considerarse los siguientes casos:

- Superposición de líneas de resonancia de algún componente de la matriz con la línea de resonancia del analito. Por ejemplo, la plata y el cobre presentan líneas de resonancia de 328.1 nm y 327.4 nm; por lo que, la plata interfiere en la determinación del cobre. A continuación se muestran otros ejemplos:

ELEMENTO	λ (nm)	ELEMENTO	λ (nm)	ELEMENTO	λ (nm)	ELEMENTO	λ (nm)
<i>Ag</i>	328.1	<i>Cu</i>	327.4	<i>Ba</i>	350.1	<i>Si</i>	350.7
<i>Al</i>	357.4	<i>La</i>	357.4	<i>B</i>	208.9	<i>Ir</i>	208.9
<i>Au</i>	242.8	<i>Co</i>	242.5	<i>Cu</i>	327.4	<i>Sc</i>	327.4

Estas interferencias son muy raras en absorción atómica, ya que las líneas de absorción son tan estrechas y difícilmente coinciden con las de otro elemento; sin embargo, estas interferencias pueden suceder si el poder de resolución óptico no es el apropiado.

- Presencia en la llama de productos con bandas de absorción anchas, ejemplo: el CaOH con Ba.
- Absorción debida al fondo: La absorción por moléculas o radicales originados en la llama por la matriz de la muestra, por la propia llama, así como la dispersión de radiación por partículas sólidas o gotitas de líquido, etc.

Formas de eliminar y/o compensar interferencias espectrales [2]

- Separar el analito del elemento interferente.
- Buscar otra longitud de onda.
- Igualación de matrices (agregando igual cantidad de la especie interferente a los estándares y al blanco)
- Método de adición de estándares (adición patrón).

b) Interferencias Físicas [5]

Este tipo de interferencias se debe a cambios en las propiedades físicas tales como viscosidad, densidad, tensión superficial, etc., en la disolución del analito y en los patrones, los cuales pueden afectar el proceso de nebulización y, en consecuencia, el número de átomos presentes en la llama.

Formas de eliminar y/o compensar interferencias físicas

- Separación Química: Extraer el analito y disolverlo en el mismo disolvente con que se preparan los estándares.
- Procurando que las propiedades físicas y la matriz sean las mismas en la muestra y en los patrones.
- Utilizando el método de adición estándar.
- Operando con disoluciones más diluidas.

c) Interferencias Químicas

Las interferencias químicas son aquellas en las cuales algún tipo de compuesto químico está presente, o se forma en la llama, con la consiguiente disminución de la población de átomos libres. La causa más común de este tipo de interferencia es la formación de óxidos, hidróxidos, carburos o nitruros metálicos térmicamente estables.

En otras ocasiones, la interferencia se produce cuando en la muestra existen aniones o elementos que pueden formar aniones, tales como aluminio, boro, etc. Estos aniones pueden formar sales con el analito lo suficientemente estables como para disminuir la población de átomos neutros.

Formas de eliminar y/o compensar interferencias químicas [2]

- Temperatura de la flama: Aumentando la temperatura de la flama o utilizando una flama de acetileno.
- Estequiometría de la flama: Trabajar con flamas reductoras favorece la descomposición de los óxidos estables.
- Adición de agentes quelantes o liberadores: El uso de otros iones que reaccionen con la especie interferente más fuertemente que con el analito generan la liberación de éste. El lantano y el estroncio son los agentes comúnmente utilizados (en concentraciones entre 2000 y 5000 ppm). El cobre se añade para eliminar interferencias de Sb, Co, Sn y Ni.

- Separaciones Químicas: La extracción, intercambio iónico o precipitación de la muestra antes del análisis eliminarán estas interferencias.
- Igualación de matrices: Agregar la misma cantidad de interferente a blanco y estándares.

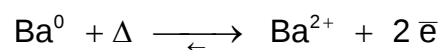
d) Interferencias por Ionización

Cuando la especie de interés pierde algún electrón formando los iones correspondientes, se origina la llamada *interferencia por ionización*. Se produce en los elementos fácilmente ionizables, como alcalinos y alcalinotérreos.[5]

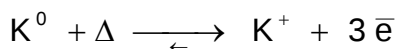
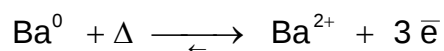
Si los átomos son ionizados provocan un cambio en su respuesta espectral. Los factores que afectan la ionización son el potencial de ionización del analito (bajo potencial de ionización del analito, mayor ionización) y la temperatura de la flama (mayor temperatura, mayor ionización).[2]

Formas de eliminar y/o compensar interferencias por ionización

Esta interferencia se evita con la adición de un supresor de ionización, el cual es un elemento que proporciona una concentración de electrones relativamente alta, con lo que inhibe la ionización del elemento de interés. Un ejemplo, se muestra en la siguiente reacción [5]:



Ya que, al aumentar la temperatura de la flama se aumenta la ionización. Para invertir el proceso; es decir, desplazar la reacción hacia los reactivos, es necesario aumentar la “concentración de electrones”. Esto se logra agregando un metal altamente ionizable (potencial de ionización más bajo que el del analito) tal como los metales alcalinos. Las siguientes reacciones muestran el efecto de agregar potasio un metal altamente ionizable:



La presencia de K^0 , fácilmente ionizable, hace que el equilibrio de ionización de Ba^0 se desplace a la izquierda. A estas especies se les denomina también tampones de ionización. Los tampones o supresores de ionización más utilizados son el sodio y el potasio debido a su potencial de ionización.[2]

1.1.6 Componentes Básicos de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica [2]

El instrumento utilizado para medir la absorbancia de átomos libres se le conoce como espectrofotómetro de absorción atómica. Un espectrofotómetro de absorción atómica consta de las siguientes unidades fundamentales:

- 1) Fuente de radiación
- 2) Atomizador
- 3) Monocromador
- 4) Detector

5) Registrador.

La figura 1.5 ilustra esquemáticamente un espectrofotómetro de absorción atómica:

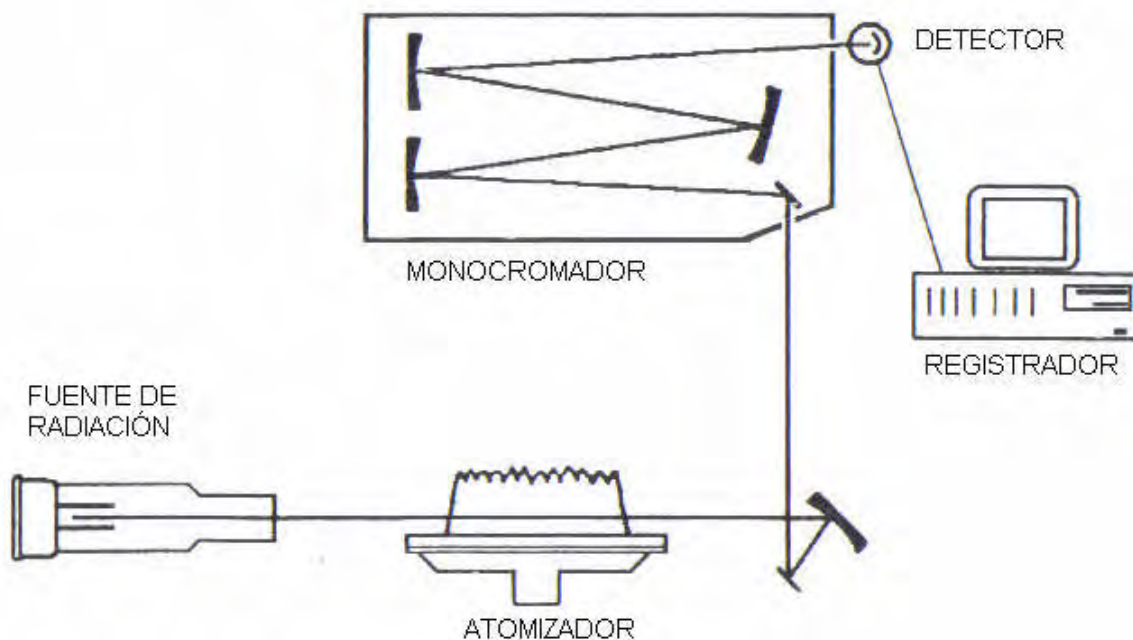


Figura 1.5. Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica con flama como sistema de atomización.

Un átomo absorbe luz de longitudes de onda muy discretas. Para poder medir esta absorción de bandas tan angostas con la máxima sensibilidad, es necesario usar una fuente que emita longitudes de onda muy específicas que pueden ser absorbidas por el átomo. Fuentes de líneas muy estrechas no solo producen alta sensibilidad, sino que también hacen que la absorción atómica sea una técnica analítica muy específica con pocas interferencias espectrales.

En espectroscopía analítica son utilizados dos tipos de fuentes de radiación: continua y de línea. Como ejemplo de fuentes de radiación continua se pueden mencionar las lámparas de Tungsteno, Deuterio (D_2) y el arco de Xenón, y como fuentes de línea, las lámparas de cátodo hueco (HCL), lámparas de descarga sin electrodos (UDL), vapor de sodio y láser.

1.1.6.1 Lámpara de Cátodo Hueco

El esquema de una lámpara de cátodo hueco se presenta en la figura 1.6:

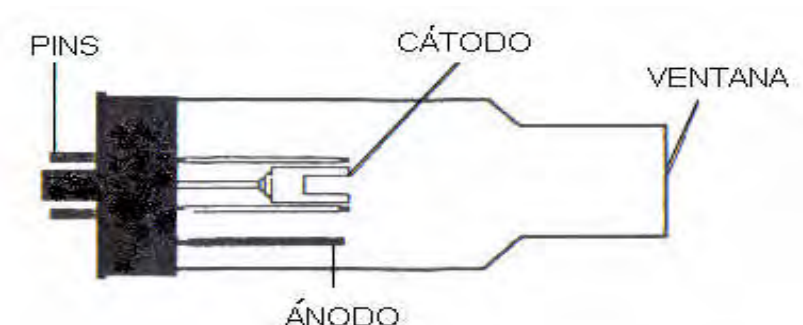


Figura 1.6. Representación de una lámpara de cátodo hueco y sus elementos.

La lámpara consta de dos electrodos: Un ánodo y un cátodo hueco encerrados en un cilindro de vidrio con gas inerte (Argón o Neón) y una ventana de cuarzo para la región UV o de vidrio para la región visible. El ánodo es generalmente un alambre de Wolframio y el cátodo un cilindro hueco hecho del elemento que se analiza o de una aleación que lo contenga.[2]

El proceso de emisión de la lámpara consiste en aplicar una corriente de 5 a 20 mA entre los electrodos, produciendo la ionización del gas. El campo eléctrico aplicado arranca electrones de algunos de los átomos presentes y los convierte en iones positivos. Estos son acelerados hacia el cátodo y chocan contra la superficie metálica del mismo, dando lugar a la vaporización de algo del metal. Los átomos

de éste en el estado de vapor son excitados, esto es, sus electrones son promovidos desde sus orbitales normales a otros orbitales de mayor energía. Cuando un electrón regresa a un orbital mas bajo, el exceso de energía se libera en forma de un cuanto de luz. Posteriormente se emiten las líneas características del átomo.

No todas las líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco son absorbidas por los átomos presentes en la llama. Estos se hallan casi todos en su estado fundamental, el estado de mínima energía. Por tanto, solamente pueden ser absorbidas las líneas de emisión que correspondan a transiciones desde el estado fundamental. Los cuantos de luz que corresponden a transiciones de un estado excitado a otro, no serán adsorbidos en la llama. Las líneas de emisión originadas por aquellas transiciones en las que interviene el estado fundamental de un átomo se denominan *líneas de resonancia*.

Normalmente se utiliza una lámpara diferente para cada elemento a determinar y para ahorrar tiempo actualmente existe, en la mayoría de aparatos, un dispositivo que permite tener 3 o 4 lámparas en calentamiento funcionando simultáneamente.[8]

Las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida finito. Conforme la lámpara se usa, los átomos de metal desprendidos pueden depositarse en cualquier otra parte dando como resultado con el tiempo el deterioro de la lámpara hasta quedar inservible. Las lámparas para metales volátiles tales como el Arsénico, Selenio y Cadmio, envejecen más rápidamente debido a la rápida vaporización del cátodo durante el uso.

Si el cátodo hueco se construye de un metal altamente puro, resultará un espectro de emisión muy puro y la lámpara servirá para la determinación de ese

mismo metal, algunas veces puede construirse de aleaciones y podrá utilizarse para determinar los elementos que constituyen la aleación, estas tienen sus limitaciones metalúrgicas y espectrales.

Las lámparas de cátodo hueco son la más utilizadas ya que es específica para cada elemento, requieren poco mantenimiento, son estables, intensas, simples, durables y económicas, además de que requieren poco tiempo de calentamiento.[2]

1.1.6.2 Monocromador [2]

Su función es la de aislar una *línea de resonancia* (son las líneas de emisión originadas por aquellas transiciones en las que interviene el estado fundamental de un átomo) atómica del espectro de líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco. El monocromador tipo rejilla es universalmente usado en instrumentos de absorción atómica. La rejilla de difracción consiste en un bloque de vidrio con una superficie recubierta de aluminio altamente reflectivo, esta superficie se raya con ranuras finas en las que la luz choca y se difracta, y por un proceso de mutua interferencia, la luz se dispersa a diferentes ángulos de acuerdo a la longitud de onda que interese.

El ancho de la banda del espectro determina la resolución que puede obtenerse. La resolución de un monocromador se debe a la capacidad de discriminar entre dos diferentes longitudes de onda. Algunas pueden aislar regiones de hasta 0.01 nm o menos. Para los espectrofotómetros de absorción atómica con 0.2 nm es suficiente. La figura 1.7 muestra el esquema de un monocromador.

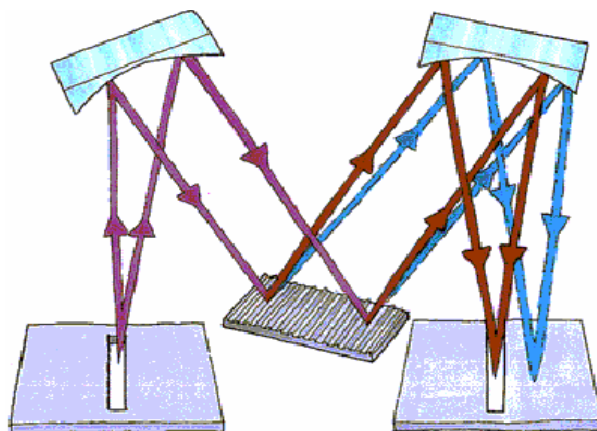


Figura 1.7. Monocromador

El ancho de ranura o *slit* es un factor determinante en el funcionamiento del monocromador, ya que controla la resolución entre longitudes de onda adyacentes. Si el *slit* es grande, la luz transmitida es alta y la razón señal/ruido excelente, pero la línea de resonancia puede no ser aislada de otras generando una curva de calibración excesivamente curva. Por otro lado, si el *slit* es angosto, la resolución es excelente pero la razón señal/ruido inaceptable por la poca cantidad de luz que se transmite.

1.1.6.3 Atomizadores [2]

Son utilizados para generar por medio de atomización una población de átomos libres y sin combinar, los cuales absorben luz en una determinada longitud de onda.

El objetivo principal de los sistemas de atomización es llevar los elementos en solución a átomos libres en estado basal en forma de vapor y hacerlos coincidir a través del haz de luz para que se lleve a cabo el fenómeno de absorción.

El sistema por flama da excelentes resultados, es simple, conveniente y extremadamente útil. Ello permite directamente una rápida medición analítica por una simple técnica de introducción de la muestra.

1.1.6.4 Sistema de Atomización por Flama [2]

El proceso consiste en tomar una solución con el analito y calentarla a una temperatura lo suficientemente alta para disociar al mismo. Este proceso se lleva a cabo en varias etapas:

- **Nebulización:** Formación de una nube o *spray* a partir de la muestra en solución.
- **Mezclado:** Mezcla de la muestra en forma de *spray* con los gases formadores de la flama.
- **Evaporación:** eliminación del(los) disolvente(s) de la muestra.
- **Fusión:** Fusión de la partículas sólidas resultantes de la evaporación.
- **Vaporización y Disociación:** Vaporización de partículas sólidas y disociación de las mismas para su posterior liberación.
- **Atomización:** Obtención de átomos en forma de vapor, libres y en estado basal.

El diagrama de la figura 1.8 ilustra el proceso que ocurre durante la atomización:



Figura 1.8. Proceso de atomización en flama.

1.1.6.5 Características del Sistema de Atomización por Flama [2]

Los dispositivos o componentes del espectrofotómetro encargados de llevar los componentes en solución a estado atómico son: nebulizador, cámara de mezclado o de atomizado y quemador.

Nebulizador

Es un dispositivo neumático que introduce la muestra en solución dentro de una cámara de mezclado, en forma de una fina niebla o *spray*. El gas oxidante fluye a través del nebulizador y pasa por un pequeño orificio, generado por efecto de venturi (una presión reducida) y así el líquido pasa a la cámara en forma de finas gotas de 1 a 100 micras de diámetro a una velocidad de 2 a 8 ml/min.

Cámara de mezclado o atomizado

El rocío es acarreado por el gas oxidante (aire u óxido nítrico) dentro de la cámara donde chocan contra la esfera de impacto rompiendo las gotas grandes en otras pequeñas. La posición de la esfera de impacto es crítica para lograr una buena nebulización y una flama estable, por ello cuenta con un sistema de ajuste manual.

Dentro de la cámara de atomizado penetra el gas reductor mezclándose con el gas oxidante y la muestra nebulizada. Tiene además la función de eliminar las gotas más grandes que no pueden llegar al quemador, que caen por las paredes hacia un orificio de drenaje para ser desechadas. La figura 1.9 muestra una cámara de atomizado.

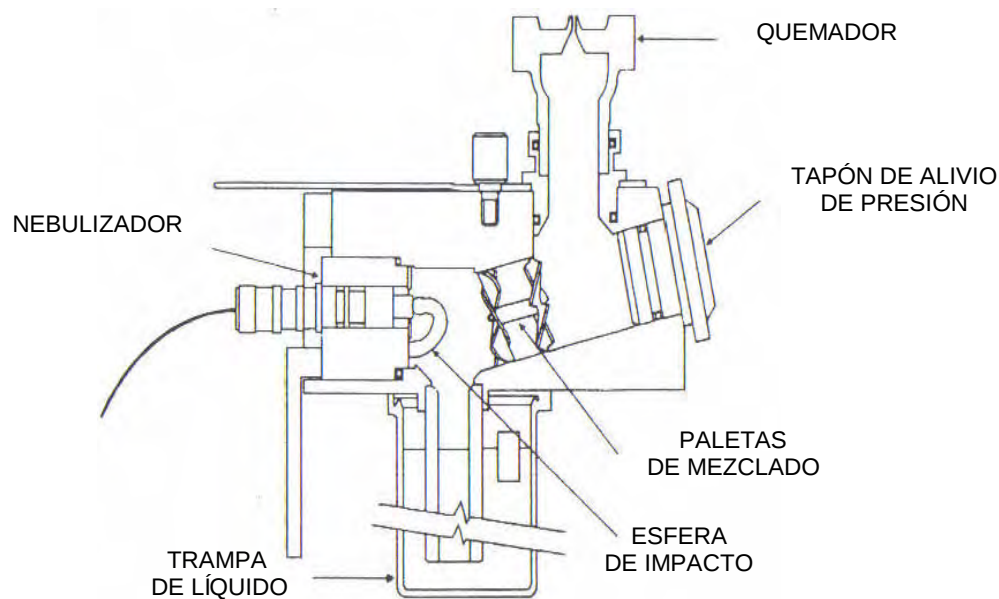


Figura 1.9. Cámara de atomizado utilizada en flama.

Quemador

La muestra (mezcla de gases) es acarreada hacia el quemador donde el oxidante y el combustible reaccionan violentamente, dando lugar a la formación de la flama. El quemador debe proporcionar un soporte adecuado y estable para la flama. Los quemadores usados en absorción atómica son alargados y estrechos para proporcionar un apropiado camino de interacción del vapor atómico con el haz de luz. Cada mezcla de gases (aire-acetileno u N_2O -acetileno) utiliza un quemador propio.

La figura 1.10 muestra un quemador universal que se utiliza para ambos tipos de flama (aire-acetileno y N_2O -acetileno).

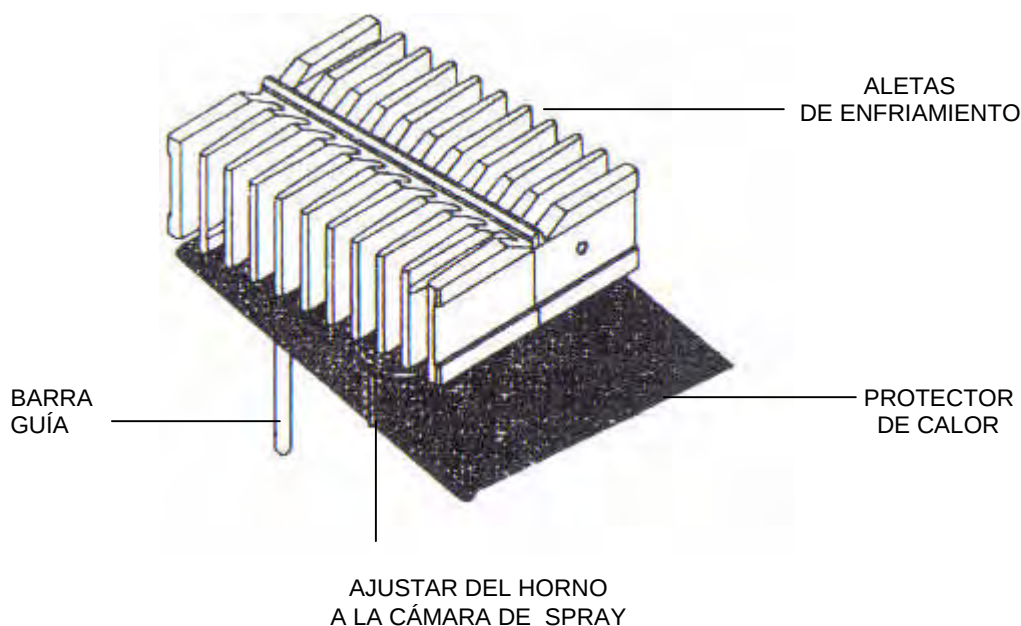


Figura 1.10. Quemador universal.

1.1.6.6 Detector [2]

La función del detector es convertir la radiación en una señal medible (normalmente eléctrica). La señal eléctrica es entonces amplificada y usada para dar una medida cuantitativa de absorción. El detector usado universalmente en instrumentos de absorción atómica es el tubo fotomultiplicador (FTM). Ningún otro dispositivo ofrece la misma sensibilidad sobre el intervalo de longitudes de onda de 190 a 850 nm requerido para el análisis de absorción atómica.

Tubo Fotomultiplicador

Este tubo funciona aprovechando un efecto de cascada; los electrones producidos cuando la luz incide sobre la superficie sensible no pasan directamente al colector cargado positivamente, sino que son atraídos hacia otra superficie sensible mantenida a un potencial positivo con relación a la superficie emisora inicial. La energía adicional que adquieren los electrones por efecto de esta diferencia de potencial da lugar a que, al alcanzar la nueva superficie sensible arranquen más electrones: el choque de un electrón puede originar la emisión de tres o cuatro electrones más. Estos son nuevamente atraídos hacia otra superficie sensible y el proceso se repite. Puede haber en total de ocho o diez superficies de este tipo dando lugar a un efecto multiplicador muy grande. Para que este efecto sea útil, debe ser estable y reproducible. Por tal motivo, para operar con tubos fotomultiplicadores es necesario disponer de una fuente de alimentación de energía especialmente estabilizada. La figura 1.11 muestra el esquema de un tubo fotomultiplicador.[8]

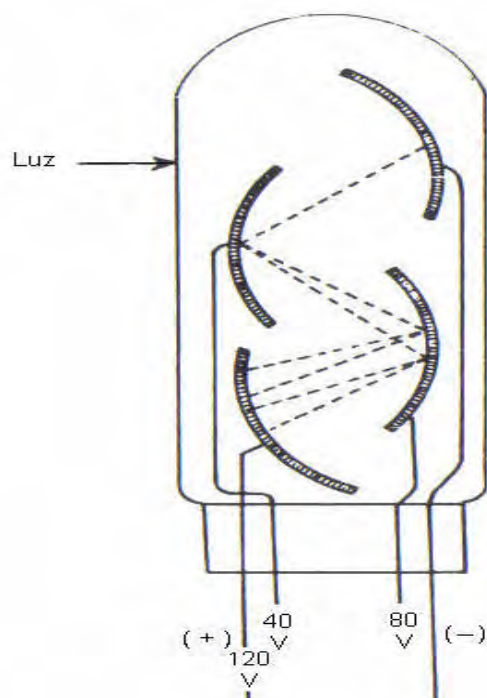


Figura 1.11. Esquema del tubo fotomultiplicador (FTM).

El detector recibe tres tipos de señal luminosa: señal de la lámpara de cátodo hueco, señal de la flama y señal oscura. En un análisis, la señal de la flama y la oscura son fuentes de ruido, por lo tanto deben ser eliminadas. Para tal efecto la señal eléctrica obtenida del detector se hace llegar a un pre-amplificador que diferencia la señal de la lámpara que llega en forma de pulsos (por demodulación sincrónica), de la flama y oscura que llegan en forma continua.

Una vez diferenciada solamente la señal de la lámpara pasa hacia un amplificador para ser aumentada con lo que se elimina una gran cantidad de señal inservible y ruidosa. La figura 1.12 muestra como se lleva a cabo dicho proceso.

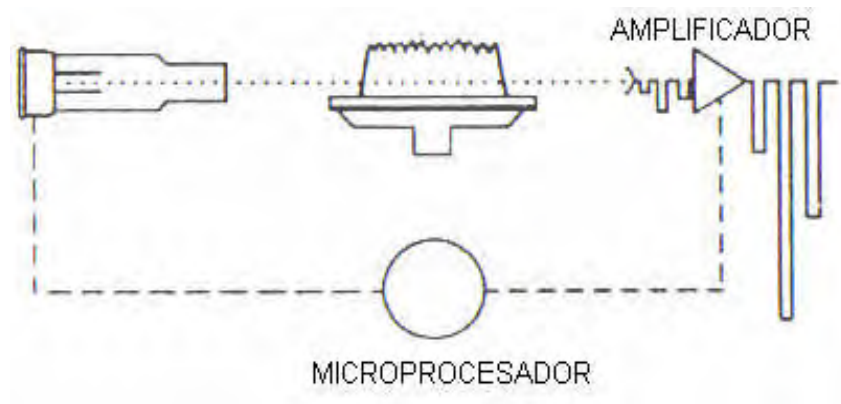


Figura 1.12. Diagrama de la demodulación sincrónica.

Sistemas de Lectura y Registro

Después de amplificada la señal, ésta puede interpretarse con una gran variedad de dispositivos de lectura:

- Registrador gráfico.
- Medidor analógico.
- Medidor digital.
- Impresor.
- Microprocesador Registrador e Impresor.
- Sistemas de Datos y Computadoras Centrales.

Las señales pueden promediarse o integrarse electrónicamente durante un período de tiempo, la curva de corrección puede aplicarse para compensar las calibraciones no lineales, y el valor pico de señales que cambian rápidamente pueden obtenerse.

Las lecturas de absorbancia pueden amplificarse para mejorar la precisión de la lectura, también puede incluirse la compensación de los reactivos en blanco.

1.1.7 Método de Adición Patrón [3]

Consiste en añadir cantidades conocidas de analito al problema, cuyo contenido en analito se requiere determinar. A partir del aumento de señal se deduce cuánto analito había en la muestra problema. Este método requiere una respuesta lineal frente al analito.

La adición patrón es especialmente apropiada cuando la composición de la muestra es desconocida o compleja y afecta a la señal analítica. En el análisis por emisión atómica se aspira una disolución de analito en una llama muy caliente que lo descompone en átomos energizados.

Los átomos emiten luz a frecuencias características de cada elemento. Ciertos componentes de la matriz (todo lo que hay en el problema además del analito) pueden reaccionar con los átomos del analito y convertirlos en moléculas que ya no emiten luz a la longitud de onda de trabajo. La composición de la matriz afecta, por consiguiente, a la magnitud de la señal analítica.

Puede ser que la matriz contenga componentes desconocidos, que como tales es imposible incluir en las disoluciones patrón al construir la curva de calibrado. Si se añade un pequeño volumen de disolución concentrada de patrón a una muestra desconocida, no cambia mucho la concentración de la matriz. El supuesto subyacente en la adición de patrón es que la matriz ejerce el mismo efecto sobre el mismo analito añadido que sobre el que hay en la muestra problema

En emisión atómica una muestra de concentración inicial desconocida de analito X_i da una intensidad de emisión I_x se añade después una concentración conocida de patrón, S, a una alícuota de la muestra y se mide la intensidad de emisión I_{s+x} de esta segunda disolución. La adición del patrón a la muestra modifica la concentración original del analito debido a la dilución. Se designa a la concentración diluida del analito por $[X_f]$ donde f significa “final” y a la concentración del patrón en la disolución final como $[S_f]$ (Recordar que las especies químicas X y S son la misma). Dado que la emisión es directamente proporcional a la concentración del analito, se tiene:

$$\frac{\text{Concentración de analito en la disolución final}}{\text{Concentración de analito + patrón en la disolución final}} = \frac{\text{Señal de la disolución final}}{\text{Señal de la disolución final}}$$

Ecuación de la adición patrón:

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_x}{I_{s+x}}$$

Procedimiento gráfico para la adición patrón

En la figura 1.13 se muestra el método gráfico de adición patrón, en el eje x se representa la concentración de patrón añadido después de haber sido mezclado con la muestra y la abscisa a ordenada cero es igual a la concentración del problema después de que este se ha diluido al volumen final.

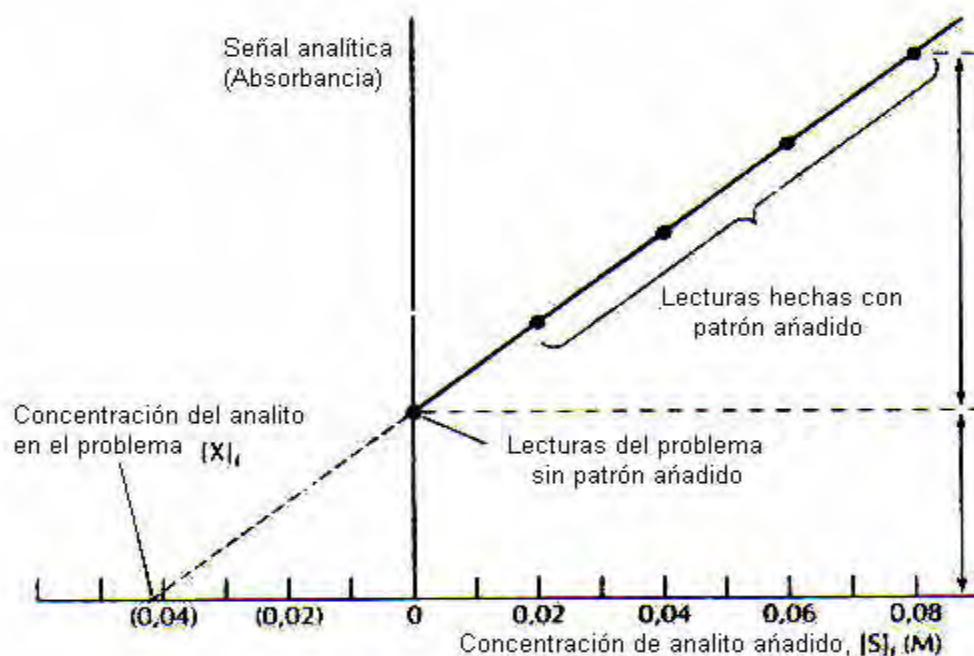


Figura 1.13. Tratamiento gráfico del método de adición patrón.

1.1.8 Aplicaciones

La espectrofotometría de absorción atómica se utiliza para el análisis cuantitativo de elementos metálicos en solución. En este tipo de técnica cada vez que se requiere analizar un elemento es necesario utilizar la lámpara correspondiente, por lo tanto la aplicación ideal es cuando se necesite analizar un pequeño número de elementos en un gran número de muestras. En especial, el análisis de aguas, que no necesitan disgregación previa, es uno de los campos dominados por esta técnica.

La espectrofotometría de absorción atómica es muy robusta tanto mecánica como analíticamente (es poco sensible a la impericia de los operarios), barata de adquisición y de mantenimiento, y versátil (si se desea analizar otro elemento tan

sólo se necesita comprar la lámpara correspondiente). Por todo ello el espectrofotómetro de absorción atómica es uno de los equipos básicos de cualquier laboratorio.[9]

Este método es muy específico y sensible, además de cómodo y rápido. Por ello posee una amplia aplicabilidad y se ha aprovechado en el análisis de numerosos materiales, entre ellos líquidos biológicos, materia vegetal, cemento vidrio y aguas naturales. Sus aplicaciones más importantes radican en la determinación de metales alcalinos y el calcio.[10]

1.2 INTRODUCCIÓN A LA CROMATOGRAFÍA

La cromatografía comprende un grupo de métodos que permiten separar, identificar y cuantificar compuestos presentes en mezclas complejas que no podrían separarse de otra manera. La cromatografía es una técnica que separa una mezcla de solutos basada en la velocidad de desplazamiento diferencial de los mismos que se establece al ser arrastrados por una fase móvil (líquida o gaseosa) a través de un lecho cromatográfico que contiene la fase estacionaria, la cuál puede ser líquida o sólida.

Cuando la separación involucra predominantemente un reparto simple entre dos fases líquidas inmiscibles, una estacionaria y la otra móvil, el proceso se llama cromatografía líquido-líquido (LLC). Cuando en la aptitud retentiva de la fase estacionaria intervienen principalmente fuerzas físicas de superficie, el proceso se denomina cromatografía líquido-sólido (LSC).

Otros métodos de cromatografía líquida difieren un poco en su modo de acción. En cromatografía de intercambio iónico (IEC) los componentes iónicos de la muestra se separan por el intercambio selectivo con contraiones de la fase estacionaria. En cromatografía de exclusión (EC) la fase estacionaria proporciona

una clasificación de moléculas, basada en su mayor parte en la geometría y el tamaño molecular.

Este método también se llama cromatografía de permeación en gel, en la química de los polímeros, y de filtración en gel, en la bioquímica. Cuando la fase móvil es un gas, los métodos se llaman cromatografía gas-líquido (GLC) y cromatografía gas-sólido (GSC). Los métodos cromatográficos más usuales se presentan en la figura 1.14[1]:

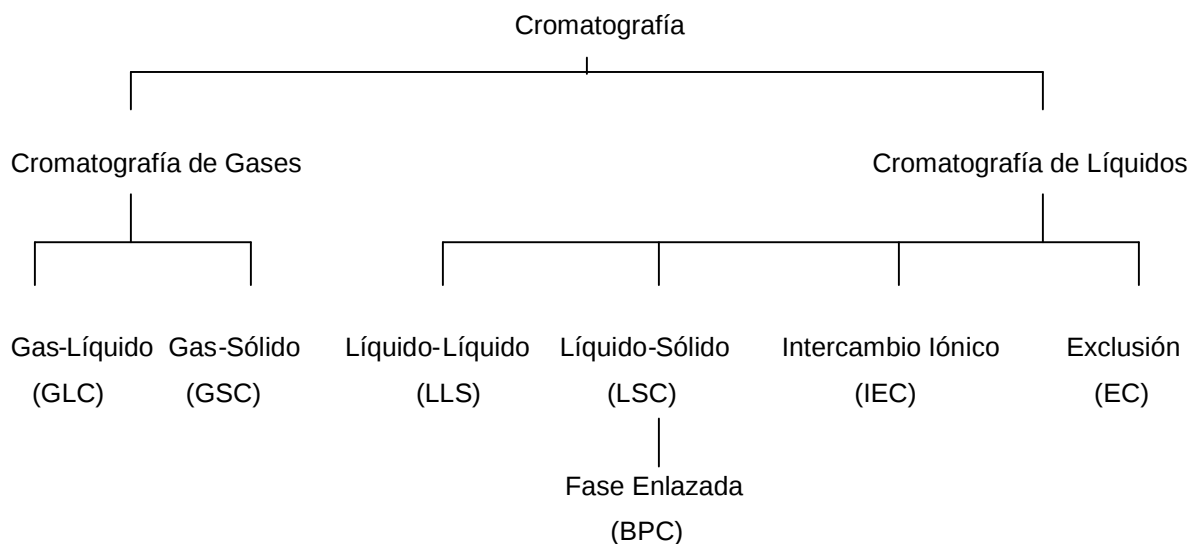


Figura 1.14. Clasificación de los métodos cromatográficos de acuerdo a la naturaleza de la fase estacionaria.

