

40
29

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



**DETERMINACION DE COMPUESTOS ORGANICOS
VOLATILES PRESENTES EN AGUA POR CROMATOGRAFIA
DE GAS - ESPECTROMETRIA DE MASAS**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
RAMON ROSALES DIAZ

México, D. F.

1989

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

CONTENIDO

Capítulo	pag.
I) INTRODUCCION	1
II) GENERALIDADES	2
2.1 Indicadores de Contaminación	2
2.2 Técnica de Purga y Trampa	3
2.3 Técnica Combinada de Cromatografía de Gas- Espectrometría de masas	12
2.4 Consideraciones Cromatográficas	13
2.5 Consideraciones de Espectrometría de Masas	19
2.6 Procesador de Datos	22
III) DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1 Antecedentes	25
3.2 Muestreo	25
3.3 Programa de Muestreo	26
3.4 Equipo de Análisis	27
3.5 Procedimiento	29
3.6 Reactivos y Soluciones Estándar	29
3.7 Condiciones de Operación	31
3.8 Análisis Cualitativo	33
3.9 Análisis Cuantitativo	34
IV) RESULTADOS	36
4.1 Resultados de Soluciones Estándar	36
4.2 Resultados de Muestras Problemas	65

V) DISCUSION DE RESULTADOS	83
5.1 Análisis de Resultados para Soluciones Estándar	83
5.2 Análisis de Resultados para Muestras Problemas	85
VI) CONCLUSIONES	87
VII) BIBLIOGRAFIA	89

CAPITULO I INTRODUCCION

Es necesario tener estricto control de los desechos industriales que se vierten a los efluentes y vasos receptores naturales, ya que utilizar los lagos y mares como grandes basureros a generado problemas de contaminación de gran magnitud en todo el mundo (1).

En particular, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) mediante acuerdo con el Fondo Nacional para Desarrollos Portuarios (FONDEPORT), el cual es un organismo que se encarga de la administración de los recursos acuáticos en los puertos industriales de la República Mexicana, envió una propuesta de trabajo relativa a la evaluación de la calidad de agua residual de varias industrias que componen un parque industrial portuario, localizado en el norte de la República.

Lo anterior con objeto de mantener el equilibrio ecológico de la zona, ya que dadas las características de asentamiento de dichas industrias, estas pueden afectar a las zonas aledañas a la costa, como las lagunas costeras, áreas de manglar, marismas o la playa misma.

El presente trabajo, contribuye al acuerdo anterior con el análisis de los compuestos orgánicos que pudieran estar presentes en los efluentes industriales y los vasos receptores naturales en los cuales desembocan.

Para tal efecto, se utiliza un método denominado de purga y trampa, que permite concentrar los compuestos orgánicos (principalmente volátiles), los cuales se analizan en un sistema de Cromatografía de Gas-Espectrometría de Masas-Procesador de Datos (CG-EM-PD). Esto permite identificar y cuantificar compuestos orgánicos en agua en niveles de concentración de microgramos por litro.

CAPITULO II GENERALIDADES

2.1. INDICADORES DE CONTAMINACION

El daño ecológico provocado por la gran variedad de contaminantes sin duda ha resultado severo y en algunos casos fatal, por esta razón en años recientes diversas organizaciones apoyadas por autoridades gubernamentales, se han dado a la tarea de estudiar dicho fenómeno para poder así encontrar soluciones que permitan resolver éste grave problema.

En especial, la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), ha procurado desarrollar una metodología de análisis para contaminantes (2), que se ha aplicado a un importante programa sobre contaminantes prioritarios o indicadores de contaminación (3).

La metodología de análisis señalada, se desarrolló en base a la necesidad de establecer un estricto control de contaminantes en descargas industriales y en vasos receptores naturales. Por otra parte, dada la gran variedad de contaminantes, se integro un grupo representativo con base a la frecuencia en que se detectaron y sobre sus efectos nocivos en el medio ambiente.

Para este grupo de indicadores, el cual esta formado por: 115 compuestos orgánicos, doce metales, el ion cianuro y asbestos, se diseñaron varios métodos de análisis específicos. Por lo que respecta a los 115 compuestos orgánicos en la tabla no. 1 se presentan los métodos de análisis propuestos por la EPA.

Debido a la naturaleza acuosa de las muestras por analizarse, las características fisicoquímicas de los compuestos a ser determinados (halogenuros de alquilo principalmente) y el equipo disponible, se considero conveniente concentrar los compuestos orgánicos utilizando la técnica de purga y trampa.

TABLA No.1

Métodos de análisis propuestos por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA), para 115 compuestos orgánicos indicadores de contaminación (2).

NUMERO DE COMPUESTOS	COMPUESTOS TIPO	METODO DE EXTRACCION	EQUIPO UTILIZADO PARA EL ANALISIS
46	Aromáticos clorados y nitrados	Extracción de los compuestos con cloruro de metilo a pH = 11	CG-FID y/o CG-EM
26	Pesticidas	Extracción con 15% de cloruro de metilo en hexano a pH = neutro	CG-EC y/o CG-EM
30	Halogenuros de alquilo y aromáticos	Extracción con gas inerte (técnica de purga y trampa)	CG-FID y/o CG-EM
11	Fenoles	Extracción con cloruro de metilo a pH=2	CG-FID y/o CG-EM
2	Acroleina Acrilonitrilo	Introducción directa	CG-FID y/o CG-EM

CG=CROMATOGRAFIA DE GAS

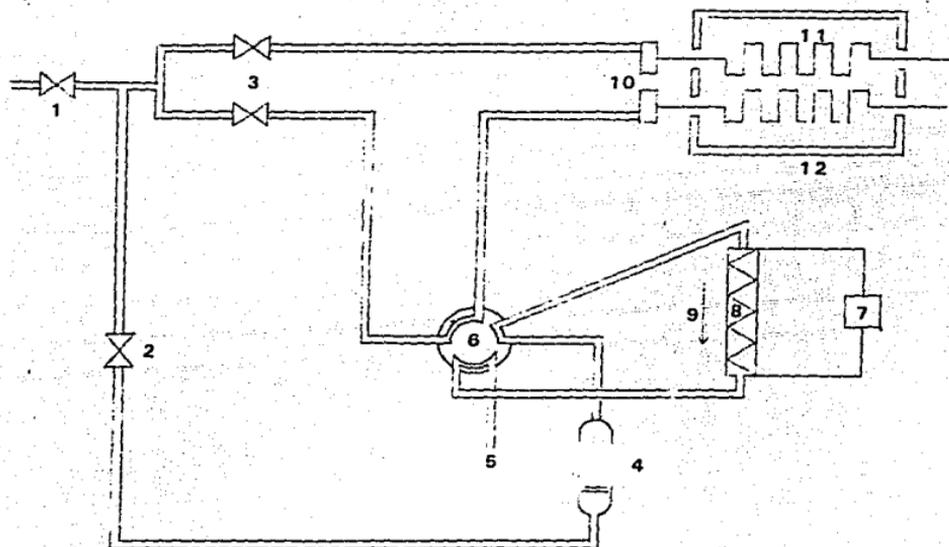
EM=ESPECTROMETRIA DE MASAS

EC=CAPTURA DE ELECTRONES

FID=IONIZACION DE FLAMA

FIGURA No.1

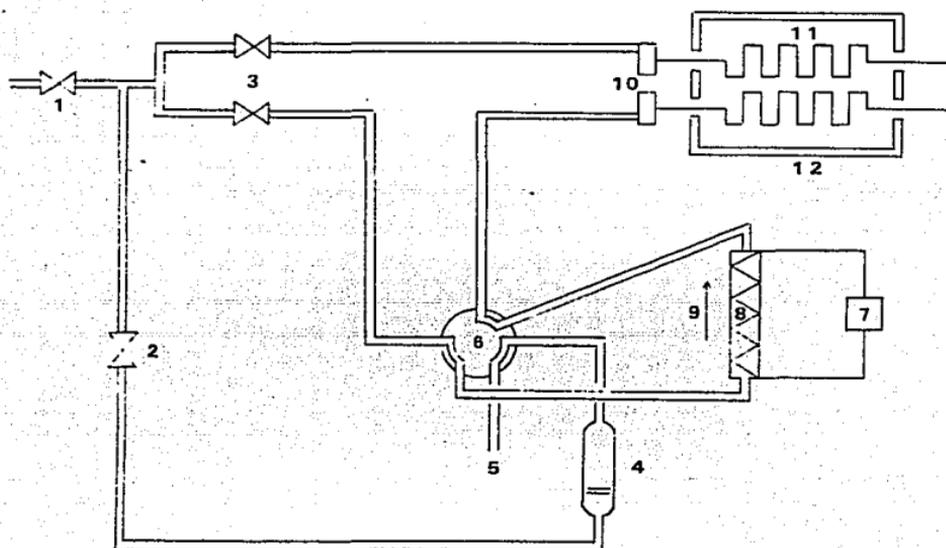
Sistema de Purga y Trampa, Operando en el Modo de Adsorción.



- 1) REGULADOR DE PRESION
- 2) CONTROL DE FLUJO PARA GAS DE PURGA
- 3) CONTROL DE FLUJO PARA GAS ACARREADOR
- 4) CAMARA DE PURGA
- 5) VENTEO
- 6) VALVULA DE SEIS PASOS
- 7) CONTROL DE CALENTAMIENTO
- 8) TRAMPA 22°C
- 9) DIRECCION DE FLUJO EN LA TRAMPA
- 10) PUERTO DE INYECCION
- 11) COLUMNAS CROMATOGRAFICAS
- 12) HORNO

FIGURA No.2

Sistema de Purga y Trampa, Operando en el Modo de Desorción.



- 1) REGULADOR DE PRESION
- 2) CONTROL DE FLUJO PARA GAS DE PURGA
- 3) CONTROL DE FLUJO PARA GAS ACARREADOR
- 4) CAMARA DE PURGA
- 5) VENTEO
- 6) VALVULA DE SEIS PASOS
- 7) CONTROL DE CALENTAMIENTO
- 8) TRAMPA 180°C
- 9) DIRECCION DE FLUJO EN LA TRAMPA
- 10) PUERTO DE INYECCION
- 11) COLUMNAS CROMATOGRAFICAS
- 12) HORNO

Estas limitaciones las obtuvo, realizando estudios para determinar el gas de purga necesario para extraer cuantitativamente a un grupo de compuestos. Algunos resultados se muestran en las tablas no. 2 y 3.

De la tabla No.2, se puede deducir el volumen necesario de gas de purga para la transferencia cuantitativa de compuestos orgánicos presentes en pequeños volúmenes de agua (5 mililitros). En éste caso se estudiaron cuatro compuestos que presentan distintas características físicas como son solubilidad y punto de ebullición.

Para apreciar el efecto de la solubilidad, se observa que con un gasto de 20 ml/min bastan 300 ml para poder transferir tres de los cuatro compuestos. Ahora observando los porcentajes de solubilidad, tenemos que la 2-butanona que tiene una solubilidad mayor al dos por ciento practicamente no es acarreada, lo que muestra el efecto de este parámetro durante la purga.

Por otra parte, tratando de discernir sobre el efecto del punto de ebullición, podemos situarnos en un gasto de 20 ml/min (ver Tabla No.2) y un volumen de purga de 100 ml y observar ahí, la relación que existe entre el porcentaje remanente y el punto de ebullición para cada compuesto. Con lo anterior podemos establecer, que conforme aumenta el punto de ebullición, es un tanto más difícil purgar los compuestos.

Considerando en la tabla No.3, que los compuestos con índices de retención de 600 unidades poseen volúmenes de elución mayores de 500 ml en las distintas trampas y que se requieren alrededor de 300 ml de gas de purga para transferir cuantitativamente ciertos compuestos como se señala arriba. Podemos concluir que los compuestos con índice de retención de 600 o más unidades, podran ser concentrados eficientemente.

TABLA No.2

Efecto de diversos parámetros en la purga de compuestos orgánicos (5).

GAS DE PURGA (N2)		PORCENTAJE REMANENTE EN LA FASE ACUOSA			
FLUJO (ml/min)	VOLUMEN (ml)	DICLORO METANO	CLOROFORMO	BENCENO	2-BUTANONA
20	0	100	100	100	100
20	20	60	55	46	95
20	100	0	0	3	96
20	300	0	0	0	80
13	0	100	100	100	100
13	6.5	67	94	71	100
13	85	30	29	6	86
13	143	6	0	0	74
			Solubilidad en agua-por ciento		
		2	1	0.08	35
			Punto de ebullición-°C		
		40.1	61.3	80.1	79.6

TABLA No.3

Volumenes de elución de algunos compuestos orgánicos obtenidos a temperatura ambiente y nitrógeno como gas de arrastre, en distintos materiales adsorbentes (5).

Compuestos	Capa de gel de sílice ml	Porapak Q ml	Chromosorb 103 ml	Tenax GC ml	Indice de Retencion
Metano	< 5	< 5	< 5	++	100
Etano	< 25	< 5	< 5	++	200
Propano	> 50	< 50	< 10	++	300
n-Butano	> 500	< 100	< 20	++	400
n-Pentano	> 500	< 250	< 50	++	500
n-Hexano	> 500	> 500	> 500	> 500	600
n-Alcanos					
C7 - C15		> 500	> 500	> 500	700-1500
Benceno	> 500	> 500	> 500	> 500	-
Tolueno	> 500	> 500	> 500	> 500	820
Diclorometano	++	> 500	> 500	> 500	575
Cloroforno	++	> 500	> 500	> 500	600
Aldehidos					
arriba de C2	++	> 500	> 500	++	-
Fenoles	++	> 500	> 500	++	-
Naftaleno	++	> 500	> 500	++	-
Clorobenceno	++	++	> 500	> 500	-
o-Diclorobenceno	++	++	> 500	> 500	-
1,2,4 Triclorobenceno	++	++	> 500	> 500	-

++ No determinado

El agua que tiene un índice de retención de 300 sobre estos materiales, no es atrapada y consecuentemente va a ser un compuesto que presente poca interferencia. Compuestos tales como el tolueno, cloruro de metilo, clorofor mo, fenol y clorobenceno, cuyos índices de retención se encuentran entre 500 y 900 unidades, son cuantitativamente atrapados utilizando esta técnica.

