

870118  
2  
2ej

# Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

DETERMINACION DE SALES DE ACIDOS CARBOXILICOS  
(C-C) POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**QUIMICO**  
PRESENTA

**LUIS ANTONIO LOPEZ-DELLAMARY TORAL**

ASESOR: DR. RODOLFO CASILLAS V.  
GUADALAJARA, JALISCO. 1987



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Í N D I C E**

	<b>página</b>
<b>Simbología.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I</b>	
- <b>Introducción.....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo II</b>	
- <b>Información general sobre el tema.....</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo III   Parte experimental</b>	
- <b>Consideraciones experimentales.....</b>	<b>10</b>
- <b>Diseño del aparato.....</b>	<b>15</b>
- <b>Reactivos y aparatos utilizados.....</b>	<b>18</b>
- <b>Procedimiento.....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo IV</b>	
- <b>Resultados y discusión.....</b>	<b>22</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>31</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>32</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>33</b>

SIMBOLOGÍA

CG	Cromatografía de gases.
ECD	Detector de captura de electróns.
FID	Detector de ionización de flama.
FPD	Detector de fotometría de flama.
NCar	Ácidos carboxílicos.
Neosorb NCS	Tierra diatoméica de Nishio Co., Ltd., Japán.
NPD	Detector de Nitrógeno-Fósforo.
PEG 1500	Polietilenglicol, de peso molecular promedio de 1500.
%(p/p)	Porcentaje en peso.

\*     \*     \*

## CAPÍTULO I                    I N T R O - D U C C I Ó N

Estudiando complejos de hierro (III) con ácidos carboxílicos de cadena corta ( con la intención de aplicarse como fármaco para el tratamiento de la anemia) nos vimos en la necesidad de cuantificar el ión carboxilato. Para ello probamos diversos métodos descritos en la literatura, pero la mayoría de ellos no se ajustaban a -- nuestras necesidades ni posibilidades. Ya que consistían en métodos muy complicados, aparatos caros o muy sofisticados.

Debido a nuestro interés en cuantificar el anión, -- nos propusimos desarrollar un método rápido y confiable que se ajustara a nuestras necesidades y posibilidades.

Se escogió la cromatografía de gases (CG), debido a que es un método que presentaba ciertas ventajas sobre otros: como la alta sensibilidad y especificidad que -- tiene el método hacia compuestos volátiles, permitiendo así analizar mezclas complejas sin necesidad de una separación previa. Ya que el ión carboxílico no es volátil, se convirtió en un derivado volátil, mediante un g

aparato sencillo diseñado para la esterificación in situ,  
que además permite muestrear con una jeringa de CO para  
el análisis inmediato por cromatografía de gases (CG).



## CAPÍTULO II      INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL TEMA

Desde hace ya varias décadas, ha existido el problema de la determinación de ácidos carboxílicos (HCar) e sus sales, lo cual ha motivado la investigación y desarrollo de un sinnúmero de métodos acerca del tema, comenzando por la sencilla titulación del ácido mediante una base.

Los métodos utilizados los vamos a dividir en métodos no cromatográficos y cromatográficos. Dentro de los métodos no cromatográficos, vale la pena mencionar algunos :

- a) La oxidación de ciertos HCar ( o sus sales), mediante la adición de un agente oxidante, seguida por la determinación del exceso de reactivo. O la determinación polarográfica de algunos HCar por oxidación anódica (1) ;
- b) Titulaciones conductimétricas de HCar o sus sales en glicoles (2);
- c) Mediante la formación de productos de absorción de luz visible, se pueden determinar colorimétricamente (3 y 4) ;

- d) La utilización de enzimas ha ganado mucha popularidad, debido a su alta especificidad, no siendo extraño que se utilicen para la determinación de HCar e - sus sales (5 y 6) ;
- e) La utilización de electrodos de membranas selectivas de iones para la determinación de aniones de HCar saturados (7).

Las determinaciones por CG se han dividido en dos -- campos principalmente: uno de los cuales consiste en la determinación de un derivado volátil de L HCar en cuestión, el otro método es la determinación directa del ácido libre.