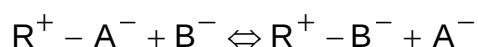
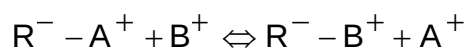
1.2.1 INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico se basa en la adsorción, la cual es un proceso de separación en el que ciertos componentes (iones) de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. Generalmente las pequeñas partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa

continuamente a través del lecho hasta que el sólido está prácticamente saturado y no es posible alcanzar ya la separación deseada, con lo cual el lecho se ha de regenerar.

En este tipo de separación los cambiadores de iones son redes tridimensionales de macromoléculas con ciertas cargas electrostáticas fijas por unidad estructural. Estas sustancias sólidas pueden tomar iones de una disolución electrolítica y ceder otros iones de la misma carga a la disolución en cantidad equivalente.

El proceso de cambio iónico se representa por las ecuaciones:



Donde R es la sustancia soluble en agua capaz del cambio iónico y A^{+0-} y B^{+0-} son los “iones móviles o contrarios”. Se denominan “co-iones” a los iones de la disolución con el mismo signo que la carga fija de la red (iones fijos). Un cambiador de cationes puede considerarse como un polímero cristalino y un cambiador de aniones como un polianión.

El proceso de cambio iónico es un equilibrio heterogéneo al que se le puede aplicar consideraciones termodinámicas y cinéticas. Se caracteriza por:

- a) Ser un proceso reversible en la mayor parte de los casos.
- b) Se trata de una separación con una interfase sólido- líquido.
- c) Las reacciones de intercambio tienen lugar de acuerdo con los principios de equivalencia y electroneutralidad.
- d) En muchos casos el equilibrio se alcanza con lentitud, por lo que la cinética es un aspecto importante a considerar.

- e) Influyen considerablemente los fenómenos físicos (difusión iónica) y físico-químicos (adsorción).
- f) Este proceso puede llevarse a cabo tanto en forma estática (técnica de baño) como dinámica (técnica de columna).[11]

En la figura 1.15 se muestra el comportamiento del soluto como partícula negativa junto con el disolvente en su paso por la resina: [3]

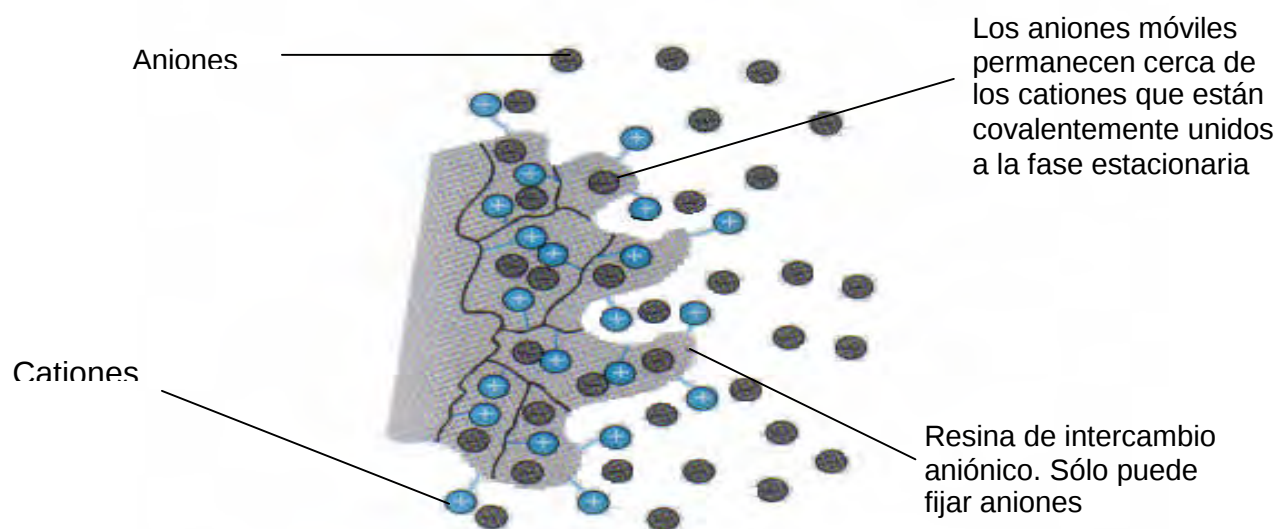


Figura 1.15. Resina de intercambio aniónico

1.2.1.1 Bases del Intercambio Iónico

Un intercambiador iónico se considera como una sustancia (sólida o líquida) insoluble en agua, que posee iones intercambiables con otros de la misma carga (mismo signo) presentes en el medio que está en contacto con el intercambiador.

Cada cambiador de iones posee un esqueleto (la matriz del cambiador) y grupos de cambio iónico (los grupos ionogénicos o grupos funcionales). El grupo ionogénico se encuentra dividido en dos partes:

- a) Una parte, denominada ion fijo, está unido fuertemente a la matriz mediante enlaces covalentes.
- b) Los iones móviles o contraiones¹ poseen carga opuesta a la de los iones fijos y, normalmente, se unen a éstos mediante fuerzas de tipo electrostático en número suficiente para asegurar la neutralidad eléctrica.

Durante el proceso de intercambio, los iones de carga opuesta (en relación con los contraiones) se difunden junto con los contraiones presentes en disolución hasta el cambiador. Estos iones, que poseen carga del mismo signo que los iones fijos, no se consideran parte del cambiador, y son denominados co-iones.[12]

Por lo tanto se hace énfasis a dos tipos de intercambio:

- La reacción de intercambio iónico (catiónico) que implica a los iones H^+ y Na^+ puede representarse como:



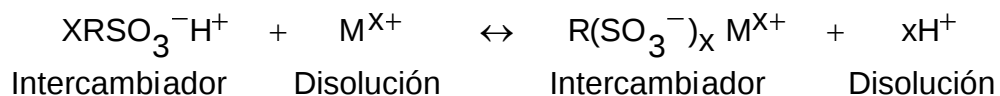
¹ Los contraiones forman parte del cambiador iónico y pueden ser intercambiados por una cantidad equivalente de iones (del mismo tipo de carga) presentes en la disolución que está en contacto con el intercambiador.[12]

En dónde:

- I. R es la matriz del cambiador
- II. H^+ es el contraión
- III. $-SO_3^-H^+$ es el grupo ionogénico o ionógeno
- IV. Cl^- es el co-ión

En la ecuación anterior cuando se pone en contacto un cambiador iónico $(R-SO_3^-H^+)$ con una disolución de NaCl el grupo ionogénico, $-SO_3^-H^+$, se ioniza dando lugar al ión $-SO_3^-$, y, por otro lado, el contraión inicial H^+ es intercambiado por el contraión Na^+ . Al mismo tiempo, los iones Cl^- de la disolución salina (los co-iones), se difunden desde la disolución hasta el cambiador.

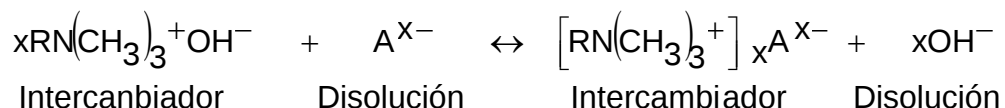
El ión fijo $-SO_3^-$ es monovalente y estará a un número exactamente igual de contraiones monovalentes, haciendo que todo el conjunto sea eléctricamente neutro:



En dónde:

M^{X+} = es el contraión (catión) que se intercambia por H^+

Análogamente, el proceso de intercambio entre un cambiador iónico (aniónico) con grupos fijos catiónicos $(-N(CH_3)_3^+)$ y el anión A^{X-} puede ilustrarse mediante el siguiente equilibrio:



En donde:

A^{X-} = es el contraión (anión) que se intercambia por OH^-

1.2.1.2 Clasificación de las Sustancias Intercambiadoras de Iones

Naturaleza del grupo ionogénico

Atendiendo a la naturaleza del grupo ionogénico se puede hablar de dos tipos de cambiadores:

- Catiónicos.
- Aniónicos.

Los cambiadores que poseen un solo tipo de grupo ionogénico se denominan monofuncionales (homoiónicos), y polifuncionales aquellos que poseen más de un tipo de grupo ionogénico. Los cambiadores bifuncionales poseen dos grupos ionogénicos diferentes. En un grupo ionogénico de un cambiador iónico pueden estar presentes diferentes iones intercambiables (contraiones). Para diferenciar qué tipo de ión se encuentra unido al cambiador se utiliza el nombre del ión en cuestión, seguido del término forma.

Por ejemplo, $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, significa que el cambiador iónico se encuentra en la forma H^+ (ácida), es decir, los contraiones son H^+ si se intercambia el ion H^+ por iones Na^+ o Ag^+ el intercambiador se encontrará en la forma sodio o plata.

Análogamente, en la forma básica de un intercambiador aniónico, los contraiones son grupos OH^- ($-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$) o bien los grupos ionogénicos forman una base no cargada ionizable como por ejemplo, $-\text{NH}_2$ (que puede ionizarse según: $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^-$). Si los contraiones son Cl^- el cambiador se encontrará en la forma cloruro. Según su constitución química los cambiadores de iones pueden clasificarse en:

1. *Cambiadores catiónicos y aniónicos.* En la mayoría de las aplicaciones analíticas se utilizan cambiadores catiónicos o aniónicos, preferiblemente monofuncionales. La causa principal de la acción separativa del proceso de intercambio iónico es la atracción electrostática selectiva entre los grupos iónicos fijos y los contraiones.

Los cambiadores de iones que poseen cationes como contraiones se denominan cambiadores catiónicos (intercambian cationes). Los cambiadores de iones capaces de intercambiar aniones (poseen aniones como contraiones), se denominan de forma general cambiadores aniónicos. También se utiliza el término resina de intercambio catiónico o aniónico, cuando se trata de polímeros orgánicos sintéticos.

Los cambiadores iónicos poseen grupos ionogénicos ionizados o ionizables. Sus propiedades como cambiador iónico estarán presentes solamente para aquellos valores de pH en los cuales los grupos ionogénicos se encuentren ionizados. El término fuerte y débil, aplicado a las resinas de intercambio iónico, indica cómo varían las propiedades de intercambio con el pH.

Dependiendo del rango de pH en que el grupo ionógeno se encuentre ionizado se pueden clasificar en:

- Intercambiadores catiónicos de ácido fuerte (*SCX-Strong Cation eXchangers*). Los grupos ionogénicos se encuentran ionizados en un intervalo muy amplio de pH. El grupo más representativo es el ácido sulfónico, $-\text{SO}_3\text{H}$ que se encuentra totalmente ionizado por encima de $\text{pH} = 2$. Pueden utilizarse tanto con disoluciones ácidas como neutras o alcalinas. De ácido moderadamente fuerte el grupo fijo fosfato $-\text{PO}_3\text{H}$

- Intercambiadores catiónicos de ácido débil (*WCX-Weak Cation eXchangers*). Funcionan como cambiadores solamente en medio poco ácido. Un ejemplo de este tipo de intercambiadores son aquellos que poseen el grupo carboxílico COOH^- . Estos grupos solamente se ionizan totalmente en medio alcalino, por lo cual dichos intercambiadores se emplean con disoluciones de $\text{pH} > 7$. Entre otros también se encuentra el grupo fijo fenol - O.

- Intercambiadores aniónicos de base fuerte (*SAX-Strong Anion eXchangers*). Poseen grupos ionogénicos que se encuentran ionizados en un amplio intervalo de pH, como es el caso de los cambiadores de amonio cuaternario, en los cuales los grupos de intercambio, $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+\text{OH}^-$, se encuentran totalmente ionizados hasta un pH, aproximadamente, de 10.

Y nitrógenos cuaternarios $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ó $-\text{NR}_3$, bifuncionales que poseen dos grupos ácidos - O, - SO_3 ó básicos $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$.

- Intercambiadores aniónicos de base débil (*WAX-Weak Anion eXchangers*). Poseen grupos amonio (ternario, secundario o primario) que estarán protonados, (por ejemplo, $-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{R}-\text{NH}_3 + \text{OH}^-$), y así actuar como

cambiadores aniónicos, solamente a valores de pH relativamente bajos. Su capacidad de intercambio disminuye al aumentar el pH. En la tabla 1.1 se incluye una lista resumida de las resinas cambiadoras más usuales:

Tipo	Estructura	Grupo Funcional	Nombre Comercial
Ácido Fuerte	Poliestireno reticular	$-SO_3H$	Amberlita IR-120 Amberlita 200 Dowex 50 Dowex 50W AG 50 (o 400W) Zeokarb 225
Ácido menos fuerte	Poliestireno reticular	$-PO(OH)_2$	Duolite C-60 (o 61)
Ácido débil	Ácido acrílico polimerizado	$-COOH$	Amberlita IRC-50 Zeokarb 226
Quelante	Poliestireno reticular	$-CH_2N(CH_2COONa)_2$	Dowex A-1
Base fuerte tipo 1	Poliestireno reticular	$-CH_2NMe_3Cl$	Amberlita Dowex I (o 21K) AG 1
Base fuerte tipo 2	Poliestireno reticular	$-C_1H_2NMe_2Cl$ CH_2CH_2OH	Dowex 2 AG 2
Base débil	Poliestireno reticular	$-CH_2NHMe_2OH$ $-CH_2NH_2MeOH$	Amberlita IR-45 Dowex 3
Bifuncional	Polímero fenol-formaldehído	$-OH$ y $-SO_3H$ $-OH$ y $-CH_2SO_3Na$	Zeokarb 215
Retrasadora de iones (anfótera)	Ácido poliacrílico lineal entrelazado con Dowex 1	$-COONa$ y $-CH_2NMe_3Cl$	Retardation 11 a 6 AG 11 a 8

Tabla 1.1. Resinas cambiadoras de iones

La alta densidad de carga de las resinas de poliestireno y la hidrofobicidad de su matriz provoca que las moléculas altamente cargadas como las proteínas se desnaturalicen, y/o se usan de forma irreversible a la resina. [12]

1.2.1.3 Naturaleza química de los intercambiadores

Según su constitución química, los cambiadores iónicos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica tanto naturales como sintéticos.

1. *Los intercambiadores inorgánicos* de iones fueron los primeros cambiadores de iones conocidos. Así, los silicatos naturales (zeolitas) y los aluminosilicatos sintéticos (conocidos como permutitas), se utilizaron en el ablandamiento de aguas duras o calcáreas.

Aparte de estos compuestos, que presentan escasas aplicaciones analíticas, existen otros cambiadores sintéticos de naturaleza inorgánica, que exhiben generalmente una alta estabilidad frente al calor y la radiación, por lo que han sido utilizados principalmente en la separación de compuestos radiactivos; pueden dividirse en varios tipos:

- a) Óxidos hidratados [principalmente de Zr (IV), Hidróxidos de Cromo III y Torio].
- b) Sales ácidas de metales polivalentes (como el fosfato de circonio).
- c) Sales de heteropoliácidos.
- d) Ferrocianuros insolubles.
- e) Diversos sólidos como sulfuros, sulfatos de cationes alcalinotérreos, etc.

Los materiales de intercambio iónico basados en sílice han sido desarrollados específicamente para las aplicaciones de HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución). La sílice es un polímero inorgánico macroporoso capaz de soportar elevadas presiones.

Aunque la presencia de los grupos silanol le confieren propiedades intercambiadoras, normalmente dichos grupos se utilizan para introducir diferentes grupos ionogénicos mediante derivatización con cadenas hidrocarbonadas que incluyen los grupos cambiadores.

2. *Los cambiadores orgánicos* de iones, pueden ser también:

a) *De Origen Natural*: Productos basados en polisacáridos entrecruzados (cambiadores de iones Sephadex). Por oxidación parcial o sulfonación de sustancias celulósicas se obtienen cambiadores catiónicos con grupos – OH, -COOH, - SO₃H, de aplicación limitada.

b) *Resinas sintéticas*: Son fabricadas artificialmente, son resinas cambiadoras de iones, son polímeros orgánicos sintéticos a los que se incorporan mediante diversos procedimientos los grupos ionogénicos que los convierte en cambiadores. Los grupos ionizados o ionizables que pueden contener son: -COOH, -SO₃H, -SO₃Na, -NH₃ClO, - NMe₃ClO, etc. Y son las de mayor uso industrial. [12]

1.2.1.3.1 Formación del polímero (resina)

Las resinas son polímeros orgánicos sintéticos a los que se les incorpora mediante diversos procedimientos los grupos iónicos fijos que los convierten en

cambiadores. Se menciona a continuación la formación de la resina aniónica y catiónica por adición:

- **Obtención de resinas de poliestireno:** Si una mezcla de estireno y divinilbenceno (DVB) se calientan con un catalizador apropiado, las moléculas de estireno forman cadenas poliméricas lineales (polímero entrecruzado por copolimerización), mientras que las moléculas de DVB forman puentes entre las mismas, como se muestra en la figura 1.16:

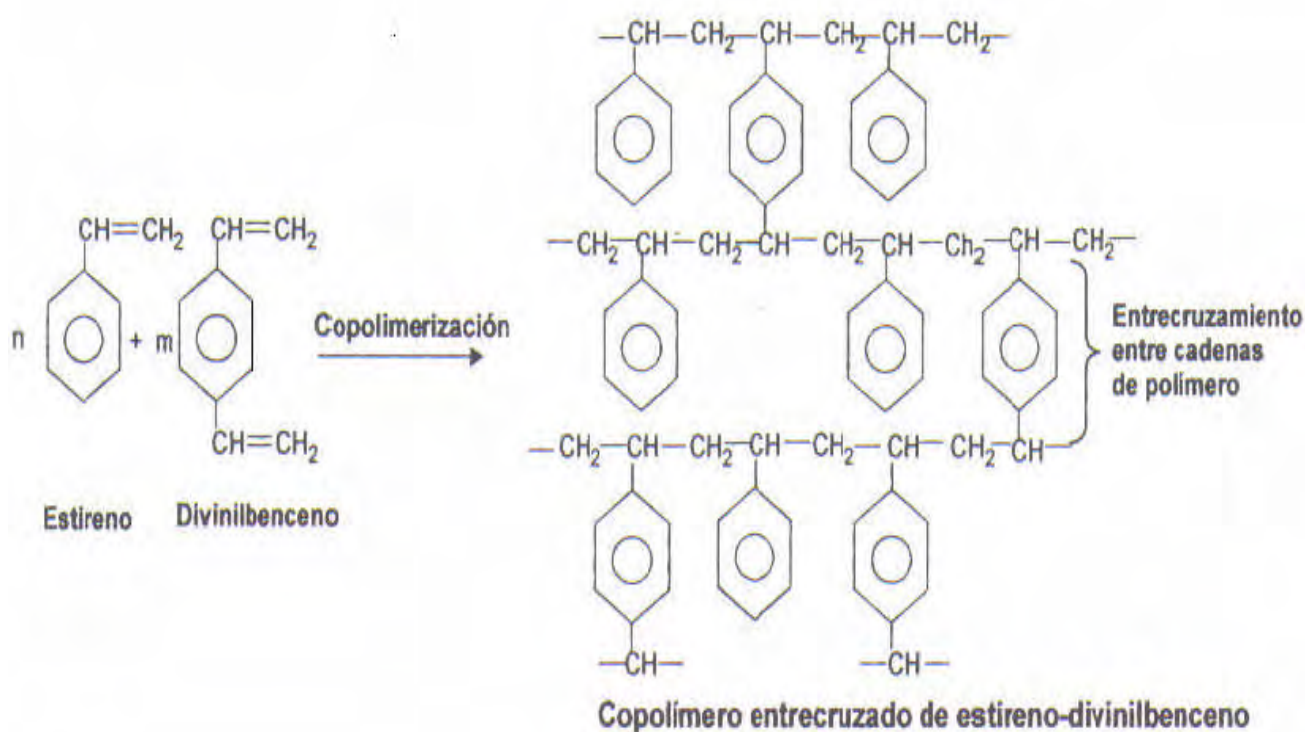


Figura 1.16. Entrecruzamiento de la resina estireno-divinilbenceno

El entrecruzamiento es esencial para obtener un polímero insoluble que mantenga la estructura de resina en presencia de una disolución de electrólito. Sus características más importantes se mencionan mas adelante.[12]

Una vez que se ha obtenido la resina de PS-DVB se trata con los reactivos adecuados para introducir los grupos ionogénicos en los anillos bencénicos. Por ejemplo, los anillos de benceno se pueden modificar produciendo una resina de intercambio catiónico, si contiene grupos sulfonato $-\text{SO}_3^-$, o una resina de intercambio aniónico, si contiene grupos amonio $-\text{NR}_3^+$. [3]

1.2.1.4 PROPIEDADES GENERALES

1.2.1.4.1 Reticulación o Entrecruzamiento

El grado de entrecruzamiento de una resina de cambio iónico se mide por la proporción de monómeros de estireno y de DVB utilizada para la síntesis.

Los valores de entrecruzamiento se indican con la notación Xn, localizada a continuación del nombre comercial de la resina, siendo “n” un número que varía entre 1 y 32 para las resinas comerciales. Indica el porcentaje en peso de DVB añadido a la mezcla inicial de copolimerización. Por ejemplo, una resina Dowex 1-X8 contiene un 8% de DVB.

El grado de entrecruzamiento tiene una influencia decisiva sobre las propiedades físicas (porosidad, hinchamiento, resistencia mecánica) y cambiadoras (capacidad, selectividad, cinética) de la resina.

Los intercambiadores iónicos que contienen en su esqueleto DVB se hinchan en disoluciones acuosas (u otro disolvente adecuado). Si el grado de entrecruzamiento es bajo (< % de DVB) la resina será muy porosa, se hincha considerablemente permitiendo que los iones (de diferentes tamaños) se puedan

difundir fácilmente a través del cambiador, permitiendo así el equilibrio rápido del soluto entre el exterior e interior de las partículas de la resina.

Sin embargo, esta hidratación disminuye la densidad de grupos de intercambio, así como la selectividad de la resina. La fortaleza mecánica del esqueleto disminuye al disminuir la proporción de DVB y si el grado de entrecruzamiento es muy pequeño las resinas pueden llegar a disolverse en agua (se desmoronan).

Si el grado de entrecruzamiento es elevado, la resina:

- a) Es más sólida y tiene mayor resistencia.
- b) Presenta alta selectividad.
- c) Tiene baja porosidad.
- d) No se hincha con facilidad.
- e) Determina una velocidad pequeña del proceso de intercambio.
- f) Ofrece una capacidad pequeña de intercambio referido a resina seca.[12]

Las resinas de polimerización habituales poseen de un 6% a un 8% de contenido nominal de DVB. Ejemplos de resinas con distintos grados de reticulación.[11]

Dowex 50 Ácido Fuerte

Dowex 1 y 2 Base Fuerte

Dowex X-4 4% de DVB + 96% de Estireno.

1.2.1.4.2 Estabilidad

Se afecta la estabilidad de las resinas de dos maneras:

- a) **Pérdida de reticulación.** A mayor grado de entrecruzamiento, mayor es la estabilidad térmica, ejemplo:

R - SO₃H con 8% de DVB a 150 °C no se altera.

R - SO₃H con 0.5% de DVB a 50 °C la pérdida de reticulación es irreversible.

- b) **Pérdida de Grupos Ionogénicos.** Desde el punto de vista de la corrosión química, las resinas resisten la acción de ácidos y bases fuertes y de oxidantes y reductores no fuertes, pero son atacadas por agentes redox potentes como permanganato, dicromato, ácido nítrico en caliente, etc.

Las resinas de poliestireno sulfonadas y de base fuerte se deterioran rápidamente por la acción radiactiva de los iones, lo que las inhabilita para la desionización de aguas de refrigeración de reactores nucleares; las resinas de condensación y los cambiadores inorgánicos son mucho más resistentes. Debe considerarse la resistencia mecánica referida al deterioro externo de las bolitas debido a su uso y a la presión a que son sometidas en ciertos procesos.[11]

1.2.1.4.3 Capacidad de Intercambio

Es una medida cuantitativa del número de contraiones intercambiables que

puede contener una resina. La capacidad de intercambio se define normalmente en función del número de grupos ionogénicos que contiene la resina, que está directamente relacionado con la composición de su matriz (grado de entrecruzamiento) y puede expresarse de diferentes formas. En cuanto a las unidades utilizadas, normalmente se expresa en miliequivalentes por unidad de masa, g, de resina seca en la forma H^+ para los cambiadores catiónicos y en la forma cloruro, Cl^- para los aniónicos.

Los intercambiadores iónicos tienen una capacidad de cambio comprendida entre 2 y 10 miliequivalentes por gramo. La mayoría de los procesos de intercambio se llevan a cabo con resinas, que son geles elásticos, que se hinchan de modo considerable en el agua u otros disolventes polares. La capacidad de cambio de los intercambiadores se usa frecuentemente en función del número (miliequivalentes), de grupos ionogénicos por mililitro de resina húmeda totalmente hinchada.

Sin embargo, la capacidad práctica (disponible) de intercambio va a depender de la selectividad del grupo funcional por el contraión y de las características de la disolución en contacto con el intercambiador iónico (concentración, fuerza iónica, pH, temperatura, etc.).[12]

1.2.1.4.4 Tamaño de Poro

Juega un papel importante en la selectividad de los cambiadores iónicos, puesto que los materiales que tienen los poros pequeños, no son adecuados para la recepción de iones de un cierto tamaño (efecto tamiz).

El tamaño de partícula se selecciona por tamizado de las resinas. Puede expresarse indicando el diámetro de partícula o, más frecuentemente, en tamaño de malla (mesh/size). Las partículas de tamaños comprendidos entre 0.297-0.149 mm (50-100 mallas U.S.), o superiores se utilizan en separaciones no cromatográficas. En aplicaciones cromatográficas, el tamaño de partícula es menor, en cromatografía de alta resolución se usan partículas de 0.001-0.010 mm. Por lo tanto cambiadores iónicos de estructura y tamaño de poro uniforme pueden ser aplicados a la separación de iones sobre la base de su tamaño.

Las resinas se suministran con un tamaño de partícula controlado. Cuanto menor sea el tamaño de partícula más eficaz es la separación (el proceso de intercambio es más rápido), aunque si se utilizan en columnas al reducir el tamaño de partícula, los lechos se hacen mas compactos y es necesario utilizar presiones elevadas para conseguir una velocidad de flujo adecuada.[12]

En el caso de las resinas, un tamaño de malla de 100/200 es adecuado para la mayoría de los trabajos. El número de malla más alto (menor tamaño de partícula) da por resultado mejores separaciones pero hace más lenta la operación de la columna. Las partículas de mayor tamaño son útiles en el caso de separaciones a gran escala o para los procesos por lotes en los que son importantes la velocidad o el asentamiento rápido de la resina en suspensión.

La selectividad de una resina aumenta con la cantidad de enlaces cruzados, pero la velocidad con que se alcanza el equilibrio disminuye. En el caso de los geles, el tamaño de la macromolécula es determinante para definir la dimensión mínima de poro que puede utilizarse.[3]

En la tabla 1.2 se encuentran los tamaños de grano más habituales expresados en diámetro (mm) o en tamaño de malla (mesh Size).[11]

Tamaño de grano de las resinas cambiadoras		
Aplicación	Tamaño	
	Diámetro (mm)	De Malla
No cromatográfica	0.3 – 0.15	50 – 100
Cromatográfica	0.15 – 0.075	100 – 200
	0.075 – 0.04	200 – 400
HPLC (Cromatografía de Líquidos de Alta Eficacia)	0.01 – 0.001	400

Tabla 1.2. Tamaño de grano de las resinas cambiadoras

1.2.1.4.5 Hinchamiento

Los cambiadores iónicos pueden variar de volumen tomando o cediendo disolvente. Los cambiadores de tipo silicato tienen un poder de hinchamiento bajo debido a la rigidez de su enrejado. Las resinas, en cambio, tienen gran capacidad de hinchamiento debido a su estructura de gel elástico.[2]

Cuando una resina se pone en contacto con agua (u otro disolvente apropiado), se produce la solvatación de los grupos ionogénicos y la disolución de sus grupos funcionales.

Las resinas poseen una estructura tridimensional elástica en la que pueden penetrar los líquidos con los que se encuentran en contacto. De hecho las

moléculas de agua penetran en la resina causando que ésta se hinche, tal como se muestra en la figura 1.17:

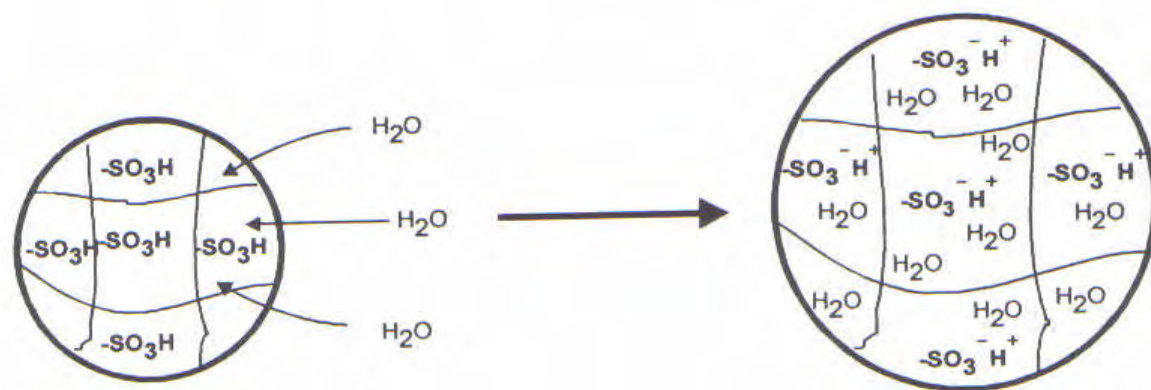


Figura 1.17. Representación esquemática del proceso de hinchamiento de una resina de intercambio iónico

La causa inmediata del hinchamiento es que, bajo la influencia de la alta concentración iónica que existe dentro del cambiador, aparece una presión osmótica considerable (o una diferencia de presión con la disolución exterior). Esta presión osmótica, que tiende a disminuir la concentración iónica interna tomando disolvente e hinchando la resina, está en equilibrio las fuerzas elásticas de la resina.

Las cadenas de la resina son forzadas a separarse y la resina adquiere una estructura porosa más abierta. Las moléculas de agua pueden pasar libremente desde la disolución externa hacia el interior de la resina y a través de ella. Por ejemplo:

Si se considera una resina sulfonato en forma H^+ en contacto con agua, los iones H^+ se encontrarán solvantados por moléculas de agua pero no pueden

salir de la resina si ésta está bañada únicamente por agua, puesto que tiene que cumplirse la electroneutralidad.

Si hay iones en la disolución éstos pueden penetrar también en la resina , y de hecho es necesario que ocurra esto si queremos que se produzca un proceso de intercambio iónico a través de la resina y no sólo justo en su superficie.

Puesto que el sistema debe ser eléctricamente neutro, en la resina deben poder penetrar no solamente los contraiones, sino también los co-iones.

Resumiendo, puede decirse que el agua que penetra en la resina ejerce fundamentalmente las siguientes acciones:

- (a) Hinchaba los granos de la resina y solvata los grupos ionogénicos de la misma, de forma que los grupos de ácido fuerte ($-\text{SO}_3\text{H}$) o base fuerte ($-\text{R}_4\text{NOH}$) se disocian totalmente mientras que los de ácido débil (Por ejemplo, $-\text{CO}_2\text{H}$) se disocian parcialmente.
- (b) Por otra parte, el agua que penetra en una resina diluye la disolución creada en el interior de la misma.

El hinchamiento de una resina de intercambio iónico depende de:

- **La naturaleza de la matriz de la resina.** La capacidad de hinchamiento de una resina es inversamente proporcional grado de entrecruzamiento. Así, una resina de poliestireno lineal se hincha sin límites en agua.

- **La naturaleza y concentración de los grupos ionogénicos.** El hinchamiento de resinas débiles ácidas y básicas en las formas H^+ y OH^- , respectivamente, es bajo debido a la baja hidratación de sus grupos ionogénicos. El hinchamiento es mayor cuando los grupos ionogénicos se encuentran totalmente disociados.

El hinchamiento aumenta al aumentar el número de grupos intercambiadores por unidad de masa de resina; es decir, aumenta al aumentar la capacidad de la resina.

- **El tipo de contraión.** El hinchamiento disminuye cuando aumenta la valencia del ion absorbido. Puesto que el tamaño y la solvatación de los iones de la misma valencia son variables, el volumen de una resina húmeda depende también de la naturaleza del ion de la misma carga.

Por ejemplo: Ión Li^+ asociado al $-SO_3^-$ el hinchamiento es mayor que en Na^+ o K^+ . $Li^+ \ll$ radio iónico (más pequeño) se solvata más fuerte que el Na^+ o K^+ .

Por lo tanto, el volumen de una resina aumenta con el tamaño de los iones hidratados, pero no proporcionalmente, puesto que la resina puede tomar moléculas de agua no unidas a los iones que se retienen.

- **La composición de la disolución externa.** Si se incrementa la concentración de electrolito, el hinchamiento disminuye, puesto que la diferencia entre la disolución externa e interna es menor, la presión osmótica es menor. Si se sustituye el agua por una disolución iónica mas concentrada,

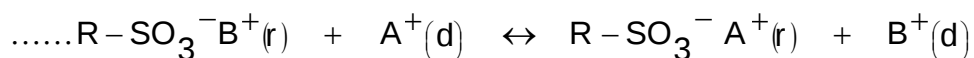
la presión osmótica disminuye y el hinchamiento también, de ahí la disminución de altura de una columna de resina $R-SO_3H$ lavada con H_2O y lavada con HCl 1M.

Por ejemplo: el hinchamiento de una resina de una disolución acuosa es el resultado de la naturaleza fuertemente hidrofílica de los grupos ionogénicos. El grado de solvatación en el caso de los diferentes disolventes está relacionado con el carácter polar del disolvente, siendo menor la solvatación en disolventes que tienen carácter dipolar pequeño. Según esto, las resinas cambiadoras se hincharán más en los disolventes mas polares que en los menos polares.[12]

1.2.1.4.6 Coeficiente de Selectividad

Como ya se ha mencionado los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo presentes en el cambiador iónico.

Como un ejemplo se considera la reacción entre los iones A^+ presentes en la disolución, con una resina de ácido sulfónico en la forma B^+ . El intercambio entre los iones A^+ y B^+ viene dado por el siguiente equilibrio:



El subíndice (r) corresponde a la fase resina o cambiador y (d) a la fase disolución.

La constante de equilibrio en función de concentraciones puede expresarse como:

$$K_B^A = K_{A/B} = \frac{[B^+]_{(d)} [A^+]_{(r)}}{[A^+]_{(d)} [B^+]_{(r)}}$$

La constante de concentración, $K_{A/B}$, llamada también *coeficiente de selectividad*, se utiliza para la evaluación de la selectividad de los cambiadores aniónicos y catiónicos. Expresa de forma cuantitativa la capacidad de un cambiador iónico para seleccionar uno de dos iones (A^+ y B^+), presentes en la misma disolución, o bien la afinidad de una determinada resina en la forma B^+ por un determinado ión (en este caso A^+).

La nomenclatura utilizada en esta constante para los iones involucrados en el intercambio debe indicarse en el subíndice. Por ejemplo, en el intercambio de Cs (en la disolución) por NH_4^+ (en el intercambiador) se denota como:

$K_{NH_4}^{Cs}$, en donde el superíndice (Cs) se refiere a los iones presentes en disolución y el subíndice (NH_4) a la forma del intercambiador.