2.2.1 Equipo necesario en la purga y trampa

El equipo que se requiere para la concentración de los compuestos esta constituido por tres componentes basicos que son: a) cámara de purga, b) trampa y c) un sistema desadsorbedor, los cuales deben ajustarse a las especificaciones propuestas por la EPA (8) para hacer válida la técnica.

a) Cámara de purga

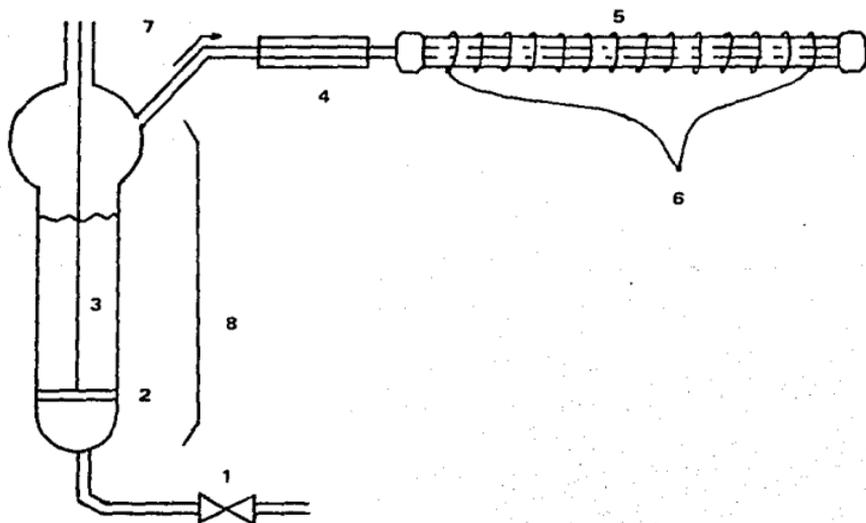
Es un sistema construido totalmente de vidrio, que contiene una placa porosa localizada en la parte inferior (ver fig. No.3). Esta permite que el gas de purga sea dividido finamente en pequeñas burbujas y pase a través de la solución acuosa de manera que exista un contacto máximo entre las pequeñas burbujas y la muestra, logrando una transferencia más eficiente de los compuestos volátiles hacia el gas de purga.

b) Trampa

La trampa es una sección de tubo de acero inoxidable de aproximadamente 30 cm. empacada con un material adsorbente. El material adsorbente tiene como función retardar el flujo de los compuestos que son acarreados de la cámara de purga. Las propiedades del material adsorbente son seleccionadas dependiendo de la naturaleza de los compuestos a ser acarreados. El criterio que se debe seguir para la selección del adsorbente es:

FIGURA No. 3

Equipo Básico para la Purga y Trampa de Compuestos Orgánicos.



- 1) ENTRADA DE GAS DE PURGA (He)
- 2) PLACA DE VIDRIO POROSO
- 3) NUESTRA ACUOSA POR ANALIZAR
- 4) CONECTOR
- 5) TRAMPA
- 6) RESISTENCIA PARA CALENTAMIENTO DE LA TRAMPA
- 7) SALIDA DE COMPUESTOS PURGADOS
- 8) CAMARA DE PURGA

- i) El volumen de retención de los compuestos a ser adsorbidos en la trampa debe ser lo suficientemente alto para no ser venteados a la atmósfera. Esto implica simplemente la adsorción de los compuestos.
 - ii) Los compuestos retenidos no deben ser irreversiblemente adsorbidos por la trampa.
 - iii) La muestra no debe sufrir ningún tipo de arreglo o reacción química mientras es concentrada o desorbida. Además, el material adsorbente debe ser térmicamente estable. Se ha encontrado que el Chromosorb 103 y el Tenax GC cubren perfectamente esta última condición.
- c) Sistema desadsorbedor.

El desadsorbedor permite transferir la mezcla de compuestos atrapados en la trampa hacia el cromatógrafo. Esto se logra calentando rápidamente la trampa a una temperatura de 220°C con objeto de volatilizar los compuestos adsorbidos y posteriormente por medio de una válvula de seis entradas (ver figuras No. 2 y 3) se invierte el flujo del gas de purga sobre la trampa para transferir la mezcla de compuestos a la columna cromatográfica para su análisis.

Una vez completa la desorción la trampa es calentada a 250°C por espacio de diez minutos, para eliminar los compuestos retenidos en la trampa aun después de la desadsorción. Finalmente, la trampa se enfría y queda lista para otro ciclo de trabajo.

2.3. TÉCNICA COMBINADA DE ANÁLISIS POR CROMATOGRAFIA DE GAS-ESPECTROMETRIA DE MASAS

Desde que la técnica de Cromatografía de Gas fuereportada por Martin y James en 1952 (9) tuvo una aceptación sin precedente dentro de la instrumentación analítica, debido a la simplicidad del método para separar mezclas de compuestos volátiles, su sensibilidad y velocidad de análisis.

Por otra parte, la Espectrometría de Masas descubierta desde 1911 por J.J. Thomson (10), es una herramienta poderosa tanto para el análisis cualitativo como para el cuantitativo. No obstante los primeros espectrómetros (tipo magnético) no tuvieron la misma aceptación que los cromatógrafos de gas, ya que se caracterizaron por un alto precio, grandes tamaños, altos costos de mantenimiento, necesidad de un sistema para producir un alto vacío y la complejidad en su operación (11). Más tarde con la comercialización de los espectrómetros tipo cuadrupolo, los cuales generalmente no están sujetos a estas desventajas, el acople a un cromatógrafo de gas fue más accesible.

En tales sistemas combinados el espectrómetro de masas actúa como un detector universal, con la capacidad de proporcionar información estructural además de la concentración de cada uno de los constituyentes de la muestra. Hoy en día, la técnica combinada de cromatografía de gas-espectrometría de masas se ha convertido en una de las herramientas más útiles para el químico analista, gracias en buena medida a los avances logrados en distintas áreas como lo es la instrumentación, electrónica, computación, etc.

2.4 CONSIDERACIONES CROMATOGRÁFICAS

La cromatografía de gas es una técnica que permite separar mezclas de compuestos volátiles (12), los cuales son acarreados a través de una columna por un gas inerte conocido también como gas acarreador o fase móvil. Al mismo tiempo que la mezcla es llevada a través de la columna, ésta se distribuye entre el gas acarreador y un disolvente poco volátil o fase estacionaria.

La función de la fase estacionaria es la de retardar en forma selectiva a los componentes de la muestra. De esta manera se generan bandas que emergen de la columna las cuales son registradas en función del tiempo, a este registro se le denomina cromatograma.

La resolución o separación de estas bandas, es debido a dos factores a) eficiencia de la columna y b) eficiencia del disolvente.

Por lo que respecta a la eficiencia de la columna, ésta se puede describir cuantitativamente haciendo similitud con los procesos de destilación mediante el número de platos teóricos (N), que puede calcularse fácilmente de los cromatogramas resultantes (ver Figura No.4). Involucrando la longitud de la columna, la eficiencia se puede dar en terminos de altura equivalente de plato teórico (AEPT), que tiene relación con el número de platos teóricos (N) mediante la siguiente ecuación:

$$AEPT=L/N$$

Donde: L = longitud de la columna en centímetros

N = número de platos teóricos

AEPT = altura equivalente del plato teórico

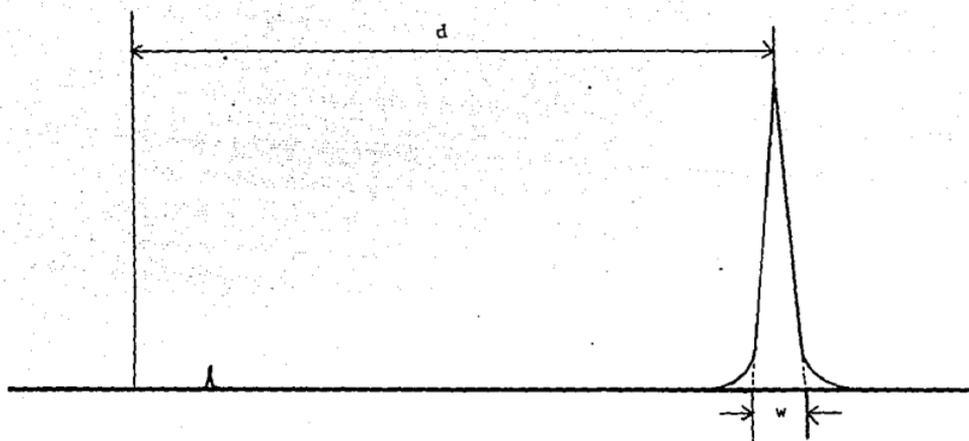
La eficiencia del disolvente resulta de la interacción soluto-disolvente y determina la posición relativa del soluto en el cromatograma. Estas fuerzas de interacción, están incluidas en el factor de capacidad (k') que se expresa como:

$$k' = \frac{\text{cantidad de soluto en fase estacionaria}}{\text{cantidad de soluto en fase móvil}}$$

La eficiencia del disolvente para dos picos cromatográficos (selectividad) se define como la relación de sus tiempos de retención corregidos, o sea el tiempo que permanecen en la fase estacionaria (ver figura No. 5).

Hasta ahora se ha mencionado la eficiencia tanto de la columna como de la fase estacionaria en forma independiente, sin embargo existe un término denominado resolución (R) que involucra a ambas. Dicho término, se puede establecer de los cromatogramas resultantes (ver figura No.5).

FIGURA No.4
Eficiencia de la Columna en Términos de Plato Teórico



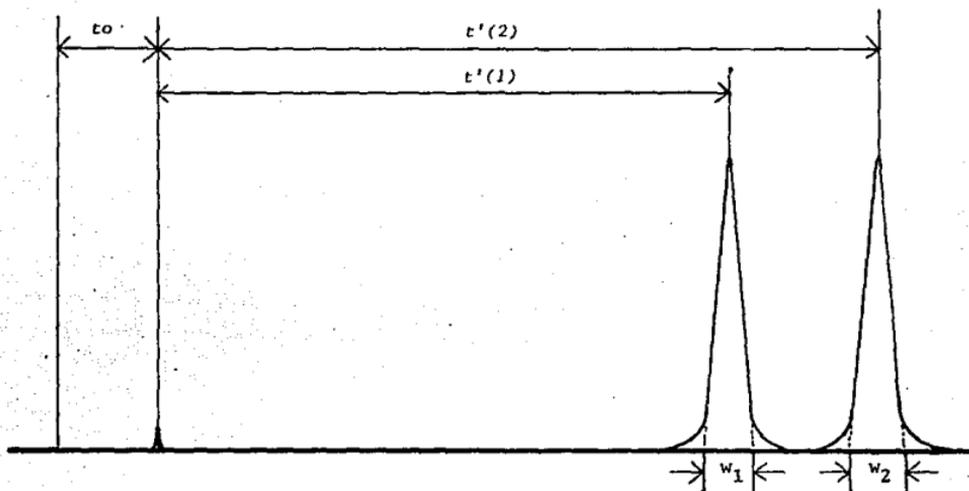
$$N = 16 \left(\frac{d}{w} \right)^2$$

d = distancia entre el momento de la inyección y el máximo del pico

w = amplitud del pico en la línea base

N = número de platos teóricos

FIGURA No. 5
 Eficiencia del Disolvente para dos Picos Cromatográficos



$$\alpha = \frac{t^*(2)}{t^*(1)}$$

$$R = \frac{t^*(2) - t^*(1)}{w_1 + w_2}$$

t_0 = tiempo de elución para un compuesto inerte a la fase estacionaria

$t^*(1)$ = tiempo de retención corregido para el compuesto 1

$t^*(2)$ = tiempo de retención corregido para el compuesto 2

α = selectividad del solvente para dos picos

R = resolución

2.4.1 Partes Principales de un Cromatografo de Gases

Las partes principales que componen a estos equipos se muestran en la figura No.6. Para efectos del acople con un espectrómetro de masas se va a discutir brevemente la función del gas portador, los tipos de columnas cromatográficas y el detector.

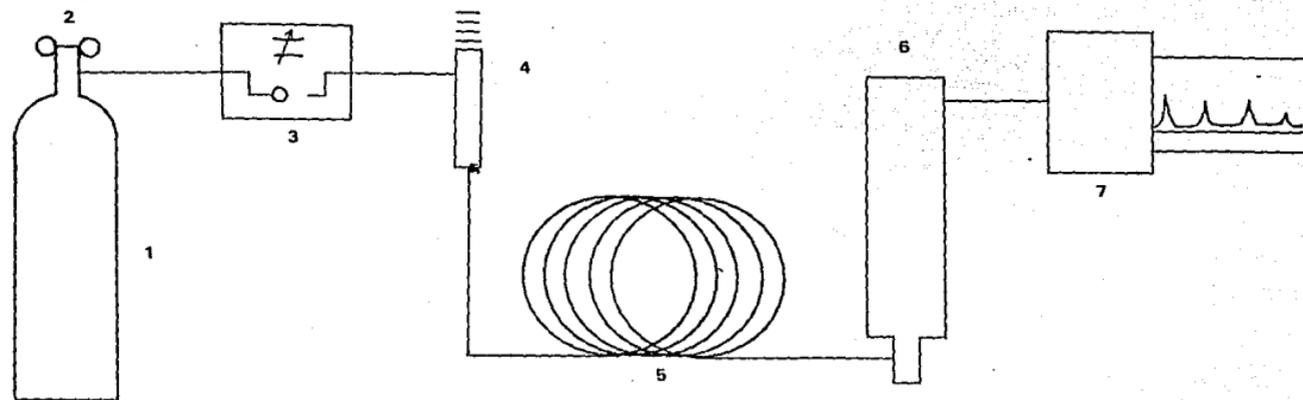
Una de las características que debe cubrir el gas acarreador es el de evitar cualquier reacción tanto con la muestra problema como con la fase estacionaria. Además de propiciar un medio adecuado que permita al detector un buen funcionamiento. El helio (He) y el nitrógeno (N₂) son dos de los gases más utilizados como acarreadores. Para propósitos del acople, debido a que la parte cromatográfica del sistema trabaja a presión atmosférica y el espectrómetro de masas a un alto vacío, se requiere de una interfase para eliminar en lo posible el gas acarreador y así evitar la pérdida de vacío en el espectrómetro. El helio (He) es preferido sobre el nitrógeno (N₂) ya que es más fácilmente removido, además que presenta un potencial de ionización mayor (14).