Aunque una de las primeras aplicaciones de la CG fue la elución de ácidos libres (8), hay aún cierta preferencia para la utilización de derivados (9), debido a -- las razones siguientes: para permitir la elución a compuestos polares de la columna cromatográfica en un tiempo razonable y para aumentar la sensibilidad del método para trazas de componentes, utilizando detectores selectivos; Una lista de razones más específicas se da a continuación:

- 1- Para analizar moléculas polares con varios grupos --



- funcionales (V.gr.  $-\text{COOH}$  ,  $-\text{OH}$  ,  $-\text{SH}$  ,  $-\text{NH}_2$ ) ;
- 2- Para reducir las colas y las respuestas no lineales del detector para compuestos polares ;
  - 3- Para mejorar la resolución de compuestos muy semejantes ;
  - 4- Para poder analizar compuestos relativamente no volátiles ;
  - 5- Para mejorar la estabilidad térmica de los compuestos y evitar descomposiciones ;
  - 6- Para aumentar la sensibilidad en la respuesta del detector, para trazas de componentes ;
  - 7- Para la utilización de detectores selectivos (V.gr. ECD , FPD, NPD ) , permitiendo el análisis de mezclas complejas sin separación previa.

La GC es uno de los métodos más importantes utilizados para la determinación del contenido de ácidos grasos en lípidos y cuando se utiliza esta técnica, los ácidos normalmente se convierten al éster de metilo (10).

Los HCar ligeros se determinan en forma de ésteres - (debido a la alta polaridad y a la relativamente no volatilidad de ellos ) para evitar la descomposición térmica (causante de picos fantasmas ) y reacciones con el

soportes y metal del sistema, causantes de celas (11 y 12); Varios autores han descrito procedimientos para la preparación de ésteres de metilo de HCar previo al análisis por CG. Este procedimiento normalmente requiere metanol anhidro conteniendo un catalizador ácido o básico que requiere de 1 a 2 horas de reacción. El diazotano o sus derivados en éter, esterifican rápidamente los ácidos (13 y 14). Teniendo la desventaja de prepararlo cada vez que se utilice, además de ser tóxico, explosivo y difícil de manejar.

Otros autores sugieren la metilación del ácido mediante  $\text{BF}_3$ -metanol (15), o la metilación de sales de plata mediante yoduro de metilo (16). Jankovsky (17) hizo una evaluación de los métodos para la preparación de ésteres de metilo de ácidos grasos para la determinación por CG.

También se utiliza la preparación de otros tipos de ésteres para aumentar la sensibilidad mediante la utilización de detectores selectivos, como por ejemplo los ésteres de pentafluorobencilo, utilizando el detector de captura de electrón (ECD), ya que se detectan los halógenos con alta sensibilidad.

Recientemente se ha tendido a reducir el número de pasos para las determinaciones, debido a la posibilidad de pérdidas o contaminación antes y después del proceso de obtención del derivado (derivatisación), además de aumentar mucho el tiempo del análisis. Esto ha llevado a la derivatisación in situ sin ningún tipo de tratamiento previo, como la derivatisación en la interfase líquido-sólido para el análisis de trazas de ácidos orgánicos en soluciones acuosas, utilizando una resina intercambiadora aniónica, para la transformación directa de los ácidos, a ésteres de etilo sobre la superficie de la resina (18), o la conversión de grasas y aceites en los ésteres de metilo, utilizando  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  y 18-crown-6 como catalizadores de transferencia de fases (19).

La esterificación y el análisis cromatográfico directo de los NCar como los ésteres de n-butilo, ha tenido éxito recientemente. Debido a que el éster es muy soluble en alcohol e insoluble en agua, la derivatisación se lleva a cabo en solución acuosa con n-butanol en presencia de ácido sulfúrico (20).

La mayoría de los métodos que mencionan la determinación de los NCar o sus sales implican:

- 1- Una serie de pasos muy laboriosos, ya sea antes o después de la derivatización, que implican posibles cambios en la composición además de aumentar el tiempo de la determinación;
- 2- Materiales, reactivos o aparatos sofisticados, que hacían inaccesible la determinación;
- 3- Reactivos muy agresivos y difíciles de manejar (V.gr. diazometano y derivados), los cuales necesitan una modificación en el equipo a utilizar y aumentar las precauciones en la manipulación del mismo;
- 4- La baja especificidad o sensibilidad del método;
- 5- No mencionan como determinar las sales.

El método usado en éste trabajo, consiste en la esterificación (*in situ*) de la sal o del NCar a temperatura ambiente en un recipiente sencillo, diseñado para evitar pérdidas por evaporación, además de poder muestrear sin mayor problema para el análisis inmediato mediante CG.

. . .

## CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL

### CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES .

La columna es el corazón del cromatógrafo. La separación real de los componentes de la muestra se lleva a cabo en la columna. El tubo de la columna puede ser de vidrio, metal o plástico, enrollado de tal forma que quepa en el horno. El soporte sólido, el tipo y la cantidad de fase líquida, el método de empacarla, la longitud y la temperatura de la columna, son algunos de los factores más importantes en la obtención de una resolución deseada.