Por ejemplo utilizando la tabla 1.3 puede calcularse el coeficiente de selectividad para el intercambio entre una disolución de sal de Cesio y la resina Dowex X-16 en la forma NH_4^+ :

$$K_{NH_4}^{Cs} = K_{Cs/NH_4} = \frac{K_{Cs/H}}{K_{NH_4/H}} = \frac{3.17}{2.27} = 1.39$$

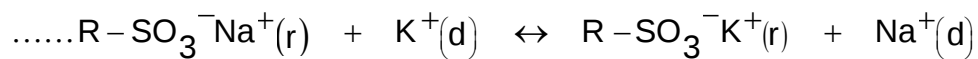
El valor del coeficiente de selectividad predice el comportamiento (o afinidad) de un ión respecto a una resina en una forma determinada. Así, si K_{Cs/NH_4} es > 1 , significa que el ión Cesio será mas retenido en la resina que el ión amonio.[12]

<i>Cationes</i>	<i>4% DVB</i>	<i>8% DVB</i>	<i>16% DVB</i>
H ⁺	1.00	1.00	1.00
Li ⁺	0.76	0.79	0.68
Na ⁺	1.20	1.56	1.61
NH ₄ ⁺	1.44	2.01	2.27
K ⁺	1.72	2.28	3.06
Rb ⁺	1.86	2.49	3.14
Cs ⁺	2.02	2.56	3.17
Ag ⁺	3.58	6.70	15.6
UO ₂ ²⁺	0.79	0.85	1.05
Mg ²⁺	0.99	1.15	1.10
Zn ²⁺	1.05	1.21	1.18
Co ²⁺	1.08	1.31	1.19
Cu ²⁺	1.10	1.35	1.40
Cd ²⁺	1.13	1.36	1.55
Ni ²⁺	1.16	1.37	1.27
Mn ²⁺	1.15	1.43	1.54
Ca ²⁺	1.39	1.80	2.20
Sr ²⁺	1.57	2.27	3.16
Pb ²⁺	2.20	3.46	5.65
Ba ²⁺	2.50	4.02	6.52
Cr ³⁺	1.60	2.00	2.50
Ce ³⁺	1.90	2.80	4.10
La ³⁺	1.90	2.80	4.10

Tabla 1.3. Coeficientes de selectividad relativos a H⁺ en una resina sulfónica Dowex – 50 con diferente grado de entrecruzamiento expresado por el porcentaje de divinilbenceno (DVB).

“Relación entre el coeficiente de Distribución y el Coeficiente de Selectividad”

El fenómeno de intercambio iónico consiste en utilizar el denominado coeficiente de reparto o distribución, que se define como la relación entre la concentración de un ión en la resina y su concentración en la disolución en equilibrio en ella, ejemplo:



Los coeficientes de distribución del Sodio, D_{Na^+} y Potasio D_{K^+} serán:

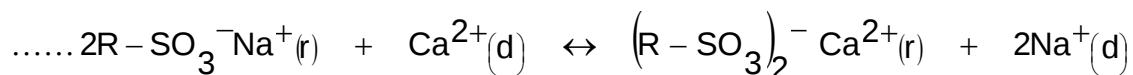
$$D_{\text{Na}} = \frac{[\text{Na}^+]_{(\text{r})}}{[\text{Na}^+]_{(\text{d})}} \quad \text{y} \quad D_{\text{K}} = \frac{[\text{K}^+]_{(\text{r})}}{[\text{K}^+]_{(\text{d})}}$$

Al dividir los coeficientes de reparto del potasio se obtiene:

$$\frac{D_{\text{K}}}{D_{\text{Na}}} = \frac{\frac{[\text{K}^+]_{(\text{r})}}{[\text{K}^+]_{(\text{d})}} \frac{[\text{Na}^+]_{(\text{d})}}{[\text{Na}^+]_{(\text{r})}}}{1} = K_{\text{Na}}^{\text{K}}$$

Es decir, se obtiene el coeficiente de selectividad de la resina para los dos iones. Este es el caso mas simple que puede presentarse, pero no el mas frecuente, porque a veces los iones intercambiados no poseen la misma carga.

Un ejemplo en el que los iones intercambiados no poseen la misma carga se presenta cuando en la resina catiónica anterior se tiene en la disolución el ión Calcio, el cual presenta, el siguiente equilibrio de intercambio:



Con una constante de intercambio:

$$K_{\text{Ca}/\text{Na}} = K_{2\text{Na}}^{\text{Ca}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{(r)} [\text{Na}^+]_{(d)}^2}{[\text{Na}^+]_{(r)} [\text{Ca}^{2+}]_{(d)}}$$

El coeficiente de distribución de Calcio está relacionado con la constante de equilibrio de la siguiente forma:

$$D_{\text{Ca}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{(r)}}{[\text{Ca}^{2+}]_{(d)}} = K_{2\text{Na}}^{\text{Ca}} = \frac{[\text{Na}^+]_{(r)}^2}{[\text{Na}^+]_{(d)}^2}$$

Por lo tanto, cuánto más pequeña es la concentración de Ca^{2+} en disolución, mayor será la concentración de Calcio en la resina, es decir, mayor será el coeficiente de reparto.

Este efecto será más pronunciado cuanto mayor sea la diferencia entre las cargas de los iones puestos en juego en el intercambio, presentando mas afinidad el cambiador por el ión que tenga mayor carga. Es decir, cuando mas diluida sea la dilución, mayor será la retención de los iones de valencia mayor. Por tanto el coeficiente de reparto aumenta con la carga del ión.[12]

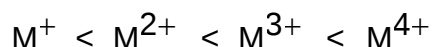
1.2.1.4.7 Selectividad de la resina por el ión

Anteriormente se menciono que el coeficiente de selectividad define cuantitativamente la afinidad de una determinada resina hacia un ión o una serie de iones y esto depende de: los iones intercambiados, el tipo de cambiador y la composición de la disolución en contacto con la misma. La selectividad es una propiedad fundamental del proceso de cambio iónico y para su evaluación interviene factores importantes, los cuales son:

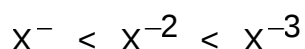
a) Carga del ión en la resina

Para un mismo cambiador, los iones tienen diferente tendencia a ser retenidos, dependiendo de su carga y tamaño:

Generalmente, en disoluciones diluidas ($< 0.1M$), la selectividad aumenta al aumentar la carga del ión. Para una resina cambiadora de cationes el orden de retención, será:



Y para una cambiadora de aniones:



Para iones de la misma valencia, el orden de la fuerza con la que se unen al intercambiador es inversamente proporcional al tamaño del ión hidratado.

b) Radio iónico

Los iones con radio iónico más pequeño poseen una mayor densidad de carga y, por tanto, estarán muy hidratados. Los iones de la misma carga con radio iónico mayor poseen una densidad de carga menor y, por tanto, el radio hidratado será menor. Cuanto mayor sea el tamaño (radio iónico) y, por tanto, esté menos hidratado, mayor será la retención.[12]

c) La polarizabilidad

Se refiere a la capacidad de la nube electrónica de un ión de deformarse bajo la influencia de cargas cercanas. La deformación de la nube electrónica crea un dipolo en el ión.

La atracción entre el dipolo inducido y las cargas cercanas incrementa la fijación del ión a la resina. En general los intercambiadores iónicos favorecen el enlace de carga alta, radio hidratado más pequeño y mayor polarizabilidad.[3]

1.2.1.5 PARÁMETROS QUE PERMITEN OBTENER UNA BUENA SEPARACIÓN

1.2.1.5.1 Selección del Intercambiador de iones

- a) *Resinas:* En general, las resinas de intercambio iónico se utilizan en aplicaciones que implican moléculas pequeñas ($P.M. \leq 500$), las cuáles pueden penetrar en los pequeños poros de la resina.

- b) *Geles*: Los geles de intercambio iónico se utilizan en el caso de moléculas grandes (como proteínas y ácidos nucleicos), los cuales no pueden penetrar en los poros de la resina. A menudo, las moléculas grandes tienen cargas tan altas que si pudieran penetrar en las resinas, quedarían retenidas tan fuertemente que no podrían eluirse. La densidad de los sitios de intercambio iónico en los geles es mucho menor que dentro de las resinas.
- c) *Intercambiadores Inorgánicos*: Se utilizan en las separaciones que requieren condiciones químicas extremas (alta temperatura, elevados niveles de radiación, solución muy básica, oxidantes fuertes).[3]

1.2.1.5.2 Gradiente

Un gradiente de fuerza iónica es análogo a un gradiente de solvente o de temperatura. En la cromatografía de intercambio iónico puede ser necesario un eluyente con gradiente de fuerza iónica para desalojar los solutos fuertemente retenidos en la fase estacionaria. La elución por gradiente es un cambio continuo en la composición del solvente para incrementar la fuerza eluotrópica².

Elución gradiente: Si un disolvente no permite una elución suficientemente rápida de todos los componentes, se usa este tipo de elución gradiente. En este caso, las moléculas del disolvente y las moléculas del soluto compiten entre sí en una reacción con los puntos activos de la fase estacionaria. Cuanto mayor es la fuerza eluyente del disolvente, más fácilmente se desplaza el soluto y se produce un gradiente continuo

² Fuerza eluotrópica: es una medida de la energía de adsorción del solvente.[3]

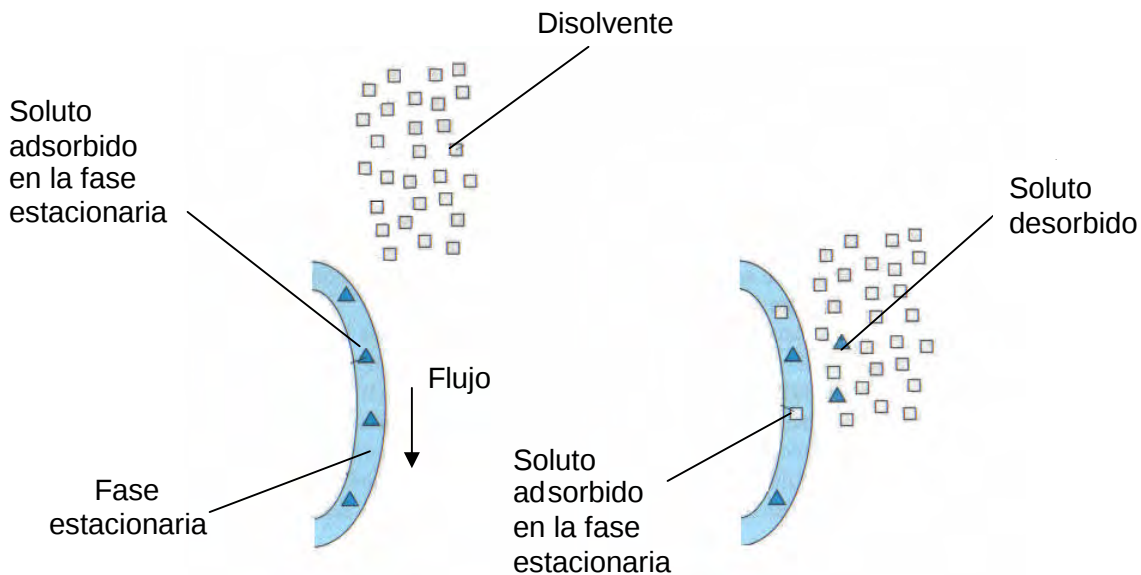


Figura 1.18. Gradiente continuo

1.2.1.5.3 pH

La elección entre intercambiadores de tipo fuerte o débil depende del pH al que se trabaja y de la selectividad relativa que se requiere para una separación. Las resinas ácidas fuertes (RO_3^-) siguen ionizadas incluso en disoluciones muy ácidas (son útiles en un intervalo muy amplio de pH), en cambio las resinas ácidas débiles (RCO_2^-) se protonan por debajo de $\text{pH} \approx 4$ y pierden su capacidad de intercambio catiónico.

Los grupos de base fuerte de amonio cuaternario (R_4N^+) siguen siendo catiónicos a cualquier valor de pH. Los básicos débiles de amonio terciario (R_3NH^+) se desprotonan en disoluciones moderadamente básicas y pierden entonces su capacidad (pierden su carga en soluciones muy alcalinas). El orden

de afinidad de los iones para diferentes intercambiadores iónicos no es el mismo.[3]

1.2.1.6 Aplicaciones

La tecnología de intercambio iónico se aplica a distintos procesos dentro de la industria, como purificación, catálisis, recuperación de metales valiosos, etc. A continuación se describen brevemente estas áreas de aplicación de los intercambiadores iónicos

Tratamiento de aguas

- a) **Eliminación de la dureza del agua:** Son responsables de la dureza del agua el calcio y el magnesio, cuando se encuentran en altas concentraciones.

El empleo de agua dura tanto para usos domésticos como industriales, provoca problemas de formación de depósitos e incrustaciones y dificulta la acción de los detergentes, ya que se forman espumas y precipitados que reducen su eficiencia.

Las zeolitas se utilizan en la eliminación de la dureza de aguas domésticas e industriales por su capacidad de intercambiar los iones calcio y magnesio presentes en el agua por iones sodio alojados en su estructura.

En la eliminación de la dureza del agua también se emplean intercambiadores iónicos más versátiles como carbón sulfonado, resinas sulfonadas de fenol-formaldehído y, en los últimos años, resinas de poliestireno sulfonado.

Alcalinidad del agua: En el agua también se encuentran distintos aniones como bicarbonatos, carbonatos, hidróxidos, cloruros, sulfatos, fluoruros, fosfatos etc. Los tres primeros son los responsables de la alcalinidad del agua, que no es más que la capacidad que tiene el agua de neutralizar ácidos. Es decir, un agua altamente alcalina será capaz de aceptar muchos iones hidrógeno antes de que su pH empiece a descender. La alcalinidad se expresa en términos de mg/L de carbonato de calcio.

El agua altamente alcalina tiene un sabor amargo. En la industria, la alcalinidad es un problema cuando se emplea agua hirviendo, ya que el vapor de agua es rico en CO_2 que al condensar forma ácido carbónico capaz de atacar el metal de las conducciones.

Para eliminar los aniones responsables de la alcalinidad del agua se utilizan resinas aniónicas de intercambio, generalmente en forma cloruro, de modo que se intercambian los aniones del agua por el cloruro de la resina. Otro proceso posible es emplear una resina débilmente ácida.

- b) **Eliminación de materia orgánica:** Es habitual encontrar en aguas superficiales cierta cantidad de ácidos orgánicos. La presencia de esta materia orgánica en el agua puede conferirle olor, color y un sabor desagradable, pero el interés en eliminar estos compuestos radica en su tendencia a convertirse en [trihalometanos](#) cuando se procede a la cloración del agua.

Estas sustancias pueden eliminarse empleando resinas aniónicas de intercambio en forma cloruro, especialmente resinas acrílicas.

- c) **Eliminación de nitratos:** El uso excesivo de fertilizantes, el estiércol y los efluentes procedentes de explotaciones ganaderas son los responsables de la contaminación del agua por el anión nitrato NO_3 . La presencia de cantidades

elevadas de este anión en el agua potable pueden provocar graves problemas en bebés menores de 6 meses ([síndrome del niño azul](#)).

La eliminación de este anión se puede realizar mediante resinas de intercambio aniónico en forma cloruro.

- d) **Eliminación del ion amonio:** Las aguas residuales vertidas por industrias, redes de alcantarillado y producidas en procesos agrícolas y ganaderos son las responsables de la presencia del ion amonio en lagos, ríos y, a la larga, en pozos de agua potable. La presencia de amonio en el agua reduce la concentración de oxígeno disuelto necesario para la vida acuática y acelera la corrosión de metales y materiales de construcción.

Para la eliminación de amonio mediante intercambio iónico, se emplean también intercambiadores iónicos inorgánicos. Las zeolitas, por su selectividad a este catión, son el material de elección en la fabricación de filtros para eliminar amonio del agua, tanto en piscifactorías como en acuarios.

- e) **Desionización del agua:** El agua desionizada es un ingrediente esencial en aplicaciones médicas, laboratorios, en la industria farmacéutica, cosméticos, microelectrónica...etc. El proceso de desionización del agua consiste en reducir la concentración de iones presentes en ella a niveles muy bajos, proceso que puede llevarse a cabo mediante intercambio iónico.

En este proceso se emplea una resina catiónica de intercambio para eliminar los cationes (sodio, calcio, magnesio, etc) y dos resinas aniónicas, una básica débil que absorberá los ácidos fuertes y otra básica fuerte para intercambiar los aniones (cloruro, sulfato, bicarbonato etc).[13]

1.2.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

1.2.2.1 Fundamento de la Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es la técnica analítica de separación que ha experimentado un desarrollo espectacular desde sus inicios en los años cincuenta hasta fechas recientes, utilizándose para resolver numerosos problemas en la industria, en la medicina, biología y análisis ambiental. Actualmente se emplea como técnica de rutina o control en una gran variedad de áreas, además sus posibilidades han ido ampliándose a medida que ha mejorado la instrumentación disponible (columnas capilares, integradores computarizados, sistemas de gradiente de temperatura, nuevos detectores, etc.).

Es el método elegido para la separación de las sustancias volátiles y térmicamente estables. No obstante, existe una gran variedad de compuestos, especialmente los que tienen grupos funcionales polares y/o pesos moleculares altos, que son térmicamente lábiles a las temperaturas necesarias para su separación. Este campo de aplicación involucra un enorme número de sustancias orgánicas y organometálicas, lo cual convierte a la técnica en una de las más versátiles y potentes en el laboratorio analítico.

Cabe distinguir por tanto dos tipos generales de CG:

- a) Cromatografía Gas-Sólido (CGS) (cromatografía de adsorción) cuyo fundamento se encuentra en las diferencias en volatilidad de la mezcla de solutos cromatografiados, y en su capacidad para ser adsorbidos por el sólido activo.

b) Cromatografía Gas-Líquido (CGL) (cromatografía de partición).tiene como fundamento las diferencias en volatilidad y solubilidad de la mezcla de los solutos a separar.[11]

1.2.2.2 Fases Estacionarias

Las fases estacionarias utilizadas en CG se dividen en dos grandes grupos: sólidos adsorbentes, utilizados en cromatografía de adsorción (CGS), y fases líquidas soportadas en un sólido inerte, utilizadas en cromatografía de partición (CGL).

En cromatografía gas-sólido (CGS) la retención de los solutos sobre la fase estacionaria se produce mediante mecanismos de adsorción sobre la superficie de las partículas que forman el relleno de la columna y en el momento actual resume sus aplicaciones a la separación de gases permanentes e hidrocarburos ligeros o compuestos de bajo punto de ebullición (formaldehído, metanol, etc.).[11]

Sólidos Adsorbentes

Los principales adsorbentes utilizados en CG son:

- Gel de sílice
- Alúmina
- Carbón Activado

- Tamices Moleculares(carbón grafitizado, carbón microparticulado esférico y zeolitas), y
- Sales Orgánicas.

La retención del soluto en el adsorbente depende de:

- a) El área superficial específica.
- b) El grado de contaminación de la superficie, especialmente la presencia de agua.
- c) Las condiciones térmicas previas del adsorbente
- d) La capacidad del soluto para provocar interacciones específicas (enlaces de hidrógeno con los grupos silanoles de la sílice).

La sílice y la alúmina se utilizan para separar hidrocarburos saturados e insaturados de bajo peso molecular, hidrocarburos halogenados y derivados del benceno. En el caso de solutos muy polares, las interacciones con las superficies muy adsorbentes serían demasiado fuertes, por lo que los picos del cromatograma serían muy achatados y, además, la duración del análisis sería excesiva. Para evitar estos inconvenientes, se han propuesto varias modificaciones:

- a) Acortar el tamaño de la columna. Se utilizan columnas cortas empaquetadas con adsorbentes microdivididos (7 – 35 μ m de diámetro medio de partícula) para CG de alta velocidad.

- b) Mezclar el adsorbente con un sólido inerte. Con este fin se han utilizado perlas de vidrio y tierras de diatomeas, disminuyendo notablemente la retención y mejorando a su vez la eficiencia de la columna. Se utiliza para análisis rápidos, a temperatura constante de muestras con solutos con amplio rango de volatilidad.
- c) Recubrir el sólido adsorbente. Esta modalidad disminuye los tiempos de retención, aumenta la eficacia del proceso y modifica la selectividad de la columna. Este recubrimiento puede hacerse con una pequeña cantidad de un líquido no volátil o de una sal inorgánica:
1. El líquido forma una película que es adsorbida por los sitios más activos del sólido, no pudiendo los solutos ser retenidos en ellos. Así se consigue disminuir la heterogeneidad de la distribución de los sitios activos, quedando una distribución más homogénea de la actividad superficial, lo que permite disminuir la retención y mejorar la simetría del pico.
 2. Las sales inorgánicas utilizadas como modificadores pueden dividirse en dos grupos:
 - Sales de metales alcalinos que, al igual que la fase líquida, sólo reduce la heterogeneidad de la superficie adsorbente.
 - Sales de iones que pueden formar complejos (nitrato de plata, cloruro cúprico), las cuales, además de desactivar la superficie del adsorbente, pueden modificar la selectividad de la columna por su capacidad para retener ciertos solutos.

En el caso de columnas empaquetadas, el tamaño de las partículas tiene menor importancia que en las columnas de CGL ya que las separaciones se producen fundamentalmente por diferencias de selectividad y no tanto por la eficiencia de la columna.

La selección del material se establece dependiendo de la polaridad de las moléculas a separar.[11]

Fases Líquidas

Las fases líquidas utilizadas en CG deben cumplir con:

- a) Amplio rango de temperatura de trabajo (100-300°C) no siendo volátiles en este rango.
- b) Buena estabilidad térmica.
- c) Baja viscosidad.
- d) Estabilidad química.
- e) Disolver a los solutos de la mezcla en distinta extensión (interaccionar selectivamente con los solutos).
- f) Ser químicamente inertes frente a los solutos a la temperatura de trabajo.

La elección de la fase líquida dependerá de la composición de la muestra a separar, por lo que siempre es deseable tener la máxima información posible de la misma antes de iniciar el análisis: rangos de puntos de ebullición, estructura, etc.

En general, la fase líquida debe tener una estructura química similar a la de los componentes de la muestra: los solutos polares se separan mejor en fases estacionarias polares, y los no polares como los hidrocarburos, en fases parafínicas. La temperatura mínima de trabajo se establece generalmente por el punto de fusión de la fase líquida (la resolución de la columna es baja por debajo de la temperatura de fusión de la fase líquida).

La fase líquida debe tener una solubilidad adecuada en algunos disolventes orgánicos volátiles y “humectar” adecuadamente el soporte. En la tabla 1.4 se muestran las fases líquidas más utilizadas en CG.[11]

Fases estacionaria líquidas utilizadas en cromatografía de gases	
Fases	Temperatura máxima (°C)
Polares	
Carbowax 20	250
Carbowax 400	125
Carbowax 750	150
Adipato de dietilenglicol	190
Succinato de dietilenglicol	190
Tetracloroftalato de etilenglicol	225
Polietilenimina	250
Carbonato de propileno	60
Tritón X-305	200
Versamid 900	250
Semipolares	
Adiponitrilo	50
Adipato de Butanodiol	225
Ftalato de dibutilo	100
Succinato de neopentilglicol	240

OV-25 (Fenilsilicona)	300
OV- 225 (Cianoprometilfenilmetilsilicona)	275
SiliconaDC 703	225
Silicona DC 710	300
No polares	
Apiezon L	300
Apiezon M	275
Apiezon N	300
Escualano	100
OV – 1 (Metilsilicona)	350
Silicona DC 11	300
Silicona DC 220	250
Silicona SE – 30	300

Tabla 1.4. Fases estacionarias líquidas utilizadas en cromatografía de gases.

1.2.2.2.1 Carbowax 20 M

Es una fase estacionaria líquida preparada mediante la polimerización de óxidos de etileno y los productos de reacción se separan en una serie de fracciones con distintos pesos moleculares medios, formando los polietilenglicoles $[\text{OH} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$. Estas fases polares se utilizan para separar un amplio rango de solutos polares y capaces de originar enlaces de hidrógeno. La retención en estas fases está determinada principalmente por la concentración de grupos hidroxilos y, en mucho menor grado, por la distribución de pesos moleculares de la fase líquida.

La temperatura máxima de este tipo de columna se observa en la tabla 3 y las características de las fases líquidas se mencionaron en el punto anterior. Por

otra parte, la fase líquida debe estar colocada sobre un soporte, el cual debe presentar las siguientes características:

- a. Gran área superficial capaz de retener a la fase líquida en forma de fina película.
- b. No intervenir en el proceso de separación, no interaccionando con los solutos; para ello, su actividad superficial debe ser nula, lo cual es imposible ya que, por otra parte, deben retener a la fase líquida.
- c. Adecuadas propiedades mecánicas y térmicas.

Los soportes más utilizados actualmente en CG son las tierras de diatomeas que están formadas por el esqueleto de las diatomeas, algas de células simples acumuladas en grandes lechos en diversas partes del mundo. Este esqueleto está formado principalmente por sílice amorfa con pequeñas cantidades de alúmina y otros óxidos metálicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , etc).

Presentan una gran superficie porosa, lo que da lugar a una gran área superficial. No obstante, los esqueletos de la diatomeas son demasiado frágiles para usarlos directamente como soportes cromatográficos, por lo que generalmente se les somete a un procedimiento de calcinación.

Existen diversos materiales (polímeros porosos) que se expenden bajo nombres comerciales para utilizarlos como soportes en CGL. Los más populares son los soportes Chromosorb y Porapak, de los que existe una gran variedad, con características distintas según el tipo de aplicación: analítica o preparativa.[11]

1.2.2.3 Componentes Básicos de un Cromatógrafo de Gases

Un cromatógrafo de gases es un instrumento cuya función principal es la de proporcionar las condiciones requeridas por la columna cromatográfica para lograr la separación de los componentes de interés de la muestra. En la figura 1.19 se muestran los elementos esenciales del cromatógrafo de gases; que se describen a continuación

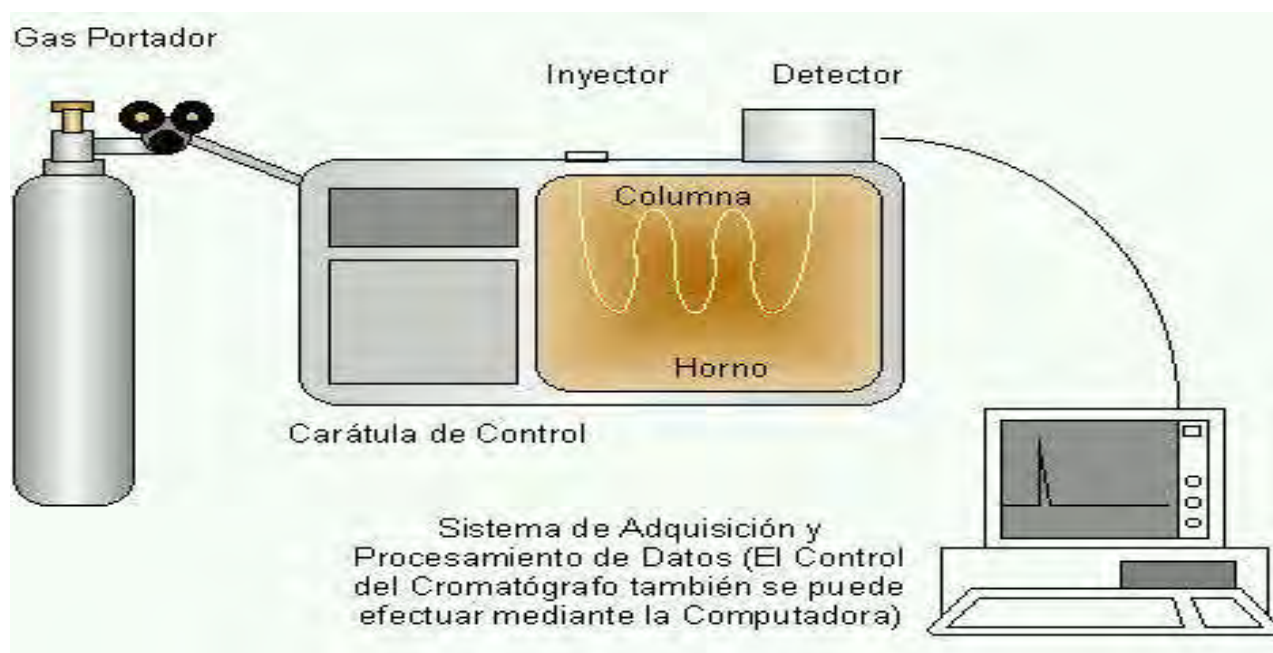


Figura 1.19. Cromatógrafo de Gases

- 1) **Sistema de suministro de gas portador:** Generalmente es un tanque de gas o un depósito o un gasómetro a la salida de la fuente, y que a su salida tiene:
 - a) Un manorreductor
 - b) Un sistema de regulación y medida de caudal.

Frecuentemente, el gas se divide en dos flujos antes de llegar al sistema de introducción de la muestra: uno se dirige directamente al detector, para que actúe como referencia, mientras que el otro pasa a través de la columna, y es el que transporta la muestra.

- 2) **Sistema de introducción de la muestra:** Su configuración varía según el estado físico de la misma y el tipo y capacidad de la columna utilizada. Este sistema pone en contacto a la muestra con la corriente de gas portador.

Como la muestra es líquida volátil, el sistema de inyección es un pequeño recinto en serie con el circuito del gas portador, que se encuentra separado del exterior por un tapón plástico autosellante.

La introducción de la muestra líquida se realiza por inyección de la misma al recinto mediante una jeringa provista de una aguja hipodérmica. Esta jeringa consiste en un cilindro de vidrio calibrado en el interior del cual se inserta un émbolo que puede ser operado manualmente.

- 3) **Sistema de termostatación (Horno):** Controla la temperatura del sistema de introducción de la muestra y recinto de la columna, ya que ésta es una variable decisiva para conseguir una separación y reproducibilidad adecuadas. El recinto se mantiene a una temperatura elevada por lo que la muestra se vaporiza inmediatamente. Después de la inyección de la muestra, el gas portador la conduce hasta la columna.
- 4) **Columna:** La columna es el elemento esencial del cromatógrafo de gases, ya que es donde se realiza la separación de los solutos. Dentro de ella se encuentra la fase estacionaria; que es un relleno sólido o líquido, dispuesto

sobre un relleno sólido o sobre la pared interior de la columna. Generalmente se fabrican estas columnas de acero inoxidable, y en algunos casos en cobre.[11]

La columna se encuentra situada dentro de un horno a temperatura controlada (T), ya que influye de manera importante en la retención de los componentes de la columna , y por tanto, en la separación de los mismos, por ello interesa que la temperatura sea constante a lo largo de la columna, y en todo caso perfectamente controlable.[15]

- 5) **Sistema de detección:** Situado a la salida de la columna. A la salida de la columna la corriente gaseosa pasa al detector, que es el elemento sensor de la concentración de la muestra inyectada. Se utiliza para realizar el análisis de los componentes ya separados en la columna o simplemente para indicar la salida de los mismos, si no se desea su análisis. El detector suele estar construido de forma que la medida comparativa de la propiedad de los gases en que se basa, se ponga de manifiesto en forma de una señal de tipo eléctrico que se transmite mediante un circuito adecuado a un colector y amplificador de la señal.
- 6) **Registrador:** Al que llega la señal eléctrica amplificada y da lugar al cromatograma. A partir del mismo se obtienen los datos cualitativos y cuantitativos.
- 7) **Integrador computador:** Es un sistema informático incorporado al cromatógrafo para la toma y tratamiento de datos. Realiza automáticamente las operaciones siguientes:

- a) Integra el área de pico.
- b) Mide el tiempo de retención.
- c) Realiza cálculos con estándares.
- d) Da impreso el informe final del análisis.[11]

1.2.2.4 Sistemas de Detección

El cromatógrafo de gases posee un sistema continuo de detección por el que pasa el gas portador con los solutos separados procedentes de la columna. Su misión es la de poner de manifiesto el paso de los analitos originando una señal eléctrica que, debidamente amplificada, es registrada o enviada al microprocesador. El fundamento del detector es medir de forma continua una propiedad física o química del gas que circula permanentemente a través de él.

Realiza dos funciones primordiales:

- 1) Indicar el momento exacto en que pasa un soluto (o su máxima concentración) definiendo los tiempos de retención para el análisis cualitativo.
- 2) Originar una señal proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él, para fines cuantitativos. [11]

Clasificación de los Detectores: Los detectores utilizados en cromatografía de gases pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- 1. Por su grado de selectividad:

- a) Universales: Responde a la mayoría de los solutos que pasan por él.
- b) Específicos o Selectivos: Exhiben una gran respuesta a un grupo particular de sustancias con un mínimo de respuesta a otras.[17]

2. Según la forma de medir la propiedad:

- a) Diferenciales: Miden la diferencias en la magnitud de una propiedad común al gas portador y a los solutos.
- b) Absolutos: Miden directamente una propiedad de los solutos que no la posee el gas portador.

3. Según la forma de tratar a los solutos para que originen la señal pueden ser:

- a) Destructivos
- b) No destructivos

4. Según la forma de discriminar la señal :

- a) Instantáneos: La señal deja de emitirse cuando termina de pasar el soluto; es el tipo más normal. Se obtiene un cromatograma en forma de picos.
- b) Acumulativos: El nivel de la señal permanece al pasar el soluto. El cromatograma tiene forma de escalones.

5. Según de qué aspecto depende la señal:

- a) Detectores dependientes de la concentración del soluto: Responden a la fracción molar del soluto en el gas portador. Generalmente son más adecuados para fines identificativos (análisis cualitativo) que para la cuantificación, ya que su uso en análisis cuantitativo requiere un control riguroso de las variables experimentales. Son no destructivos. De este tipo son los detectores de captura electrónica y de conductividad térmica (se obtienen medidas absolutas de la cantidad de soluto existente en la muestra). La respuesta de este tipo de detectores depende de la velocidad de flujo del gas portador. La identificación cuantitativa se basa en la medida del área.
- b) Detectores dependientes de la velocidad de flujo del soluto (de la masa de soluto que pasa a través del detector por unidad de tiempo g/s) responden a la variación de V_s . Son de tipo destructivo y más aptos que los anteriores para fines cuantitativos, ya que el área del pico del cromatograma se correlaciona directamente con la masa (cantidad de soluto inyectado). La respuesta del detector es independiente de la velocidad de flujo del gas portador. De este tipo es el detector de ionización de llama. [11]

1.2.2.4.1 Características de un Detector

Un detector ideal debe poseer una serie de características que determinan su aplicabilidad:

- a) Originar una señal estable (línea base), reproducible (pico) y poco dependiente de las circunstancias experimentales.

b) Sensibilidad: Se define como la pendiente de la recta de calibración, es decir, de la representación gráfica de la señal obtenida frente a la concentración (o velocidad de flujo) del soluto. Debe ser lo más alta posible.

- Para los detectores que dependen de la concentración, la sensibilidad viene definida , normalmente, por el producto del área de pico (A) por la velocidad de flujo (v), dividido por el peso de la muestra (p):

$$S = \frac{Av}{p}$$

- Para los detectores que dependen de la masa, la sensibilidad es el cociente entre el área del pico y el peso de muestra, no dependiendo de la velocidad de flujo.

c) Rango de linealidad: Es el rango de concentraciones en las que la señal del detector es directamente proporcional a la concentración (o la velocidad de flujo) del soluto. Esta propiedad es muy importante para muestras que contengan micro o macrocomponentes, así como en trazas, ya que podrán cuantificarse cualquiera que sea su concentración.

d) Ruido de fondo: Se refiere a las respuestas erráticas producidas en cortos espacios de tiempo y que depende de factores experimentales (propiedades eléctricas, cambios en la temperatura o el caudal del gas portador, etc.). El ruido de fondo determina el límite de detección: cantidad mínima de soluto que puede ser detectada.

Además de las características indicadas, es deseable que el detector posea también:

- a. Tiempo de respuesta corto.
- b. Resistencia mecánica y química.
- c. Sencillez de manejo y mantenimiento.[11]

Muchos son los factores que pueden afectar las diversas características del detector y de la señal, alterando la magnitud y calidad de la misma en sus tres etapas de generación, elaboración y manifestación. Algunos factores proceden de la muestra ó del gas portador, de los elementos del cromatograma y también de las condiciones de operación, como podría ser la magnitud del flujo del gas portador.

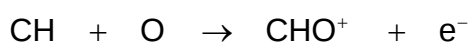
La columna puede influir sobre el detector en dos aspectos: Contaminación del gas portador por la fase estacionaria y fluctuaciones en el flujo de dicho gas debido al arrastre de la fase estacionaria por la fase móvil.

Las variaciones de temperatura que pueden darse en el aparato afectan de forma bastante importante la calidad de la señal de algunos detectores, principalmente los de conductividad térmica.[15]

1.2.2.4.2 Tipos de Detectores

Detector de Ionización de Flama (FID): Está basado en la relación directa que existe entre la conductividad eléctrica de un gas y la concentración de partículas cargadas (iones positivos, negativos y electrones) existentes en el mismo.

Se utiliza una llama de hidrógeno como fuente de ionización de las moléculas orgánicas que fluyen a su través. Para soportar la llama se introduce aire (también puede usarse oxígeno) por la base del detector. Durante la combustión producida al llegar un compuesto orgánico arrastrado por la fase móvil (Nitrógeno) a la llama este se quema en una mezcla de hidrógeno y aire, los átomos de carbono (excepto los de carbonilos y carboxilos) producen radicales CH, que al parecer producen iones CHO^+ :



Sólo uno de cada 10^5 átomos de carbono produce un ión, pero la producción de iones es estrictamente proporcional al número de átomos de carbono útiles que penetran en la llama. Originando un flujo de corriente y disminuyendo la resistencia entre los electrodos.

Los cationes que se producen en la llama conducen la corriente eléctrica desde la punta del quemador que actúa de ánodo y un colector catódico. Esta corriente eléctrica es la señal que da el detector.