Por lo que respecta a las columnas cromatográficas, existen basicamente dos tipos de columnas utilizadas en cromatografía de gases. Las tradicionales o empacadas y las columnas capilares que desarrolló M. J. Golay en 1956 (14). En el caso de los sistemas acoplados se prefieren las columnas capilares ya que de acuerdo a los flujos de acarreador que se utilizan (de 1 a 5 ml/min) permiten acoplarlas directamente al espectrómetro de masas sin pérdida significativa de vacío. No así las columnas empacadas, que requieren de una interfase que permita eliminar en lo posible el gas acarreador.

Los detectores cromatográficos son dispositivos que generan una señal eléctrica proporcional a la concentración de los compuestos que emergen de la columna. Los principales parámetros que caracterizan a los detectores son:

FIGURA No.6

Partes Principales de un Cromatógrafo de Gases



- 1) CILINDRO CON GAS ACARREADOR
- 2) REGULADOR DE PRESION
- 3) REGULADOR DE FLUJO DIGITAL
- 4) INYECTOR
- 5) COLUMNA CROMATOGRAFICA
- 6) DETECTOR
- 7) SISTEMA DE REGISTRO

sensibilidad, ruido, respuesta lineal y selectividad (13). En forma general, todos los detectores procuran tener una alta sensibilidad, un nivel bajo de ruido, una respuesta lineal, insensible a cambios de flujo y temperatura etc. (12).

Los detectores más utilizados hoy en día son sin duda los detectores de ionización de flama y conductividad térmica, los cuales representan alrededor del 90 por ciento de los detectores en funcionamiento. A pesar de la gran demanda que presentan dichos detectores, ninguno de ellos provee de información estructural para la identificación de los constituyentes de la muestra, excepto cuando se conoce el tiempo de retención de los compuestos en cuestión, por la inyección previa de los mismos.

Recientemente se ha venido utilizando el espectrómetro de masas como un detector cromatográfico, el cual además de generar una señal proporcional a la concentración de los constituyentes revela el peso molecular y características estructurales de cada constituyente. Esto también es posible aún cuando dos o más constituyentes estén contenidos en el mismo pico cromatográfico. La tabla No.4, nos muestra algunas características importantes para los detectores mencionados.

2.5. CONSIDERACIONES DE ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Esta técnica consiste en bombardear con una haz de electrones las moléculas de un compuesto en un sistema al alto vacío. Esto provoca la ruptura de las moléculas en muchos fragmentos iónicos (15). Cada ion positivo formado presenta una relación masa a carga (m/z), en donde generalmente la carga es uno, por lo que la razón masa-carga simplemente representa su masa. Una vez formados dichos iones se aceleran y se separan de tal modo que se registre una señal para cada valor de relación masa-carga, donde su intensidad refleja la abundancia del ion que provoca la señal (16).

TABLA No.4
 Guadro Comparativo de los Detectores más Utilizados (11).

DETECTOR	SELECTIVIDAD	SENSIBILIDAD (gramos)	CARACTERISTICAS
Conductividad térmica	Responde a todos los compuestos	$1 \cdot 10^{-6}$	No destructivo, se puede usar en serie con otros detectores
Ionización de flama	Responde a todos los compuestos orgánicos	$1 \cdot 10^{-9}$ para alcal- nos	Destructivo, insensible a compuestos inorganicos
Espectrómetro de masas	Responde a todos los compuestos	$1 \cdot 10^{-9}$	Destructivo: provee de información estructural y peso molecular

De acuerdo al sistema utilizado en la separación de los fragmentos iónicos existen varios tipos de analizadores (17), siendo estos: por deflexión magnética, tiempo de vuelo y cuadrupolo.

Dentro de los espectrómetros de masas que separan los iones por deflexión magnética se cuenta con espectrómetros de enfoque sencillo y de enfoque doble. En los espectrómetros con sector magnético de enfoque sencillo los iones que se forman en la cámara de ionización son acelerados fuera de ella con un voltaje establecido, para posteriormente entrar a un campo magnético con una velocidad dada, lo que provoca un cambio de dirección característica para cada razón masa/carga, expresada como el radio de curvatura, que se relaciona con el campo magnético mediante la siguiente ecuación.

$$m/z = H^2 r^2 / 2v$$

Donde:

m = masa

z = carga

H = campo magnético

r = radio de curvatura

v = voltaje de aceleración

Los espectrómetros con sector magnético de doble enfoque además de contener un sector magnético similar a los de enfoque sencillo contienen un sector eléctrico que selecciona la energía cinética de los fragmentos iónicos antes de entrar al sector magnético, logrando con esto una alta resolución (18).

Los espectrómetros de tiempo de vuelo son instrumentos que no poseen sector magnético. En este caso los iones son producidos por un bombardeo con electrones de manera convencional; sin embargo, los electrones deben de pasar a través de un control, procurando que se permita la ionización de la muestra en periodos muy cortos (pulsos de 0,25 microsegundos). Los iones producidos durante este corto período de ionización son entonces acelerados por un campo eléctrico pulsado, logrando con ello que todos los iones adquieran una misma energía cinética y una velocidad que va a depender de su relación

masa/carga. Es justo por las distintas velocidades que toman los iones durante el vuelo a través del recorrido, que son separados (18).

Espectrómetros tipo cudrupolo. Estos sistemas que también son llamados filtros de masas, emplean cuatro barras dispuestas en una configuración cruzada a los cuales se les aplica un voltaje de radio frecuencia, logrando con esto un campo electrostático de configuración hiperbolica (ver figura No.7), que hace oscilar a los iones en forma selectiva, de esta manera, los iones cuya relación masa-carga se ajustan al campo electrostático presente van a poder llegar al multiplicador y podran registrarse, mientras que los iones que no se ajustan a tal campo van a terminar chocando con las barras que forman el analizador. Operacionalmente, estos espectrómetros son mucho más sencillos que los de deflexión magnética, lo que los hace más accesibles a acoplarse a un cromatógrafo de gas, además que pueden trabajar a presiones relativamente altas ($1 \cdot 10^{-4}$ Torr).

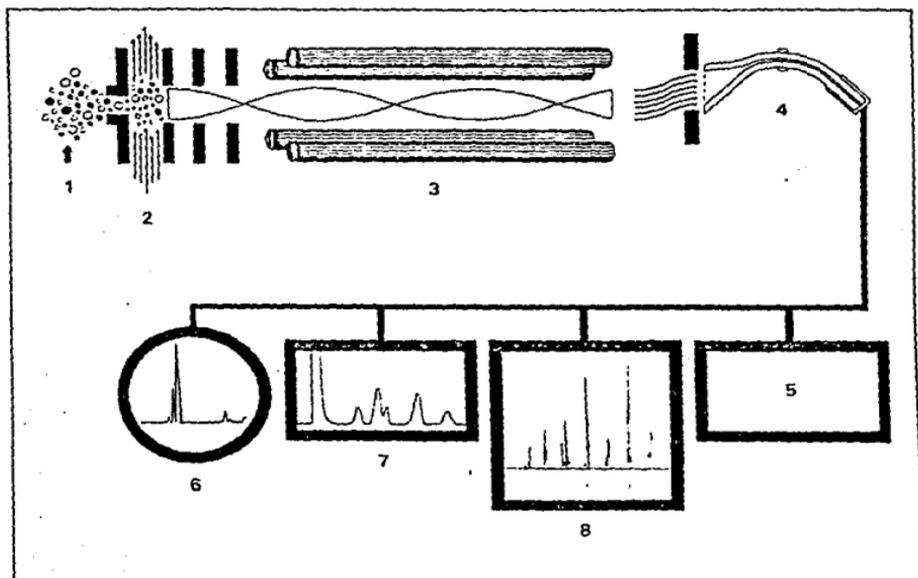
2.6 PROCESADOR DE DATOS

El volumen de información que se genera en los sistemas de cromatografía de gas-espectrometría de masas es elevado, por lo que resulta imprescindible un sistema de computo que permita almacenar y procesar la información para su manejo posterior. De esta manera la computadora guarda toda la información en una unidad de disco auxiliar, además de permitir desplegar todo tipo de información (cromatogramas, espectros, etc.) mediante una pantalla de video o por medio de una impresora.

La información almacenada es manejada de acuerdo a una serie de comandos y subcomandos establecidos (software) que hacen accesible el sistema a cualquier persona. Estos, por ejemplo, permiten obtener una representación gráfica de la abundancia de los iones formados contra el tiempo, lo cual es equivalente a un cromatograma convencional, además es posible ampliarlos, cuantificar el área de cada uno de los picos, desplegar el espectro de masas para cualquier tiempo del cromatograma, imprimir, etc.

FIGURA No.7

Arreglo Geométrico del Espectrómetro de Masas Tipo Cuadrupolo.



- 1) ENTRADA DE MUESTRA
- 2) CAMARA DE IONIZACION
- 3) ANALIZADOR (CUADRUPOLO)
- 4) MULTIPLICADOR DE ELECTRONES
- 5) SISTEMA DE DATOS
- 6) REGISTRO CONTINUO DE MASAS (OSCILOSCOPIO)
- 7) CROMATOGRAMA IONICO RECONSTRUIDO
- 8) ESPECTRO DE MASAS

Los subcomandos que se utilizan en relación al manejo de los espectros de masas dan oportunidad de comparar los espectros problema contra los espectros estándar que guarda en su biblioteca, (35,000) mostrando simultáneamente el espectro de cinco compuestos probables, entre otros.

El sistema posee un procedimiento que le permite ejecutar en forma automática las operaciones señaladas anteriormente, para dar finalmente un reporte impreso que contiene el cromatograma resultante, el porcentaje en área de cada componente, el espectro de masas para cada máximo de pico cromatográfico, la identificación probable, peso molecular, fórmula condensada, pico base, etc., para cada uno de los compuestos.

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 ANTECEDENTES

En el presente trabajo se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos orgánicos que pudieran encontrarse en los distintos efluentes acuosos de un parque industrial localizado en el norte de la República Mexicana y los vasos receptores naturales en los cuales descargan dichos efluentes.

Con base en las actividades de la empresas que constituyen el parque industrial y los compuestos que pudieran desecharse (normalmente disolventes orgánicos), se consideró utilizar la técnica de purga y trampa, propuesta por la Environmental Protection Agency, para contaminantes orgánicos volátiles en muestras acuosas (3). Esta técnica, aunada a un sistema de cromatografía de gas-espectrometría de masas procesador de datos (CG-EM-PD) proporcionan un método de análisis que permite identificar y cuantificar compuestos orgánicos en muestras acuosas a bajos niveles de concentración (8).

3.2 MUESTREO

Para la toma de muestras se seleccionarán distintos puntos previendo que fueran representativos tanto de las descargas del parque industrial, como del sistema receptor en el que desembocan los efluentes del parque. La ubicación de los puntos de muestreo se describen a continuación, además de un mapa simplificado de la zona (ver figura No. 8).

Punto A.- Efluente de la planta I. Las muestras son tomadas en un colector general que posee la planta, el cual se encuentra justo antes de un ducto que descarga directamente a un canal natural fuera de la planta.

Punto B.- Descarga de la planta II. Durante el proceso los desechos líquidos son colectados a través de una tubería de Policloruro de vinilo y

enviados a un tanque de almacenamiento, la muestra fue tomada en la salida de la tubería, antes de su descarga al tanque.

Punto C.- Efluente de la planta III. La descarga de esta industria corre por un canal abierto perimetral a la empresa, que sale del terreno de la planta por la parte posterior. El punto de muestreo esta inmediatamente antes de cruzar el lindero.

Punto D.- Vaso colector I. Este punto de muestreo se localiza en el canal que descarga a una laguna principal y dos lagunetas (ver Figura No. 3).

Punto E.- Vaso colector II. Este punto corresponde a la descarga de la laguna principal sobre un arroyo que esta orientado a un canal de acceso (ver Figura No. 8).

Punto F.- Vaso colector III. La laguna principal se comunica a una zona de marismas, es precisamente en la zona de marismas donde se ubica el punto F.

La toma de muestras se llevo de acuerdo con los lineamientos marcados en la Norma Oficial Mexicana para muestreos de aguas residuales (19) y en los métodos estándar para Análisis de Aguas editado por la APHA, AWWA y WPCF (20).

3.3 PROGRAMA DE MUESTREO

De acuerdo al programa de trabajo establecido, las muestras fueron tomadas cada ocho horas en los puntos A, B, C, que se señalan en el apartado anterior, por lo que toca a los puntos D, E, y F, que corresponden al sistema receptor, se tomaron dos muestras, una al principio y otra al final de la etapa de muestreo. Esta operación de muestreo se efectuó trimestralmente durante un año. De esta manera, el total de muestras analizadas fue de 96 distribuidas de acuerdo a la siguiente tabla.