No hay un método establecido para la selección de la mejor columna para una separación en particular. La selección adecuada se basa principalmente en la experiencia y/o prueba y error. La tecnología de las columnas ha avanzado considerablemente y se han reportado en la literatura. Así que una pequeña revisión nos puede ahorrar mucho tiempo.

El análisis cuantitativo es la aplicación de mayor importancia en cromatografía de gases. Un sin número de autores han tratado el aspecto cuantitativo de la GC, -

los factores que afectan la exactitud y la velocidad de la determinación y la evaluación de los diversos métodos cuantitativos disponibles.

Los resultados cuantitativos pueden obtenerse ya sea por detectores diferenciales o integrales. Aunque los detectores diferenciales son los más frecuentemente utilizados, éstos comúnmente requieren calibración. Por otro lado, los detectores integrales desarrollados hasta la fecha, miden una propiedad intrínseca del sistema y no requieren calibración.

Las mediciones cuantitativas utilizando detectores de conductividad térmica, de ionización, u otro tipo de detectores diferenciales, dependen en la determinación del área o altura del pico, y la relación de éstas cantidades con la concentración del solute en la muestra. Las mediciones de la altura de los picos normalmente se recomiendan, cuando los picos a medir son muy pequeños o cuando el ancho del pico es muy reducido (21), como es el caso de los primeros picos eluidos.

La medición del área comúnmente se lleva a cabo por una de las siguientes técnicas :

a) PLANIMETRÍA. Este método es lento, pero es uno de los

más exactos. La exactitud disminuye al disminuir el área del pico.

b) ALTURA X ANCHO A LA MITAD DE LA ALTURA DEL PICO. El área calculada de esta forma es varias fracciones menor que el área real, pero el área calculada es proporcional al tamaño de la muestra en condiciones ideales.

c) INTEGRACIÓN POR MEDICIÓN DEL PESO. La exactitud de este método depende en el cuidado en el corte y la homogeneidad del papel utilizado.

d) INTEGRADORES ELECTROMECÁNICOS. Estos integradores dan exactitud de los resultados más reproducibles, con respecto a otros métodos para la medición del área de picos pequeños.

La altura y el área de los picos cromatográficos se ven afectadas no sólo por el volumen de la muestra, sino por otros factores que afectan la respuesta del detector, tal como las pequeñas fluctuaciones en las condiciones de operación. Si se desean obtener resultados cuantitativos, esas variables deben ser cuidadosamente controladas o el efecto de esa variación debe ser eliminado por una técnica apropiada de compensación.

La mayoría de las variables de los aparatos pueden ser

ser nulificadas por la utilización de las razones de la altura o área de los picos con respecto a un estándar interno. La utilización de un estándar interno compensa las pequeñas variaciones de operación de la columna ( siempre y cuando las variaciones no ocurran durante la corrida ) , ya que el estándar interno y la muestra se ven influenciados esencialmente de la misma forma.

Harvey y Chalkley (22) describieron los requerimientos necesarios para la utilización de un estándar interno efectivo. El estándar interno no sólo debe estar ausente en la muestra original, si no que debe dar un pico totalmente resuelto, debe ser eluido cerca del componente a ser medido y la razón de la altura o del área de los picos debe ser cercano a la unidad.

La calibración con estándar interno se lleva a cabo por la adición de una cantidad constante de estándar interno, a un volumen específico conteniendo una cantidad conocida del soluto a analizar en solución. El rango de concentración del soluto se elige cerca de la concentración desconocida de la muestra.

Graficando el porcentaje de soluto (o concentración) contra la razón de áreas (o alturas) de soluto/están-



dar interno, se obtiene la curva de calibración deseada.

La técnica del estándar interno tiene las ventajas - de que no es necesario conocer exactamente el volumen - de la muestra inyectada, además de tener alta reproducibilidad de corrida a corrida, sin la necesidad de utilizar exactamente las mismas condiciones de operación.

• • •

## DISEÑO DEL APARATO .

Teniendo en cuenta las consideraciones experimentales y los métodos de esterificación mencionados, se presentan a continuación algunos de los puntos sobre el diseño del aparato :

- 1- Contener la muestra en un recipiente cerrado para evitar la contaminación y pérdidas durante la determinación.
- 2- Evitar el uso de materiales y reactivos costosos e peligrosos.
- 3- Tamaño y sencillez del aparato.
- 4- Fácil introducción de muestra y reactivos.
- 5- Homogenización de la solución.
- 6- Evitar extracciones y por lo tanto pérdidas.
- 7- Facilidad de muestreo.
- 8- Facilidad en el lavado del aparato.