Por lo tanto, la magnitud de esta corriente es proporcional al número de especies cargadas que dependen de la naturaleza y velocidad de flujo del soluto y, por tanto, directamente relacionada con la cantidad del mismo. En ausencia de solutos orgánicos la corriente casi es nula.[11]

Cuando hay otros materiales presentes en el gas portador que sale de la columna, el número de iones que se forma por la combustión de estos materiales cambia, y como resultado la corriente entre el colector y el quemador se ve alterada.

Un FID responde proporcionalmente a un número de grupos CH_2 que se introduce en la llama. No hay respuesta para carbonos completamente oxidados, p. ej. Grupo carbonilo, carboxilo o éter. La respuesta para carbonos unidos a un grupo hidroxilo y amino es inferior.[17]

En la tabla 1.5 se muestran sustancias (gases) que no dan señal o es muy débil:

Gases					
Ar	CS ₂	CO	CO ₂	COS	H ₂
H ₂ O	He	HCOH	HCOOH	H ₂ S	Kr
N ₂	NO	N ₂ O	NO ₂	NH ₃	Ne
O ₂	SO ₂	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiF ₄	Xe

Tabla 1.5. Gases que no dan señal o la dan muy débil.

El FID es extremadamente sensible con un rango dinámico grande, su única desventaja es que destruye la muestra y no es universal.

Los detectores de ionización por llama se usan para detectar hidrocarburos (HC) como el metano (CH₄), etano (C₂H₆), acetileno (C₂H₂), etc. El FID brinda una lectura rápida, precisa y continua de la concentración total de HC para niveles tan bajos como ppb.[15]

La insensibilidad del FID a la humedad (H₂O) y algunos gases (CO, CO₂, CS₂, SO₂, NH₃, N₂O, NO, NO₂, SiF₄ y SiCl₄) puede ser una gran ventaja

cuando sea necesario medir pequeñas trazas de material orgánico presentes en estos compuestos.[17]

El funcionamiento correcto de este detector depende de la elección adecuada de los tres flujos usados: gas portador (Nitrógeno), hidrógeno y aire; recomendando la optimización de esta relación. La figura 1.20 muestra las partes más importantes del Detector de Ionización de Flama [11]:

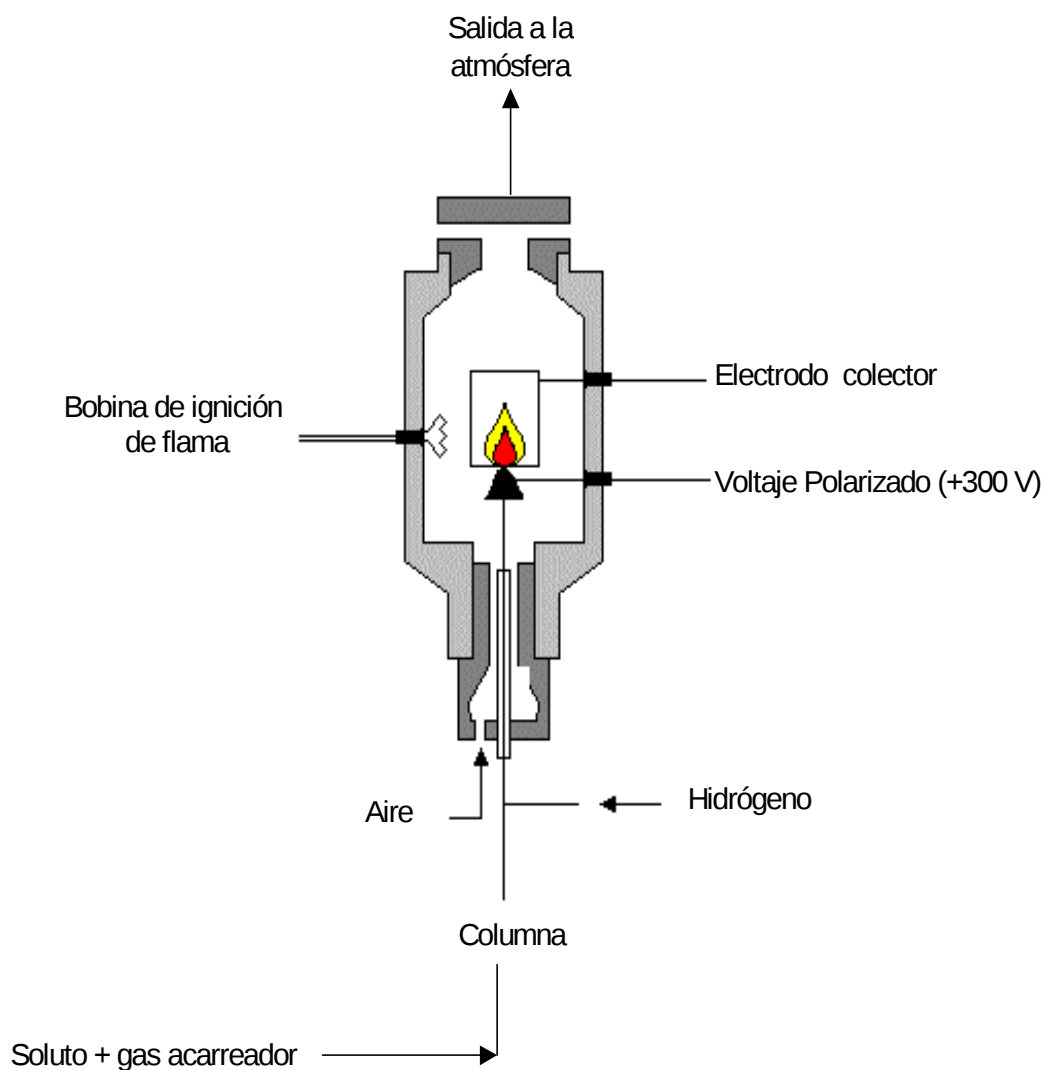


Figura 1.20. Esquema simplificado de un detector de ionización de flama.

Detector de Conductividad Térmica (DCT): También se le conoce como catarómetro, tiene las características generales siguientes:

- a) Es de tipo diferencial
- b) No destructivo
- c) Universal
- d) Responde a la concentración de soluto.
- e) Es uno de los más utilizados en CG.

Se basa en el hecho de que un cuerpo caliente pierde calor a una velocidad que depende de la composición del medio gaseoso que lo rodea. Por tanto, la velocidad de pérdida de calor puede utilizarse para medir la composición del gas.

La figura 1.21 esquematiza una celda de conductividad térmica con un filamento de wolframio en espiral por el que circula una corriente de 175 mA que lo pone al rojo, y alcanza una temperatura 100 ° C superior a la del bloque exterior de acero inoxidable. Cuando a través del filamento sólo fluye el gas portador, la pérdida de calor es constante y la temperatura del filamento se mantiene también constante. Cuando la composición del gas cambia por que llega a una zona de un soluto procedente de la columna, la temperatura del filamento cambia, produciéndose un cambio en la resistencia eléctrica. Si las moléculas del soluto son mayores que las del gas portador, se moverán lentamente y conducen menos calor, por lo que aumentará la temperatura del filamento y con ello, su resistencia eléctrica, y la señal amplificada se dirige al registrador.

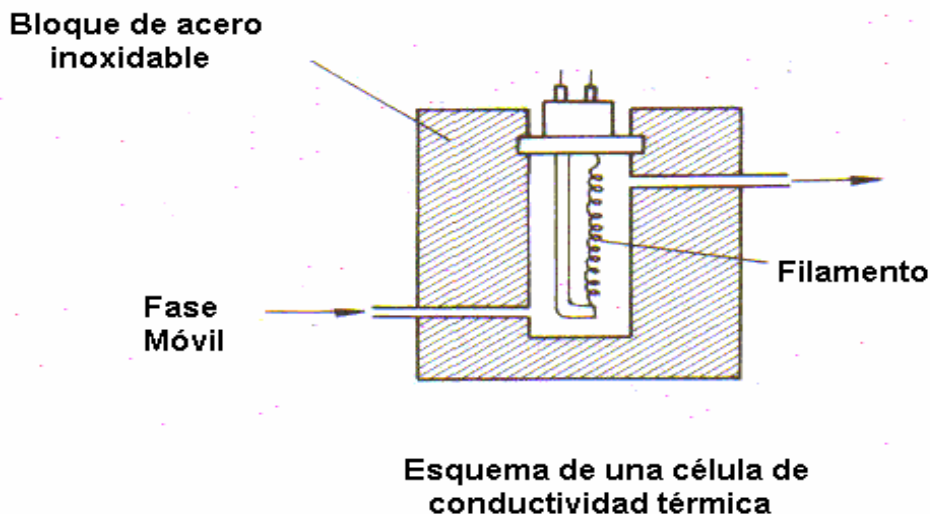


Figura 1.21. Detector de Conductividad Térmica.

Las causas principales de pérdida de calor son la conductividad y la convección forzada. Si se usa como portador un gas ligero (He^3 , H_2), la pérdida de calor se debe a la conductividad térmica⁴. Las diferencias en la conductividad térmica de los gases se basa en la velocidad de difusión o movimiento de sus partículas: cuanto mayor es la molécula, menor es su movilidad y menor es su conductividad térmica, por lo que la pérdida de calor es menor. El caudal de gas debe permanecer constante para evitar fluctuaciones debidas a la convección forzada.[11]

³ El He es el gas de mayor conductividad térmica después del H_2 , de forma que todos los analitos al mezclarse con el He disminuyen la conductividad de la corriente gaseosa.

⁴ La conductividad térmica mide la capacidad de una sustancia para transmitir calor de una región caliente a una fría.[3]

Los filamentos usados (platino, wolframio y sus aleaciones de níquel) deben cumplir cuatro requisitos:

- a) Resistencia a la corrosión química
- b) Gran dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura
- c) Resistencia mecánica
- d) Amplio rango de temperatura de trabajo.

En lugar de utilizar filamentos como sensores, pueden usarse termistores (en forma de bolitas) fabricados con óxidos de tierras raras. Tienen una resistencia mucho mayor que los filamentos y son más sensibles cuando se trabaja a temperaturas bajas, pero su sensibilidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que tienen coeficientes de temperatura negativos.

Además, no deben usarse cuando se utiliza hidrógeno como portador, ya que puede producirse la reducción de los óxidos que forman el termistor. En general son menos usados que los filamentos ya que su respuesta es menos estable y su rango de temperatura utilizable es mas estrecho.

Desventajas: Baja sensibilidad que puede mejorarse:

- a) Aumentando la corriente que pasa por el filamento.
- b) Disminuyendo la temperatura del bloque externo.
- c) Utilizando un gas portador lo más ligero posible y de gran conductividad.

[11]

Detector de Captura Electrónica (CDE): Es un detector de ionización que mide el descenso de la corriente producido entre dos electrodos entre los que se sitúa una chapa de material radiactivo (^{63}Ni , ^3H). Esta capa emite partículas que ionizan al gas (El gas portador o complementario tiene que ser N_2 o Ar con un 5% de Metano) originando un flujo de electrones lentos que producen una corriente pequeña (10^{-8} A) y constante, que es debidamente amplificada.

Cuándo a través del detector pasa un soluto cuyas moléculas pueden captar electrones, se produce un descenso de la corriente que se amplifica y registra convenientemente, dando un pico positivo en el cromatograma. La figura 1.22 muestra un detector de captura electrónica:

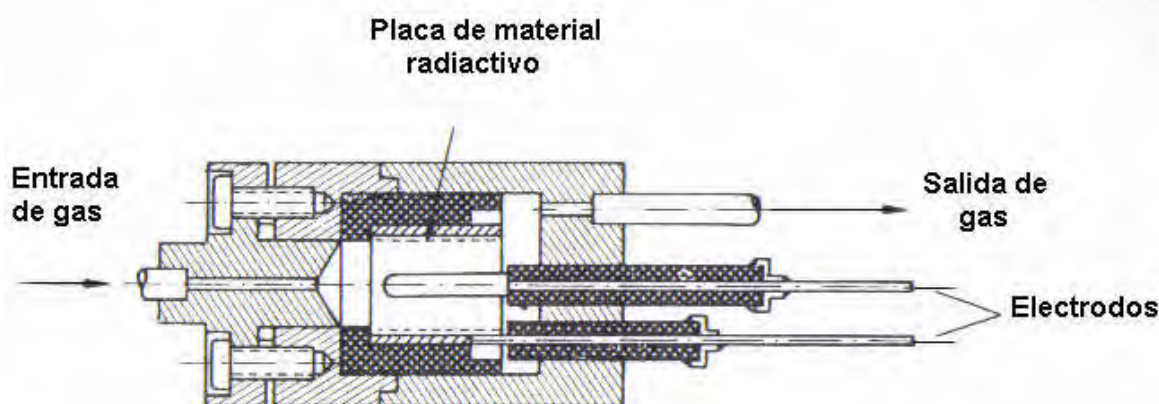


Figura 1.22. Esquema de un detector de captura electrónico.

Uno de los aspectos más destacables del ECD es su selectividad:

- a) Es insensible a hidrocarburos, alcoholes y cetonas.
- b) Es muy sensible a determinadas moléculas como carbonilos conjugados, nitrilos, compuestos aromáticos nitrados y compuestos organometálicos.

- c) Responde a moléculas con átomos o grupos electronegativos, que tienen facilidad para captar electrones.
- d) Especialmente apto para determinar compuestos orgánicos halogenados.

Por ello es el mejor detector para análisis de pesticidas, permitiendo alcanzar determinaciones del orden de picogramos. Hay que destacar que las muestras deben estar perfectamente secas ya que la presencia de trazas de agua (la humedad disminuye la sensibilidad) destruye al detector. Su rango de linealidad es pequeño debido a que se satura fácilmente pero, sin embargo, la mínima cantidad detectable es muy baja. [11]

En la tabla 1.6 se muestran las características principales de los detectores mencionados anteriormente:

Detectores Principales			
Característica	TCD	ECD	FID
Forma de Medida	Diferencial	Absoluto	Absoluto
Tratamiento de los solutos	Universal	Muy Selectivo	No Universal
Respuesta del detector	A la concentración del soluto	A la concentración del soluto	A la velocidad de flujo del soluto
Temperatura Límite (°C)	400	220 (^3H) 350 (^{63}Ni)	400
Gas portador	He, H ₂	N ₂ , Ar + 5% CH ₄	N ₂ , He, H ₂

Cantidad mínima detectable (g / s)	10^{-8}	10^{-2}	5×10^{-2}
Linealidad	10^4	500 – 10,000	10^6

Tabla 1.6. Características principales de los detectores: TCD, ECD y FID.

1.2.2.5 Análisis Cuantitativo por Cromatografía de Gases

1.2.2.5.1 Factor Respuesta

El método más satisfactorio de cuantificación en Cromatografía de Gases requiere el calibrado del detector para el compuesto de interés respecto a un compuesto de referencia llamado patrón interno.

El patrón interno permite compensar pequeñas diferencias en los volúmenes inyectados y derivas en la respuesta del detector con el tiempo. El patrón interno se añade tanto a patrones de calibrado como a muestras de concentración conocida, C_{PI} . El factor de respuesta, F , se evalúa midiendo la relación de áreas de pico del analito, a_A , respecto al patrón interno, a_{PI} , para distintas cantidades de analito, C_A :

$$F = \frac{a_A}{a_{PI}} \frac{C_{PI}}{C_A}$$

La representación de $a_A / a_{PI} * C_{PI}$ respecto a C_A dará una línea recta de pendiente F que pase por el origen. La concentración en la muestra desconocida, C_M , se evalúa como:

$$C_M = \frac{a_A}{a_{PI}} \frac{C_{PI}}{F}$$

para los valores encontrados en la muestra.[16]

1.2.2.5.2 Patrón Interno:

Un patrón interno es una cantidad conocida de un compuesto, diferente del analito que se añade a la muestra desconocida. La señal del analito se compara con la del patrón interno, y de ese modo se determina el analito presente en el problema.

Los patrones internos son especialmente útiles cuando la cantidad de muestra analizada o la respuesta varía algo de experiencia a experiencia, por razones que son difíciles de controlar. Mientras sea conocida la concentración del patrón, se puede deducir la concentración del analito.

Los patrones internos son muy utilizados en cromatografía, por la pequeña cantidad de muestra introducida en el cromatógrafo no es muy reproducible en algunos experimentos. Los patrones internos son también útiles cuando pueden darse pérdidas de muestra durante los pasos de preparación de muestras antes del análisis.

Si se añade una cantidad conocida de patrón a la muestra desconocida antes de cualquier tratamiento, la relación de patrón a analito se mantiene

constante, por que se pierde la misma fracción de ambos en cualquier operación. Para usar un patrón interno, se prepara primero una mezcla conocida de patrón y analito, para medir la respuesta relativa del detector a las dos especies.

La figura 1.23 muestra la separación cromatográfica de un analito [x] y el patrón interno [s], cuando se añade una cantidad conocida de S al problema. Las áreas relativas de las señales de x y S permiten hallar el contenido de x en la mezcla (el área bajo cada uno de los picos es proporcional a la concentración de las especies inyectadas en la columna). Antes que nada, es necesario medir la respuesta relativa del detector a cada compuesto.[3]

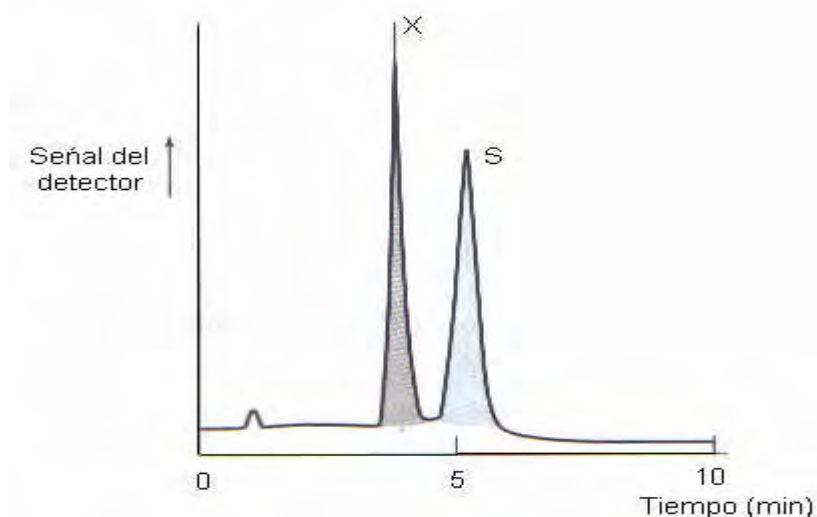


Figura 1.23. El cromatograma representa la separación de la respuesta dada por el detector en función del tiempo.

12.2.6 Separación de Sustancias por CG

Las siguientes son las características de las muestras que se pueden analizar por cromatografía gaseosa:

- Volátiles o que puedan ser transformadas en volátiles
- Gases, líquidos o sólidos.
- Analitos comprendidos con peso molecular menor a 300.
- Compuestos orgánicos o inorgánicos.

1.2.2.7 Aplicaciones [11]

La CG se utiliza para separar:

En análisis orgánicos:

- a) Diversos hidrocarburos halogenados.
- b) Pesticidas y funguicidas.
- c) En fármacos: antiepilépticos, barbituratos, antidepresivos, antiespasmolíticos, etc.
- d) En toxicología: Drogas y fármacos adicionados a suero y orina.
- e) Derivados del Petróleo: Separación de mezclas complejas de hidrocarburos.

En análisis inorgánico:

- a) Gases nobles
- b) Óxidos de Nitrógeno
- c) Mezclas de N_2 - O_2
- d) Gases Sulfurados

- e) Halógenos y Halogenuros de hidrógeno
- f) Haluros Metálicos
- g) Compuestos Organometálicos.

1.2.2.8 Ventajas y Desventajas de la CG

Las ventajas de la CG, sobre otras técnicas son:

1. **Velocidad:** un análisis completo puede realizarse en tiempos relativamente cortos (30 min.), Proporcionando información para los análisis cualitativo y cuantitativo
2. **Resolución:** es la capacidad de separar componentes; usando las condiciones analíticas adecuadas se pueden hacer separaciones imposibles de realizar por otros métodos.
3. **Sensibilidad:** esta es la mejor razón para utilizar esta técnica. Utilizando detectores selectivos se han logrado detectar cantidades hasta de 10-12 picogramos.

La técnica también tiene sus limitaciones en lo que se refiere a características de la muestra para análisis y la incertidumbre en la identificación de los componentes. Para superar las dificultades en los análisis de muestras poco volátiles, en la actualidad se está utilizando la cromatografía líquida de alta eficiencia.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Manual de Análisis V

Como se mencionó anteriormente, el manual de Análisis V se ha utilizado en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC) prácticamente desde su fundación y debido al desarrollo y avance tecnológico se hace necesaria la reestructuración del mismo, ya que a lo largo del tiempo se han identificado obstáculos metodológicos en el Manual que tienen impacto en:

- La homogeneidad estructural de las prácticas: en tablas de desarrollo metodológico a seguir que se tenían que corregir en el momento de la sesión experimental, en algunas prácticas que presentaban en su contenido bibliografía no actualizada y otras no presentaban bibliografía alguna.
- En los manuales de los equipos anexos, ya que al final de las prácticas había unos que no correspondían a los equipos que se utilizan actualmente en el área de química analítica.

Es por eso que parte del trabajo en el mejoramiento de la enseñanza experimental, permite tomar el manual de prácticas ya existente en el laboratorio, con la finalidad de actualizarlo, basándose en las prácticas anteriores, asignándole a cada una de ellas un formato uniforme, fácil de seguir, con referencias bibliográficas actuales, tablas de resultados y diagramas. Así como una guía metodológica actual del manejo de equipos por práctica y anexo de imágenes de los mismos.

En base a lo anterior, se realizó una búsqueda exhaustiva de la bibliografía existente de los temas relacionados con la materia de Análisis V en

la biblioteca de la FESC, cuya finalidad es introducirla en orden de importancia en cada una de las prácticas y así proporcionarle al alumno referencias actuales que le permitan un avance satisfactorio en cuanto a la metodología experimental, permitiendo el aprovechamiento del tiempo, de los recursos materiales y del aprendizaje.

Elaboración de Prácticas

El presente trabajo se ha enfocado al desarrollo de nuevas prácticas, que pueden sustituir a tres de las prácticas establecidas en el manual, siendo un buen principio para mejorar la docencia experimental. Por lo tanto, se propone la modificación de dichas prácticas en:

- a) **Absorción atómica.** Se presenta la práctica “Determinación de Bismuto mediante una curva de calibración y curva de adiciones patrón”, fundamentándose básicamente en absorción y emisión atómica cuya finalidad es cuantificar la cantidad de bismuto y subsalicilato de bismuto del marbete de la pastilla de pepto-bismol.
- b) **Intercambio iónico.** Se prueba experimentalmente la práctica de “La separación de Ni (II) y Zn (II) con una resina aniónica en forma de Cl^- ”, para determinar el volumen de agua necesario para eluir totalmente al segundo catión Zn (II) de la resina mediante una curva de A vs ml y determinar el % de recuperación de Zinc en la resina, así como la cuantificación para ambos cationes.
- c) **Cromatografía de Gases.** La práctica de “Separación de diversos alcoholes y análisis de un licor”, tiene como finalidad identificar y cuantificar primordialmente el o los alcoholes presentes en una muestra alcohólica a temperatura programada y por factor respuesta.

El formato de cada una de las prácticas presenta la siguiente estructura:

- a) **Objetivos.** En ellos se plantea la finalidad hacia la cual deben dirigirse las metodologías y procedimientos para dar cumplimiento a la técnica experimental propuesta.
- b) **Cuestionario previo.** En él se presenta una serie de preguntas claras y sencillas que no implican dificultad y que identifican el tema en concreto a evaluar. Además de servir de apoyo para la introducción del tema.
- c) **Parte experimental.** Se menciona la serie de pasos a seguir dentro de la práctica, proporcionando las instrucciones necesarias para su desarrollo. En esta parte se introducen tablas y notas de relevancia necesarias para el diseño experimental de la técnica.
- d) **Informe de trabajo.** En él se plantea una serie de preguntas en las que se interpretan los datos obtenidos a través de los fenómenos observados como tablas, gráficos, etc., siendo una guía que sirve de apoyo para un correcto análisis de resultados facilitando el camino para el cumplimiento de los objetivos.
- e) **Bibliografía.** Se presentan las referencias actuales de la bibliografía existente en la biblioteca de la FESC del tema a tratar.
- f) **Tabla de resultados.** Sirve de apoyo para incorporar los datos experimentales obtenidos durante el desarrollo de la práctica y así facilitar la corroboración de datos al realizar el reporte.

2.2 PROCEDIMIENTO DE LA PRÁCTICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La modificación de esta práctica se propuso como sustitución de la anterior (Determinación de Cu mediante una curva de calibración y una curva de adiciones patrón) para la técnica de absorción atómica enfocada a determinar cuantitativamente Bismuto en una suspensión de Pepto-Bismol. En

la práctica se estudia la construcción de una curva de calibración y una curva de adiciones patrón para determinar los mg de Bismuto en la muestra, la cantidad de principio activo y el % de pureza del mismo.

DETERMINACIÓN DE BISMUTO

En esta práctica se cuantifica Bismuto empleando una curva de calibración y una curva de adiciones patrón. Para esta determinación se presentan en la tabla 2.1 los recursos necesarios para su cuantificación.

2.2.1 MATERIAL, EQUIPOS Y SUSTANCIAS PARA LA PRÁCTICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Material	Equipo	Sustancias
1 matraz aforado de 1 L 1 vaso de precipitado de 100 mL 6 matraces aforados de 25 mL 1 pipeta volumétrica de 1 mL 1 pipeta volumétrica de 2 mL 1 pipeta volumétrica de 3 mL 1 pipeta volumétrica de 4 mL 1 pipeta volumétrica de 5 mL 1 pipeta volumétrica de 10 mL 1 matraz aforado de 100 mL 1 agitador de vidrio 1 espátula papel filtro 1 mortero 1 embudo 1 pizeta	1 Balanza analítica 1 Espectrofotómetro de absorción atómica	Suspensión de Pepto-Bismol 1 L de HNO_3 0.1M 100 mL de una disolución de $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 2.1. Recursos necesarios para la realización de esta práctica

2.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se menciona la serie de pasos que se llevo a cabo para realizar esta práctica.

DETERMINACIÓN DE BISMUTO MEDIANTE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN Y UNA CURVA DE ADICIONES PATRÓN

El encendido del equipo se realiza de acuerdo al manual del espectrofotómetro de absorción atómica. (Ver anexo D).

Preparación de HNO_3 0.1M

Se miden 7 mL de HNO_3 para obtener una concentración de 0.1M aforando a 1L con agua desionizada. (Ver Anexo A).

Preparación de la solución stock

Se pesan 69.6 mg de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se disuelven y aforan con la disolución ácida a 100 mL. (Ver Anexo A).

Preparación de la muestra (Pepto-Bismol)

Se toman 3 mL de la suspensión de Pepto-Bismol (Subsalicilato de Bismuto) y se colocan en un vaso de precipitado, utilizando de 40 a 60 mL de la disolución ácida y agitando aproximadamente de 5 a 10 minutos. Posteriormente se filtra varias veces hasta que la disolución se presenta transparente, aforándose a 100 ml (utilizando para el aforo la disolución ácida). Por último, de esta disolución se toman 3 mL y se llevan a un aforo de 25 mL, con la disolución ácida. (Ver Anexo A).

Preparación de la curva de calibración

La solución stock de Bismuto se utiliza para la preparación de los sistemas, en donde a cada sistema se le agrega una cantidad fija de esta solución y se aforan a 25 mL. Además de los sistemas, se realiza la preparación de la muestra problema, tomando 3 mL de la misma y aforando a 25 mL, (Ver Anexo A). La preparación de los sistemas se presenta a continuación en la tabla 2.2:

SISTEMA	0	1	2	3	4	5	Problema
V _{STOCK} (mL)	0	1	2	3	4	5	0
V _{PROBLEMA} (mL)	0	0	0	0	0	0	3
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25	25

Tabla 2.2. Preparación de la Curva de Calibración

Preparación de la curva de adiciones patrón

Se realiza una dilución 2:1 de la solución stock, esta solución se utiliza para la preparación de los sistemas, en donde a cada sistema se le agrega una cantidad fija de la solución problema y se aforan a 25 mL (Ver Anexo A). El volumen requerido de la solución estándar y de la solución problema se presentan en la tabla 2.3:

SISTEMA	0	1	2	3	4	5	6
V _{ESTANDAR 147.21 ppm} (mL)	0	1	2	3	4	5	6
V _{PROBLEMA} (mL)	2	2	2	2	2	2	2
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25	25

Tabla 2.3. Preparación de la Curva de Adiciones Patrón.

A los sistemas de la curva de calibración y de adiciones patrón se les determina la absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectraa-800, utilizando la mezcla de gas aire - acetileno a una longitud de onda de 223.1 nm. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 3.1

2.3 PROCEDIMIENTO DE LA PRÁCTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO

En esta práctica se estudia la separación y cuantificación de dos cationes (Zn^{+2} y Ni^{+2}) empleando una resina de intercambio aniónico. En la práctica del manual existente solo se cuantificaba Níquel y no Zinc. Ya que no se sabía la cantidad del volumen requerido del eluyente para la elusión de Zinc y este catión quedaba retenido en la resina.

El objetivo fundamental de este apartado es la determinación del volumen necesario para la elusión del Zn^{+2} , ya que al eluir totalmente este catión de la resina, se cuantifica y determina el % de rendimiento de la resina junto con el Níquel.

ELUSIÓN DE ZINC

Para determinar el volumen del eluyente necesario para la elusión del Zinc en la resina aniónica y así cuantificar ambos cationes en seguida se presentan en la tabla 2.4 los recursos necesarios para la realización de esta práctica.

2.3.1 MATERIAL, EQUIPOS Y SUSTANCIAS PARA LA PRÁCTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Material	Equipo	Sustancias
10 matraces volumétricos de 25 MI	1 Espectrofotómetro de absorción Atómica	25 mL de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M
4 vasos de precipitado de 100 mL	1 Parrilla con agitador magnético	25 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M

1 matraz volumétrico de 100 mL	1 Balanza analítica	Dimetilgloxima
2 vasos de precipitado de 25 mL		Agua Destilada
1 matraz volumétrico de 500 mL		NaOH 4M
3 pipetas volumétricas de 2 mL		HCL 6M
1 matraz volumétrico de 50 mL		
1 pipeta volumétrica de 5 mL		
1 pipeta volumétrica de 1 mL		
1 micropipeta de 0 –1000 µl		
1 probeta de 100 ML		
1 agitador de vidrio		
1 columna de vidrio		
1 soporte universal		
1 pinza para bureta		
1 placa de toque		
1 pizeta		

Tabla 2.4. Recursos necesarios para la realización de esta práctica

2.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se compone de dos partes primordiales:

Volumen Requerido para la Cuantificación de Zinc

Los pasos a seguir para la elusión del níquel se siguieron tal cual lo menciona el formato de la práctica. (Ver Anexo E, práctica 2).

Desde que se comienza la recolección de la fracción II, se miden porciones sucesivas de 20mL, 50 mL, 70 mL, hasta llegar a la recolección de un volumen de 950 mL aproximadamente del eluyente.

Esto se lleva a cabo para encontrar el volumen del eluyente en el que el Zinc ha sido eluido. A los sistemas obtenidos (porciones) se les determina la absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectraa-800, utilizando la mezcla de gas aire - acetileno a una longitud de onda de 213.9 nm. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo B (Tabla B₁). Con los datos obtenidos de absorbancia en función de mililitros se construye la figura 2.1:

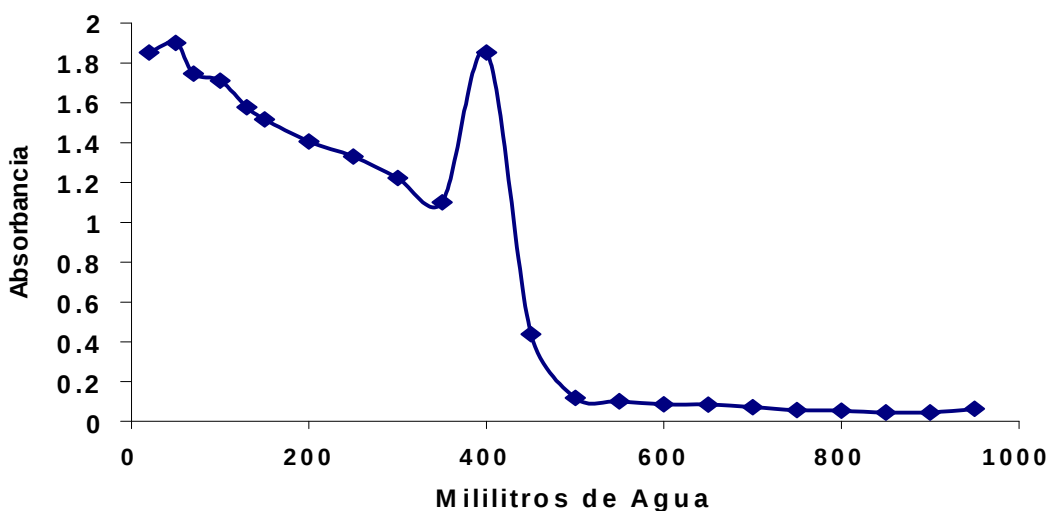


Figura 2.1. Curva de calibración de Zinc

En la figura 2.1 se observa que al ir aumentando el volumen del eluyente la concentración de Zinc disminuye y que a un volumen de 1000 mL del eluyente ya no hay presencia de la concentración de Zinc, por lo tanto el Zinc ha eluido totalmente y se finaliza el intercambio de la columna; para posteriormente cuantificar y calcular el % de rendimiento de la resina de este catión.

Con este volumen se prueba la práctica y se realiza la separación y cuantificación de ambos cationes.

Prueba de la práctica

El encendido del equipo se realiza de acuerdo al manual del espectrofotómetro de absorción atómica (Ver Anexo D).

Nuevamente se realiza el empaque y la preparación de la columna, así como de los reactivos como indica el formato de la práctica (Ver Anexo E, práctica 2).

Introducción de la muestra

Se introducen 2 mL de la mezcla de Níquel y Zinc 0.1M en la resina aniónica y se adicionan porciones de 1 mL de HCl 6M, hasta que el algodón queda incoloro. (Ver Anexo 2).

Elusión de Níquel

Se recolecta la fracción I desde que se introduce la mezcla y se coloca el eluyente en un vaso de precipitado. Cuando se han recolectado 30 mL, se toma una alícuota con una varilla de vidrio de la boca de la bureta y se coloca en una placa de toque. A la alícuota tomada se le adicionan gotas de dimetilgloxima y se neutraliza con gotas de amoníaco concentrado, se presenta una coloración rosa, este procedimiento se realiza cada 5 mL del efluente, hasta que se observa incolora la alícuota, lo que indica la ausencia de Níquel y se procede a la recolección de la fracción II.

Elusión de Zinc

Al comenzar la recolección de la fracción II se toman porciones sucesivas de 50 en 50 hasta obtener un volumen de 1000 mL, volumen en el cual se ha eluido totalmente este catión.

Preparación de las curvas de calibración de Níquel y Zinc

- a) **Para Níquel:** Se pesan 12.40 mg de Níquel y se aforan a 50 mL con agua desionizada, para obtener una concentración de 50 ppm. Con esta solución se preparan los sistemas mostrados en la tabla 2.5:

SISTEMA	1	2	3	4	5	6
V _{Estándar de Ni} (mL)	2.4	3.6	6	8.4	9.6	12
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25
Conc. Real (ppm)	4.800	7.200	12.000	16.800	19.200	24.000

Tabla 2.5. Preparación de la Curva de Calibración

- b) **Para Zinc:** Se pesan 6.38 mg de Zinc y se aforan a 100 mL con agua desionizada, para obtener una concentración de 13997.15 ppm. De este matraz se toman 268 μ L y se afora a 25 mL con agua desionizada, obteniendo una concentración de 150 ppm. Nuevamente de este matraz se toman 2 mL para obtener una concentración de 6 ppm. Con esta solución se preparan los sistemas mostrados en la tabla 2.6:

SISTEMA	1	2	3	4	5	6
V _{Estándar de Zn} (mL)	2	4	6	8.5	10.5	12
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25
Conc. Real (ppm)	0.48	0.960	1.440	2.040	2.520	2.880

Tabla 2.6. Preparación de la Curva de Calibración.

Análisis de las fracciones

Se evapora la fracción I, colocando el vaso de precipitado en una parrilla hasta obtener el volumen de 100 mL para que pueda ser aforado a 100 mL y la fracción II se recolecta en un matraz de 500 mL.