TABLA No. 5
Programa de Muestreo

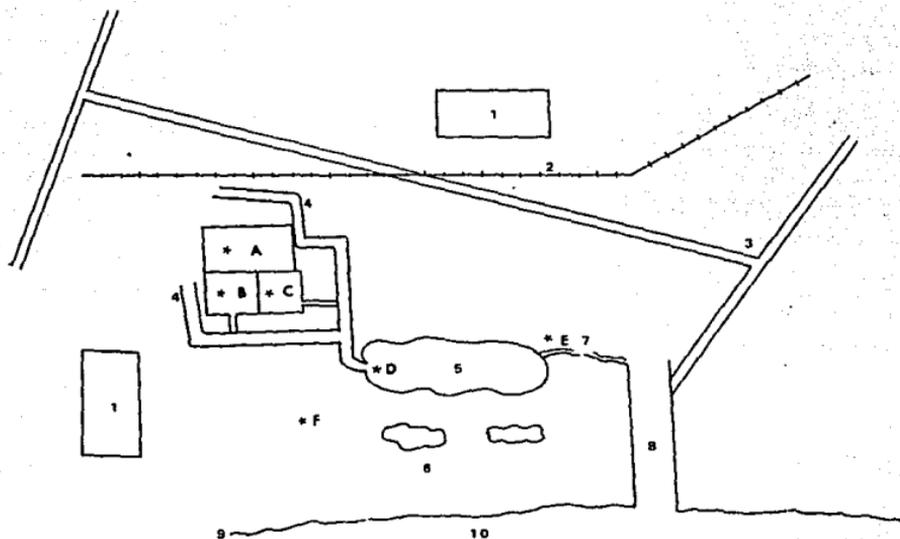
	Punto de Muestreo	ETAPA I	ETAPA II	ETAPA III	ETAPA IV	TOTAL DE NUESTRAS
Descargas del Parque	Punto A	6	6	6	6	24
	Punto B	6	6	6	6	24
	Punto C	6	6	6	6	24
Sistema	Punto D	2	2	2	2	8
	Punto E	2	2	2	2	8
Receptor	Punto F	2	2	2	2	8

3.4 EQUIPO DE ANALISIS

El equipo utilizado quedó constituido, por un sistema de purga y trampa marca Tekmar Modelo LSC-2 con cuatro pasos de operación automática. La trampa esta formada por un tubo de acero de 30 cm de largo y diámetro interno de 0.33 cm empacada con Tenax GC malla 60/80.

El sistema acoplado CG-EM-PD consiste de un cromatógrafo de gas Finnigan modelo 9610 con columna de vidrio de 0.32 cm de diámetro interno por 180 cm de longitud, empacada con carbowax 20 M al 0.2% sobre Cromosorb. Acoplado al cromatógrafo se tiene un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo Finnigan modelo 4021A, controlado por una computadora Nova Data System serie 2000, un sistema de disco marca Control Data y una terminal Tektronix 101-10 con impresora.

FIGURA No.8
Mapa Simplificado del Parque Industrial



- 1) ZONA HABITACIONAL
- 2) VIA DE FERROCARRIL
- 3) CARRETERA
- 4) CANALES NATURALES
- 5) LAGUNA
- 6) ZONA DE MARISMAS
- 7) ARROYO
- 8) CANAL DE ACCESO
- 9) LITORAL
- 10) PLAYA
- *) PUNTOS DE MUESTREO

3.5. PROCEDIMIENTO

Cabe mencionar que el procedimiento de análisis tanto para las muestras problema como las soluciones estándar es el mismo, para ello con una jeringa de cinco mililitros se inyecta la solución a determinar en la cámara de purga del concentrador, la cual ya tiene sus parámetros de operación establecidos (ver condiciones de operación). Una vez que el horno del cromatógrafo se encuentra a la temperatura adecuada, el espectrómetro de masas en condiciones de operar y la computadora con las instrucciones de adquisición adecuadas, se hace accionar el ciclo automático del concentrador. Al momento que el concentrador termina la purga de la muestra y empieza la desorción de la misma se corre el programa de temperatura para el horno del cromatógrafo y se hace que la computadora empiece la adquisición de los datos.

Con la adquisición de los datos por parte de la computadora se consigue almacenar en forma automática toda la información generada y desplegar en la terminal el perfil cromatográfico que va resultando.

Habiendo eluido todos los compuestos de la columna cromatográfica se interrumpe la adquisición en la computadora, se apaga el multiplicador y filamento del espectrómetro y se enfría el horno del cromatógrafo para una nueva corrida.

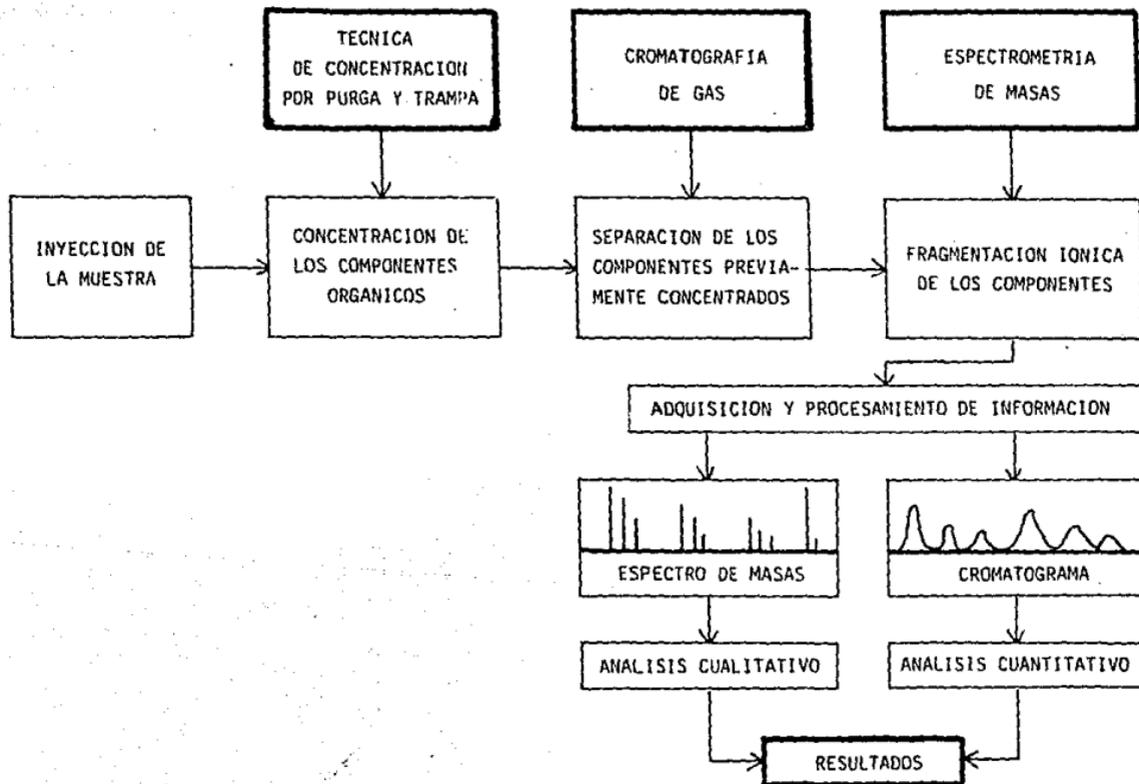
Finalmente, la información obtenida es manejada posteriormente para la obtención del análisis cualitativo y cuantitativo, los cuales se discuten en apartados siguientes. La figura No.9, presenta el diagrama de bloques que indica el procedimiento de análisis señalado.

3.6 REACTIVOS Y SOLUCIONES ESTANDARD

El agua exenta de compuestos orgánicos, utilizada para preparar las soluciones estándar, se con un purificador Barnstead Nanopure D-1791, que consiste de dos cartuchos en serie de resinas intercambiadoras de iones y un

FIGURA No.9

Procedimiento de Análisis de Soluciones Estándar y Muestras Problema



filtro submicrón (0.2 micrones), para eliminar materiales extraños y pirógenos.

Las soluciones estándar concentradas se prepararon utilizando matraces volumetricos de 10 ml a los cuales se les adicionó aproximadamente 9.8 ml de metanol y se dejaron reposar por espacio de cinco o diez minutos, para después pesar. Una vez hecho lo anterior, con una jeringa de 1000 ul se dejan caer en el seno del líquido (procurando no tocar las paredes del matraz) alrededor de 100 ul del componente estándar. Se pesa nuevamente la solución y se calcula la concentración en mg/lit (ppm), el orden de concentración obtenido es de 20000 ppm.

Las soluciones así preparadas para cada estándar (ver Tabla No. 6), se transfieren a viales de 5 ml los cuales se sellan perfectamente y se refrigeran a -4°C , para su conservación.

Para obtener las soluciones diluidas, se toman alícuotas de las soluciones concentradas (1 - 10 ul) y se llevan 10, 100 o 1000 ml., obteniendose mezclas de compuestos estándar en concentraciones de 0.20 a 20.00 ppm.

3.7 CONDICIONES DE OPERACION

- Concentrador:
- Tiempo de purga 11 min
 - Flujo de gas de purga 40 ml/min
 - Temperatura $\pm 25^{\circ}\text{C}$ de la trampa durante la purga
 - Tiempo de desorción 4.0 minutos
 - Temperatura de la trampa durante la desorción 200°C
 - Tiempo para eliminar compuestos absorbidos en la trampa 15 minutos (bake out)
 - Temperatura de la trampa durante el "bake out" 230°C

TABLA No.6
Compuestos Utilizados como Estándar (24)

COMPUESTO	PESO MOLECULAR	SOLUBILIDAD EN AGUA	PUNTO DE EBULLICION	PICO BASE (m/z)
BENCENO	78.11	1/1430 partes de agua	80.1	78
TOLUENO	92.13	0.047 g/ml de agua	110.6	91
ACETONITRILO	41.05	soluble	81.6	41
ACRILONITRILO	53.06	7.35/100 partes de agua	77.3	53
PROPIONITRILO	55.08	11.9 g/100 gr de agua	97.2	54
CLOROFORMO	119.39	1 ml/200 ml de agua	61-62	83
DICLOROMETANO	84.94	1/50 partes en agua	39.75	84
1,2-DICLORO ETANO	98.97	1/120 partes de agua	83-84	62
PERCLOROETILENO	165.85	1/10000 vol. de agua	121	166

- Cromatografo:**
- Flujo de helio 40 ml/min
 - Temperatura inicial 60°C
 - Tiempo inicial 4 minutos
 - Velocidad de calentamiento 8°C/minuto
 - Temperatura final 190°C
 - Tiempo final 15 min

Espectrometro de masas:

- Energía de impacto de electrones 70 electron volts
- Temperatura de cámara de ionización 250°C
- Voltaje de aceleración 2 kilo volts
- Rango de masas 35 a 260 unidades de masa atómica
- Modo de detección, iones positivos
- Tiempo de barrido, un minuto para el rango de masas señalado

3.7 ANALISIS CUALITATIVO

Para efectuar el análisis cualitativo se necesita recuperar la información almacenada por la computadora. Para entonces analizar el cromatograma ionico total (que equivale a un cromatograma por ionización de flama), con objeto de discutir preliminarmente sobre el número de los posibles compuestos separados en la cromatografía y su posible composición de acuerdo a su tiempo de retención.

La caracterización precisa de los compuestos se logró estudiando el espectro de masas registrado para cada uno de los compuestos. Una vez estudiado el espectro se propone una estructura preliminar, la cual se puede corroborar pidiendo al procesador de datos que ejecute una comparación entre el espectro problema y los que almacena en biblioteca.

Por cada comparación de espectros que ejecuta el sistema propone cinco compuestos probables, que van acompañados de un valor de pureza, el cual es obtenido por la comparación de cada valor de masa-carga y la intensidad de los mismos.

Si el sistema propone un compuesto, con un valor de probabilidad alto (1000), esto nos indica que existe una gran similitud entre dichos espectros y que el compuesto que se reporta, es probablemente el que en realidad se esta manejando. Este mismo procedimiento se efectua para cada pico o compuestos que constituyen el cromatograma.

Una forma alterna en la caracterización de los componentes de la muestra es la de tener en cuenta los principales iones que se forman durante la ionización de las distintas moleculas, así utilizando los valores de masa carga de dichos iones se despliega el perfil cromatográfico para un unico valor de masa carga (ver figuras nos.11,12 y 13), lo anterior tiene la ventaja de reconocer algun compuesto aun cuando cromatográficamente no hubiera sido bien resuelto.

Este tipo de perfiles se utilizan para obtener información que es útil en la parte cuantitativa del trabajo.

3.8 ANALISIS CUANTITATIVO

La técnica utilizada para la cuantificación fue la denominada por estándar externo o calibración absoluta. Esta técnica de cuantificación consiste en establecer curvas de concentración contra el área del pico cromatográfico. En éste caso se utilizó el área de los picos obtenidos en los perfiles cromatograficos de valores de masa carga específicos. Lo anterior se consigue inyectando soluciones que contengan los compuestos estándar a diferentes niveles de concentración.

Una vez establecidas las curvas de calibración para cada compuesto estándar se calculan las áreas los picos obtenidos en los perfiles ionicos de las muestras problema. Este valor de área, se interpola en la curva correspondiente para así obtener directamente la concentración absoluta.

Por otra parte, dichas curvas de calibración se pueden graficar con ayuda del sistema procurando un ajuste lineal o bien a una ecuación cuadrática para poder interpolar las áreas cuando no exista una tendencia lineal. Ver figuras nos.19 a 27. En éste caso, se trabajó únicamente el intervalo en el cual el sistema responde linealmente.

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1 SOLUCIONES ESTANDAR

Por lo que se refiere a las soluciones estándar, en la figura No.10 se muestra el cromatograma iónico total de una mezcla de los compuestos utilizados como estándar en una concentración de una parte por millón, obtenido en la última etapa de muestreo.

Del cromatograma arriba señalado se obtuvieron los espectros de masa para cada componente, además de su perfil iónico utilizando los valores de masa carga mostrados en la tabla no. 6. ver figuras no.11 a 18. Estos perfiles iónicos son útiles tanto para la identificación de los componentes, como para la obtención de las áreas que se utilizan en la parte cuantitativa del análisis.

Las curvas de calibración (área vs cantidad) de 0.25 a 20.00 ppm para cada compuesto estándar fue graficada en dos modos: a) ajuste lineal, que se utiliza cuando el equipo responde linealmente b) ajuste cuadrático, cuando la respuesta no es lineal, y es necesario hacer interpolaciones en la parte no lineal. Ver figuras no.19 a 27.