Debido a la volatilidad de los ésteres formados, el recipiente debe estar totalmente cerrado ( aún a la hora del muestreo) para evitar posibles cambios en la composición de la solución.

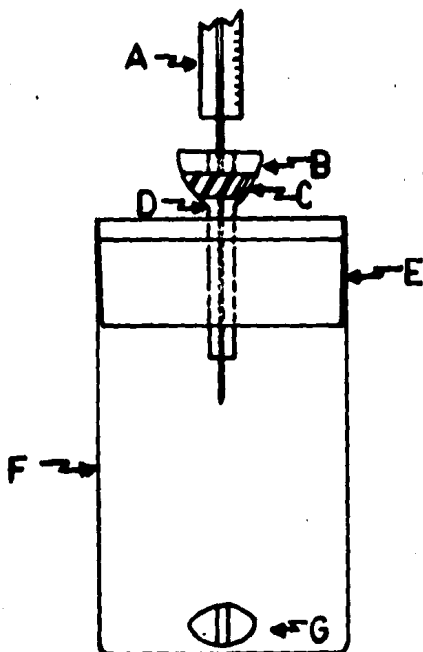
Uno de los principales obstáculos para la formación in situ de los ésteres de alquilo a partir de las sales

de HCar, es la baja susceptibilidad que tienen las sales, a ataques nucleofílicos, por lo tanto es necesario formar el HCar mediante la adición de un ácido fuerte (donador de protones), que además funcione como catalizador ácido para la esterificación del HCar formado. Como el ácido sulfúrico cumplía con nuestros requisitos, se utilizó como agente protonante y esterificante, siendo además un reactivo de baja agresividad en solución metanólica, pero aún así, para evitar las reacciones secundarias en el inyector o el ataque del ácido en la columna, se precipitó en forma de sulfato de sodio.

La fig. I ilustra el diseño del aparato que consiste en un tubo (P) cerrado por un extremo de un volumen aproximado de 30 ml. Por el otro extremo del tubo se tapa con un tapón de hule (E) cubierto con polietileno el cual tiene adaptado un tubo de vidrio en forma de embudo (D) que permite el muestreo mediante una jeringa de cromatografía (A) a través del septum (C).

Para homogenizar la solución, se coloca en el interior del aparato una barra magnética (G) encapsulada en teflón (  $\frac{1}{8}$  X  $\frac{5}{16}$  pulgada).

•     •     •



**FIGURA I**  
**DISEÑO DEL APARATO**

- A) Jeringa B) Tapón C) Septum  
D) Tubo de vidrio E) Tapón cubier-  
to con polietileno F) Tubo de vidrio  
G) Barra magnética.

**REACTIVOS Y APARATOS UTILIZADOS.**

Todas las sustancias utilizadas fueron grado reactivo. El ácido fórmico y el carbonato de calcio se obtuvieron de Productos Químicos Monterrey. El metanol, metilciclohexano, ciclohexano, ácido sulfúrico, sosa, acetato de sodio trihidratado, ácido propiónico y ácido butírico, fueron adquiridos a Merck de México.

El formiato de calcio  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ , se preparó a partir de carbonato de calcio y de ácido fórmico, rectificando el porcentaje de calcio mediante titulación con EDTA.

El propionato de bario  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y el butirato de bario  $\text{Ba}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  se prepararon a partir de cloruro de bario, precipitándolo en forma de hidróxido, filtrando y reaccionando con el ácido correspondiente, rectificando el porcentaje de bario mediante gravimetría en forma de sulfato de bario.

Se utilizaron jeringas de CG Hamilton de 5 y 50  $\mu\text{l}$ .

Se utilizó un cromatografo de gases SHIMADZU, modelo GC-4CFF, equipado con un detector de ionización de flama (FID).

La separación de los ácidos lineales ( $\text{C}_1 - \text{C}_3$ ) en fog

ma de los ésteres de metilo se llevó a cabo en una columna (1.8 m x 3.2 mm) de PEG 1500 al 13 % (p/p) sobre Neosorb NCS (malla de 40/60) a una temperatura constante de 55°C. Para n-C<sub>4</sub>, se usó una columna 15 % (p/p) de diglicerol sobre Neosorb a una temperatura constante de 95°C, utilizando un flujo de 30 ml/min de N<sub>2</sub> como gas portador.

Se utilizaron, acoplados al cromatógrafo de gases, un graficador Perkin Elmer modelo 56 y un integrador electromecánico Varian, modelo CDS 111 para la obtención de los cromatogramas y la medición del área de los picos.