Posteriormente se preparan las siguientes diluciones:

- a) Se toman 2 mL de la fracción I y se afora a 25 mL. (Para leer Ni)
- b) Se toman 0.2 mL de la fracción I y se afora a 25 mL. (Para leer Zn)
- c) Se toman 10 mL de la fracción II y se afora a 25 mL. (Para leer Ni)
- d) Se toma 1.0 mL de la fracción II y se afora a 25 mL. (Para Leer Zn)

Se toman 2 mL de la mezcla original de Níquel y Zinc y se aforan a 50 mL; de esta solución se realizan las siguientes diluciones:

- a) Se toma 1 mL y se afora a 25 mL. (Para leer Ni)
- b) Se toma 0.1 mL y se afora a 25 mL. (Para leer Zn)

A los sistemas de la curva de calibración de Níquel y a los obtenidos a partir de las fracciones especificadas para leer Níquel se les determina la absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectraa-800, utilizando la mezcla de gas aire - acetileno a una longitud de onda de 232.0 nm.

Igualmente a los sistemas de la curva de calibración de Zinc y a los obtenidos a partir de las fracciones especificadas para leer Zinc se les determina la absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectraa-800, utilizando la mezcla de gas aire - acetileno a una longitud de onda de 213.9 nm. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 3.2.

2.4 PROCEDIMIENTO DE LA PRÁCTICA DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Anterior a esta modificación, en la práctica se determinaba la separación e identificación de tres alcoholes (metanol, etanol y butanol) a temperatura programada y el uso del factor respuesta para la cuantificación de la muestra.

En esta práctica se determina la separación e identificación de diversos alcoholes (metanol, etanol, propanol, butanol e isoamílico) a temperatura constante (isotérmicamente) y programa de temperaturas. Se usa el cromatógrafo de gases y se estudian los parámetros que afectan la resolución

de los picos de elusión, así como identificar y cuantificar la muestra problema por medio del programa de temperaturas, realizando la preparación de una curva de calibrado y utilizando el factor respuesta.

CUANTIFICACIÓN DE ETANOL POR MEDIO DE UNA CURVA DE CALIBRADO

El objetivo fundamental de esta práctica es la cuantificación e identificación de etanol en Mezcalito, empleando una curva de calibrado. Para esta determinación se presentan en la tabla 2.7 los recursos necesarios para su cuantificación.

2.4.1 MATERIAL, EQUIPO Y SUSTANCIAS PARA LA PRÁCTICA DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Material	Equipo	Sustancias
1 vaso de precipitado de 25 mL	1 Cromatógrafo de Gases ¹	Metanol
1 matraz aforado de 50 mL	1 Integrador de picos cromatográficos	Etanol
1 pipeta volumétrica de 20 mL	1 jeringa de 0 – 10 µL	Butanol
1 pipeta volumétrica de 5 mL		Propanol
1 matraz kitazato		Isoamílico
5 viales de 5 MI		Acetona
1 pizeta		Muestra alcohólica
1 miropipeta 100-1000µl		
5 pipetas volumétricas de 1 mL.		

Tabla 2.7. Recursos necesarios para la realización de esta práctica

¹Modelo HP5840A provisto de inyector, columna empaquetada de 3.048 m de longitud, detector de ionización de llama (FID).

2.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PARTE I

El encendido del equipo se realiza de acuerdo al manual del cromatógrafo de gases (Ver Anexo D).

Inyección de los estándares

En un vial se colocan 3 mL del estándar de metanol, de este vial se toma 1µL, cuidando de no formar burbujas en la jeringa y se inyectan en el set-up a las condiciones iniciales que se muestran en el formato final de la práctica (Ver Anexo E, práctica 3).

Después de inyectar el primer estándar se espera unos minutos hasta observar el pico de elusión y que se restablezca la línea base, se presiona el botón stop, para finalizar el análisis.

Se repite la misma operación para los demás estándares:

- a) etanol
- b) n-propanol
- c) n-butanol
- d) isoamílico

PARTE II

1. Se prepara una mezcla de 1 mL de cada uno de los alcoholes mencionados anteriormente en un vial y se inyecta 1 µL de la mezcla a las mismas condiciones iniciales, al igual que en la primera parte se espera un tiempo hasta observar los picos cromatográficos y que se restablezca la línea base. Posteriormente se presiona el botón stop y así finalizar el análisis.

2. Se inyecta 1 μL de la mezcla de alcoholes, imponiendo en el horno las siguientes temperaturas:

- a) 80 °C
- b) 150 °C

Se espera como se ha mencionado anteriormente, que se observen los picos cromatográficos y que se restablezca la línea base, para terminar el análisis.

- c) El equipo se programa a una temperatura inicial de 70 °C en 5 minutos y una temperatura final de 150 °C en 2 minutos, con un gradiente de 10 °C/min. Se espera a que se estabilicen estos parámetros y así comenzar el análisis.

Se inyecta 1 μL de la mezcla en estas condiciones, esperando un determinado tiempo para observar la elusión de los picos de la mezcla y que se restablezca la línea base. Nuevamente se presiona el botón stop y se finaliza el análisis, obteniendo los picos por medio del integrador en una hoja tamaño carta.

PARTE III

1. Se toma una muestra alcohólica de 5 ml (Mezcalito), de la cual se mide 1 μL con una aguja (0 – 10 μL) y se introduce en el inyector, utilizando el programa de temperaturas de 80 °C en 5 minutos como la temperatura inicial y una temperatura final de 200 °C en 10 minutos con un gradiente de 10 °C/min. Se espera un tiempo hasta observar los picos cromatográficos y que se restablezca la línea base, para finalizar este análisis

PARTE IV

Se realiza una curva de calibración con respecto a la muestra patrón (etanol) y se adiciona como estándar n-propanol. La preparación de los sistemas se realiza de acuerdo a la tabla 2.8:

Analito	Sistema 1	Sistema2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5
Etanol	0.5 mL	1 Ml	1.5 mL	2.0 mL	2.5 mL
n-propanol	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL
Aforo a 25 mL	24 mL	23.5 mL	22.5 mL	22.5 mL	22 mL

Tabla 2.8. Sistemas para la curva de calibración

Se inyecta 1 μ L de cada sistema, utilizando el programa de temperaturas de la parte III. Se espera un tiempo hasta observar los picos cromatográficos y que se restablezca la línea base, para finalizar este análisis.

Se prepara una disolución de 5 mL de la muestra alcohólica (Mezcalito) más 0.5 mL de n-propanol, la cual se afora a 25 mL con agua destilada. De esta disolución se toma 1 μ L y se inyecta conforme al programa de temperaturas óptimo de la parte III. Se espera a que se estabilice la línea base y se presiona el botón stop, para finalizar el análisis de la práctica.

Al terminar este último paso, se apaga el equipo conforme al instructivo. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 3.3.

Las muestras se inyectaron en el cromatógrafo de gases modelo HP5840A y las condiciones generales a las cuales se llevó a cabo la práctica son:

- a) TEMP 1 Temperatura variable (Temperatura del horno)
- b) INJ TEMP 200 ° C (Temperatura del inyector)
- c) FID TEMP 250 ° C (Temperatura del detector)
- d) FLOW A 20 mL/ min.
- e) Flujo de Nitrógeno 4.5 kg/cm².
- f) Flujo de Hidrógeno 1.1 kg/cm².
- g) Flujo de aire 2 kg/cm².
- h) Columna empacada Carbowax 20M de longitud 3.048 m.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ABSORCIÓN ATÓMICA

En esta práctica se utilizan dos métodos para determinar los mg de Bismuto en la muestra problema, el % de principio activo y pureza de Subsalicilato de Bismuto en la suspensión de Pepto-Bismol. El primero de ellos fue la realización de la curva de calibración a partir de la preparación de disoluciones a diferentes concentraciones (Ver Anexo A) las cuales contienen la especie por determinar (Bismuto)

Una vez medidas las absorbancias de los estándares y de la solución problema, los resultados se muestran en la tabla 3.1:

Sistemas	Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0.00	0.0000
1	11.77	0.2001
2	23.55	0.3751
3	35.33	0.5244
4	47.10	0.6609
5	58.88	0.7990

Sistema	Concentración (ppm)	Absorbancia
6	Sol. Problema	0.4826

Tabla 3.1. Datos obtenidos en la curva de calibración del Bi por absorción atómica

Con los sistemas anteriores se construye la figura 3.1 que presenta la curva de calibración de Bismuto de la concentración contra la absorbancia de los estándares:

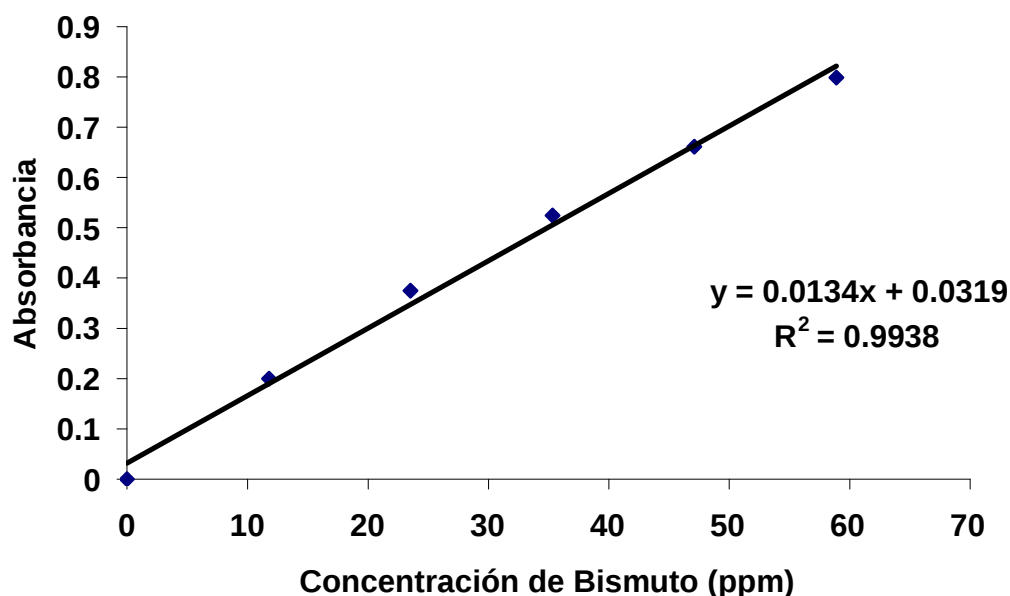


Figura 3.1 Curva de Calibración de Bismuto

La ecuación obtenida a partir de la gráfica anterior se presenta a continuación:

$$y = 0.0134x + 0.0319$$

En dónde:

y = Absorbancia (Adimensional)

x = Concentración de Bismuto (ppm)

La cuál es aplicable para la determinación de la absorbancia, si se conoce la concentración de Bismuto o la determinación de la concentración, si se conoce la absorbancia. La gráfica presenta una ligera dispersión de puntos, pero la linealidad general es aceptable, lo que indica que la ley de Beer es aplicable a este sistema; ya que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y por lo tanto esta curva relaciona la absorbancia con el contenido de Bismuto en la muestra.

En la ecuación anterior se obtuvo una $r^2 = 0.9938$, lo que hace confiable la curva de calibración para la determinación cuantitativa de Bismuto y el % de Subsalicilato de Bismuto en la muestra; debido a su proximidad a 1.

La concentración de la muestra problema se puede interpolar en la curva, con la lectura de la absorbancia, hasta su intersección con la línea y de ese punto hacia el eje horizontal [Concentración de Bismuto (ppm)]. En este caso se sustituye el valor de la absorbancia en la ecuación de la recta (Ver Anexo A). Determinando la concentración de Bismuto presente en la muestra problema, la cual fue de:

$$[\text{Bi}] = 33.64 \text{ ppm}$$

Una vez obtenida la concentración de Bismuto y realizados los cálculos necesarios se obtiene la cantidad de 9344.44 ppm de Bismuto que a su vez están contenidos en 16184.87 ppm de Subsalicilato de Bismuto, siendo este el principio activo de las tabletas de pepto-bismol.

Posteriormente se obtuvo la cantidad de 1618.487 mg de Subsalicilato de Bismuto por 100 mL de suspensión y comparando este valor con el reportado en el marbete del medicamento (1750 mg de Subsalicilato de Bismuto por 100 mL), se calcula el % de Subsalicilato de Bismuto, el cual fue de 92.48% (referido al marbete); siendo este valor aceptable, ya que contiene mas del 90% del analito a cuantificar en la suspensión de Pepto-Bismol y por último el % de pureza real es de 1.75 g/100 mL (Ver Anexo A).

El segundo método utilizado es el método de adición patrón, el cual se realizó también por absorción atómica, a partir de la preparación de disoluciones a diferentes concentraciones (Ver Anexo A). Una vez medidas las absorbancias para cada sistema se presentan los resultados en la tabla 3.2:

Concentración (ppm)	Absorbancia
0.00	0.2661
5.88	0.3414
11.77	0.4090
17.66	0.4776
23.55	0.5432
29.44	0.6176
35.33	0.6850

Tabla 3.2. Datos obtenidos en la curva de adiciones patrón de Bi por absorción atómica

De los datos anteriores se construye la figura 3.2 que presenta la curva de adición patrón de Bismuto:

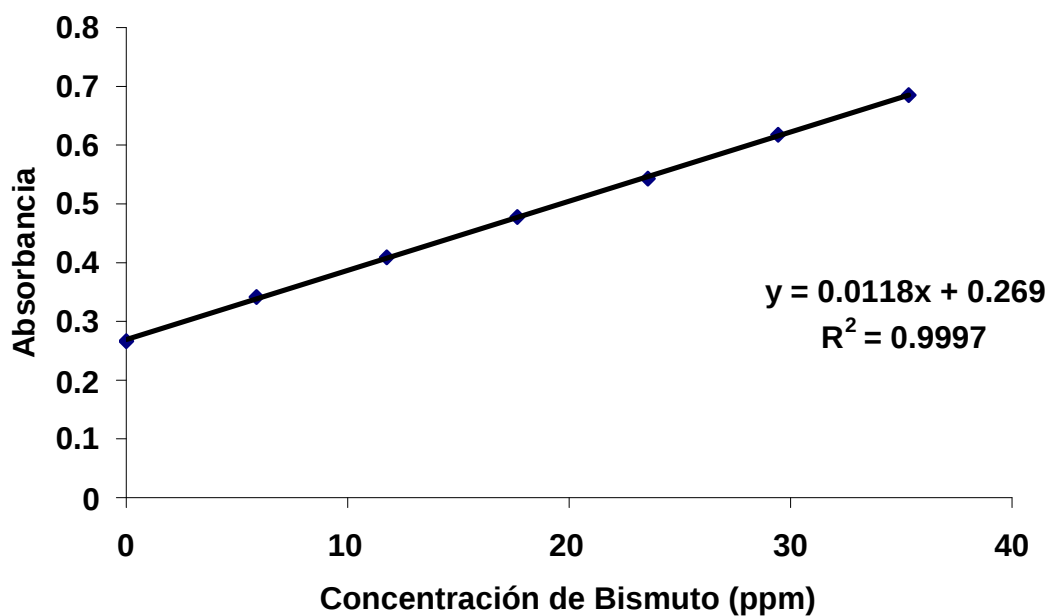


Figura 3.2. Curva de Adición Patrón de Bismuto

Se observa que la curva de adición patrón presenta, al igual que la curva de calibración, una ligera dispersión en sus puntos, lo cual no afecta la linealidad (zona de obediencia de la ley de Beer). El coeficiente de correlación obtenido es de 0.9997, que es próximo a 1, lo cual hace confiable la curva, para la cuantificación del problema. La ecuación obtenida a partir de la curva de adiciones patrón fue:

$$y = 0.0118x + 0.269$$

En dónde:

y = Absorbancia (Adimensional)

x = Concentración de Bismuto (ppm)

Para obtener la concentración del problema se utiliza el método gráfico (por extrapolación) en dónde para encontrar el valor de la concentración del problema, solo se debe extrapolar la recta hasta su intersección con el eje horizontal, donde la absorbancia es igual a cero. La abscisa en el origen de la recta extrapolada con signo cambiado es la concentración desconocida después de diluir la muestra al volumen final.

En este caso se utiliza la ecuación de la línea obtenida y se sustituye el valor de la absorbancia igual a cero, para conocer la concentración de la muestra, ya que el eje horizontal representa la concentración del patrón añadido después de haber sido mezclado con la muestra; por lo tanto, al conocer la ordenada al origen y la pendiente se obtiene una concentración de Bismuto de:

$$[\text{Bi}] = 22.79 \text{ ppm}$$

Y tomando en cuenta la disolución se obtiene la cantidad de 9498.58 ppm de Bismuto que a su vez están contenidos en 16451.85 ppm de Subsalicilato de Bismuto (principio activo de la suspensión de Pepto-Bismol).

Finalmente se obtuvieron 1645.18 mg de Subsalicilato de Bismuto por cada 100 mL de suspensión, y al compararlo con el marbete del medicamento, el porcentaje obtenido fue de 94.01%, siendo este valor aceptable, ya que contiene mas del 90% del analito a cuantificar en la suspensión de Pepto-Bismol y por último el % de pureza real es de 1.75 g/100 mL (Ver Anexo A).

Al comparar ambos métodos de cuantificación, el método de curva de calibración se emplea cuando los componentes de la matriz no provocan interferencias, cuya ventaja es que puede obtenerse con un mínimo de trabajo y de que, una vez construida es válida para una gran cantidad de muestras.

Mientras que en el método de adiciones patrón la principal ventaja radica en que elimina cualquier posible error de matriz. Sin embargo la necesidad de efectuar diversas adiciones y mediciones para cada determinación convierte al análisis de una gran cantidad de muestras en un proceso largo y laborioso. En este caso el método de adiciones patrón se utilizó para cuantificar una muestra, que no posee una matriz compleja y el análisis fue rápido y con una menor cantidad de trabajo involucrado. De los dos métodos el importante para el control de calidad es el método de adiciones patrón.

3.2 INTERCAMBIO IÓNICO

Para la cuantificación de ambos metales Ni y Zn en la mezcla, se realizan las curvas de calibrado de cada uno de los cationes.

En la tabla 3.3 se muestran los valores de las absorbancias obtenidas a partir de los sistemas: 4.8, 7.2 ,12 ,16.8 ,19.2 y 24 ppm de Níquel por el método de absorción atómica:

Sistemas	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Real (ppm)	Absorbancia (Adimensional)
1	4	4.800	0.1606
2	8	7.200	0.2141
3	12	12.000	0.3792
4	16	16.800	0.5002
5	20	19.200	0.5589
6	24	24.000	0.6630

Tabla 3.3. Datos para la curva de calibración de Ni^{2+}

Y con los datos obtenidos se construye la gráfica de la curva de calibración de absorbancia en función de la concentración. La figura 3.3 presenta la curva de calibración de Níquel

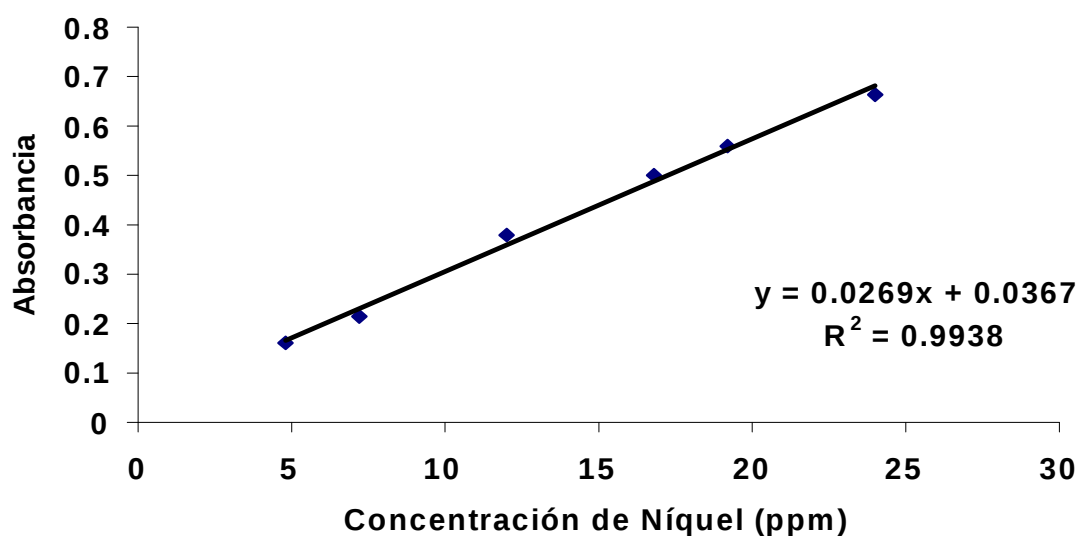


Figura 3.3. Curva de Calibración de Níquel

La gráfica presenta la ecuación:

$$A = 0.0269 \left[\text{Ni}^{+2} \right] + 0.0367$$

En dónde:

A= Absorbancia (Adimensional)

$\left[\text{Ni}^{+2} \right]$ = Concentración de Níquel (ppm)

Esta ecuación es aplicable para determinación de la absorbancia, si se conoce la concentración de Níquel o la determinación de la concentración, si se conoce la absorbancia. La gráfica presenta una ligera dispersión de puntos, pero la linealidad general es aceptable, lo que indica que la ley de Beer es aplicable a este sistema. En la ecuación anterior se obtuvo una $r^2 = 0.9938$, lo que hace confiable la curva de calibración para la determinación cuantitativa de níquel, por su proximidad a 1.

En la tabla 3.4 se muestran Los valores de las absorbancias obtenidas a partir de los sistemas: 0.48 ,0.96 ,1.44 ,2.04 y 2.52 ppm de Zn por el método de absorción atómica:

Sistemas	Conc. Teórica (ppm)	Conc. Real (ppm)	Absorbancia (Adimensional)
1	0.5	0.480	0.0924
2	1.0	0.960	0.1708
3	1.5	1.440	0.2691
4	2.0	2.040	0.3721
5	2.5	2.520	0.4798

Tabla 3.4. Datos para la curva de calibración de Zn^{2+}

Y con los datos obtenidos se construye la gráfica de la curva de calibración de absorbancia en función de la concentración. La figura 3.4 presenta la curva de calibración de Zinc:

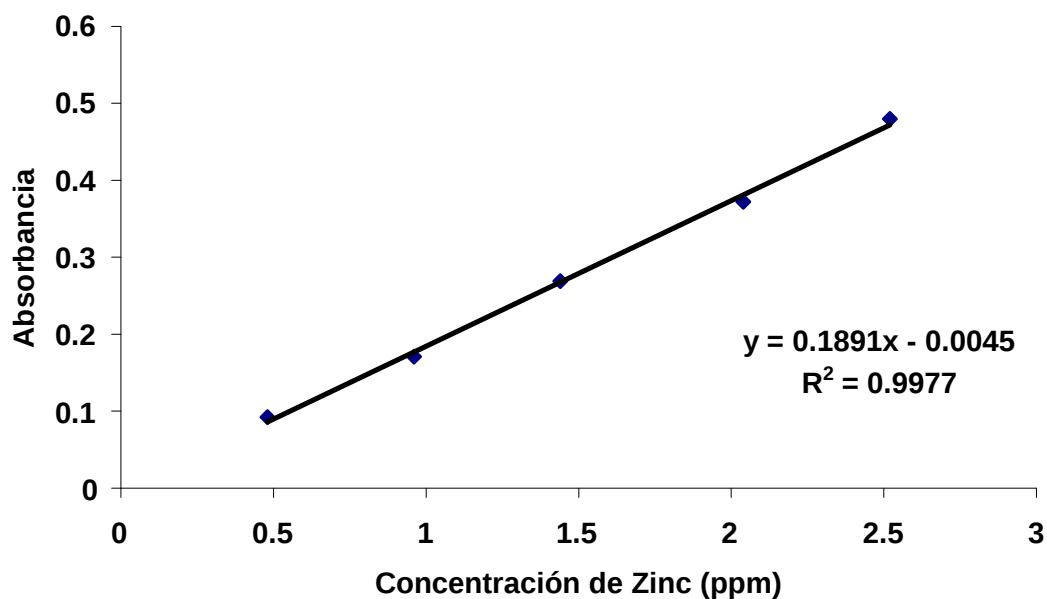


Figura 3.4. Curva de Calibración de Zinc

De la gráfica anterior se obtiene la ecuación:

$$A = 0.1891 \left[\text{Zn}^{+2} \right] - 0.0045$$

En dónde:

A= Absorbancia (Adimensional)

$\left[\text{Zn}^{+2} \right]$ = Concentración de Zn (ppm)

Al igual que el anterior análisis, esta ecuación es aplicable para la determinación de la absorbancia, si se conoce la concentración de Zinc o la

determinación de la concentración, si se conoce la absorbancia. La gráfica presenta una ligera dispersión de puntos, pero la linealidad general es aceptable, lo que indica que la ley de Beer es aplicable también a este sistema. El coeficiente de correlación $r^2 = 0.9977$ hace confiable la curva de calibración para la determinación cuantitativa de Zinc, por su proximidad a 1.

Para la obtención de la concentración Ni^{+2} en la mezcla inicial, se sustituyen el valor obtenido de la absorbancia del sistema 5 en la ecuación correspondiente de la curva de calibración. Con la concentración obtenida y una serie de diluciones se determinan los milimoles presentes de Ni^{+2} en la mezcla inicial. (Ver Anexo B).

Absorbancia	Concentración	Milimoles Iniciales de Ni^{+2}
0.3280	10.8289	0.2305

Así mismo se procede a la obtención de los milimoles iniciales del segundo catión (Zn^{+2}) en la mezcla inicial, La absorbancia del sistema 6 se sustituye en la ecuación de la curva de calibrado (Ver Anexo B).

Al igual que Níquel con la concentración obtenida y tomando en cuenta la serie de diluciones llevadas a cabo se determinan los milimoles de Zinc:

Absorbancia	Concentración	Milimoles Iniciales de Zn^{+2}
0.1990	1.0762	0.2292

Una vez que se comienza la elusión del primer catión (Ni^{+2}) y se recolectan los 100 mL que indica el formato de práctica, se toma el sistema 1 y se encuentra la absorbancia. Esta absorbancia es sustituida en la ecuación de calibrado y como se mencionó anteriormente a la concentración obtenida en este sistema se le determinan los milimoles presentes, tomando en cuenta las diluciones (Ver Anexo B):

Absorbancia	Concentración	Milimoles Finales de Ni^{+2}
0.3170	10.4200	0.2219

Después de que se identificó la ausencia de Ni^{+2} y se dejan eluir cantidades variables de agua hasta obtener un volumen de 500 mL, se toma el sistema 4, para su lectura de absorbancia y así obtener la concentración final de este catión al sustituir la absorbancia en la curva de calibrado. En seguida se determinan los milimoles de Zinc presentes y se toma en cuenta la serie de diluciones a seguir para su determinación (Ver anexo B):

Absorbancia	Concentración	Milimoles Finales de Zn^{+2}
0.1776	0.9629	0.2050

Por último, a las concentraciones obtenidas al inicio y después de la elusión de la muestra de cada uno de los cationes se les sustituye en la ecuación utilizada para el cálculo del % de rendimiento de la resina (Ver Anexo B) y los valores obtenidos son:

%R para Ni^{+2}	%R para Zn^{+2}
96.28	89.44

Se observa que el %R para Níquel es mayor que para Zinc, lográndose una menor capacidad de intercambio para Zinc, aunque aún así se logra una selectividad y tiempos de retención adecuados para alcanzar el equilibrio de la resina.

3.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES

En esta práctica lo primero que se realizó fue una investigación bibliográfica sobre: la teoría de cromatografía de gases, los métodos de calibración usados para la cuantificación de la muestra y las temperaturas de ebullición de cada uno

de los alcoholes, con el objeto de tener así una base para el desarrollo del método analítico. Basándose en la investigación anterior, se seleccionó el método de la curva de calibrado, utilizando el factor respuesta para determinar cuantitativamente el analito presente en la muestra problema.

El encendido del equipo y toda la serie de pasos que se llevan a cabo antes de la introducción del o los analitos a considerar se menciona en el manual del equipo. (Ver Anexo D). La práctica de cromatografía de gases esta formada de cuatro partes fundamentales:

PARTE I

Al iniciar la práctica, se tiene el equipo preparado para el análisis cromatográfico y los parámetros establecidos en la misma. La temperatura inicial del horno es de 100°C y es con esta temperatura constante (isotérmica), que se procede a inyectar los alcoholes (analitos) individualmente. En la tabla 3.5 se muestran los puntos de ebullición de los alcoholes reportados en la literatura [21] y los valores de los tiempos de retención obtenidos para esta temperatura:

Analito	Punto de Ebullición (°C) y $P_{\text{Barométrica}} = 586 \text{ mmHg}$	t_R (min)
Metanol	64.7	2.03
Etanol	78.3	2.40
Propanol	97.2	4.10
Butanol	117.7	7.44
Isoamílico	132.0	10.45

Tabla 3.5. Resultados de los tiempos de retención de los alcoholes individuales a la
T = 100 °C

El orden de los alcoholes es de acuerdo a la secuencia de elusión (puntos de ebullición). Se observa en la tabla 3.5 que los alcoholes individuales, a esta temperatura con menor punto de ebullición emergen rápidamente, presentando un tiempo de retención menor y los de mayor punto de ebullición, presentan un tiempo de retención mayor.

PARTE II

Después de inyectar la mezcla de alcoholes a la temperatura de 80 °C y obtener el cromatograma representativo de esta mezcla (Ver Anexo C, cromatograma 1), se compara el tiempo de retención obtenido de la mezcla de alcoholes a esta temperatura (Tabla 3.6, T = 80°C) con los tiempos de retención de los alcoholes obtenidos individualmente a la t = 100 °C para su identificación (Tabla 3.5). Se observa que los tiempos de retención a la T = 80°C (Tabla 3.6) son mayores comparados con los obtenidos individualmente a la T = 100 °C (Tabla 3.5).

Al igual que a la anterior temperatura, los tiempos de retención de la mezcla de alcoholes obtenidos a la temperatura de 100 °C, a partir del cromatograma (Ver anexo C, cromatograma 2) se compara el tiempo de retención obtenido de la mezcla de alcoholes a esta temperatura (Tabla 3.6, T = 100°C) con los tiempos de retención obtenidos individualmente a la T = 100 °C (Tabla 3.5), para su identificación. Los datos obtenidos de los tiempos de retención de los alcoholes se presentan en la tabla 3.6:

En la tabla 3.5 y 3.6 se observa que los tiempos de retención obtenidos tanto individualmente, como en la mezcla a esta temperatura (100°C) deben de ser muy próximos, ya que son analizados bajo idénticas condiciones. Los tiempos de retención son menores comparados con los obtenidos individualmente a la T = 80 °C.

Y por último los tiempos de retención de la mezcla de alcoholes obtenidos a la temperatura de 150 °C a partir de cromatograma (Ver Anexo C, cromatograma 3), se comparan con los tiempos de retención de los alcoholes determinados individualmente a la T = 100 °C (Tabla 3.5), para su identificación. Los datos obtenidos de los tiempos de retención de los alcoholes se presentan en la tabla 3.6:

Temperatura (°C)	t_R (min)				
	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Isoamílico
80	2.97	3.48	5.69	10.27	14.86
100	2.15	2.39	3.41	5.43	7.36
150	1.20	1.51	1.74	2.12	2.46

Tabla 3.6. Resultados de los tiempos de retención a las temperaturas propuestas.

En la tabla 3.6 se observa que al comparar los valores de los tiempos de retención a las diferentes temperaturas (80,100 y 150 °C), los valores van disminuyendo conforme aumenta la temperatura. Así, cuanto menor es la temperatura, mejor es la separación (se evitan solapamientos), pero mayor es la duración del análisis, como es el caso a la temperatura de 80 °C. Y cuando es mayor la temperatura (100 y 150 °C) los picos se observan muy juntos y no se identifican bien los componentes (alcoholes), cuya ventaja es que la duración del análisis es más rápida, pero con traslapamientos.

En este caso se tiene una mezcla de alcoholes cuyo punto de ebullición varía en un rango muy estrecho. Los alcoholes con puntos de ebullición bajos salen rápidamente de la columna, formando picos estrechos pero traslapados mientras que los de mayor punto de ebullición salen los últimos dando picos anchos.

Por lo tanto esta técnica de separación isotérmica se limita a una temperatura fija en la columna y sólo se analizarán los componentes que ebullean a esa temperatura, y además, los primeros picos que representan los componentes de bajo peso molecular, emergen tan rápidamente que da como resultado traslapamiento o sobreposición de picos, como se mencionó anteriormente.

Para evitar el traslapamiento de los picos y que estos tengan una buena resolución y puedan ser identificados sin dificultad, se optó por la técnica de la temperatura programada. Ya que esta técnica consiste en proponer un rango de temperaturas (la inicial y la final) que permitan que durante el incremento gradual de la temperatura en la columna se aumente la presión de vapor de los solutos (alcoholes) y de este modo disminuir los tiempos de retención de los componentes que se eluyen al final, permitiendo que la separación de los picos sea bastante uniforme.

Por lo tanto se tomó como temperatura inicial un valor por debajo del punto de ebullición de los solutos metanol y etanol de 70 °C en 5 minutos con un gradiente de 10 °C/min y una temperatura final por arriba del punto de ebullición del componente menos volátil (en este caso isoamílico) de 150 °C en 2 minutos.

Al emplear la temperatura de 70 °C como inicial, se resuelven los primeros picos (metanol y etanol) y al realizar un incremento gradual en la temperatura de la columna, cada uno de los componentes de elevado punto de ebullición son eluidos por este incremento de temperatura, en este caso los alcoholes que eluyen al hacer este incremento gradual son: propanol, butanol e isoamílico.

Finalmente al elegir la temperatura de 150 °C, se considera que el aumento de temperatura no sea demasiado elevado para evitar la descomposición térmica de los analitos y de la fase estacionaria.

Del cromatograma obtenido (Ver Anexo C, cromatograma 4) se toman los tiempos de retención, los cuales se muestran en tabla 3.7:

Analito	t_R (min)
Metanol	4.53
Etanol	5.62
Propanol	8.12
Butanol	10.37
Isoamílico	11.56

Tabla 3.7. Resultados de los tiempos de retención en la mezcla de alcoholes por el programa de temperaturas de $T_1 = 70^\circ\text{C}$ en 5 min. y una $T_2 = 150^\circ\text{C}$ en 2 min. Con un gradiente de 10°C/min .

El tiempo de retención de los componentes de elevado punto de ebullición fue menor utilizando esta técnica. Los picos que se obtienen se pueden ver y distinguir fácilmente de la línea base. Por lo tanto, el tiempo de análisis total fue mucho mas corto.

Por medio de esta técnica se puede encontrar el rango de temperaturas ideal en la mezcla de alcoholes, en la que cada componente seleccionó un rango de temperatura para migrar y separarse en la columna, formando picos puntiagudos fáciles de identificar.

Por lo tanto el efecto que produce la programación de la temperatura sobre el proceso de elusión de la mezcla es doble: sirve para obtener un ahorro de tiempo y conseguir una separación mas uniforme en los picos.

PARTE III

Se inyecta la mezcla de alcoholes en el programa de temperaturas de 80°C en 5 minutos como la inicial y una temperatura final de 200°C en 10 minutos con

un gradiente de 10 °C/min. Como referencia para comparar el tiempo de retención del analito presente en la muestra, con los tiempos de retención de cada uno de los alcoholes individuales obtenidos. En la tabla 3.8 se presentan los tiempos de retención obtenidos de los alcoholes a temperatura programada (Ver anexo C, cromatograma 5)

Nombre	t_R (min)
Metanol	2.97
Etanol	3.48
Propanol	5.63
Butanol	8.16
Isoamílico	9.48

Tabla 3.8. Resultados de los tiempos de retención en la mezcla de alcoholes con el programa de temperaturas de $T_1 = 80$ °C en 5 min. y una $T_2 = 200$ °C en 10 min. Con un gradiente de 10 °C/min.

En seguida se inyecta la muestra a las mismas condiciones que la mezcla obteniendo el cromatograma (Ver Anexo C, cromatograma 6) y los tiempos de retención de los picos obtenidos se muestran en la tabla 3.9:

Analito	t_R (min)	Área
-----	3.47	63760000

Tabla 3.9. Resultados de los tiempos de retención en la muestra problema (mezcalito), con el programa de temperaturas de $T_1 = 80$ °C en 5 min. y una $T_2 = 200$ °C en 10 min. Con un gradiente de 10 °C/min.

Al comparar los tiempos de retención de la tabla 3.8 (mezcla) con el tiempo de retención de la muestra problema (tabla 3.9), se observa que el alcohol que tiene un tiempo de retención cercano al valor obtenido por la muestra es el etanol.

$$t_{R \text{ mezcla}} = 3.48 \text{ min.}$$

$$t_{R \text{ muestra}} = 3.47 \text{ min}$$

Por lo tanto el alcohol identificado en la muestra es el etanol.