Con objeto de conocer la respuesta que presenta el sistema para cada componente estándar y efectuar un control sobre la variación de los mismos. Se obtuvieron gráficas de factores de respuesta relativos al benceno contra la cantidad. Dichas gráficas nos permiten conocer el factor de respuesta promedio, así como la dispersión éstos. Como ejemplo se presentan las gráficas obtenidas durante la última etapa de muestreo. De la misma manera, estos factores obtenidos en cada etapa se graficaron para conocer su variación durante las cuatro etapas de muestreo (un año). Ver figuras no.28 a 36.

Finalmente en la tabla no.7, se muestran algunos parámetros que indican la dispersión de estos factores de respuesta.

FIGURA No.10

Cromatograma iónico total de una solución estándar en una concentración de una parte por millón para cada componente.

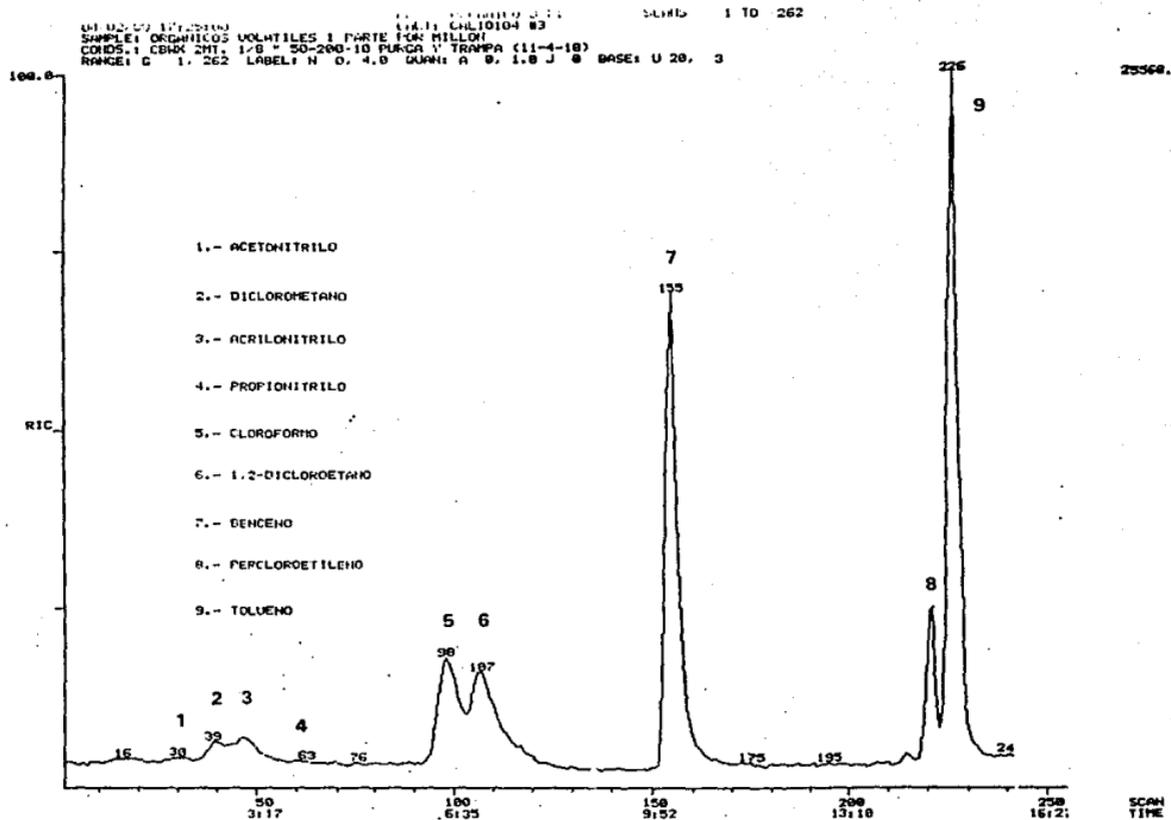


FIGURA No. 11
 Perfil iónico para acetonitrilo (m/z 41), acrilonitrilo (m/z 53),
 propionitrilo (m/z 54).

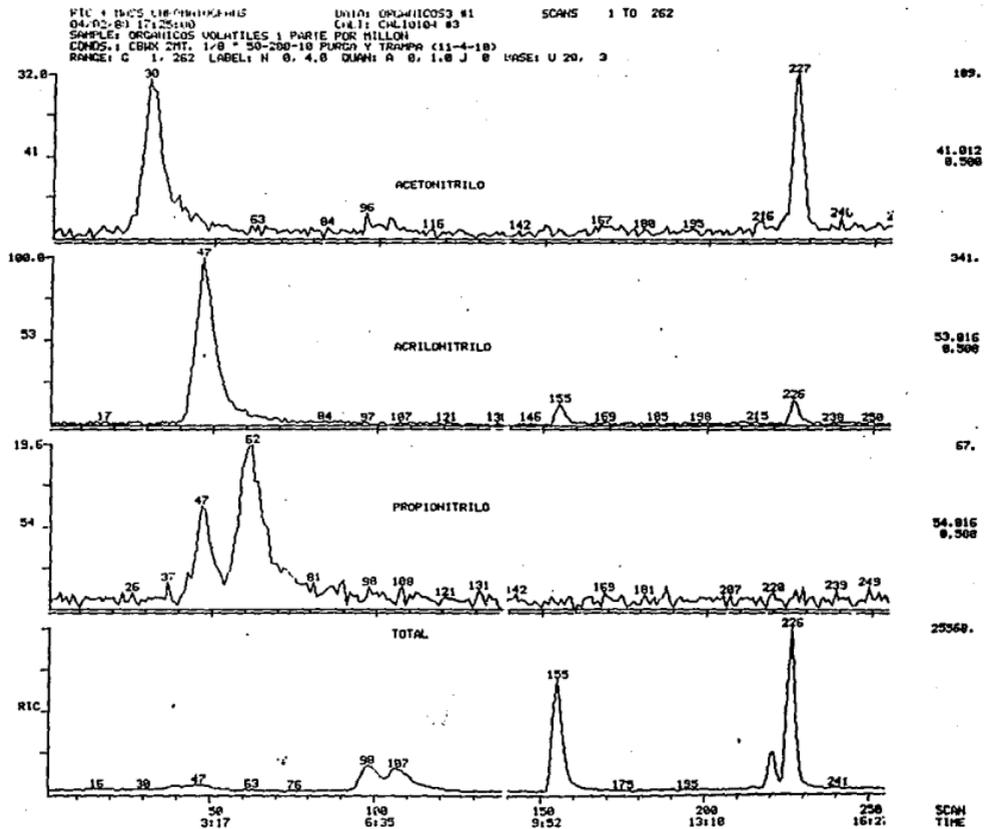


FIGURA No.13

Perfil idrico para benceno (m/z 78) y tolueno (m/z 91).

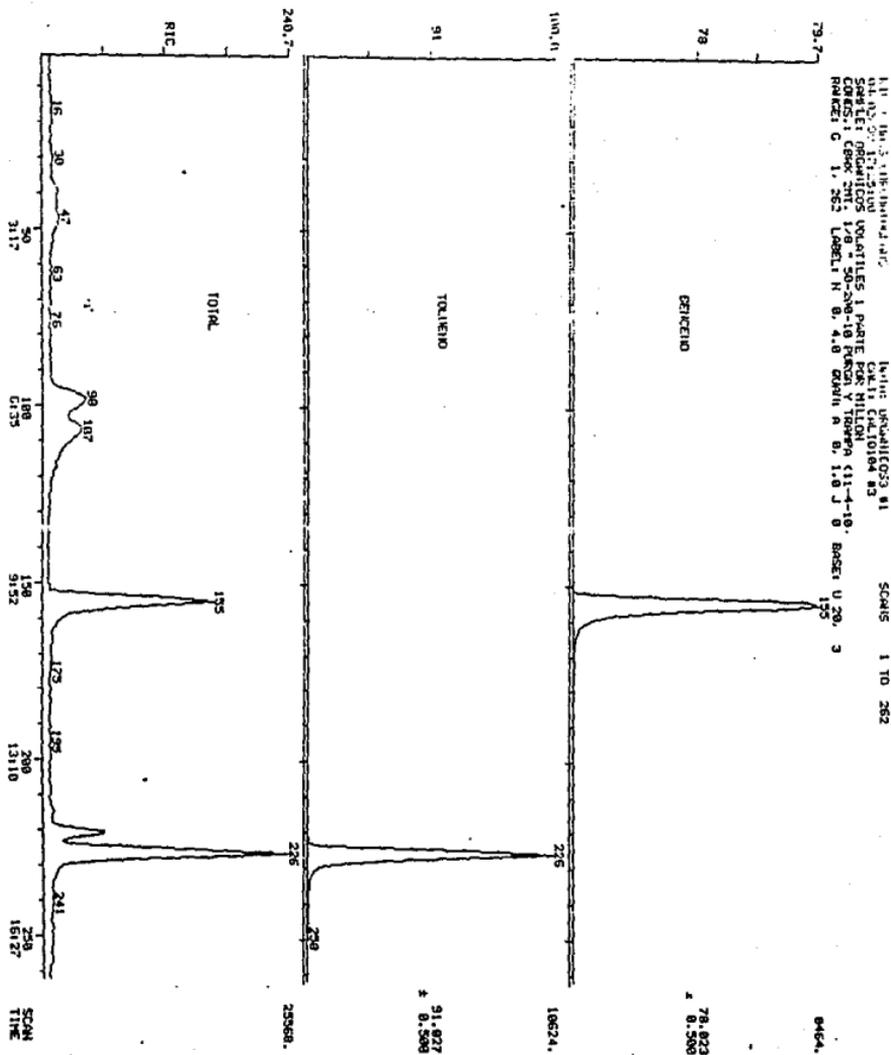


FIGURA No.14

Espectro de Masas Obtenido para el Acetonitrilo

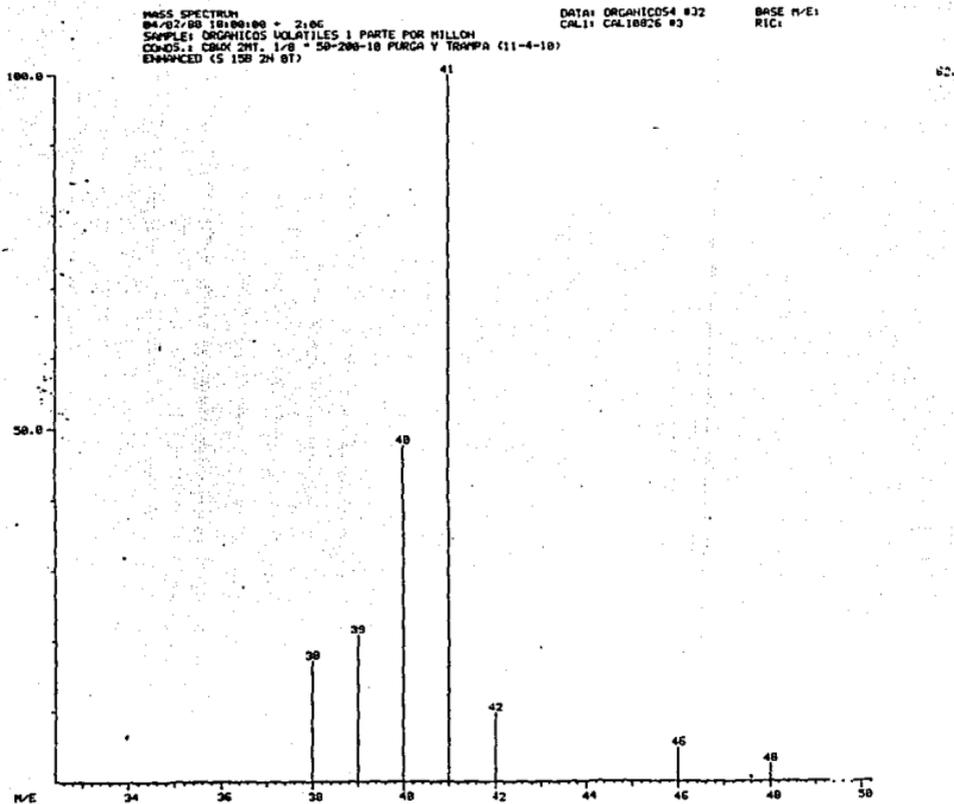


FIGURA No.15

Espectro de Masas Obtenido para el Acrilonitrilo y Propionitrilo

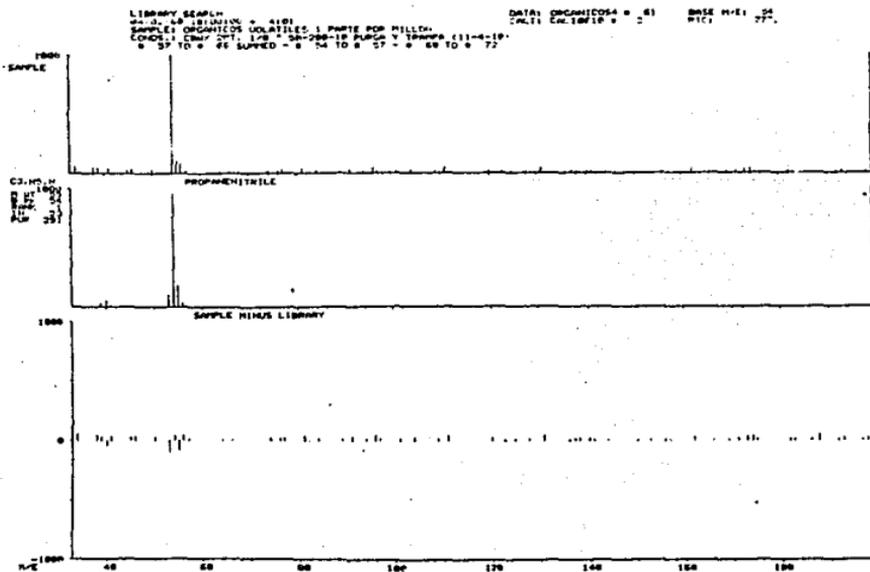
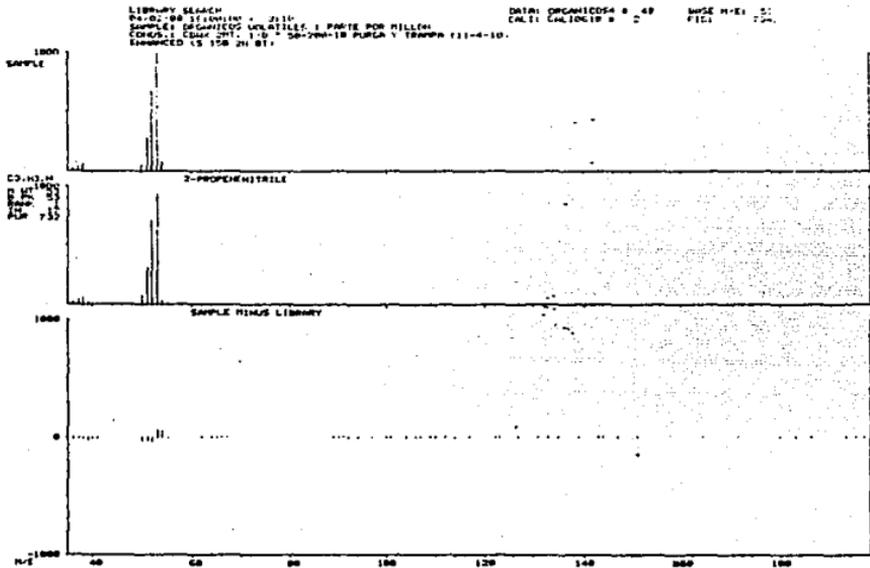