El aparato de la fig. 1, se utilizó para la formación in situ de los ésteres de metilo a partir de las sales de HCar, en conjunto con un agitador magnético, para la homogenización de la solución.

•   •   •

PROCEDIMIENTO .

Una vez estabilizado el cromatógrafo a las condiciones óptimas para la separación de los ésteres, se quita el tapón E, se introduce una cantidad medida de sal de HCar al recipiente F, del aparato diseñado para la estratificación (fig. I), se le añaden 20 ml de una solución metanólica al 1% de ácido sulfúrico, se tapa el recipiente con el tapón E y se deja reaccionar durante media hora a temperatura ambiente con agitación continua usando la barra magnética G. Al término de media hora, se inyecta una cantidad medida mediante la jeringa A, del estándar interno y se enfría la solución con hielo. Una vez frío se le añade bicarbonato de sodio (300mg) , quitando momentáneamente el tapón E, para neutralizar el ácido en exceso. Se agita durante unos segundos, después de haber tapado el recipiente F, se dejan sedimentar los sólidos suspendidos y se extrae 1  $\mu$ l de muestra mediante la jeringa A. Manteniendo la jeringa en posición vertical, con la aguja apuntando hacia arriba, se expulsa el líquido sobrante hasta que quede en la jeringa un volumen de 0.1  $\mu$ l (el líquido expulsado, deberá limpiarse de la aguja con una servilleta), se succiona

1 ml de aire con el fin de evitar que el líquido que --  
contenía la aguja se volatilice a la hora de introducirla  
en el inyector, o que en el caso de presionar el émbolo  
accidentalmente, se evita que el líquido salga de  
la jeringa. Una vez lista la jeringa, se inyecta al orga-  
nógrafo utilizando las dos manos, usando normalmente:  
la izquierda para guiar la aguja a través del septum -  
del inyector. Después de cada medición se lava la jeringa  
con metanol puro, para evitar la posibilidad de contami-  
nar la siguiente muestra.

• • •



## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

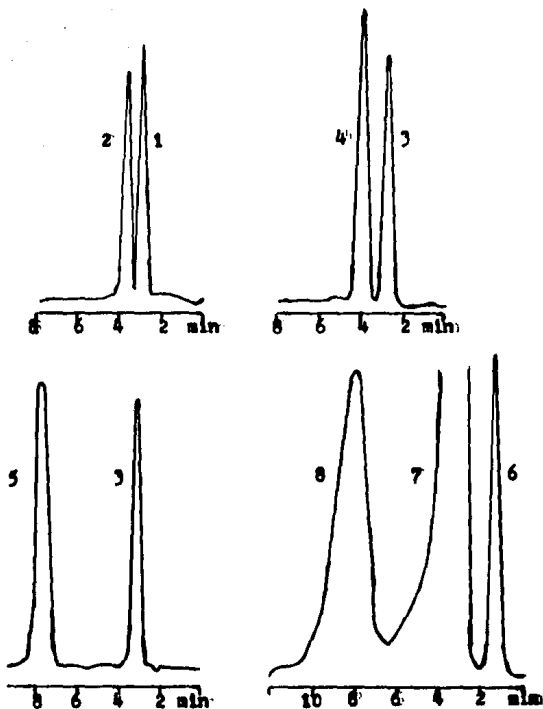
Se probaron distintos cationes para las sales de KCar, para demostrar que el catión no afectaba apreciablemente los resultados, ya que la mayoría de los carbos kilatos muestran una tendencia hacia la protonación en medio ácido, favoreciendo la formación del ácido libre.

Tabla I Relación de cationes y de aniones usados.

ANIÓN	CATIÓN
$\text{HCO}_2^-$	$\text{Ca}^{++}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$\text{Ba}^+$
$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$	$\text{Ba}^{++}$
$\text{n-C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$	$\text{Ba}^{++}$

Se logró una buena separación cuantitativa (fig. II), encontrándose una buena linealidad con cada una de las sales en el range experimentado de 0 a 100 mmolar (fig. III y IV). Se ajustaron las ecuaciones (tabla II) con los resultados obtenidos, mediante mínimos cuadrados, donde se relaciona la concentración del ión carboxilato (X) contra la relación de áreas (Y).

Las condiciones de separación fueron óptimas, para cada una de las sales por separado (fig. II) y aún para las tres primeras sales ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ), pero el butirato no se



**Fig. II** Separación cromatográfica de los distintos ésteres de metilo, para los primeros 5 compuestos, en una columna de FMS 1500 al 15%, y para los restantes en una columna de diglicerol al 15%. 1) Ciclohexano. 2) Formiato de metilo. 3) Metil ciclohexano. 4) Acetato de metilo. 5) Propionato de metilo. 6) Butirato de metilo. 7) Metanol. 8) Benzato de metilo.