PARTE IV

Se inyectan los sistemas del 1 al 5 que componen la curva de calibración (Ver Anexo E, práctica 3) con el programa de $T_1 = 80^\circ\text{C}$ en 5 minutos y una $T_2 = 200^\circ\text{C}$ en 10 minutos con un gradiente de 10°C/min . Los valores de las áreas y las concentraciones obtenidas a partir de los cromatogramas (Ver Anexo 3, cromatograma 7, solo se presenta un sistema) se presentan en la tabla 3.10:

Sistema	A_{Etanol}	A_{Propanol}	C_{Etanol}	C_{Propanol}	$\frac{A_{E \text{ tan ol}}}{A_{Pr \text{ opanol}}}$	$\frac{C_{E \text{ tan ol}}}{C_{Pr \text{ opanol}}}$
1	9998000	15670000	2%	2%	0.6380	1
2	19140000	17790000	4%	2%	1.0758	2
3	29010000	12590000	6%	2%	2.3042	3
4	39940000	13370000	8%	2%	2.9872	4
5	52710000	15880000	10%	2%	3.3192	5

Tabla 3.10. Resultados de las Áreas y concentraciones para la obtención del factor respuesta, en el programa de $T_1 = 80^\circ\text{C}$ en 5 minutos y una $T_2 = 200^\circ\text{C}$ en 10 minutos. Con un gradiente de 10°C/min .

Con los datos del área y la concentración se construye la curva de calibración, cuya pendiente representa el factor F, necesario para los cálculos de la cuantificación del alcohol presente en la muestra.

La figura 3.5 muestra la curva de calibración obtenida:

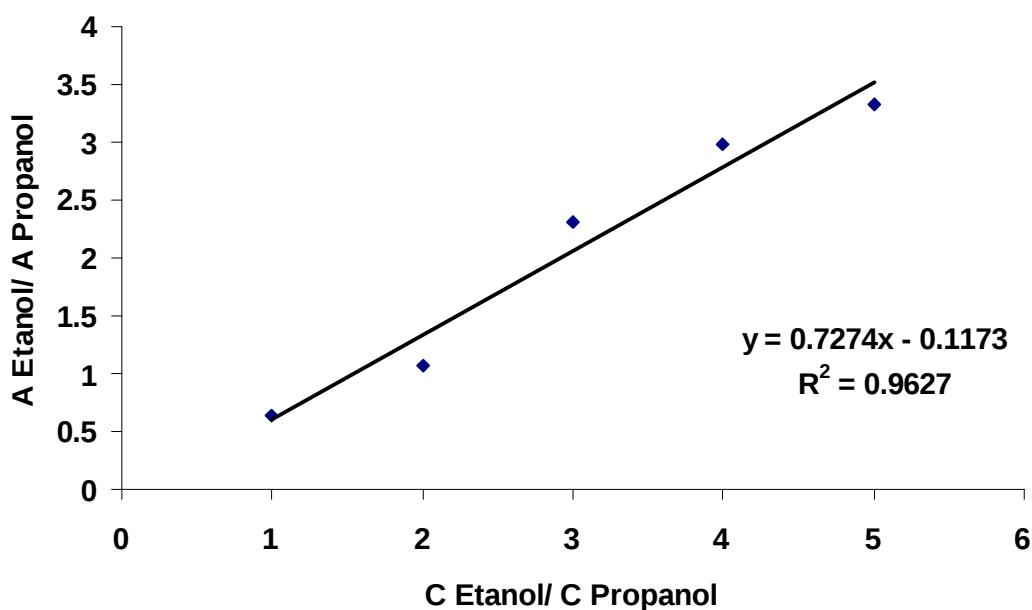


Figura 3.5. Curva de Calibración

Para determinar la cuantificación de etanol presente en la muestra se utiliza el método del patrón interno, como la muestra no contiene n-propanol éste se adiciona a la misma como estándar interno mas agua. Del cromatograma obtenido (Ver anexo C, cromatograma 8) se reporta el tiempo de retención de los alcoholes presentes, los cuales se muestran en la tabla 3.11:

Analito	t_R (min)	Área
metanol	3.54	20210000
etanol	4.20	150600000
Propanol	6.57	13740000

Tabla 3.11. Tiempos de retención y áreas de la muestra alcohólica con el programa de temperatura $T_1 = 80^\circ \text{C}$ en 5 minutos y una $T_2 = 200^\circ \text{C}$ en 10 minutos.

Con un gradiente de 10°C/min .

Con los valores obtenidos del área, se determina la relación A_{SA}/A_{SI} , conociendo también la concentración del estándar interno y una vez obtenido el valor de la pendiente (F) de la curva de calibrado, se calcula la concentración del analito (etanol) en la muestra, utilizando la ecuación :

$$\frac{A_{SA}}{A_{SI}} = F \frac{C_{SA}}{C_{SI}}$$

El resultado fue $C_{ETANOL} = 30.1366\%$ y considerando la dilución de 25 mL y los mililitros de la muestra alcohólica (Ver Anexo C), finalmente se obtuvo la concentración de etanol de:

$$C_{Etanol} = 1.5068\%$$

Este método se empleó para esta determinación ya que permite realizar análisis cuantitativos muy exactos; y una ventaja del método es que la relación del área de los componentes de la muestra con la del estándar interno, es independiente del tamaño de la muestra. Y otra de las grandes ventajas de este método se debe a que tanto la solución estándar o patrón como la muestra desconocida se corren juntos en la misma inyección.

Otra forma de cuantificación que se utiliza es la interpolación del cociente de la relación de áreas tanto del etanol, como del propanol, así como el volumen conocido del estándar interno y estos valores se sustituyen en la ecuación de calibrado obtenida (Ver Anexo C). En este caso se obtuvo la concentración de etanol de:

$$|C_{Etanol}| = 30.459\%$$

Se observa que el valor obtenido en la ecuación del factor de respuesta es casi igual al obtenido por la ecuación de la curva de calibrado; por lo tanto ambos métodos son confiables para esta determinación. La concentración de los valores obtenidos se presenta en volumen/volumen.

CONCLUSIONES

Se considera que el presente trabajo ha logrado cumplir el objetivo general para el cual fue planteado, ya que en este documento ha sido posible englobar los aspectos fundamentales del laboratorio de Análisis V, estableciendo un diseño estructural homogéneo, tanto en su estructura como en su contenido.

Primeramente el formato que se eligió para cada una de las prácticas que integran este manual contempla una serie de aspectos metodológicos a seguir de tal forma que el alumno desarrolle criterios de investigación documental y experimental de acuerdo a las necesidades propias de cada práctica y su interrelación con la parte teórica; logrando así un acoplamiento teórico – práctico de la materia de Análisis V.

Además de integrar un enfoque metodológico operacional adecuado en los manuales de los equipos requeridos para cada práctica, utilizando las herramientas que presenta el mundo actual gracias al desarrollo y avance tecnológico.

Otro objetivo que se cumplió fue la propuesta de la modificación de nuevas prácticas viables, lo cual permite tener más opciones de prácticas que se pueden incorporar al manual como sustitución de las anteriores, ya que las prácticas que integran el manual pueden ser adaptadas y modificadas para diferentes tipos de muestra y diferentes aplicaciones según sean requeridas en el curso.

Por último, este manual presenta un arma útil para que el alumno de manera eficaz lleve a cabo o realice las prácticas del laboratorio en el tiempo óptimo requerido, además de ser un material de gran apoyo, tanto para los estudiantes de la asignatura como para los profesores de la misma.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Habart H., Willard y Lynne L., Merritt, Jr., Métodos Instrumentales de Análisis, Iberoamérica, México D.F., 1991, págs: 505-506.
- [2] Nonato Fernando, Sistemas de atomización utilizados en espectrofotometría de absorción atómica: flama, horno de grafito, generador de hidruros y generador de vapor. para el análisis de muestras complejas. (Tesis: UNAM. FESC Cuautitlán, Ingeniería Química). Cuautitlán Izcalli; México, 1997.
- [3] Harris, C. D., Análisis Químico Cuantitativo, Reverté, Barcelona, 2001, págs: 101-104, 247, 609-610, 615, 672-678.
- [4] Fritz S., James y Schenk H., George, Química Analítica Cuantitativa, Limusa, México D. F., 1989, pág: 516.
- [5] Hernández Hernández, Lucas y González Pérez, Claudio, Introducción al Análisis Instrumental, Ariel, Barcelona, 2002, págs: 119, 136-138.
- [6] Watty B. Margarita, Química Analítica, Alhambra, México D. F., 1982, págs: 462, 471-472.
- [7] F. Robinson, Judith y A. Robinson, Kenneth, Química Analítica Contemporánea, Prentice Hall Hispanoamericana, México D. F., 2000, pág: 324.
- [8] F. Walton, Harold, Análisis Químico e Instrumental Moderno, Reverté, S. A., Barcelona, 1983, págs: 167, 245-246.
- [9] De Miguel García, E. y Canoira López, L., Quimiometría y Métodos Instrumentales de Análisis, Departamento de Ingeniería Química y Combustibles, Universidad Politécnica de Madrid, 1998, págs: 57-58.
- [10] Intercambio Iónico: www.matemáticas.udea.co

[11] Varcárcel Cases, M. y Gómez Hens, A., Técnicas Analíticas de Separación, Reverté, Barcelona, 1988, págs: 247, 260-263, 615-618, 630-633, 645-650.

[12] Cela, Rafael y Antonia Lorenzo, Rosa, Técnicas Analíticas de Separación, Síntesis, Madrid, 2002, págs: 264-280.

[13] Intercambio Iónico: www.tecnociencia.es

[14] Cromatografía de Gases: www.hiq.haga.com.co

[15] Correa García, Raquel, Cuantificación de Acrilonitrilo ambiental, como contaminante en una planta productora ABS y SAN por medio de estudios de cromatografía de gases. (Tesis: UNAM. FES Cuautitlán, Ingeniería Química). Cuautitlán Izcalli; México, 1998.

[16] Cromatografía de Gases: www.latina.chem.cinvestav.mx

[17] Tapia Laguna, Lourdes, Métodos cromatográficos de residuos de pesticidas. (Tesis: UNAM. FES Cuautitlán, Química). Cuautitlán Izcalli; México, 1992

[18] Dabrio Bañuls M. V., Cromatografía de Gases II, Alhambra, Madrid, 1973, pág. 59.

[19] A., Skoog Douglas, James, Holler F. y A., Nieman Timothy, Principios de Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, Madrid, 2001, pág: 637.

[20] Ringbom A., Formación de Complejos en Química Analítica, Alambra, Madrid, 1979.

[21] A. Dean Jhon, Lange Manual de Química, Alhambra, México D. F., 1979.

ANEXOS

ANEXO A. Absorción Atómica

Preparación HNO₃ 0.1M

Se midió el equivalente en mililitros de la disolución ácida:

$$1\text{L} \times \frac{0.1\text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{63.01\text{ g (HNO}_3\text{)}}{1\text{ mol}} \times \frac{100\text{ g de solución}}{65\text{ g de HNO}_3} \times \frac{1\text{ mL}}{1.395\text{ g de solución}} = 6.948\text{ mL de HNO}_3$$

El volumen que se tomó fue de 7 mL aforando a 1L con agua desionizada, por lo que la concentración de la disolución ácida es de:

$$7\text{ mL de HNO}_3 \times \frac{65\text{ g de HNO}_3}{100\text{ g de solución}} \times \frac{1\text{ mol}}{63.01\text{ g de HNO}_3} \times \frac{1.395\text{ g de solución}}{\text{mL de HNO}_3} = \frac{0.100\text{ mol}}{\text{L}}$$

$C_R = 0.1\text{M}$

Preparación de la solución Stock a 250 ppm

Se calculó el peso equivalente de:

$$\frac{0.10\text{ L}}{\text{L}} \times \frac{250\text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{485.07\text{ g/mol (BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O)}}{208.96\text{ g/mol de Bi}} \times \frac{100\text{ R.A.}}{98.2\text{ R.P.}} = 59\text{ mg de BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

El peso real fue de 69.6 mg de BiNO₃ • 5 H₂O, obteniendo una concentración real de la muestra de:

$$\frac{69.6\text{ mg de BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{0.1\text{ L}} \times \frac{98.2\text{ R.P.}}{100\text{ R.A.}} \times \frac{208.96\text{ g/mol de Bi}}{485.07\text{ g/mol de (BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O)}} = 294.43\text{ ppm de Bi}$$

Se transfiere el peso equivalente de $\text{BiNO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a un matraz de 100 mL, se disuelve y afora con la disolución ácida.

Preparación de la Muestra de Pepto-Bismol

Se tomaron 3 mL de suspensión para el análisis, ya que se aproximó la concentración de la muestra problema a la de la solución stock; por lo tanto se tiene:

$$1750 \text{ mg de SBi} \times \frac{208.96 \text{ mg de Bi}}{361.96 \text{ mg de SBi}} = 1010.27 \text{ mg de Bi}$$

$$0.1 \text{ L} \times \frac{294.43 \text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{100 \text{ mL}}{1010.27 \text{ mg de Bi}} = 2.91 \text{ mL} \approx 3 \text{ mL}$$

Los 3 mL de suspensión tomados se trataron con ácido nítrico y se aforaron a 100 mL. De estos 100 mL, nuevamente se tomaron 3 mL y se llevaron a un aforo de 25 mL

Cálculos para elaborar la curva de calibración de Bi

Se prepararon disoluciones de 25 ml que contienen: 10, 20, 30, 40 y 50 ppm de Bismuto

$$\frac{1 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 294.43 \text{ ppm} = 11.77 \text{ ppm}$$

$$\frac{2 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 294.43 \text{ ppm} = 23.55 \text{ ppm}$$

$$\frac{3 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 294.43 \text{ ppm} = 35.33 \text{ ppm}$$

$$\frac{4 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 294.43 \text{ ppm} = 47.10 \text{ ppm}$$

$$\frac{5 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 294.43 \text{ ppm} = 58.88 \text{ ppm}$$

Cálculo de la concentración de Bismuto (por ecuación de la curva de calibración)

El sistema 6 que contiene a la muestra presentó una absorbancia de 0.4826 (Ver Anexo E, práctica 3), cuya concentración de este sistema se encontró al sustituir esta absorbancia en la ecuación de la recta de calibrado:

$$\begin{aligned} Y &= m \cdot x + b \\ \text{Absorbancia} &= m \cdot (\text{ppm de Bismuto}) + 0.0319 \\ 0.4826 &= 0.0134 (\text{ppm de Bismuto}) + 0.0319 \end{aligned}$$

$$\text{ppm de Bismuto} = \frac{0.4826 - 0.0319}{0.0134} = 33.64$$

Determinación de la cantidad en mg, el % de principio activo (respecto a marbete) y % de pureza de Subsalicilato de Bismuto

$$\frac{33.64 \text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{25 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 9344.44 \text{ ppm de Bi}$$

$$\frac{9344.44 \text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{361.96 \text{ mg de SBi}}{208.98 \text{ mg de Bi}} = 16184.87 \text{ ppm de SBi}$$

$$\frac{16184.87 \text{ mg de SBi}}{\text{L}} \times 0.10 \text{ L} = 1618.487 \text{ mg de SBi}$$

Para el cálculo del % del principio activo y el % de pureza del Subsalicilato de Bismuto con respecto a marbete, se tiene:

$$\begin{array}{lll} 1750 \text{ mg de SBi} & \rightarrow & 100\% \\ 1618.487 \text{ mg de SBi} & \rightarrow & X \end{array}$$

X = 92.48% de principio activo (marbete)

$$\% \text{ de pureza real} = \frac{1750 \text{ mg de SBi}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = \frac{1.75 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = 1.75\%$$

Cálculos para elaborar la curva de adiciones patrón de Bi

Se prepararon disoluciones de 25 ml que contienen: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm de Bismuto

$$\frac{1 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 5.88 \text{ ppm}$$

$$\frac{2 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 11.77 \text{ ppm}$$

$$\frac{3 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 17.66 \text{ ppm}$$

$$\frac{4 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 23.55 \text{ ppm}$$

$$\frac{5 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 29.44 \text{ ppm}$$

$$\frac{6 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 147.21 \text{ ppm} = 35.33 \text{ ppm}$$

Cálculo de la concentración de Bismuto (por ecuación de la curva de adiciones patrón)

Como la emisión es directamente proporcional a la concentración del analito, para el cálculo de la concentración de Bismuto, se tomó la ecuación obtenida de la regresión lineal, por lo tanto:

$$y = 0.0118x + 0.269$$

Si $y = 0$, se tiene:

$$0 = 0.0118x + 0.269$$

$$x = \frac{0.269}{0.0118} \qquad x = 22.79 \text{ ppm de Bi}$$

Determinación de la cantidad en mg, el % de principio activo (respecto a marbete) y % de pureza de Subsalicilato de Bismuto

$$\frac{22.79 \text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{25 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} = 9498.58 \text{ ppm de Bi}$$

$$\frac{9498.58 \text{ mg de Bi}}{\text{L}} \times \frac{361.96 \text{ mg de SBi}}{208.98 \text{ mg de Bi}} = 16451.85 \text{ ppm de SBi}$$

$$\frac{16451.85 \text{ mg de SBi}}{\text{L}} \times 0.10 \text{ L} = 1645.18 \text{ mg de SBi}$$

Para el cálculo del % del principio activo y el % de pureza del Subsalicilato de Bismuto con respecto a marbete, se tiene:

$$\begin{array}{lll} 1750 \text{ mg de SBi} & \rightarrow & 100\% \\ 1645.18 \text{ mg de SBi} & \rightarrow & X \end{array}$$

$X = 92.91\%$ de principio activo (marbete)

$$\% \text{ de pureza real} = \frac{1750 \text{ mg de SBi}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = \frac{1.75 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = 1.75\%$$

ANEXO B. Intercambio Iónico

Sistema	Mililitros de Agua	Absorbancia (Adimensional)
1.	20	1.8535
2.	50	1.9008
3.	70	1.7464
4.	100	1.7116
5.	130	1.5784
6.	150	1.5167
7.	200	1.4052
8.	250	1.3299
9.	300	1.2219
10.	350	1.0997
11.	400	1.8527
12.	450	1.4385
13.	500	1.1181
14.	550	0.1007
15.	600	0.0853
16.	650	0.0849
17.	700	0.0713
18.	750	0.0565
19.	800	0.0535
20.	850	0.0451
21.	900	0.0449
22.	950	0.0630

Tabla B₁. Absorbancias obtenidas en la fracción II en función de los mililitros.

Preparación de la mezcla de Níquel y de Zinc

Para la mezcla de Ni^{2+} y Zn^{2+} se pesó el equivalente de:

a) Nitrato Niqueloso 0.1 M

$$\frac{25 \text{ mL}}{\text{L}} \times \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times \frac{290.81 \text{ g } (\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1 \text{ mol}} \times \frac{100 \text{ R.A.}}{99.85 \text{ R.P.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.72812 \text{ g. de Ni}^{2+}$$

Peso Real:

$$0.7311 \text{ g de R.A.} \times \frac{99.85 \text{ R.P.}}{100 \text{ R.A.}} \times \frac{1 \text{ mol}}{290.81 \text{ g}} = \frac{0.0025 \text{ mol}}{0.025 \text{ L}} = 0.1 \text{ M}$$

b) Nitrato de Zinc 0.1 M

$$\frac{25 \text{ mL}}{\text{L}} \times \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times \frac{297.49 \text{ g } (\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1 \text{ mol}} \times \frac{100 \text{ R.A.}}{99.85 \text{ R.P.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.74533 \text{ g de Zn}^{2+}$$

Peso Real:

$$0.74500 \text{ g de R.A.} \times \frac{99.85 \text{ R.P.}}{100 \text{ R.A.}} \times \frac{1 \text{ mol}}{297.49 \text{ g}} = \frac{0.002499 \text{ mol}}{0.025 \text{ L}} = 0.1 \text{ M}$$

Pasos:

1. Se transfiere el peso equivalente de Ni^{2+} a un matraz de 25 ml, se disuelve y afora con agua (Matraz 1).
2. Posteriormente se transfiere el peso equivalente de Zn^{2+} a un matraz de 25 ml, se disuelve y afora con agua (Matraz 2).
3. Las dos soluciones se mezclan en un vaso de precipitado.
4. Se toma una alícuota de 2 ml, se transfiere a un matraz de 50 ml y se afora.

Determinación de milimoles iniciales de Níquel y de Zinc

a) Para Níquel:

Sistema 5

Absorbancia	0.3280
-------------	--------

$$A = 0.0269 \left[\text{Ni}^{+2} \right] + 0.0367$$

$$0.3280 = 0.0269 \left[\text{Ni}^{+2} \right] + 0.0367$$

$$\left[\text{Ni}^{+2} \right] = \frac{0.3280 - 0.0367}{0.0269}$$

$$\left[\text{Ni}^{+2} \right] = 10.8289$$

Para el cálculo de la concentración Ni^{2+} al inicio se utiliza la absorbancia y la concentración obtenida del sistema 5:

Sistema 5

Concentración	10.8289 ppm
Absorbancia	0.3280

$$\frac{10.8289 \text{ mg}}{\text{L}} \times \frac{0.025 \text{ L}}{0.001 \text{ L}} = \frac{0.2707 \text{ mg}}{0.001 \text{ L}} = 270.62 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.50 \text{ L} = 13.531 \text{ mg}$$

$$= 13.531 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mmol}}{58.69 \text{ mg}} = 0.2305 \text{ mmol en 2mL}$$

b) Para Zinc:

Sistema 6

Absorbancia	0.1990
-------------	--------

$$A = 0.1891[Zn^{+2}] - 0.0045$$

$$0.1990 = 0.1891[Zn^{+2}] - 0.0045$$

$$[Zn^{+2}] = \frac{0.1990 + 0.0045}{0.1891}$$

$$[Zn^{+2}] = 1.0762$$

Para el cálculo de la concentración Zn^{2+} al inicio se utiliza la absorbancia y la concentración obtenida del sistema 6:

Sistema 6

Concentración	1.0762 ppm
Absorbancia	0.1990

$$\frac{1.0762 \text{ mg}}{\text{L}} \times \frac{0.025 \text{ L}}{0.0001 \text{ L}} = \frac{0.0269 \text{ mg}}{0.0001 \text{ L}} = 269.05 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.05 \text{ L} = 13.4525 \text{ mg}$$

$$= 13.4525 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mmol}}{58.69 \text{ mg}} = 0.2292 \text{ mmol en 2mL}$$

Determinación de milimoles finales de Níquel y de Zinc

a) Para Níquel:

Sistema 1

Absorbancia	0.3170
-------------	--------

$$A = 0.0269 [\text{Ni}^{+2}] + 0.0367$$

$$0.3170 = 0.0269 [\text{Ni}^{+2}] + 0.0367$$

$$[\text{Ni}^{+2}] = \frac{0.3170 - 0.0367}{0.0269}$$

$$[\text{Ni}^{+2}] = 10.4200$$

Para el Cálculo de los milimoles de Ni^{2+} finales se utiliza la absorbancia y la concentración obtenida del sistema 1:

Sistema 1

Concentración	10.4200 ppm
Absorbancia	0.3170

$$\frac{10.4200 \text{ mg}}{\text{L}} \times \frac{0.025 \text{ L}}{0.002 \text{ L}} = \frac{0.2605 \text{ mg}}{0.002 \text{ L}} = 130.25 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.10 \text{ L} = 13.025 \text{ mg}$$

$$= 13.025 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mmol}}{58.69 \text{ mg}} = 0.2219 \text{ mmol en 2mL}$$

b) Para Zinc:

Sistema 4

Absorbancia	0.1776
-------------	--------

$$A = 0.1891[Zn^{+2}] - 0.0045$$

$$0.1776 = 0.1891[Zn^{+2}] - 0.0045$$

$$[Zn^{+2}] = \frac{0.1776 + 0.0045}{0.1891}$$

$$[Zn^{+2}] = 0.9629$$

Para el cálculo de la concentración Zn^{2+} al inicio se utiliza la absorbancia y la concentración obtenida del sistema 6:

Sistema 6

Concentración	0.9629 ppm
Absorbancia	0.1776

$$\frac{0.9629 \text{ mg}}{\text{L}} \times \frac{0.025 \text{ L}}{0.001 \text{ L}} = \frac{0.02407 \text{ mg}}{0.001 \text{ L}} = 24.075 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.5 \text{ L} = 12.0375 \text{ mg}$$

$$= 12.0375 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mmol}}{58.69 \text{ mg}} = 0.2050 \text{ mmol en 2mL}$$

Determinación del % de rendimiento de la columna para Níquel y Zinc

El % de rendimiento de la columna para el Níquel se determinó con la fórmula:

$$\% R = \frac{\text{mmoles finales}}{\text{mmoles iniciales}} \times 100$$

$$\% R = \frac{0.2219 \text{mmoles}}{0.2305 \text{mmoles}} \times 100 = 0.9628 \times 100$$

$$\% R = 96.28 \%$$

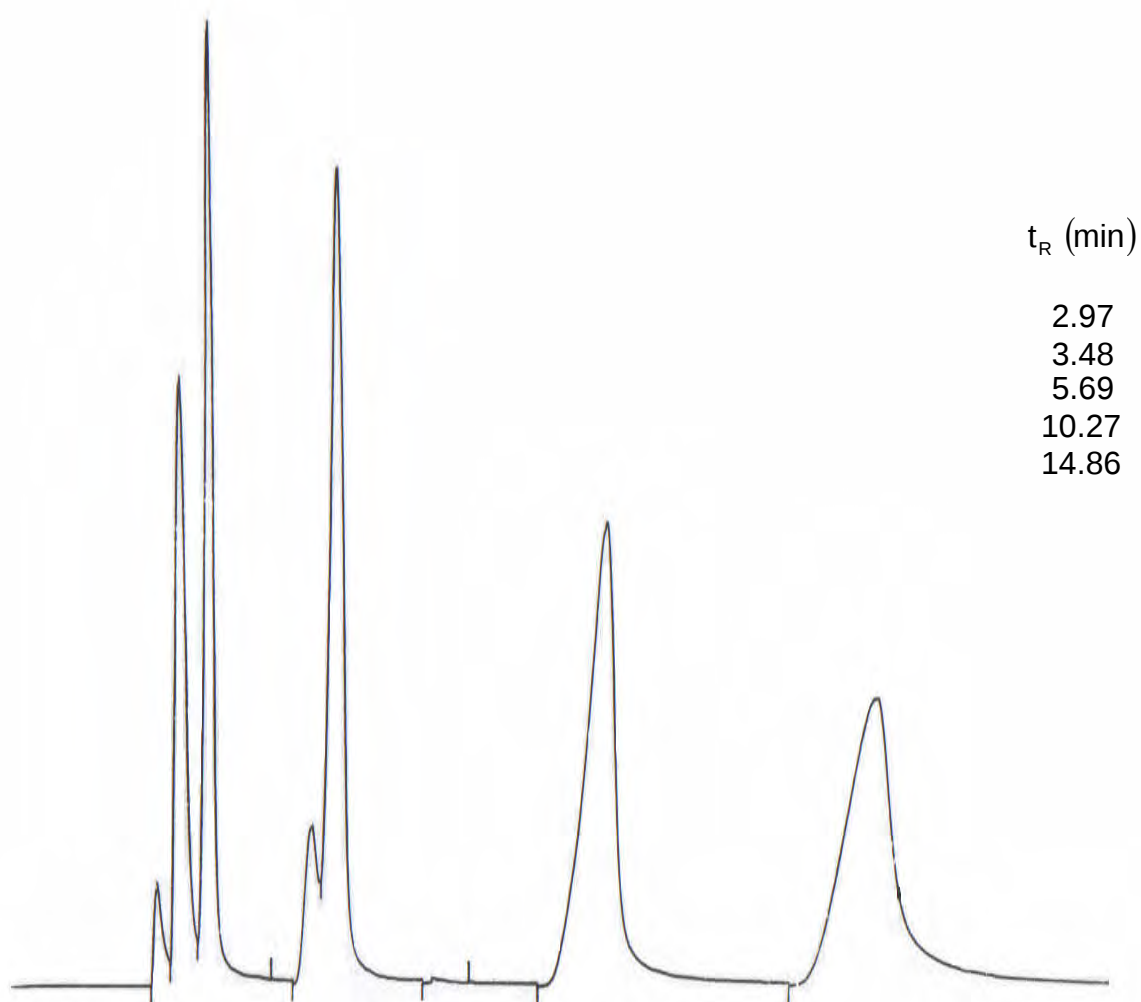
El % de Rendimiento de la columna para el Zinc se determinó con la fórmula:

$$\% R = \frac{\text{mmoles finales}}{\text{mmoles iniciales}} \times 100$$

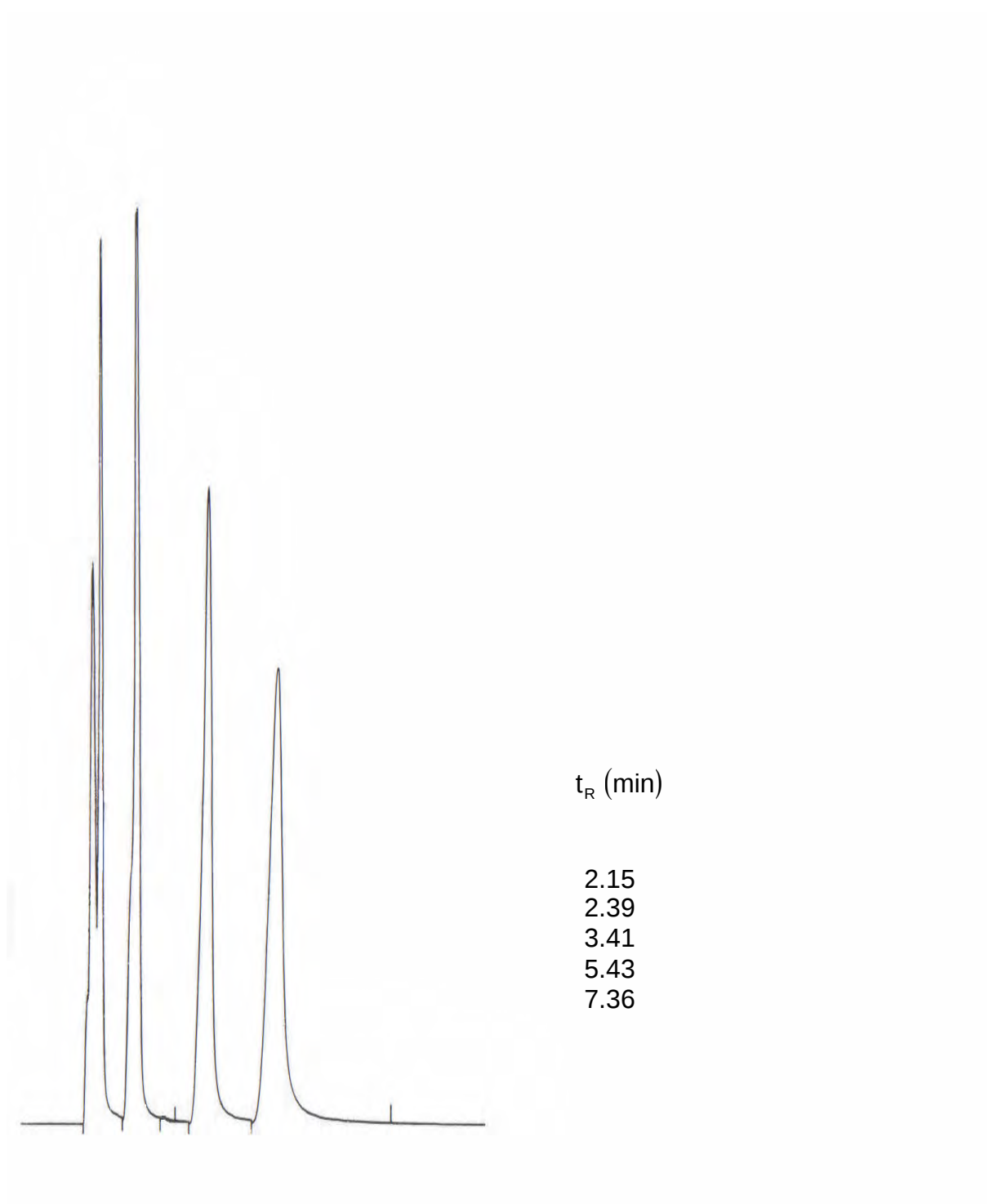
$$\% R = \frac{0.2050 \text{ mmoles}}{0.2292 \text{ mmoles}} \times 100 = 0.8944 \times 100$$

$$\% R = 89.44 \%$$

ANEXO C. Cromatografía de Gases



Cromatograma 1. Mezcla de alcoholes a la $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$



Cromatograma 2. Mezcla de alcoholes a la $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$



t_R (min)

1.20

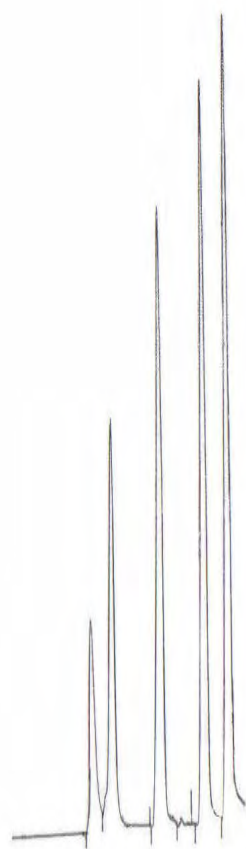
1.51

1.74

2.12

2.46

Cromatograma 3. Mezcla de alcoholes a la $T= 150^{\circ}\text{C}$



t_R (min)