FIGURA No.16

Espectro de Masas Obtenido para el Diclorometano y Cloroformo

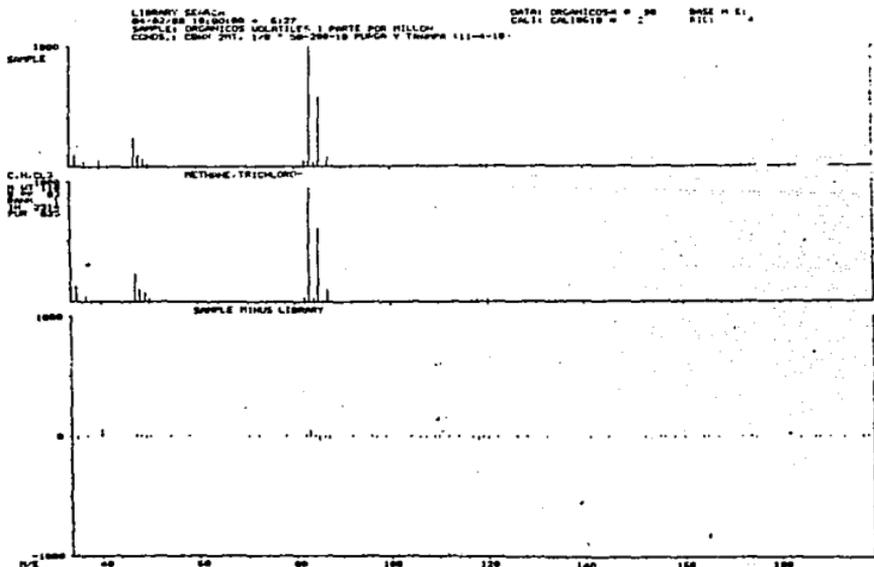
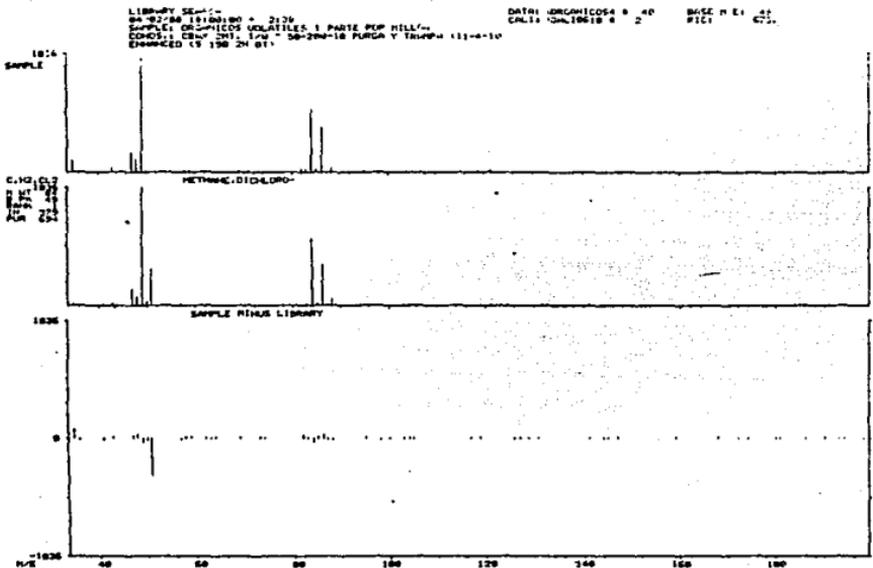


FIGURA No.17

Espectro de Masas Obtenido para el 1,2 Dicloroetano y Percloroetileno

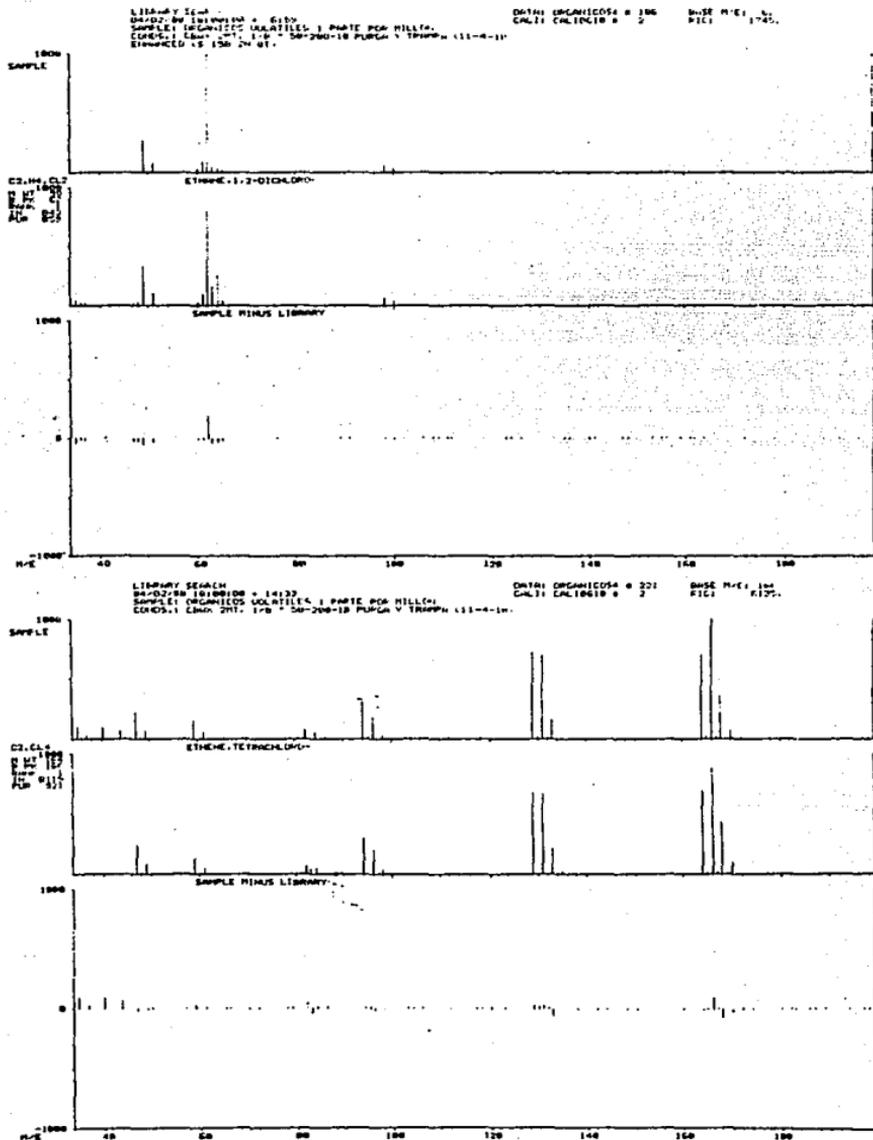


FIGURA No.18

Espectro de Masas Obtenido para el Benceno y Tolueno

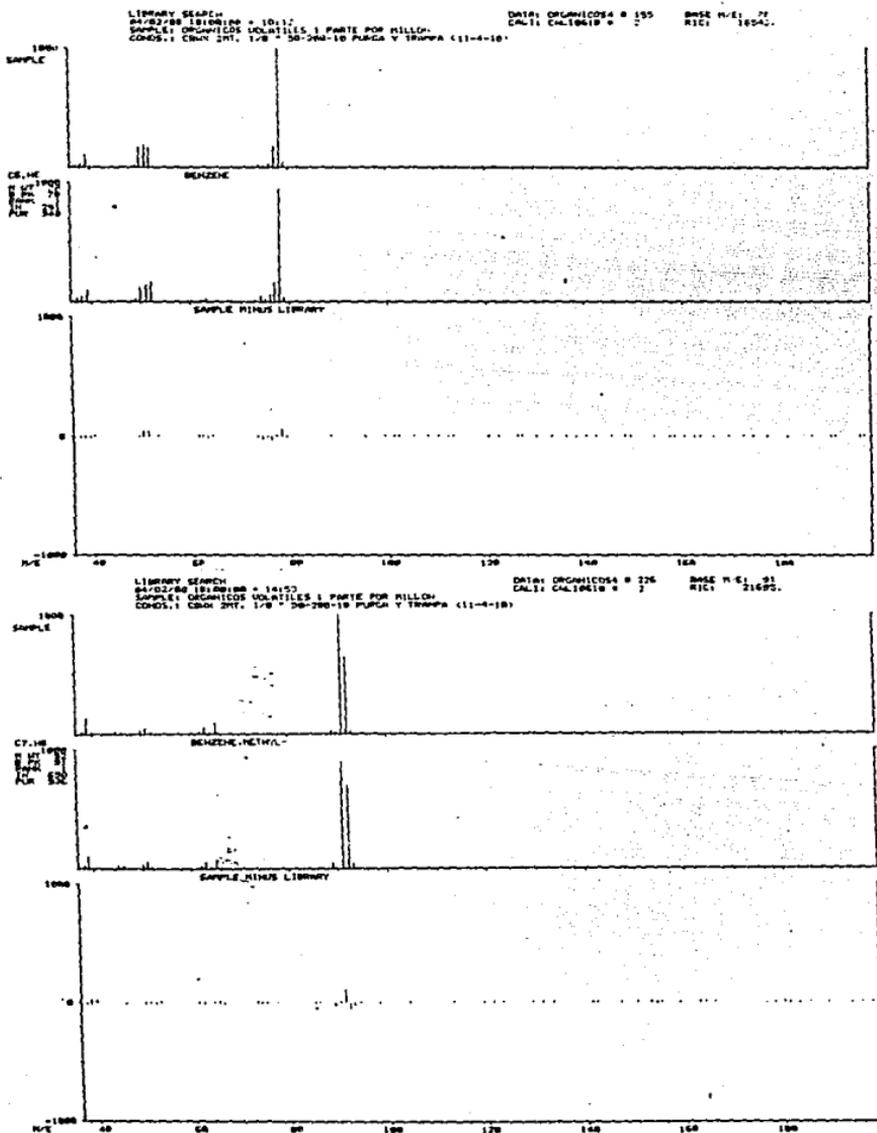


FIGURA No.19

Curvas de calibración para acetonitrilo en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

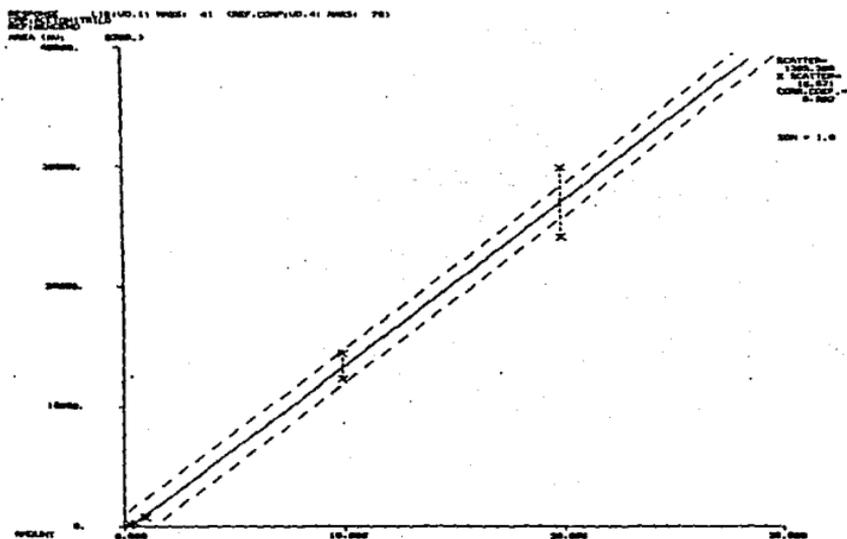
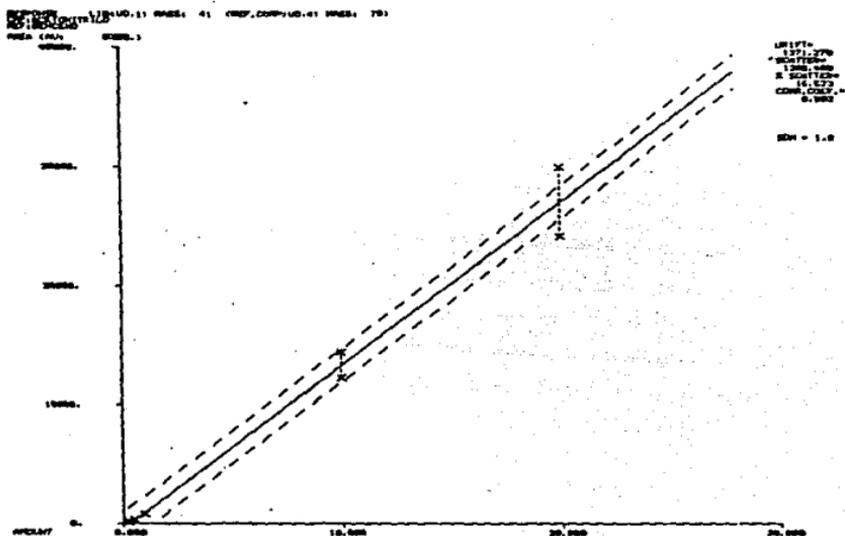