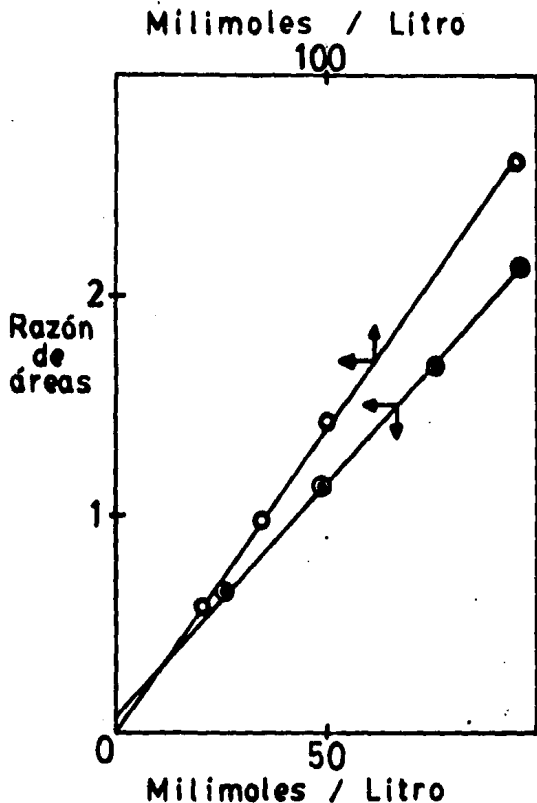


Fig. III Curvas de calibración de iones formiato (○) y butirato (●), graficadas en milimoles/litro - contra razón de áreas (carboxilato de metilo/estándar interno<sup>o</sup>).

• Para formiato, ciclohexano y para butirato, bencato de metilo.

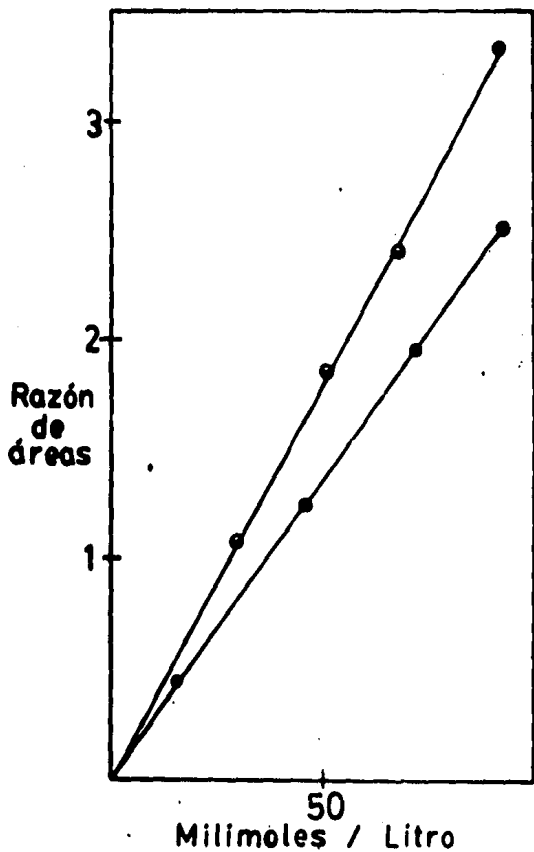


Fig. IV Curvas de calibración de iones acetato (●) y propionato (⊕), graficadas en milimoles/litro contra razón de áreas (carboxilato de metilo/métilciclohexano).

TABLA II Datos obtenidos para distintas concentraciones de ión carb\_ xilato utilizando estándar interno.

Concentración de ión formiato (X) (mM)	Resaca de áreas (formiato de metilo/ciclohexano)	
	Yobs (18) <sup>a</sup>	Ycalc = $15.94 \times 10^{-3}(X) \pm 0.005^b$
40.5	0.58	0.56
69.0	0.97	0.96
102	1.42	1.42
187	2.60	2.61
Coeficiente de correlación entre datos r = 0.9999		
Concentración de ión acetato (X) (mM)	Resaca de áreas (acetato de metilo/metilciclohexano)	
	Yobs (16) <sup>a</sup>	Ycalc = $27.40 \times 10^{-3}(X) \pm 0.005^b$
16.0	0.45	0.44
46.0	1.26	1.26
72.0	1.97	1.97
92.5	2.55	2.55
Coeficiente de correlación entre datos r = 0.9999		
Concentración de ión propionato (X) (mM)	Resaca de áreas (propionato de metilo/metilciclohexano)	
	Yobs (19) <sup>a</sup>	Ycalc = $36.34 \times 10^{-3}(X) \pm 0.006^b$
30.0	1.09	1.09
51.8	1.87	1.86
67.5	2.42	2.46
91.5	3.35	3.35
Coeficiente de correlación entre datos r = 0.9999		
Concentración de ión butirato (X) (mM)	Resaca de áreas (butirato de metilo/benceno de metilo)	
	Yobs (20) <sup>a</sup>	Ycalc = $21.71 \times 10^{-3}(X) \pm 0.062 \pm 0.006^b$
0.00	0.02	0.06
26.0	0.65	0.65
46.0	1.12	1.10
74.0	1.67	1.67
99.5	2.12	2.14
Coeficiente de correlación entre datos r = 0.9990		