4.53

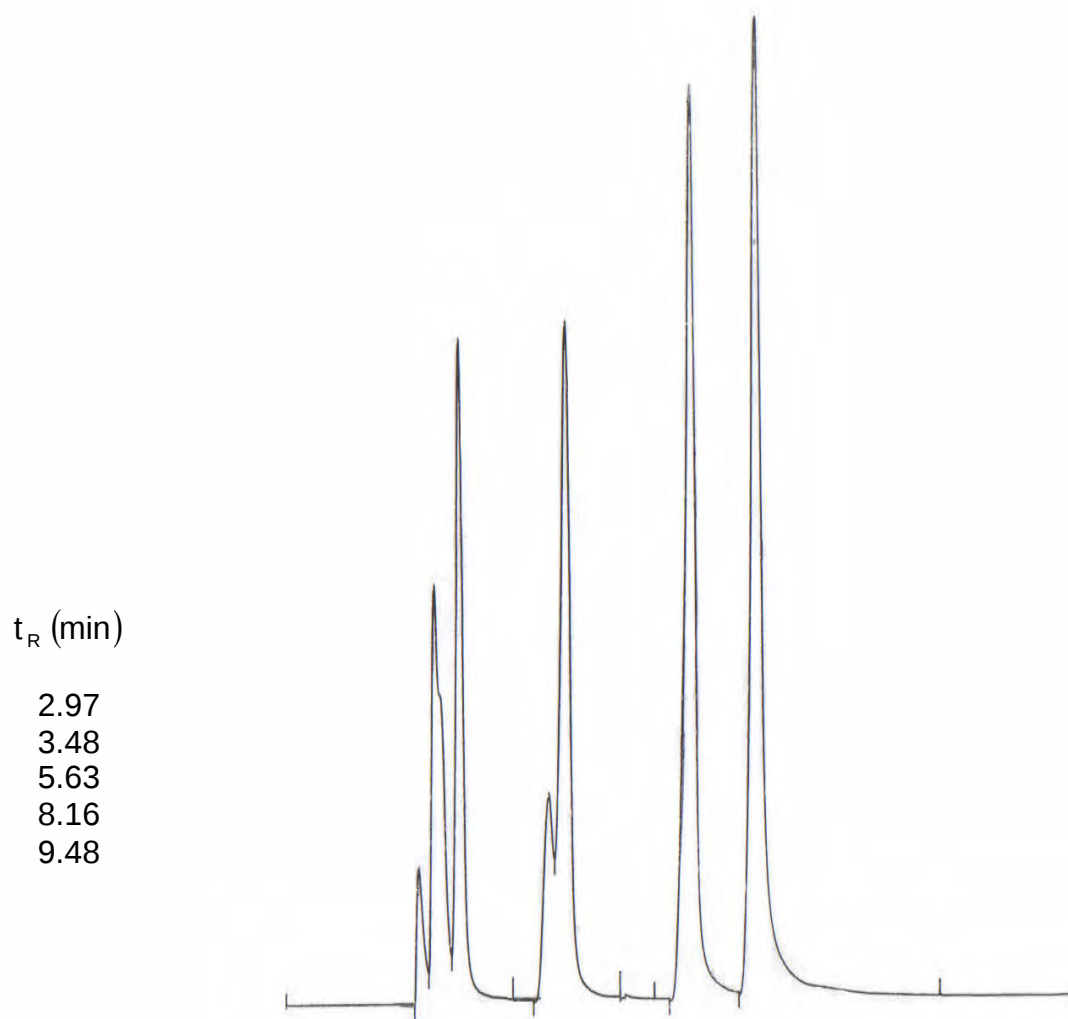
5.62

8.12

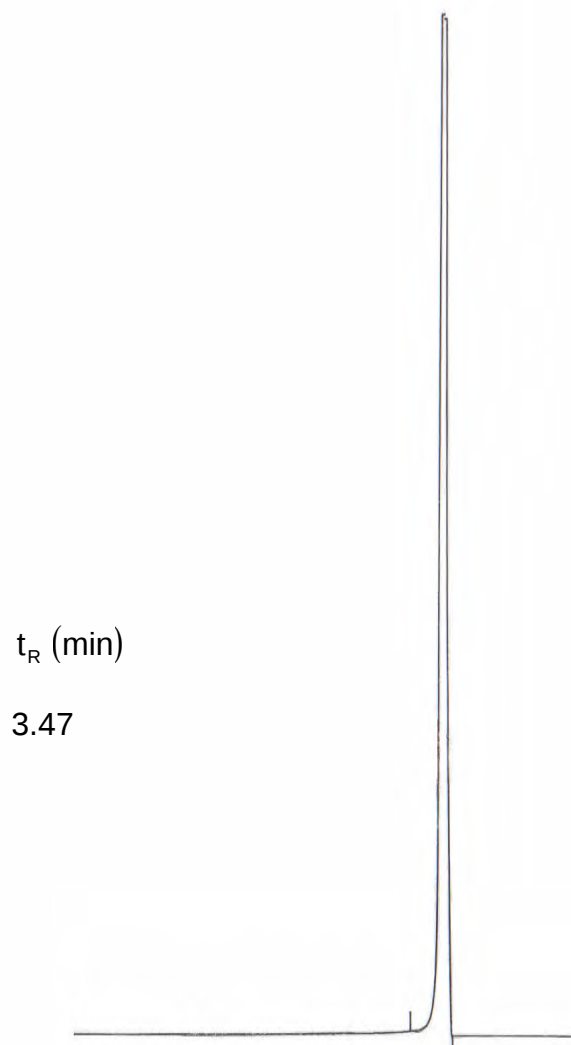
10.37

11.56

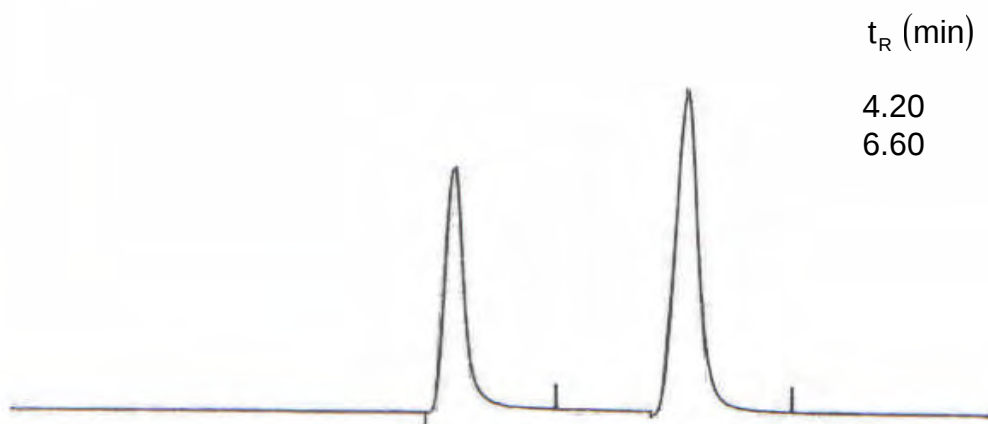
Cromatograma 4. Mezcla de alcoholes en el programa de temperaturas de $T_1 = 70\text{ }^\circ\text{C}$ en 5 min. Y una $T_2 = 150\text{ }^\circ\text{C}$ en 2 min. Con un gradiente de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$



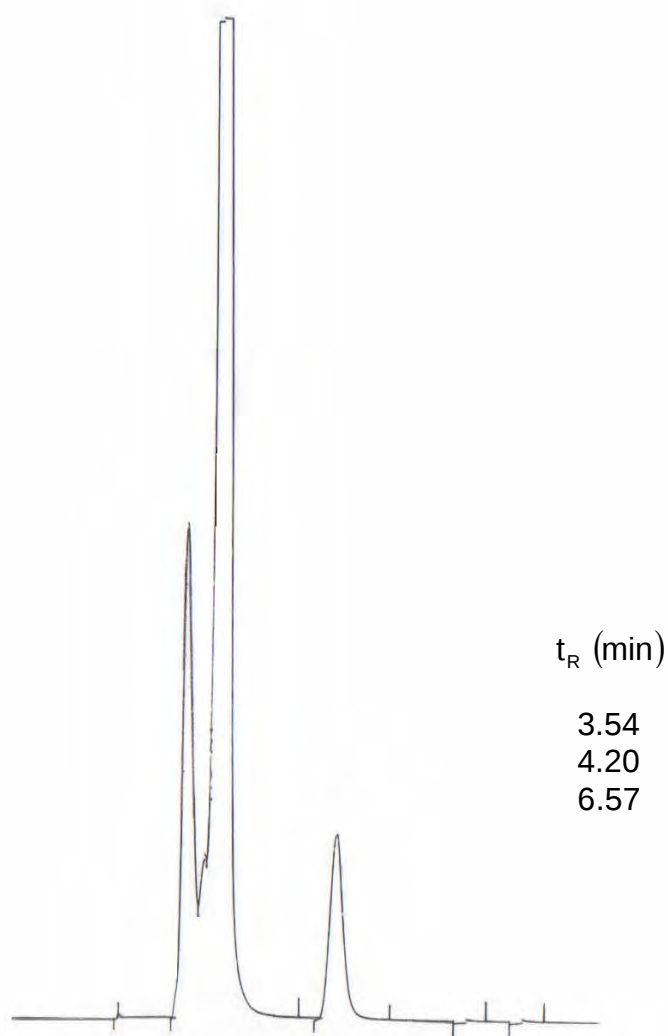
Cromatograma 5. Mezcla de alcoholes en el programa de temperaturas de $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 5 min. y una $T_2 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 min. Con un gradiente de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Cromatograma 6. Muestra alcohólica (Mezcalito) en el programa de temperaturas de $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 5 min. y una $T_2 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 min. Con un gradiente de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Cromatograma 7. Sistema 1 de la curva de calibrado en el programa de temperaturas de $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 5 min. y una $T_2 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 min. Con un gradiente de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Cromatograma 8. Muestra + estándar interno (propanol) en el programa de temperaturas de $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 5 min. y una $T_2 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 min.
Con un gradiente de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Cálculo de la concentración del analito (etanol) por la ecuación del factor respuesta

$$\frac{A_{SA}}{A_{SI}} = F \frac{C_{SA}}{C_{SI}}$$

$$\frac{150600000}{13740000} = 0.7274 \frac{C_{SA}}{2\%}$$

$$\frac{150600000 (2\%)}{13740000 (0.7274)} = C_{SA}$$

$$C_{SA} = 30.1366\%$$

Considerando la dilución, la concentración de Etanol es:

$$\frac{30.1366 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 25 \text{ mL} = 7.5341 \text{ mL}$$

$$C_{\text{Etanol}} = \frac{7.5341 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 1.5068\%$$

Cálculo de la concentración del analito (etanol) por la ecuación de la curva de calibrado

$$\frac{A_{\text{Etanol}}}{A_{\text{Propanol}}} = 0.7274 \left[\frac{C_{\text{Etanol}}}{C_{\text{Propanol}}} \right] - 0.1173$$

$$\frac{150600000}{13740000} = 0.7274 \left[\frac{C_{\text{Etanol}}}{2\%} \right] - 0.1173$$

$$\frac{(10.9606 + 0.1173)2\%}{0.7274} = C_{\text{Etanol}}$$

$$C_{\text{Etanol}} = 30.459\%$$

ANEXO D. Manuales de Equipos

MANUAL PARA EL MANEJO DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCIÓN ATOMICA (E.A.A.)

SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

El objetivo principal de los sistemas de atomización, es llevar los elementos en solución a átomos libres en estado basal en forma de vapor y hacerlos incidir a través del haz de luz para que se lleve a cabo el fenómeno de absorción.

El sistema por flama da excelentes resultados, es simple, conveniente y extremadamente útil. Ello permite directamente una rápida medición analítica por una simple técnica de introducción de la muestra.

Las partes principales de este equipo se mencionan a continuación:

- 1) Lámparas
- 2) Campana de Extracción
- 3) Control de los gases
- 4) Atomizador
- 5) Detector
- 6) Software

Junto con el espectrofotómetro se debe contar con los siguientes componentes:

- 1) Tanques para los diversos gases
- 2) Recipiente de desecho

El presente manual da a conocer la forma de operación del espectrofotómetro de absorción atómica, modelo SpectrA-A-800, marca Varian, en una forma que pretende ser la más fácil y rápida para su aprendizaje. La Figura D₁ muestra el Espectrofotómetro de Absorción Atómica:



Figura D₁. Espectrofotómetro de Absorción Atómica (E.A.A.)

INSTRUMENTACION

- a) **Colocación de la chimenea:** La chimenea debe estar siempre colocada para evitar la inhalación de los vapores tóxicos que pueden causar serios daños a la salud. Por encima de la chimenea está colocada una campana de extracción, la cual debe estar funcionando eficientemente durante el

análisis, evitando que se dispersen los vapores tóxicos y gases de combustión en el laboratorio.

- b) **Ventana de la flama:** Esta ventana se coloca para eliminar la radiación que emite la flama, particularmente la de N_2O - Acetileno que emite niveles peligrosos de radiación ultravioleta, la cual puede causar cataratas en los ojos y cáncer de la piel.
- c) **Colocación de la lámpara:** La lámpara se coloca primero en el portalámparas (sistema rotatorio). Para ello se presiona el botón blanco y se introduce la lámpara a presión, cuidando que entre de manera adecuada; pues en caso contrario se pueden dañar las cuñas de la misma. Gire el sistema rotatorio hasta que llegue a un ligero tope, en donde la lámpara apunta hacia la flama.

Nota: Su uso debe de ser de tal manera que la lámpara esté prendida el menor tiempo y a la corriente determinada, a fin de evitar un gasto inadecuado que disminuya el tiempo de vida de la misma.

- d) **Colocación de la rejilla del sistema de atomización:** Para hacer una determinación adecuada es necesario que la lámpara y la flama estén alineadas, para lo cuál se utiliza un papel marcado con una cruz.

Nota: Verifique que el haz de luz de la lámpara coincida con la rendija de la rejilla, manteniendo para esto la lámpara encendida y la flama sin prender.

- e) **Gases (Oxidante-Combustible):** Las mezclas de gases que se pueden trabajar son:

- 1) Aire – Acetileno
- 2) Aire- Nitrógeno

3) Óxido nitroso – Acetileno

Nota: Dependiendo del catión a cuantificar es la mezcla a usar.

REVISIÓN DE LOS GASES Y DRENADO DE DESECHOS:

- 1) Antes de abrir las llaves de paso de los gases de combustión, se debe verificar que las presiones de estos gases sean las adecuadas para la operación del equipo. La tabla D₁ muestra la presiones adecuada que se deben utilizar durante el análisis:

Gas	Presión Recomendada
Acetileno	9 psig
Aire	50 psig
Oxido Nitroso	50 psig

Tabla D₁. Presión Recomendada para el uso del CG

Nota: Para el caso del acetileno, se debe revisar que la presión del tanque se encuentre por encima de 100 psig, ya que esto asegura que la acetona no sea acarreada hacia el instrumento; de lo contrario se pueden dañar las válvulas que regulan el flujo del gas dentro del mismo.

- 2) No toda la solución que es aspirada por el nebulizador es acarreada hacia el quemador, ya que la mayor parte de ésta aproximadamente el 90%, se drena hacia la trampa de líquido de desechos. La trampa tiene 2 salidas laterales en una de las cuales (la inferior) se debe conectar una manguera de plástico, mientras que el otro extremo de la misma se introducirá en un garrafón de plástico colocado en el piso en donde se recogen los desechos.

ENCENDIDO DEL EQUIPO

Una vez que se ha colocado el sistema de atomización correspondiente, la lámpara y todo lo especificado en la parte de instrumentación, se procede al encendido del equipo. Para ello, se enciende el regulador (ON), posteriormente se enciende la computadora (Los dos botones) y finalmente se enciende el equipo en Power (parte delantera del equipo).

MANEJO DEL SOFTWARE

El programa que controla el espectrofotómetro de absorción atómica corre bajo ambiente Windows 95, por lo que se requieren los conocimientos básicos del mismo para su adecuado manejo. El programa se corre al hacer doble clic en el ícono marcado como SpectrAA.

En seguida se mencionan los pasos necesarios para utilizar adecuadamente este equipo:

1.- La primera ventana que se presenta al iniciar el programa es SpectrAA-800 y los íconos que se encuentran en ella son:

a) Worksheet b) Reports c) Administración d) Exit

2.- Colocar el puntero del mouse sobre el ícono Worksheet, se muestra un cuadro en el monitor; donde aparecen las siguientes opciones (Ventana 1):

a) New b) New From c) Open

3.- Elegir con el puntero New, para crear un Nuevo método (Ventana 2). Posteriormente aparece otro cuadro en el cual se requiere introducir la siguiente información:

- a) Nombre del análisis (Llenar si es necesario).
- b) Nombre del analista.
- c) Número de muestras por analizar.

* Se presiona en OK con el puntero para continuar.

4.- En el siguiente cuadro aparecen los íconos:

- a) Add Methods
- b) Edit Methods
- c) Edit Sequence Parameters

Seleccionar Add Methods, apareciendo la ventana 3, aquí se va a seleccionar el (los) elemento (s) y la matriz de muestra que se quiere analizar, eligiendo además para cada uno de ellos el sistema de atomización a usar. Finalizando con un clic en OK.

5.- Mostrándose la ventana 3, dando clic en el ícono Edit Methods aparece la Ventana 4 (Type/Mode): en esta ventana se vuelve a escribir el elemento y la matriz de la muestra a analizar. Las unidades de concentración las da el instrumento, las cuales dependen del sistema de atomización a usar. Realizar los siguientes pasos:

- En el modo de toma de muestras (Sampling Mode) se debe elegir el modo manual
- El tipo de flama y los flujos de los gases los da el instrumento por “default”.
- En el modo del instrumento (Instrument Mode) se seleccionará el modo por absorbancia.
- La opción Use Sips se mantendrá inactiva
- Presionar Next para continuar

6.- Aparece la ventana 4 (Measurement) en la cual se selecciona:

- El modo de medición utilizado en este caso “Flama”
- Se selecciona el modo de Integration (aquí una señal de absorbancia continua es promediada sobre un tiempo de medición previamente seleccionado).
- El modo de calibración más usado es el de Concentration (Seleccionarlo). En éste se miden varios estándares de diferente concentración, incluyendo el blanco.
- En Replicates se elige el número de lecturas que se tomarán tanto para los estándares como para las muestras.
- En Time Measurement se elige el tiempo de medición para cada lectura o replica.
- En Time Read Delay se elige el tiempo de espera, antes de tomar la primera lectura.
- Presionar Next para continuar.

7.- Aparece la ventana 5 (Optical), en HC Lamp se seleccionan:

- Lamp Position: El espectroA-A800 cuenta con una torre giratoria que soporta hasta 8 lámparas. Aquí se deberá anotar la posición donde se encuentra la misma.
- Lamp Current (mA): Es la corriente que necesita la lámpara para que funcione eficientemente, ésta se incrementa con el uso de la lámpara, la corriente se verifica en el manual, en el que se describe una corriente diferente para cada elemento.
- Wavelength (nm): Cada elemento cuenta con una o más señales de emisión (longitudes de onda). Esta medida se verifica en el manual, ya que es diferente para cada elemento.
- Slit Width: Para cada longitud de onda, corresponde una anchura de Slit. El software lo da por “default” al cambiar la longitud de onda.
- Presionar Next para continuar

8.- Aparece la ventana 6 (Standards), aquí se deben anotar las concentraciones de los estándares preparados, recomendándose estadísticamente 6 estándares como mínimo para hacer una curva de calibración. Una vez anotados se presiona OK.

9.- Colocar el cursor en el botón de Instrument, en donde se marcan las muestras que serán leídas. Para marcar las muestras se debe seleccionar el botón Select, para posteriormente seleccionar con el puntero del mouse los cuadros que se presentan por debajo del cuadro que presenta el elemento a analizar. Posteriormente se desactiva el botón Select.

10.- Para optimizar el instrumento, se debe seleccionar el botón Optimize, en seguida aparecerá un mensaje en donde se recuerda si está colocada la lámpara en la torre de lámparas, en caso afirmativo, presionar OK.

11.- Aparece la ventana 7 Flame Optimization, La base en donde se encuentra la lámpara cuenta con dos tornillos que sirven para alinear el haz de luz; estos se deberán mover uno por uno hasta que la señal de la lámpara HC-Lamp se llene completamente o hasta que se vea la máxima señal; momento en el que se hará una reescala (presionando el botón Rescale). Se repetirá la misma operación hasta que ya no aumente la señal. Posteriormente presionar Cancel.

13.- Para alinear el Haz de Luz: La ranura del quemador se debe alinear paralelamente con el haz de luz, para esto se utiliza una tarjeta marcada con una línea perpendicular a la ranura del quemador que se muestra en la figura D₂:

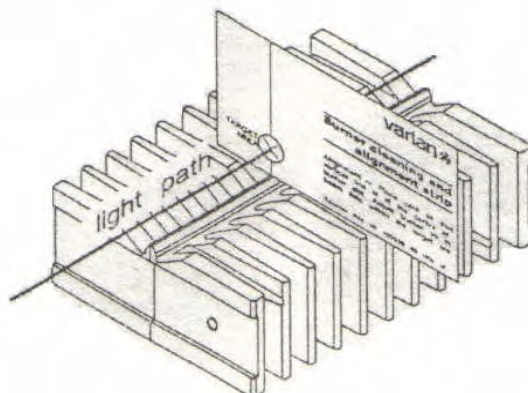


Figura D₂. Colocación de la tarjeta para alinear el haz de luz

Este haz se puede ajustar:

Con dos controladores que se encuentran justo a un lado de la cámara de atomizado, el que controla la altura del quemador (botón negro), y el controlador para mover al quemador hacia adentro/hacia fuera (botón giratorio). El quemador cuenta además con una palanca con la cual se puede girar el mismo para su ajuste.

14.- Aparece la ventana 8, indicando el encendido de la flama, con el botón rojo IGNITE y aspirar por lo menos 50 ml de disolvente, antes de aspirar el analito.

Nota: Mientras se aspira el disolvente, se puede ir ajustando el flujo del mismo (6 a 8 ml por minuto, para muestras acuosas). El flujo se ajusta con una tuerca colocada en el venturi y con ayuda de una probeta de 10 ml

15.- Una vez editados los parámetros de los métodos y de la secuencia, además de optimizado el instrumento, queda todo listo para iniciar el análisis.

PROCEDIMIENTO:

- 1.- Antes de iniciar el análisis se deben tener preparados los estándares, el blanco y un vaso de precipitado con agua desionizada, para enjuagar el capilar al pasar el mismo de una solución a otra.
- 2.- Una vez preparados los estándares y la muestra se presiona Star.
- 3.- Aparece una ventana que indica que ya se puede prender la flama, se presiona OK y se coloca el capilar en el vaso con agua desionizada.
- 4.- En seguida se muestra otra ventana que indica Instr Zero para tener una línea en el cero de absorbancia (se presiona READ) y finalmente aparece una pequeña ventana, en la que se piden los estándares y las muestras (se presiona READ).

APAGADO DEL EQUIPO

Al finalizar el análisis se deja pasar agua por el atomizador por unos 5 minutos, posteriormente se apaga la flama (FLAME OFF), la Computadora y el equipo (espectrofotómetro de absorción atómica). Por último se cierran las llaves de paso de los gases utilizados.

MANUAL PARA EL MANEJO DEL CROMATOGRAFO DE GASES (CG)

Es muy amplio el uso de este equipo, dado que además de separar una mezcla de sustancias permite su cuantificación posterior. Esta técnica de separación se basa en la diferencia entre los puntos de ebullición de los solutos y en la absorción o afinidad a la fase estacionaria.

La gran ventaja que presentan los cromatógrafos de gases es que permiten la separación de las mezclas complejas de sustancias volátiles y térmicamente estables, teniendo como base el manejo de la temperatura.

En este manual se muestra la operación del Cromatógrafo de Gases modelo HP5840^A (Ver figura D₃) y las funciones de los componentes que integran el equipo.

Las partes principales de este equipo son:

1. Inyector
2. Columna
3. Horno
4. Ventilador
5. Detector de Ionización de Flama

Junto con el cromatógrafo se debe de contar con los siguientes componentes:

- Tanques para los diversos gases: Nitrógeno (gas portador), Hidrógeno y Aire
- Integrador de picos cromatográficos (computadora o un registrador)
- Microjeringa de inyección de 0-10 μ L



Figura D₃. Cromatógrafo de Gases

PREPARANDO EL INSTRUMENTO

1. Ubicar el instrumento sobre una superficie plana que este:

- Tan lejos como sea posible de cualquier campo eléctrico o magnético y de cualquier dispositivo eléctrico que pueda generar campos de alta frecuencia.
 - Libre de polvo, gases corrosivos y fuertes vibraciones.
2. Remover cualquier material que pueda obstruir el flujo de aire por debajo, detrás o alrededor del instrumento.
 3. Abrir los tanques del nitrógeno, hidrógeno, Aire (Llaves principales).
 4. Conectar el equipo.

ENCENDIDO DEL EQUIPO

La secuencia de encendido del Cromatógrafo de Gases modelo HP5840^A se describe en los siguientes pasos:

1. Encender el equipo en LINE ON por la parte de atrás.
2. Encender el integrador en OPERATE por la parte de enfrente.
3. Abrir la llave de paso del Nitrógeno dejando que circule por el sistema alrededor de 20 minutos. Con el fin de limpiar la columna y dejar que se estabilice la misma (Antes de abrir el gas es necesario checar la presión y contenido de los tanques).
4. Después de los 20 minutos, se abren las llaves de paso de Hidrógeno y el aire.

CALENTAMIENTO DEL EQUIPO

El primer paso es encender el horno, eligiendo previamente la temperatura de la columna que se desea por principio. Posteriormente se pone a calentar el inyector y el detector imponiendo los parámetros dentro del rango indicado a continuación:

1. TEMP 1 0 – 400 ° C ENTER (Temperatura del horno)
2. INJ TEMP 0 - 400 ° C ENTER (Temperatura del inyector)
3. FID TEMP 0 - 400 ° C ENTER (Temperatura del detector)
4. FLOW A 5 - 100 ml/ min ENTER
5. FID- SIG B ENTER (el equipo identifica el inyector B)
6. ATTN 2↑() -3 a 20 ENTER (Determina la medida del pico mostrado en la carta).
7. CHART SPEED 0 – 10.0 cm/min (Velocidad de la carta)
8. ZERO 0 – 92 (línea base en la posición de la carta)
9. SLOPE SENS 0 – 80 (Checar)
10. AREA REJ 0 – 99,980,000,000 (Determina el área del pico reportado)

La separación se puede realizar en base a dos formas básicas de trabajar la temperatura de la columna:

- 1) Mantener la temperatura constante a lo largo de toda la “corrida”, pero variarla hasta encontrar la más adecuada.
- 2) Seleccionar un gradiente de temperatura, es decir que la temperatura aumente (o disminuya) a lo largo de la corrida, con una cierta velocidad, (por ejemplo 40 °C/min).

Se realizan todos los pasos anteriores (del 1 al 10) colocando la temperatura inicial que se requiere para el programa y esperar hasta que se estabilice, observando que el botón READY cambie a verde.

El programa de Temperatura isotérmica se presenta a continuación:

1. TEMP 1 (La temperatura que se coloca al inicio, Paso 1)
2. TIME 1 (Intervalo de tiempo necesario para la TEMP 1)
3. RATE °C/min (aumento por grado centígrado en un minuto)
4. TEMP 2 (La temperatura final de la rampa)
5. TIME 2 (Intervalo de tiempo necesario para la TEMP 2)
6. ENFRIAMIENTO.

Nota: Si se va a llevar a cabo un programa de temperaturas, es necesario que el profesor indique los parámetros del análisis de la muestra.

ENCENDIDO DEL DETECTOR

El detector utilizado para este equipo es el de ionización de llama (FID). A continuación se describen los pasos para su encendido:

1. Se abren las llaves que están cerca del inyector B, primero la de aire y después la de hidrógeno (se oye un punck).
2. Colocar a flama del encendedor en el orificio del inyector B, se oye un leve chasquido y se retira el encendedor. Posteriormente se coloca un espejo en la parte superior del inyector, observando pequeñas gotas condensadas en la superficie; lo cuál indica que el inyector está encendido

3. Esperar a que el programa se estabilice, observando en el integrador del lado derecho que el botón READY este en color verde, indicando que los parámetros se han estabilizado o se cumplen.

INYECCIÓN DE LA MUESTRA

1. Antes de colocar la muestra en la jeringa, ésta se debe lavar con acetona (utilizando un matraz Kitasato y aire), para eliminar algún reactivo presente en la misma.

La introducción de la muestra se realiza de la siguiente manera:

- a) La jeringa se lava varias veces con la muestra, observando que no se formen burbujas. Después de medir los microlitros (1 - 5 μ l) señalados en la práctica, se toma un poco de aire (2 – 3 μ l) y se limpia perfectamente la punta de la jeringa con papel higiénico.
- b) Con mano firme se introduce la aguja por el inyector (septum) y después con rapidez (para evitar la discriminación y la degradación) se presiona el émbolo vaciando el contenido de la jeringa a través del septum y al mismo tiempo se presiona el botón START RUN, retirando unos segundos después la jeringa.
- c) Los datos se registran por medio del integrador, presentados por un cromatograma obtenido y los datos de área de pico. Tiempo de retención y anchura de pico se utilizan para los cálculos posteriores

NOTA: No olvide anotar los datos de la muestra y parámetros trabajados para cada análisis.

APAGADO DEL EQUIPO

1. Al terminar de realizar un análisis el equipo debe ser lavado a fin de eliminar los residuos posibles que queden en el mismo, para ello, se deja pasar por al menos 10 minutos, el Nitrógeno a un flujo de 40 ml/min, manteniendo la columna a una temperatura de unos 150 °C.
2. Después de limpiar la columna se imponen los parámetros finales para el enfriamiento del equipo:
 - a) TEMP 1 = 25 ° C ENTER (Temperatura del horno)
 - b) INJ TEMP = 25 ° C ENTER (Temperatura del inyector)
 - c) FID TEMP = 25 ° C ENTER (Temperatura del detector)
3. Se apaga el horno cerrando las llaves que están cerca del detector B, la del aire y después la de hidrógeno.
4. Cerrar los tanques de los gases, pero no las llaves de paso, (es importante que las líneas de gas se vacíen). Finalmente hasta que el equipo este frío, se apaga el equipo con el interruptor STANDBY (parte de enfrente del equipo) y LINE OFF (parte de atrás del equipo), se desconecta y se cierran las llaves de paso.

MANUAL PARA EL MANEJO DEL ESPECTROFOTÓMETRO BAUSCH & LOMB SPECTRONIC 20 (E.A.M.)

Este equipo se utiliza para medir la radiación absorbida por las moléculas, cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre una sustancia dada, la cual es una función de la concentración de la sustancia en la trayectoria de la luz y del espesor de la muestra. Este equipo sólo posee la lámpara para el espectro visible (ver figura D₄), por lo que si se desean hacer lecturas en el espectro ultravioleta o infrarrojo es necesario cambiar la lámpara. Las partes con las que cuenta se describen a continuación:

Control	Función
1	Encendido y apagado, calibración a 0% de Transmitancia
2	Selector de longitud de onda
3	Compartimiento para colocar la celda con la solución
4	Botón para calibrar a 100% de Transmitancia
5	Pantalla que registra los valores de % de Transmitancia o Absorbancia de las soluciones.

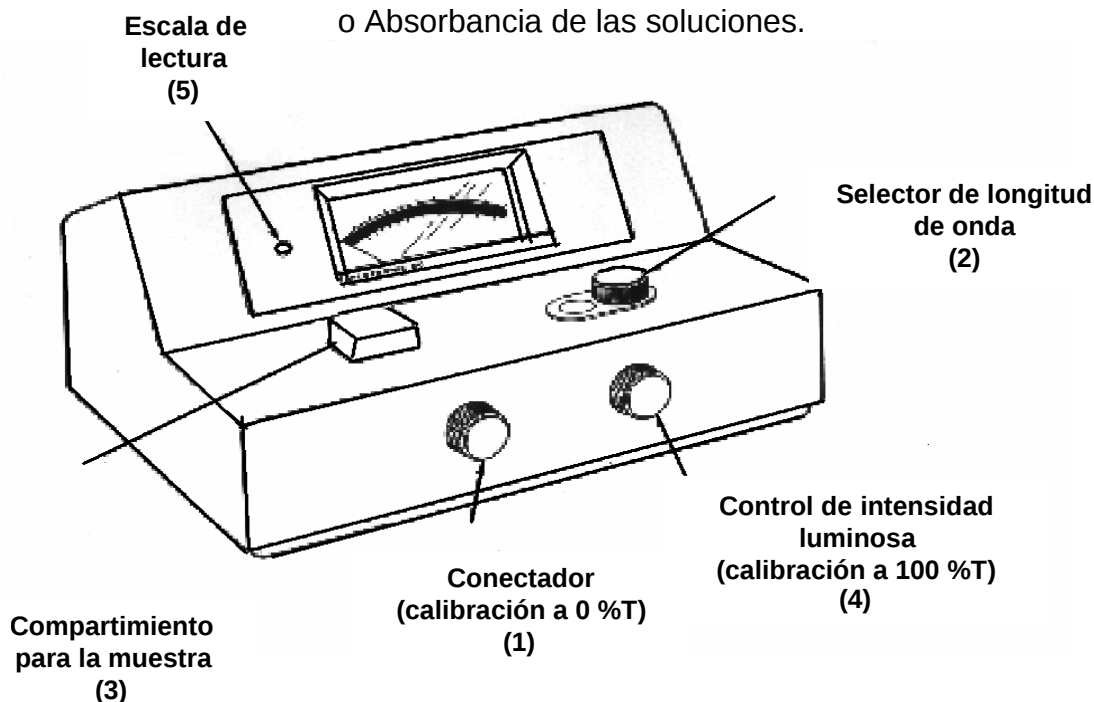


Figura D₄. Espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic 20 (E.A.M.)

PROCEDIMIENTOS BASICOS

CELIDAS.

En general las celdas se deben de manipular solo por la parte superior y en caso de requerir limpiarlas se hace con un papel suave. Deben llenarse al menos hasta la marca para asegurar una lectura representativa de la muestra. Hay que cuidar introducir las celdas haciendo que la marca de éstas coincida con la muesca del equipo (4), de manera que siempre entre en la misma posición.

***Nota:** Evítese el uso de tubos de ensayo como sustituto de la celda. ya que estos no están hechos del vidrio adecuado.*

SOLUCIONES.

Solamente se realizan mediciones de soluciones translúcidas con el equipo por que la presencia de partículas en suspensión causaría un error muy grave. Los valores de absorbancia que poseen un error relativo muy pequeño se encuentran dentro de 0.2 y 0.8 (63 y 16% Transmitancia) por lo que debe de realizarse el procedimiento adecuado para que las lecturas estén dentro de este rango.

LAMPARAS.

Longitudes de onda por arriba de 600nm o menores a 400nm están fuera de alcance adecuado de la lámpara de espectro visible que es la que en general posee este tipo de equipos. Por lo tanto, se debe evitar trabajar fuera de este rango y solo utilizar soluciones coloridas. Si se necesita trabajar en e espectro ultravioleta o infrarrojo, se tiene que conseguir la lámpara adecuada.

MANEJO GENERAL DEL EAM

A continuación se describen los pasos necesarios para utilizar adecuadamente el espectrofotómetro.

El número asociado al procedimiento corresponde al control necesario para realizar la operación conforme al esquema anexo:

- 1.- Conectar el equipo a la toma de corriente, encenderlo (1) y dejarlo calentar por lo menos 15 min. Es importante aclarar que el EAM está funcionando sólo si el foco piloto está encendido.
- 2.- Seleccionar la longitud de onda de trabajo (2).
- 3.- Colocar la aguja en el cero de la escala de %T (1).
- 4.- Insertar la celda conteniendo la solución blanco [haciendo que la marca de la celda coincida con la muesca del equipo] y cerrar la compuerta (3).
- 5.- Colocar la aguja en la escala de 100%T (4).
- 6.- Sacar la celda, enjuagar con la solución muestra y llenarla con la misma.
- 7.- Insertar la celda.
- 8.- Tomar la lectura de absorbancia y/o %Transmitancia (5).
- 9.- Sacar la celda y lavarla.

Nota: Cada vez que se desee cambiar la longitud de onda, aún para medir la misma solución. Es necesario repetir los pasos del 2 en adelante.

APAGADO DEL EQUIPO

Para apagar el aparato, girar hacia la izquierda el botón de corriente y desconectar el enchufe.

CUIDADOS PARA MANTENER LA INTEGRIDAD DEL EQUIPO

La lámpara debe cuidarse de tal manera que sólo esté prendida el tiempo necesario para realizar el análisis, si no se procede de esta manera la vida útil disminuye.

La celda debe limpiarse adecuadamente antes de emplearse para evitar que la medición de la radiación pueda verse afectada. Para ello se recomienda lavar la celda perfectamente evitando el uso de escobillón que pueda rayarla, en todo caso debe emplearse un disolvente para quitar impurezas adheridas.

MANUAL PARA EL MANEJO DEL ESPECTROFÓTOMETRO GENESYS 20

El espectrofotómetro (Ver figura D₅) es un instrumento fácil de usar que ejecuta mediciones de absorbancia, % de transmitancia y concentración dentro del rango de longitud de onda de 325 a 1100 nanómetros.

Sus partes incluyen:

- Pantalla digital de dos líneas, 20-caracteres
- Teclado al tacto con chasquido para indicar que la tecla ha sido oprimida
- Porta celdas disponibles para un amplio rango de cubetas, tubos de ensayo y celdas de paso largo
- Impresora interna opcional



Figura D₅. Espectrofotómetro Genesys 20.

COMPONENTES

- 1.- Interruptor de Encendido/Apagado
- 2.- Pantalla digital
- 3.- Tapa del compartimiento de muestras
- 4.- Teclado
- 5.- Impresora interna opcional
- 6.- Puerta del compartimiento de la lámpara

La figura D₆ muestra los componentes anteriormente mencionados:

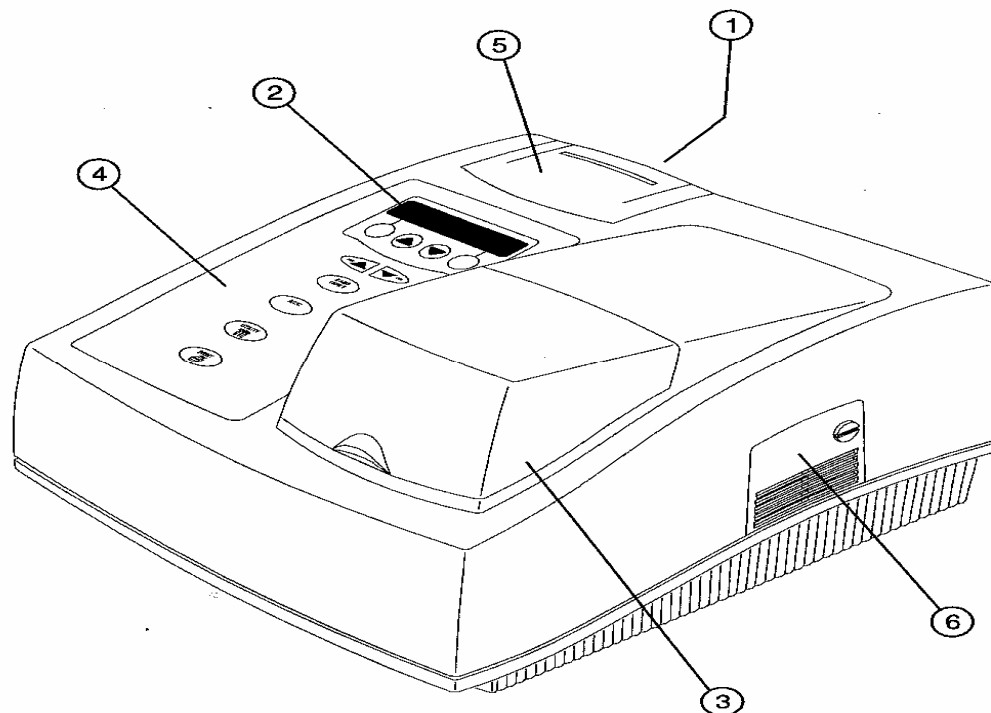
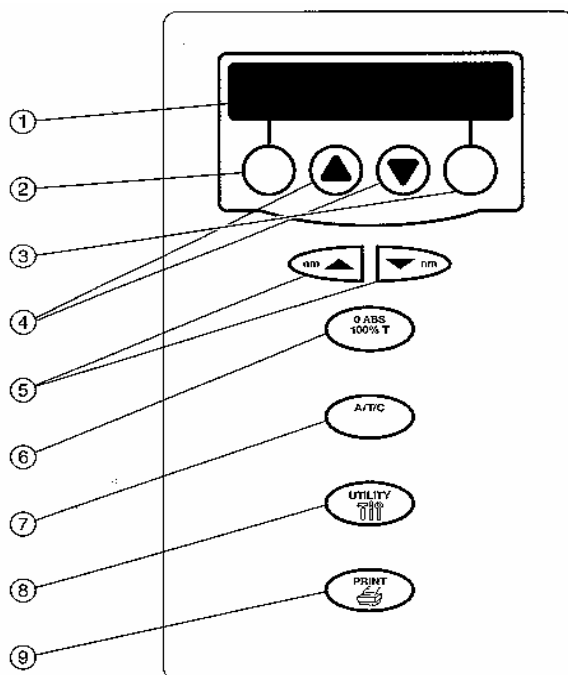


Figura D₆. Componente del Espectrofotómetro Genesys 20.