FIGURA No.20

Curvas de calibración para acrilonitrilo en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

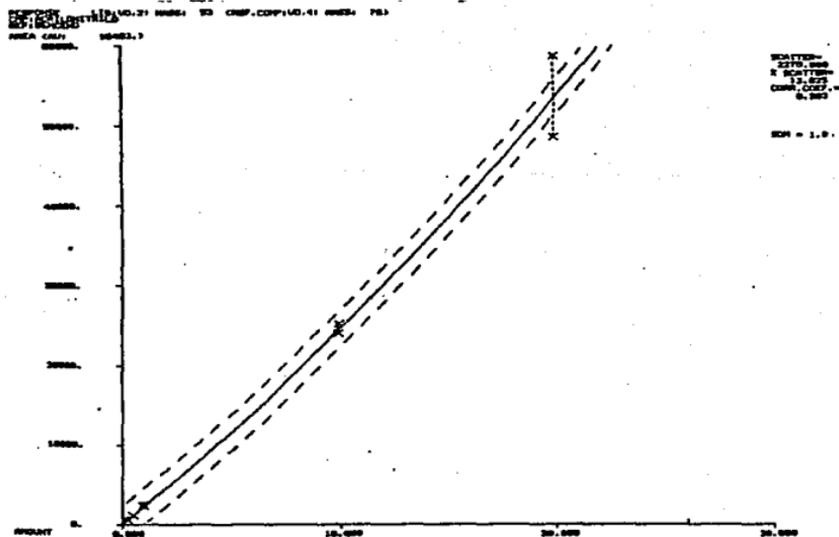
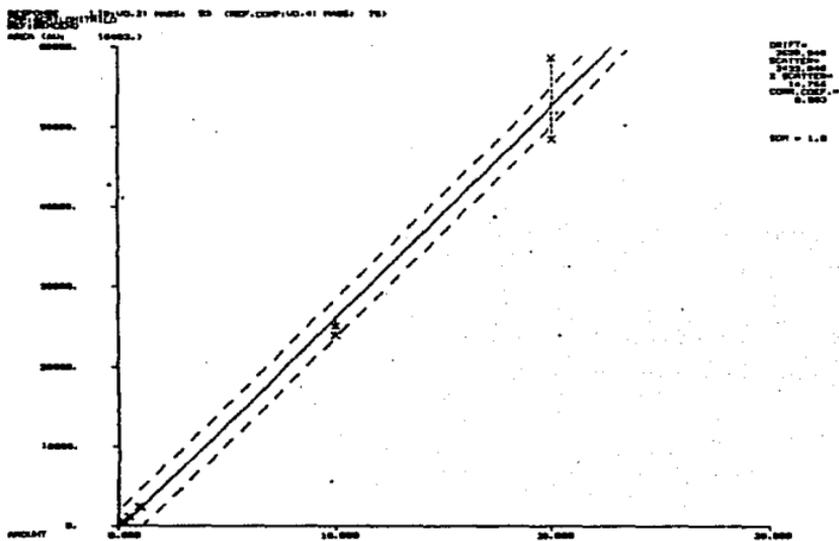


FIGURA No.21

Curvas de calibración para propionitrilo en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

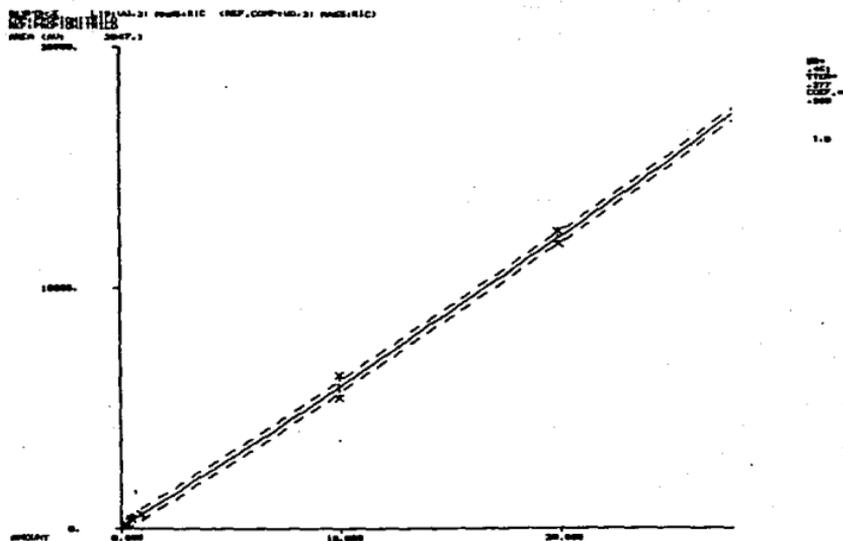
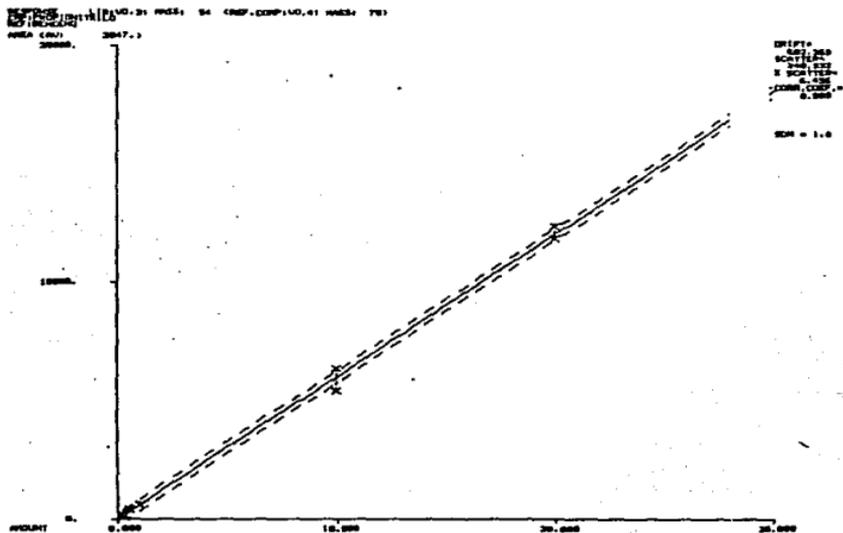


FIGURA No.22

Curvas de calibración para diclorometano en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

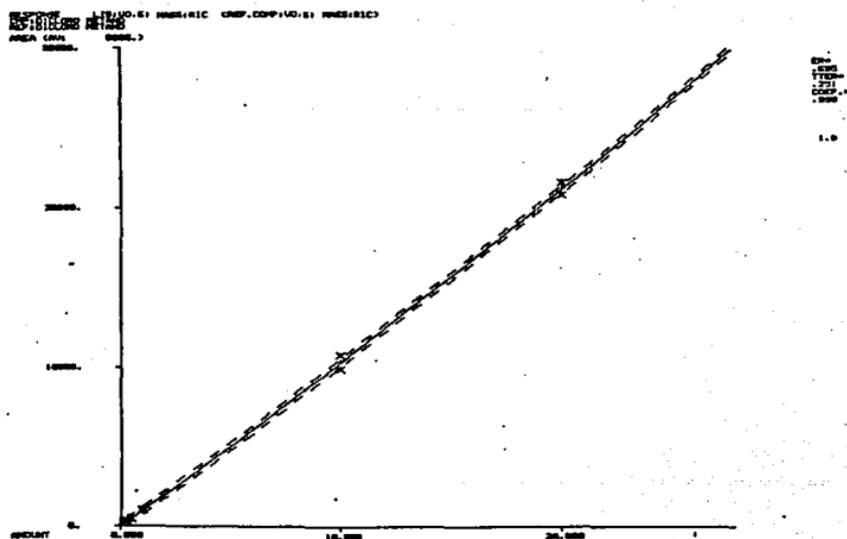
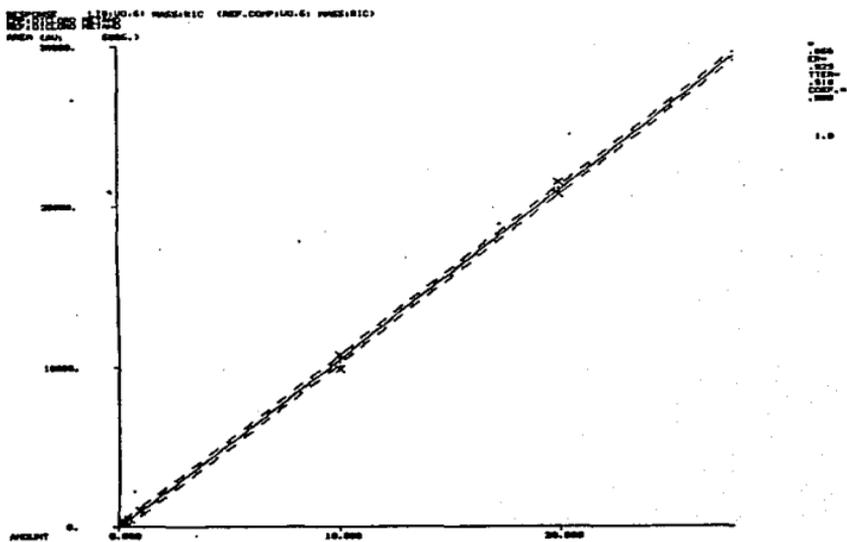
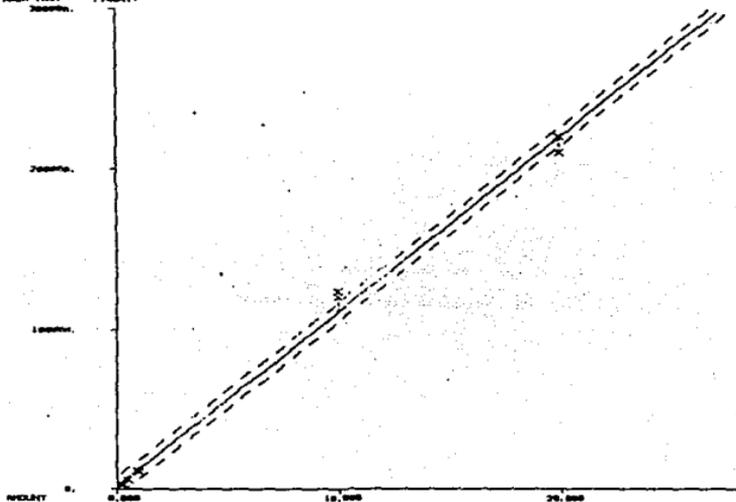


FIGURA No.23

Curvas de calibración para cloroformo en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

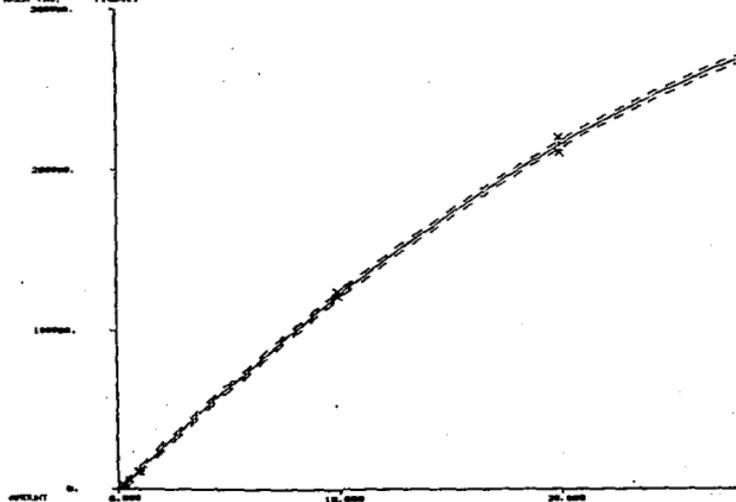
RESPONSE 18140.71 PRESSURE (MP,COMP,140.7) PRESSURE
AREA (MM) 71404.1



1.000
0.999
1.000
1.000
1.000
1.000

1.0

RESPONSE 18140.71 PRESSURE (MP,COMP,140.7) PRESSURE
AREA (MM) 71404.1



1.000
0.999
1.000
1.000
1.000
1.000

1.0

FIGURA No.24

Curvas de calibración para 1,2 diclorometano en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