a) Número de observaciones totales.

b) Desviación estándar (s).

separaba debido a que se confundía con el pico del metanol. Revisando la literatura y experimentando, se logró la separación cuantitativa (fig. V) de todos los ésteres de metilo, metanol y el n-hexano como estándar interno. En una columna de 2 m de longitud de Perapak Q a una temperatura programada de  $140^{\circ}$  a  $200^{\circ}$ C con un gradiente de  $10^{\circ}$ /min., iniciándole 2 minutos después de la inyección.

Se realizaron algunas pruebas comparativas entre el análisis volumétrico y cromatográfico de un ácido libre. La determinación cromatográfica se llevó a cabo por el método descrito en este trabajo, con la diferencia que ahora se trata de la esterificación de un ácido libre. Para llevar a cabo este método, se preparó una solución metanólica del ácido, analizándose las alíquotas por GC y por volumetría, obteniéndose los resultados de la tabla III. Observándose que existe mayor diferencia con respecto a volumetría para el ácido fórmico y propiónico encontrándose esta diferencia debido a que, las sales utilizadas para la realización de la curva de calibración, fueron tomadas como marco de referencia, siendo que éstas no son puras. Pero en el caso del ácido a-

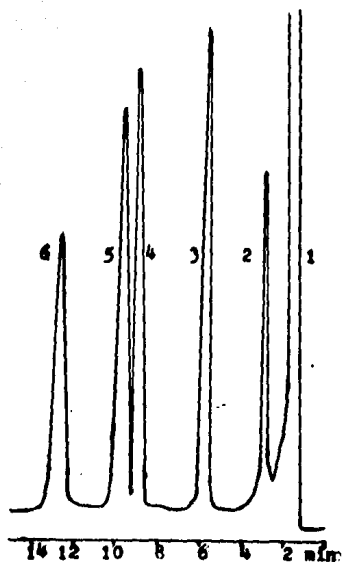


Fig. V Separación cuantitativa de todos los ésteres de metilo, en una columna de Porapak Q, programada de  $140^{\circ}$ - $200^{\circ}$ C con un gradiente de  $10^{\circ}/\text{min}$ . iniciándola dos minutos después de la inyección. 1) Metanol. 2) Formiato de metilo. 3) Acetato de metilo. 4) Propionato de metilo. 5) n-hexano. 6) Butirato de metilo.

cético, Donde el acetato de sodio puede utilizarse como patrón primario, la diferencia encontrada es aceptable.

Tabla III Comparación entre volumetría y GG

Ácido	Concentración obtenida mteles/lit.		Error relativo a volumetría.
	Volumetría	GG	
Fórnico	11.7	12.2	4.3%
Acético	5.30	5.35	1.0%
Propiónico	5.85	5.65	3.4%

Para análisis mas exactos, se debe tener la precaución de utilizar reactivos puros si éstos se quieren utilizar como patrones primarios. Pero en este trabajo, el propósito era comprobar la eficacia del método y del aparato, tratando de simular las condiciones que normalmente se presentan a la hora de una determinación.

Este método ha probado ser confiable para la determinación de HCar ligeros o sus sales, siendo también posible la cuantificación de una mezcla de sales y ácidos libres, aprovechando que el  $BF_3$  (ácido de Lewis) sólo cataliza la esterificación del ácido libre, dejando a la sal intacta. El contenido total (ácido + sal) puede



cuantificarse por el método descrito en este trabajo, mientras que el ácido libre se puede cuantificar por una pequeña modificación del método, al substituir el ácido sulfúrico por fluoruro de boro.

Se puede utilizar este método, para muestras que contengan agua, mediante la utilización de sulfato de sodio como agente deshidratante a relaciones molares de:  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.25-0.75$ , según estudios de Melnar-Peri (20).