TECLADO

- 1.- Pantalla de cristal líquido 20-caracteres, 2-líneas.
- 2.- Tecla de función 1 – La función varía dependiendo de la pantalla; generalmente salir, retroceder o borrar.

- 3.- Tecla de función 2 – La función varía dependiendo de la pantalla; generalmente entrar, aceptar o continuar.
- 4.- Teclas de selección – Usada para recorrer el menú y entrar valores numéricos.
- 5.- Controles de longitud de onda – Aumenta y disminuye el ajuste de longitud de onda.
- 6.- 0 Abs/100%T – Ajusta automáticamente el instrumento a cero absorbancia (100% T).
- 7.- A/T/C – cambia entre modos de absorbancia, %transmitancia y concentración.
- 8.- Utilidades – Accede al ajuste del instrumento, diagnósticos y otras funciones.
- 9.- Imprimir – Envía los datos actuales a la impresora seleccionada.



PREPARANDO EL INSTRUMENTO

- 1.- Ubicar el instrumento sobre una superficie plana que este:

-Tan lejos como sea posible de cualquier campo eléctrico o magnético y de cualquier dispositivo eléctrico que pueda generar campos de alta frecuencia.

- Libre de polvo, gases corrosivos y fuertes vibraciones.

2.- Remover cualquier material que pueda obstruir el flujo de aire por debajo, detrás o alrededor del instrumento.

3.- Conectar la terminal hembra del cable de poder al conector en la parte posterior del instrumento.

4.- Conectar el cable de poder a un enchufe con descarga a tierra, con el voltaje apropiado.

5.- Oprimir la tecla de encendido a ON (I = ENCENDIDO, O = APAGADO)

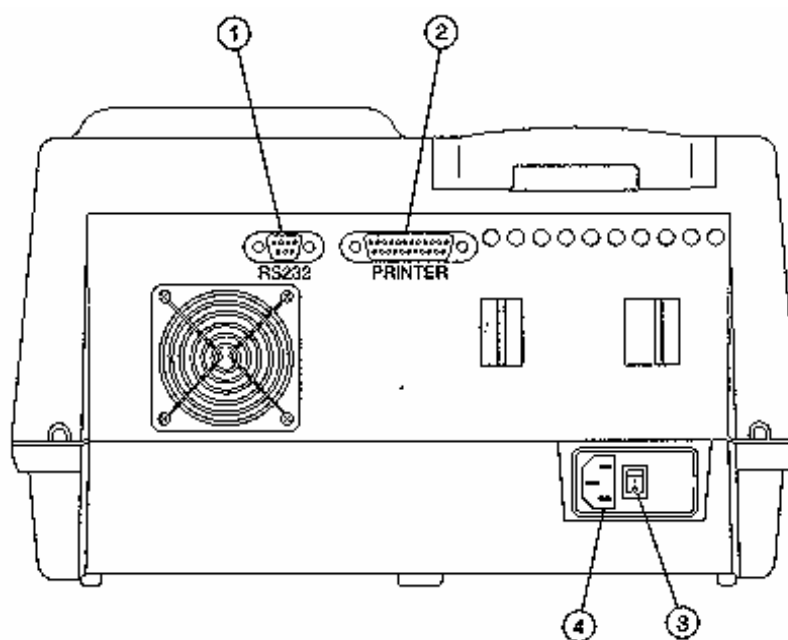
COMPONENTES

1.- Salida serial (RS232C)

2.-Salida Paralela (impresora)

3.-Tecla de encendido/apagado

4.- Conector A/C



ENCENDIDO EL EQUIPO

Cuando se enciende el espectrofotómetro GÉNESIS™ 20, éste lleva a cabo la secuencia de encendido. Esta secuencia incluye verificación de la versión del programa, inicialización de la rueda de filtro y del monocromador. La secuencia de encendido toma cerca de dos minutos para completarse. Permitir al instrumento calentarse por espacio de 30 minutos antes de usarlo.

NOTA: *Asegurarse que el portacelda este vacío antes de encender el instrumento.*

OPERACIÓN BÁSICA

Al usar el espectrofotómetro GÉNESIS™ 20, se pueden ejecutar mediciones de absorbancia y % de transmitancia y determinar concentraciones usando un estándar conocido o un factor de conversión.

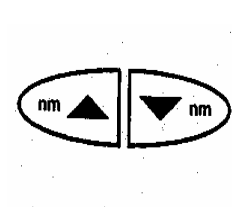
Sin importar qué tipo de medición se desee ejecutar, se siguen los siguientes pasos:

- Seleccionar el modo (A, %T, C) y la longitud de onda
- Medir el blanco
- Introducir el estándar o el factor (modo concentración únicamente)
- Medir las muestras

MEDICIONES DE ABSORBANCIA Y % DE TRANSMITANCIA

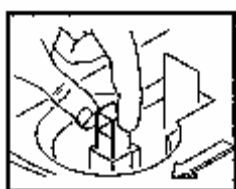


1.- Oprimir **A/T/C** para seleccionar el modo absorbancia o %Transmitancia. El modo elegido aparece en pantalla.



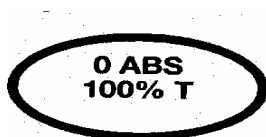
2.- Oprimir **nm ▲** o **nm ▼** para seleccionar la longitud de onda.

Nota: Mantener apretada la tecla hará que la longitud de onda cambie más rápido.

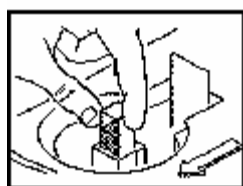


3.- Insertar su blanco en el portaceldas y cierre la puerta del compartimiento de muestras.

Nota: Ubicar la celda de forma que la luz (indicada por la flecha en el dibujo) pase a través de las paredes claras.



4.- Oprimir **0 ABS/100%T** para llevar el blanco a 0A o 100%T.

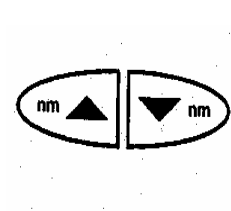


5.- Remover el blanco e insertar la muestra en el portaceldas. La concentración calculada aparece en pantalla.

MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN USANDO UN FACTOR



1.- Oprimir **A/T/C** para seleccionar el modo concentración. El modo elegido aparece en pantalla.

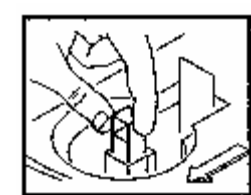


2.- Oprimir **nm ▲** o **nm ▼** para seleccionar la longitud de onda.

Nota: Mantener apretada la tecla hará que la longitud de onda cambie más rápido.

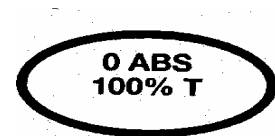


3.- Oprimir la tecla función de **FACTOR** y use las teclas **▲** y **▼** para seleccionar el factor, luego oprima **ACEPTAR** para aceptarlo.

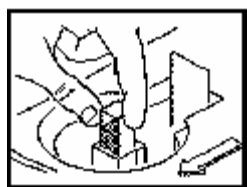


4.- Insertar su blanco en el portaceldas y cierre la puerta del compartimiento de muestras.

Nota: Ubicar la celda de forma que la luz (indicada por la flecha en el dibujo) pase a través de las paredes claras



5.- Oprimir **0 ABS/100%T** para llevar a cero el blanco.

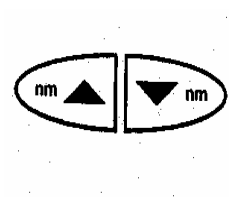


6.- Remover el blanco e insertar la muestra en el portaceldas. La concentración calculada aparece en pantalla.

MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN USANDO UN ESTÁNDAR

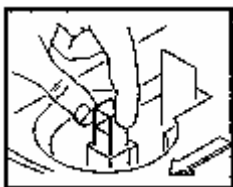


1.- Oprimir **A/T/C** para seleccionar el modo concentración. El modo elegido aparece en pantalla.



2.- Oprimir **nm ▲** o **nm ▼** para seleccionar la longitud de onda.

Nota: Mantener apretada la tecla hará que la longitud de onda cambie más rápido.



3.- Insertar su blanco en el portaceldas y cierre la puerta del compartimiento de muestras.

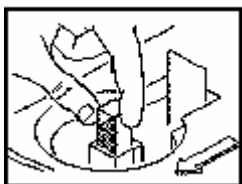
Nota: Ubicar la celda de forma que la luz (indicada por la flecha en el dibujo) pase a través de las paredes claras.



4.- Oprimir **0 ABS/100%T** para llevar a cero el blanco, luego remuévalo, e inserte su estándar



5.- Oprimir la tecla de función **Estándar** y use las teclas **▲** y **▼** para seleccionar la concentración del estándar, luego oprima la tecla de función **Fijar C** para calcular y ver el factor para el estándar seleccionado.



6.- Insertar su muestra en el portaceldas. La concentración calculada aparece en pantalla.

AJUSTE DE LA LONGITUD DE ONDA INICIAL

Esta utilidad permite ajustar la longitud de onda a la cual el instrumento se posiciona al encenderlo.

- Cuando ya se seleccionó esta utilidad, aparece una pantalla indicando la longitud de onda al encendido.
- Oprimir **Cambiar** para seleccionar la longitud de onda al encendido.
- Oprimir ▲ o ▼ para cambiar el valor de longitud de onda.
- Oprimir **Aceptar** para aceptarlo, luego **Salir** para salir del menú de cambiar.

AJUSTE DE ABSORBANCIA Y % DE TRANSMITANCIA

Además de tomar mediciones de absorbancia y % de transmitancia, se ajustan valores específicos de absorbancia o % de transmitancia en la pantalla:

- Oprimir las teclas ▲ y ▼ para ajustar el valor de absorbancia o % de transmitancia en la pantalla.
- Oprimir las teclas ▲ y ▼ para ajustar la absorbancia o % de transmitancia al valor deseado.
- Oprimir la tecla de función **Fijar A** o la tecla de función **Fijar %T** para aceptar el valor y regresar a la pantalla principal.

APAGADO DEL EQUIPO

Para apagar el aparato, presionar la tecla de Encendido/Apagado que se encuentra en la parte trasera del equipo y desconectar el cable de poder

CUIDADOS DE RUTINA

Los cuidados de rutina para el espectrofotómetro GÉNESIS™ 20 no requieren de mucho tiempo. Para minimizar el tiempo de mantenimiento y aumentar la vida y desempeño de este instrumento, seguir estas sugerencias:

- No usar o almacenar el instrumento en ambientes corrosivos.
- Limpiar suavemente con una tela suave la parte exterior del instrumento para quitar polvo o líquidos derramados. También puede usarse agua, alcohol isopropílico y otro agente limpiador común de laboratorio.
- Siempre limpiar inmediatamente cualquier líquido derramado para prevenir y minimizar daños al instrumento.
- Usar agua, alcohol isopropílico u otro agente limpiador común de laboratorio para limpiar el teclado. Es recomendable limpiar inmediatamente cualquier salpicadura en el teclado.

ANEXO E. Formatos de Práctica

PRÁCTICA 1. ABSORCIÓN ATÓMICA: DETERMINACIÓN DE BISMUTO MEDIANTE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN Y UNA CURVA DE ADICIONES PATRÓN.

1. OBJETIVOS

- Familiarizarse con los conceptos de Absorción, Emisión y Fluorescencia Atómica.
- Conocer los componentes y el manejo de un espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- Cuantificar Bi en una muestra problema empleando la curva de calibración de patrón externo y curva de adiciones patrón.

2. CUESTIONARIO PREVIO

1. ¿En qué consisten los fenómenos de Absorción, Emisión y Fluorescencia a nivel atómico?
2. ¿Cuál es el efecto de la temperatura en la Absorción y Emisión atómica?
3. ¿Qué es el ancho de una línea espectral?
4. ¿Cómo se define la sensibilidad y el límite de detección en absorción atómica?
5. Describa los tipos de interferencia que existen en absorción atómica, ¿cómo eliminaría cada tipo de interferencia?
6. Describa brevemente los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica.
7. ¿Qué es y cómo funciona una lámpara de cátodo hueco?
8. ¿En qué consiste el método de Adiciones Patrón y cuál es su utilidad?, ¿en qué casos es conveniente utilizar este método?

9. Realice los cálculos de las soluciones para la práctica y traiga 5 pastillas de PEPTO-BISMOL o suspensión por equipo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN DE HNO_3 0.01M

- Realice los cálculos necesarios para 1 litro de disolución 0.01M de ácido nítrico aforado con agua desionizada (disolución ácida).

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN STOCK

- Preparar 100 ml de una solución estándar de 250 $\mu\text{g/mL}$ de Bismuto elemental a partir del reactivo analítico $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, utilizando para el aforo la disolución ácida.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- Se pesan 5 tabletas de Pepto-Bismol (Subsalicilato de Bismuto), calcule el peso promedio por tableta, posteriormente se trituran las tabletas en un mortero. Pesar la cantidad de 170 mg de polvo de tableta. Colocar el polvo en una vaso de precipitado, utilizando de 40 a 60 mL de la disolución ácida y agitando aproximadamente de 5 a 10 minutos. Por último filtre hasta que la disolución se presente transparente y aforo a 100 mL (utilizando para el aforo la disolución ácida).

PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

- La tabla 1.1 muestra los volúmenes necesarios de solución stock y de la muestra para la preparación de la curva de calibración :

TABLA 1.1. Preparación de la Curva de Calibración.

SISTEMA	BCO	1	2	3	4	5	Problema
V _{STOCK} (mL)	0	1	2	3	4	5	0
V _{PROBLEMA} (mL)	0	0	0	0	0	0	3
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25	25

Recuerde que los volúmenes se miden con pipetas volumétricas. Todos los sistemas se aforan con la disolución ácida

- Determinar la absorbancia de cada sistema en las condiciones de funcionamiento óptimo previsto en el manual del equipo para el Bismuto, empleando flama como sistema de atomización. Anotar los datos de absorbancia en la tabla 1.3.
- Determinar la absorbancia de la solución problema.

PREPARACIÓN DE LA CURVA DE ADICIONES PATRÓN

- A partir de la solución Stock preparar una solución estándar de 125 ppm de Bi elemental.
- La tabla 1.2 muestra los volúmenes necesarios de solución estándar y de muestra para la preparación de la curva de adiciones patrón.

TABLA 1.2. Preparación de la Curva de Adiciones Patrón.

SISTEMA	0	1	2	3	4	5	6
V _{ESTANDAR 125 ppm} (mL)	0	1	2	3	4	5	6
V _{PROBLEMA} (mL)	2	2	2	2	2	2	2
V _{AFORO} (mL)	25	25	25	25	25	25	25

Recuerde que los volúmenes se miden con pipetas volumétricas. Todos los sistemas se aforan con la disolución ácida.

- Determinar la absorbancia de cada sistema y aspirar agua desionizada entre cada sistema. Anotar los datos de absorbancia en la Tabla 1.4.

Dato: Subsalicilato de Bismuto ($C_6H_5BiO_4$) tiene un peso molecular de 362.11 g/mol

4. INFORME DE TRABAJO

PUNTOS MINIMOS QUE DEBE CONTENER EL REPORTE

Curva de calibración por Patrón Externo.

1. Construir una curva de calibración de Abs vs F([std Bi]).
2. Determinar si la curva de calibración presenta un comportamiento lineal; si no lo es, explicar las causas de la no-linealidad.
3. Determinar la concentración de Bismuto en la muestra y determinar la cantidad de principio activo (Subsalisilato de Bismuto) por tableta.
4. Calcular la sensibilidad analítica de Bismuto, es decir la concentración que daría una Abs = 0.0044 o Transmitancia = 0.99 tomando como base la absorbancia la primer lectura de la Curva de Calibración.

Curva de calibración por Adiciones Patrón.

5. Graficar la Abs vs F([std Bi]).
6. Decir si es lineal la curva de calibración, si no lo es, explicar las causas de la no-linealidad.
7. Determinar la concentración de Bismuto en la muestra. y determinar la cantidad de principio activo (Subsalisilato de Bismuto) por tableta.
8. Comparar ambos métodos de cuantificación. Discutir ampliamente sobre sus ventajas y desventajas de cada método.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Habart H., Willard y Lynne L., Merrit, Jr., Métodos Instrumentales de Análisis, Grupo Editorial Iberoamericana, México, D. F., 1991.
2. A. Skoog, Douglas, y J. Leary, James, Análisis Instrumental, Mc Graw Hill Madrid, 1994.
3. Strobel A., Howard, Instrumentación Química, Editorial Limusa, México, D. F., 1974.
4. G. Hargis, Larry, Analytical Chemistry. Principles and Techniques, Prentice Hall, New Jersey, 1988.
5. T. Bender, Gary, Métodos Instrumentales de Análisis en Química analítica, Editorial Acribia, S.A., Zaragoza, 1987.
6. T. Sawyer, Donald y R. Heineman, William, Chemistry Experiments for Instrumental Methods, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1984.
7. Gary D., Christian, Química Analítica, 2ª Edición, Editorial Limusa, México, D. F., 1990.
8. Harris C., Daniel, Análisis Químico Cuantitativo, 2a. Edición, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, 2001.
9. F. Robinson, Judith y A. Robinson, Kenneth, Química Analítica Contemporánea, 1a. Edición, Prentice-Hall, Hispanoamericana, S. A., México, D. F., 2000.

6. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla 1.3. Resultados de la Curva de Calibración.

Sistemas	Conc. de Bismuto estándar (ppm)	Absorbancia experimental
0		
1		
2		
3		
4		
5		
Problema		
M =		
B =		
R =		

Tabla 1.4. Resultados de la Curva de Adiciones Patrón.

Sistema	Conc. de Bismuto estándar (ppm)	Absorbancia experimental
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
M=		
B=		
R=		

Cada tableta de Pepto Bismol contiene _____ mg de Subsalicilato de Bismuto

¿Cuál es el % de pureza de Subsalicilato de Bismuto en la muestra?

¿Cuál es el % de principio activo con respecto al marbete?

¿Cuál de los dos resultados es importante para un análisis de Control de Calidad?

PRÁCTICA 2. CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IÓNICO: SEPARACIÓN DE Ni(II) Y Zn(II) CON UNA RESINA ANIÓNICA EN FORMA DE Cl^-

1. OBJETIVOS

- Reconocer los factores fisicoquímicos que intervienen en la cromatografía de intercambio iónico.
- Efectuar experimentalmente el empaque de la columna, la aplicación y la elusión de la muestra, la cuantificación de cada una de las fracciones obtenidas en la separación.
- Comprobar si el sistema de separación es confiable y de buen rendimiento para ambos cationes.

2. CUESTIONARIO PREVIO

1. Explique en términos generales qué es la cromatografía y mencione por lo menos una clasificación.
2. ¿En qué se basa la cromatografía de intercambio iónico?
3. Describa en forma breve las clases de intercambiadores de iones (resinas, geles, intercambiadores inorgánicos, etc.).
4. Mencione los diversos tipos de resinas aniónicas y catiónicas y clasifíquelas en base a su fuerza.
5. ¿Cuál es y en qué se basa el orden de selectividad para un grupo de iones en intercambio iónico?
6. Identifique algunos de los parámetros que permiten obtener una buena separación en intercambio iónico (tipo de resinas, gradientes, dimensiones de la columna, pH, etc.).
7. ¿Cómo sería posible la separación de dos cationes empleando una resina de intercambio aniónico?
8. ¿Cómo determinaría la capacidad de intercambio para una resina?

9. Mencione algunas de las aplicaciones de la cromatografía de intercambio iónico.
10. Realice los cálculos necesarios para la preparación de todas las soluciones de la práctica considerando el material de laboratorio existente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

EMPAQUE DE LA COLUMNA

5 g de resina Dowex 1-X8 en forma de cloruros (fuertemente aniónica), se suspenden en aproximadamente 40 mL de agua y se agitan durante 10 minutos para que la resina se hinche.

Por otra parte, se coloca en la parte inferior de una columna de vidrio un pedazo de algodón previamente humedecido sobre la llave y se eliminan las burbujas de aire por presión con una varilla de vidrio. Se abre un poco la llave y al mismo tiempo se le agrega la mezcla resina-agua agitando y golpeando ligeramente con el fin de lograr un empaque uniforme. **NO PERMITA NUNCA QUE EL NIVEL DEL AGUA SEA MÁS BAJO QUE EL DE LA RESINA**, agregue el agua necesaria oportunamente.

Cuando se ha agregado toda la resina, se coloca un trozo de algodón en la parte superior de la columna para evitar el movimiento de la resina a cada adición y se eliminan las burbujas de aire presionando ligeramente con ayuda de la varilla de vidrio. Se cierra la llave.

TRABAJO DE LA RESINA

Cuando la columna ha quedado empacada, deben efectuarse varios intercambios antes de la separación deseada para lograr la máxima eficiencia de la columna. Con este fin se hacen pasar sucesivamente 40 mL de $[\text{NaOH}] = 4\text{M}$, 15 mL de agua desionizada y 50 mL de $[\text{HCl}] = 6\text{M}$.

APLICACIÓN DE LA MUESTRA

Se abre la llave de la columna y se hace que el menisco del líquido quede justo en la superficie de la capa del algodón. Se miden con pipeta volumétrica 2 mL de la mezcla de Níquel y Zinc 10^{-1} M. Se introducen los 2 mL sin que se moje con ellos la pared interior de la columna, se abre la llave hasta que el menisco de la muestra quede justo en la superficie del algodón. Se repite el procedimiento con porciones de aproximadamente 1 mL de HCl 6M hasta que el algodón quede incoloro.

ELUCIÓN DE NÍQUEL

Desde la aplicación de la muestra se empieza a recolectar el efluente en un vaso de precipitado, para constituir la Fracción I. Cuando han salido aproximadamente 30 mL se inicia la prueba de la dimetilglioxima* en una placa de toque (neutralizando previamente con amoníaco concentrado o hidróxido de sodio). Esta prueba se repite después de cada 5 mL de efluente.

Cuando la prueba de la DMG resulte negativa, se cambia el eluyente por agua destilada (aproximadamente se utilizan 100 mL) y se comienza la recolección de la Fracción 2.

Nota: La prueba de la dimetilglioxima (DMG) es positiva cuando aparece una coloración rosa en medio neutro o ligeramente básico, verificar que el medio sea suficientemente alcalino.

ELUCIÓN DE ZINC

Al recolectar la fracción II, se toman cantidades variables del líquido (de 50 en 50 mL) y cuando han salido aproximadamente 500 mL de agua, se ha eluido

totalmente este catión y por lo tanto la columna ha quedado prácticamente sin la presencia de ambos cationes.

ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES

PREPARACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN.

Determinar los cálculos necesarios para realizar una curva de calibración con las siguientes concentraciones:

Para Zn^{2+} de 0.5 a 3 ppm

Para Ni^{2+} de 4 a 24 ppm

Mínimo preparar 6 sistemas para cada una y leer en el equipo de absorción atómica cada curva de calibración en las condiciones optimas. Se puede ayudar de las tablas 2.1 y 2.2.

El análisis de las fracciones se llevará a cabo por absorción atómica utilizando las curvas de calibración previamente preparadas. Es necesario evaporar la fracción I lo suficiente para que puedan ser aforada en un matraz volumétrico de 100 mL y la fracción II se recolecta en otro matraz volumétrico de 500 mL. Posteriormente se realizan las siguientes diluciones:

- a).- Tomar 2 mL de la fracción 1 y aforar a 25 mL (leer Ni)
- b).- Tomar 0.2 mL de la fracción 1 y aforar a 25 mL (leer Zn)
- c).- Tomar 10 mL de la fracción 2 y aforar a 25 mL (leer Ni)
- d).- Tomar 1.0 mL de la fracción 2 y aforar a 25 mL (leer Zn)

Para conocer las concentraciones de Ni^{+2} y Zn^{+2} en la muestra inicial, tomar 2 mL de la muestra original, aforar a 50 mL y:

- a) Tomar 1 mL y aforar a 25 mL (leer Ni)
- b) Tomar 0.1 mL y aforar a 25 mL (leer Zn)

Estas últimas lecturas pueden efectuarse por grupo. Es importante realizar estas determinaciones para reportar el rendimiento de la resina.

4. INFORME DE TRABAJO

PUNTOS MINIMOS QUE DEBE CONTENER EL INFORME.

1. Colocar los datos obtenidos en las tablas 2.1, 2.2, 2.3.
2. Calcular las concentraciones de los cationes Ni y Zn en la mezcla inicial.
3. Explicar el funcionamiento de la separación en base a la información siguiente:

Zn – Cl



Referencia: Lange Manual de Química. John A. Dean. Tomo II, Decimotercera Edición. Editorial: Mc Graw Hill.

Nota: El Ni(II) no forma complejos con los cloruros.

4. Concluir sobre la composición de las fracciones I y II.
5. Calcular el rendimiento de la separación.
6. Discutir la posibilidad de realizar esta separación utilizando una resina catiónica en forma de H^+ , estando disuelta la mezcla de Ni(II) y Zn(II) en HCl 6 M.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Valcárcel Cases, M. y Gómez Hens, A., Técnicas Analíticas de Separación, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1988.
2. Habart H., Willard y Lynne L., Merritt, Jr., Métodos Instrumentales de Análisis, Grupo Editorial Iberoamericana, México, D. F., 1991.
3. W. Robinson, James, Principios de Análisis Instrumental, Editorial Acribia; Zaragoza, 1974.
4. A. Skoog, Douglas y J. Leary, James, Análisis Instrumental, 4º Edición, Mc Graw Hill, Madrid, 1994.
5. . G. Hargis, Larry, Analytical Chemistry. Principles and Techniques, Prentice Hall, New Jersey, 1988.
6. Kenkel, John, Analytical chemistry for technicians, Lewis Publishers, 3a. Edición, Printed in the United States of America, Boca Raton, 1991.
7. H. Kennedy, Jhon, Analytical Chemistry Principles, Second edition, Sauders College Publishing, New York, 1990.
8. T. Bender, Gary, Métodos Instrumentales de Análisis en Química analítica, Editorial Acribia, S. A., Zaragoza, 1987.

6.- TABLAS DE RESULTADOS

TABLA 2.1. Colocar los datos obtenidos de la Curva de Calibración de Níquel

Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	4		
2	8		
3	12		
4	16		
5	20		
6	24		

TABLA 2.2. Colocar los datos obtenidos de la Curva de Calibración de Zinc.

Sistema	Conc. Teórica (p.p.m.)	Conc. Real (p.p.m.)	Absorbancia
1	0.5		
2	1.0		
3	1.5		
4	2.0		
5	2.5		
6	3.0		

TABLA 2.3. Colocar los datos obtenidos de la fracciones de Zinc y Níquel.

Absorbancia obtenidas al medir las fracciones						
	Ni(II)			Zn(II)		
Equipo	Fracción 1	Fracción 2	Muestra Original	Fracción 1	Fracción 2	Muestra Original
1						
2						
3						
4						

PRÁCTICA 3. CROMATOGRAFÍA DE GASES: SEPARACIÓN DE DIVERSOS ALCOHOLES Y ANÁLISIS DE UN LICOR.

1.- OBJETIVOS.

- Señalar y reconocer cada una de las partes de un Cromatógrafo de Gases.
- Estudiar los parámetros que afectan la resolución de los picos de elusión en la Cromatografía de Gases.
- Separar e identificar una mezcla de alcoholes.
- Determinación de etanol en un licor empleando el factor respuesta y la curva de calibración.

2.- CUESTIONARIO PREVIO

1. ¿Cuál es el fundamento de la cromatografía de gases (Gas-Líquido y Gas-Sólido)? Explicar ampliamente.
2. ¿Qué tipo de fase móvil y estacionaria se emplea en Cromatografía de Gases?
3. ¿Qué sustancias pueden separarse por Cromatografía de Gases?
4. Mencionar las ventajas y las desventajas de la Cromatografía de Gases con respecto a otros métodos cromatográficos.
5. ¿Qué es resolución y tiempo de retención?
6. ¿Cuáles son los factores que afectan a la resolución y cómo lo hacen?
7. Mencione los componentes básicos de un Cromatógrafo de Gases y explique brevemente en que consiste cada uno de estos.
8. Explique en forma breve el fundamento de cada uno de los tipos de detectores que existen para Cromatografía de Gases.
9. ¿Qué es el factor de respuesta y cuál es su utilidad?
10. Diga en que consiste el método de patrón interno y cuál es su utilidad en la Cromatografía de Gases.

3.- PARTE EXPERIMENTAL.

1. Encender el equipo completamente (Al final de la práctica existe un instructivo de cómo usar el Cromatógrafo de Gases, antes de continuar revisarlo).
2. Fijar la temperatura del Detector y del Inyector a 250 °C.
3. Fijar la temperatura del horno a 100 °C.

PROCEDIMIENTO:

PARTE I

1. Inyectar 1 μ L de un estándar de metanol, esperar hasta observar el pico de elusión y que se restablezca la línea base.
2. Repetir la operación para los siguientes estándares:
 - a) etanol
 - b) n-propanol
 - c) n-butanol
 - d) isoamílico

*Anotar los tiempos de retención y área de los estándares en la tabla 3.2.

PARTE II

1. Preparar una mezcla de 1 mL de cada uno de los alcoholes anteriores e inyectar 2 μ L de la mezcla a las mismas condiciones iniciales (esperar hasta observar los picos cromatográficos y que se restablezca la línea base).
2. Inyectar 1 μ L de la mezcla de alcoholes, imponiendo en el horno las siguientes temperaturas:

- a) 80 °C
- b) 150 °C
- c) Programar: $T_1 = 70$ °C en 5 min. y una $T_2 = 150$ °C en 2 min. Con un gradiente de 10 °C/min.

* Anotar los tiempos de retención y área de la mezcla de alcoholes en la Tabla 3.3

PARTE III

1. Inyectar 1 μ L de la mezcla de alcoholes, imponiendo en el horno el programa de temperaturas de $T_1 = 80$ °C en 5 minutos y una $T_2 = 200$ °C en 10 minutos con un gradiente de 10 °C/min.
2. Inyectar la muestra alcohólica (1 μ L de brandy) e identificar los alcoholes presentes en la muestra problema, utilizando el programa de temperaturas óptimo del punto anterior.

* Anotar los tiempos de retención y área de la mezcla de alcoholes en la Tabla 3.4 y en la Tabla 3.5 el alcohol identificado.

PARTE IV

1. Realizar la curva de calibración con respecto a la muestra patrón (etanol) adicionando como estándar interno al n-propanol. La preparación de los sistemas se muestra en la tabla 3.1:

Tabla 3.1 Datos para la curva de calibración

Analito	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4	Sistema 5
Etanol	0.5 mL	1 mL	1.5 mL	2.0 mL	2.5 mL
n-propanol	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL
Aforo a 25 mL	24 mL	23.5 mL	23 mL	22.5 mL	22 mL

2. Inyectar 1 μ L de cada sistema utilizando el programa de temperaturas óptimo de la parte III.
3. Preparar una disolución que contenga 5 mL de la muestra alcohólica más 0.5 mL de n-propanol, aforando a 25 mL con agua destilada.
4. Inyectar 1 μ L de la muestra alcohólica preparada en el paso anterior, utilizando el programa de temperaturas de la parte III.
5. Conforme al instructivo anexo limpiar y apagar el equipo.

* Anotar los tiempos de retención y área de la mezcla de alcoholes en la tabla 3.6 y en la Tabla 3.7 los datos obtenidos de la muestra alcohólica.

4.- INFORME DE TRABAJO.

PUNTOS MINIMOS QUE DEBE CONTENER

1. Identificar cada uno de los alcoholes en la mezcla.
2. Discutir cómo influye la temperatura en la resolución de los componentes de la muestra.
3. Explicar ampliamente si es más adecuado utilizar un programa de temperatura para separar una mezcla de alcoholes.
4. Mencionar las mejores condiciones de separación de los alcoholes estudiados.
5. Discutir el uso del factor de respuesta y de la curva de calibrado.

5.- BIBLIOGRAFÍA:

1. Valcárcel. Cases, M. y Gómez Hens, A., Técnicas Analíticas de Separación, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, 1988.
2. Habart H., Willard y Lynne L., Merritt, Jr., Métodos Instrumentales de Análisis, Grupo Editorial Iberoamericana, México, D. F., 1991.
3. A. Skoog, Douglas y J. Leary, James, Análisis Instrumental, 4a. Edición, Editorial Mc Graw Hill, Madrid, 1994.
4. Watty B., Margarita, Química Analítica, 1ª Edición, Editorial Alambra, México, D. F., 1982.
5. Jennings, Walter, Gas Chromatography With Glass Capillary, Academic Press, San Diego, 1980.
6. A. Fowles, Ian, Gas Chromatography, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
7. J. Baugh, P., Gas Chromatography a Practical Approach, Oxford University Press, New York, 1993.
8. T. Bender, Gary, Métodos Instrumentales de Análisis en Química Analítica, Editorial Acribia, S. A., Zaragoza, 1987.
9. Harris C., Daniel, Análisis Químico Cuantitativo, 2ª Edición, Editorial Reverte, S. A., Barcelona, 2001.

6.- TABLAS DE RESULTADOS:

TABLA 3.2 Colocar los datos obtenidos de la Parte I.

Analito	Parámetros	Temperatura a 100 °C
Metanol	t_R	
	Área	
Etanol	t_R	
	Área	
Propanol	t_R	
	Área	
Butanol	t_R	
	Área	
Isoamílico	t_R	
	Área	

TABLA 3.3. Colocar los datos obtenidos de la parte II.

Analito	Parámetros	Temperaturas			Programa de Temperaturas (70 °C – 150 °C)
		80 °C	100°C	150°C	
Metanol	t_R				
	Área				
Etanol	t_R				
	Área				
Propanol	t_R				
	Área				
Butanol	t_R				
	Área				
Isoamílico	t_R				
	Área				

TABLA 3.4 Colocar los datos obtenidos de la parte III.

Analito	Parámetros	Programa de Temperaturas (80 °C – 200 °C)
Metanol	t_R	
	Área	
Etanol	t_R	
	Área	
Propanol	t_R	
	Área	
Butanol	t_R	
	Área	
Isoamílico	t_R	
	Área	

TABLA 3.5 Colocar los datos obtenidos de la parte III.

Analito	Parámetros	Programa de Temperaturas (80 °C – 200 °C)
	t_R	
	Área	

TABLA 3.6 Colocar los datos obtenidos de la parte IV.

Sistemas	A_{Etanol}	A_{Propanol}	C_{Etanol}	C_{Propanol}	$\frac{A_{E \text{ tan ol}}}{A_{Pr \text{ opanol}}}$	$\frac{C_{E \text{ tan ol}}}{C_{Pr \text{ opanol}}}$	F
1							
2							
3							
4							
5							

TABLA 3.7 Colocar los datos obtenidos de la parte IV

Analito	Parámetros	Programa de Temperaturas (80 °C – 200 °C)				
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Isoamílico
Muestra Alcohólica	t_R					
	Área					