Hay que tener la precaución de dejar sedimentar los sólidos ( generados o agregados) para evitar que la agua se tape con alguno de ellos.

• • •

**R E S U M E N**

Se desarrolló un método sencillo para la determinación de ácidos carboxílicos ligeros y/o sus sales, estirificando in situ a temperatura ambiente mediante  $K_2SO_4$  y metanol. Se diseñó un aparato utilizando un tubo cerrado (para evitar pérdidas por evaporación) el cual permite el muestreo mediante una jeringa. Se cromatógrafió y graficó en concentración del ión carboxilato contra la razón de áreas de carboxilato/estándar interno, obteniéndose relaciones lineales buenas en el rango experimental de 0 a 100  $\mu$ moles/lit.

Se comparó el método con volumetría, utilizando ácidos libres, obteniéndose resultados aceptables.

• • •

## CONCLUSIONES

En este trabajo presentamos un método que probó ser válido para la determinación de  $\text{MCar}$  o sus sales por  $\text{OEt}$ .

Este es un método que introduce simplificaciones a la mayoría de los métodos que han sido descritos. Algunas de las principales simplificaciones, ha sido la eliminación de :

- a) Aparatos sofisticados.
- b) Reactivos caros o difíciles de manipular.
- c) Extracciones.

Todos estos puntos mencionados, implican un aumento en el coste, riesgo y tiempo de la determinación.

El aparato diseñado en éste trabajo para la formación *in situ* de los ésteres de metilo, a partir de las sales de  $\text{MCar}$ , es tan sencillo y económico que su elaboración y su precio es tan accesible, que cualquier laboratorio puede disponer de algunos.

Debido a la sencillez del método, se puede utilizar como método de rutina en la industria, en los laboratorios de análisis y en la enseñanza.

•     •     •

BIBLIOGRAFIA

- 1) Ignaczak, M.; Grzejdzia, A., Acta Chim. , 18, 135, 1974.
- 2) Usmanov, Kh. U.; Toropov, A. P.; Gordienko, A. A., Dokl. Akad. Nauk. UzB. SSR , 30(1), 31, 1973.
- 3) Munson, J. W.; Bilous, R., J. Pharm. Sci. , 66(10), 1403, 1977.
- 4) Miwa, H.; Yamamoto, M.; Komose, T., Chem. Pharm. Bull. . 28(2), 599, 1980.
- 5) Bergmeyer, H.; Noellering, H., Methoden Enzym. Anal. . 2, 1566, 1974.
- 6) Kosaka, K.; Kikuchi, T.; Mitsuhide, N.; Kawaguchi, A., J. Biochem. , 89(6), 1799, 1981.
- 7) Materova, E. A.; Ovchinnikova, S. A., Zh. Anal. Khim. . 32(2), 331, 1977.
- 8) James, A. T.; Martin, A. P. S., Biochem. J. . 50, 679, 1952.
- 9) McMahon, D. H., J. Chromatogr. Sci. , 23(9), 426, 1985.
- 10) Jamieson, G. R.; Reid, E. H., J. Chromatogr. , 17, 230, 1965.
- 11) Ottenstein, D. M.; Bartley, D. A., Anal. Chem. , 43(7), 952, 1971.
- 12) Geddes, D. A. M.; Gilmour, M. N. , J. Chromatogr. Sci. , 8, 394, 1970.
- 13) Molnar-Peri, I.; Pinter-Szakacs, M., Anal. Chim. Acta , 170(2), 353, 1985 ; Aldrichimica Acta, 16(1), 3, 1983.

- 14) Pizey, J.S., Synthetic Reagents, 2, 65, 1974, John Wiley  
New York.
- 15) Metcalfe, L.D.; Schmitz, A.A., Anal. Chem., 33(3), 363,  
1961.
- 16) Sarett, L.H., Reagents for Organic Synthesis Plesen  
& Pleser ed., 1, 482, 1967, John Wiley & sons inc.,  
New York.
- 17) Jankovsky, M.; Bobak, P.; Hubacek, J., Chem. Listy, 68  
(8), 858, 1974.
- 18) An Zhu; Gui-Yun-Xu, J. Chromatogr., 314, 421, 1984.
- 19) Dem'yanov, P.I.; Malo, N.; Petronyam, V.S., Khim. 26(2),  
223, 1985.
- 20) Molnar-Perl, I.; Fabian-Voncsik, V.; Pinter-Szakacs, M.,  
Chromatographia, 18(12), 673, 1984.
- 21) Dal Nogare, S.; Juvent, R.S., Gas Liquid Chromatography,  
1962, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 22) Harvey, D.; Chalkley, D.E., Fuel, 34, 191, 1955.