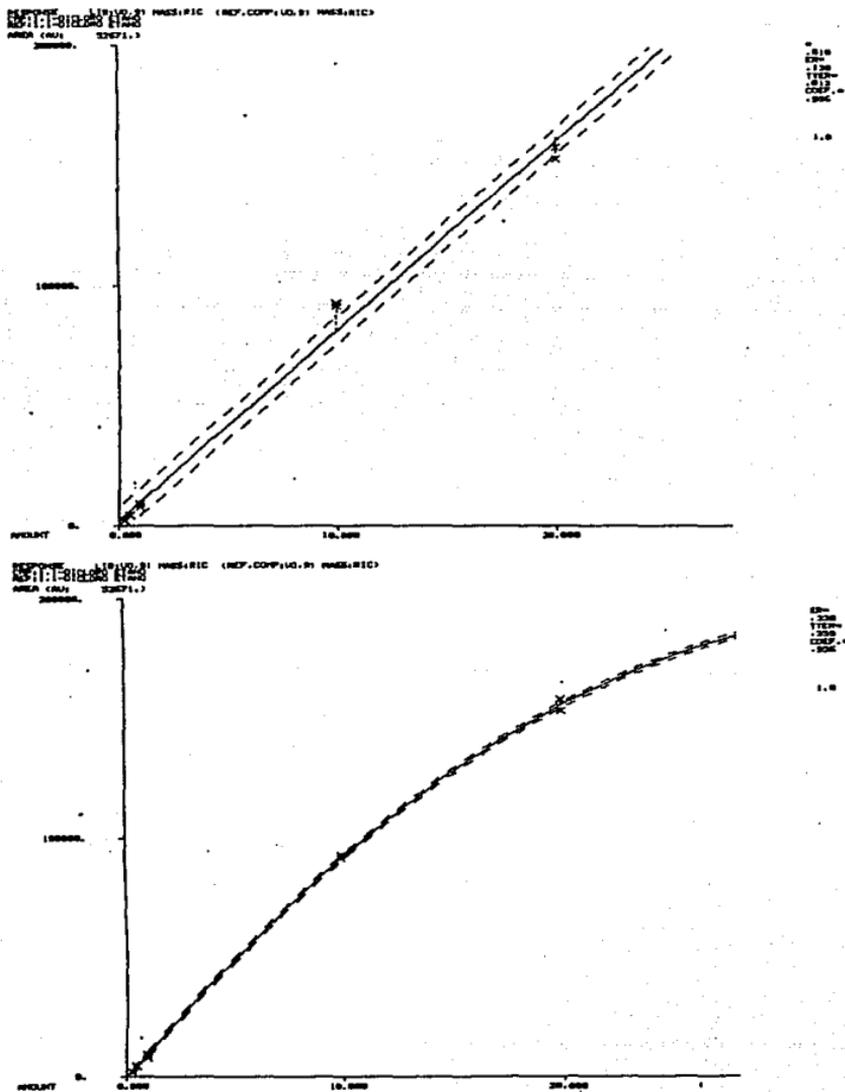
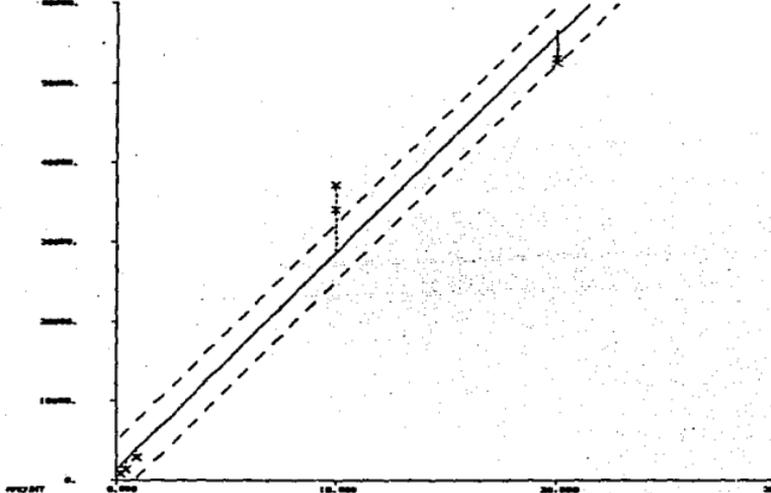


FIGURA No.25

Curvas de calibración para percloroetileno en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

18743.3 (1) PMSI:RIC (REF.COMPAU,18) PMSI:RIC
 AREA (CAL) 18743.3



18743.3 (1) PMSI:RIC (REF.COMPAU,18) PMSI:RIC
 AREA (CAL) 18743.3

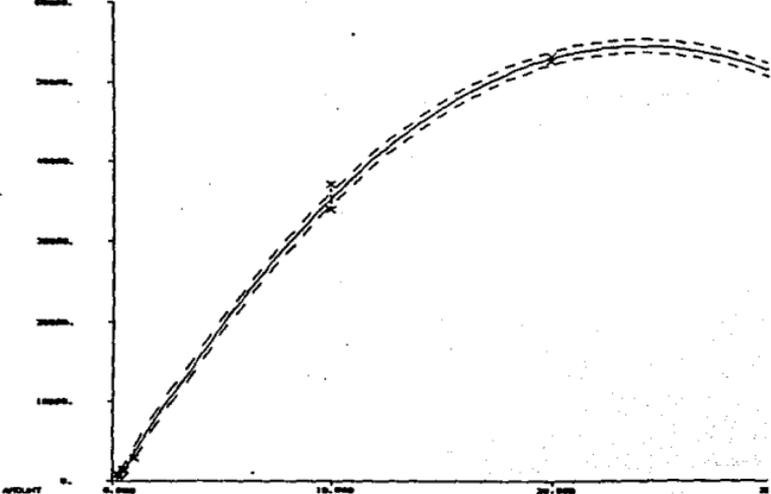


FIGURA No.26

Curvas de calibración para benceno en los modos de ajuste
lineal y cuadrático.

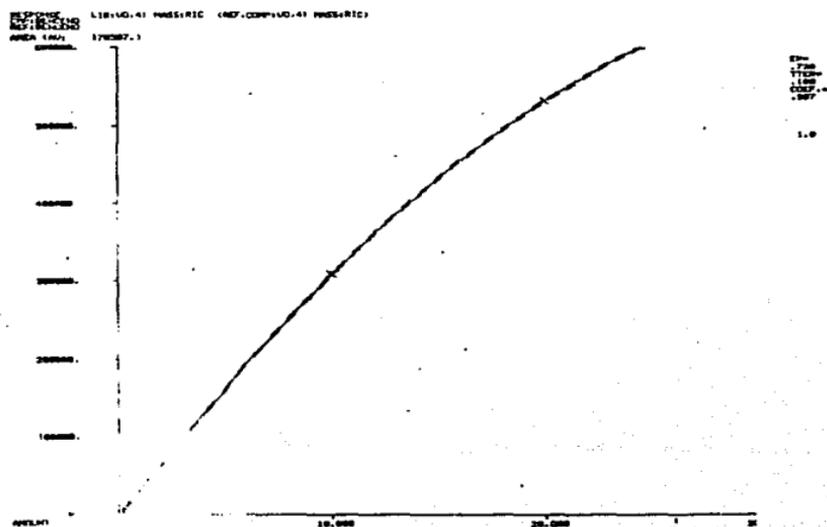
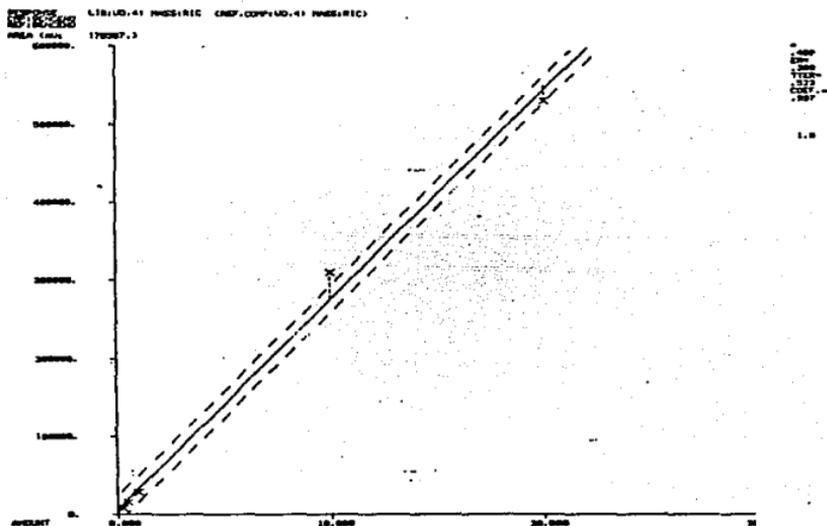


FIGURA No.27

Curvas de calibración para tolueno en los modos de ajuste lineal y cuadrático.

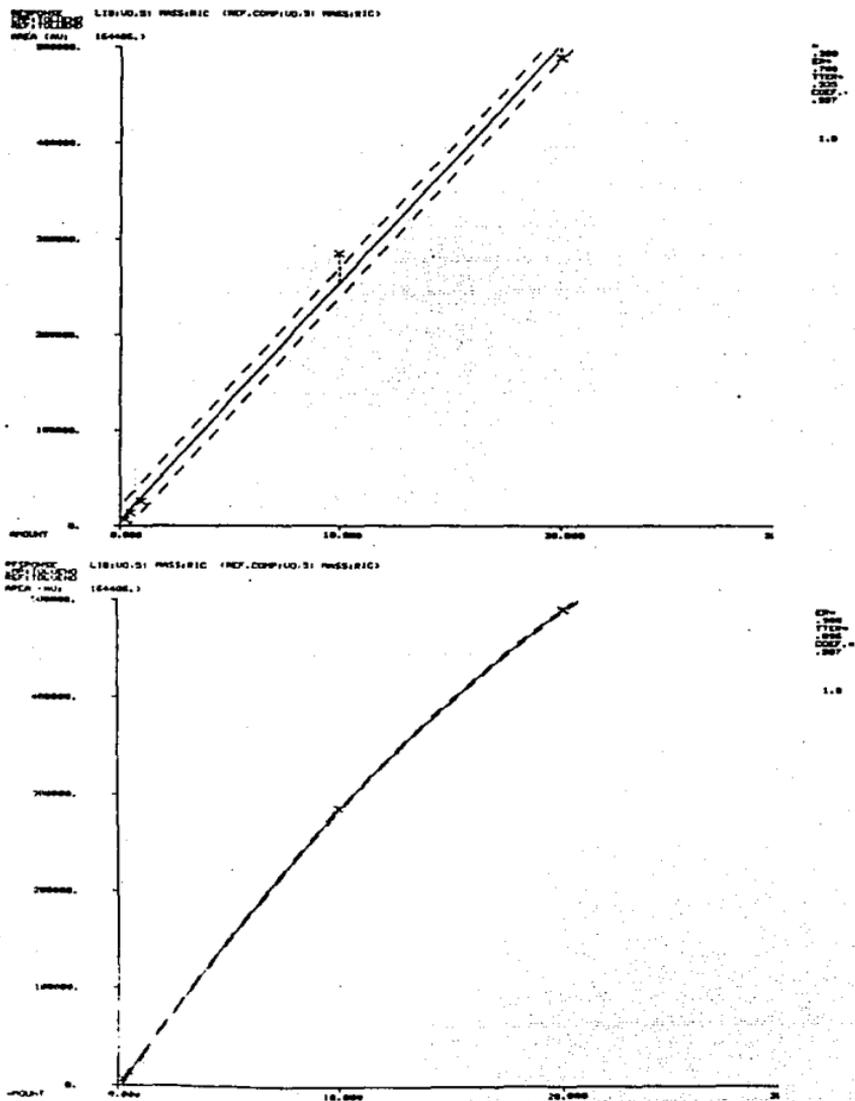


FIGURA No.28

Curvas para acetonitrilo del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

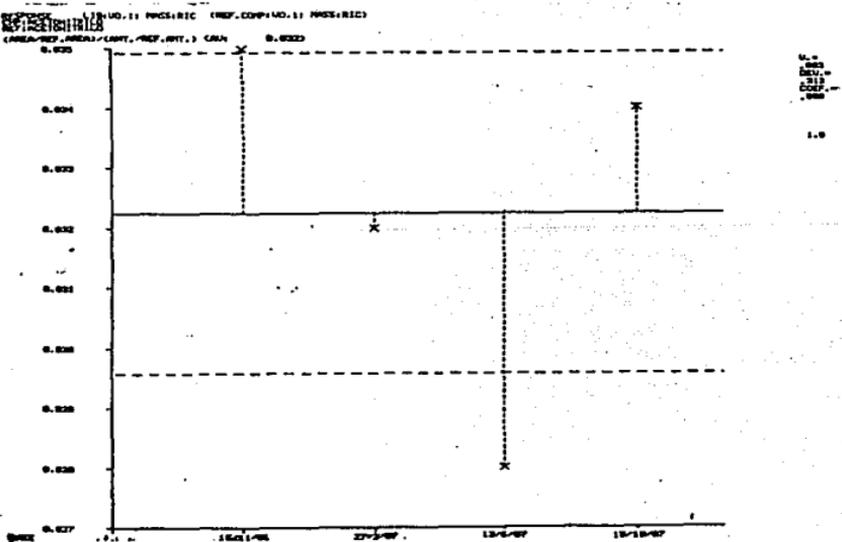
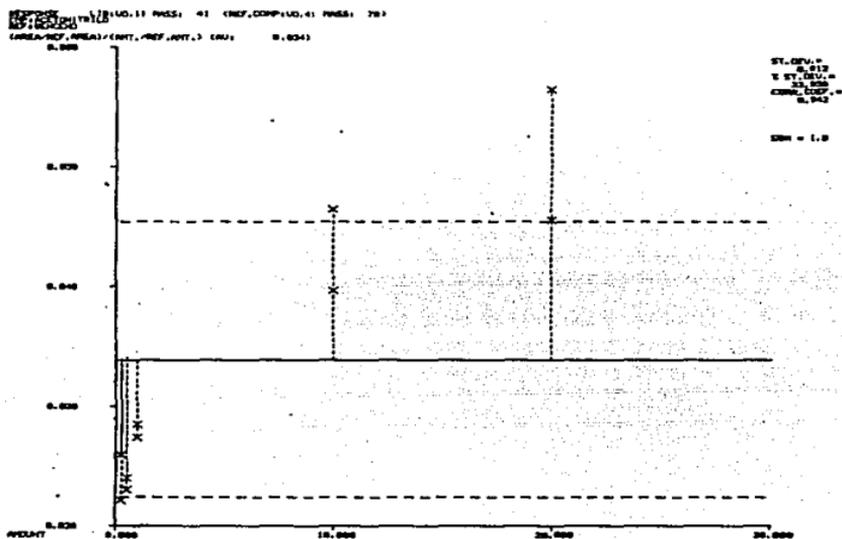


FIGURA No.29

Curvas para acrilonitrilo del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

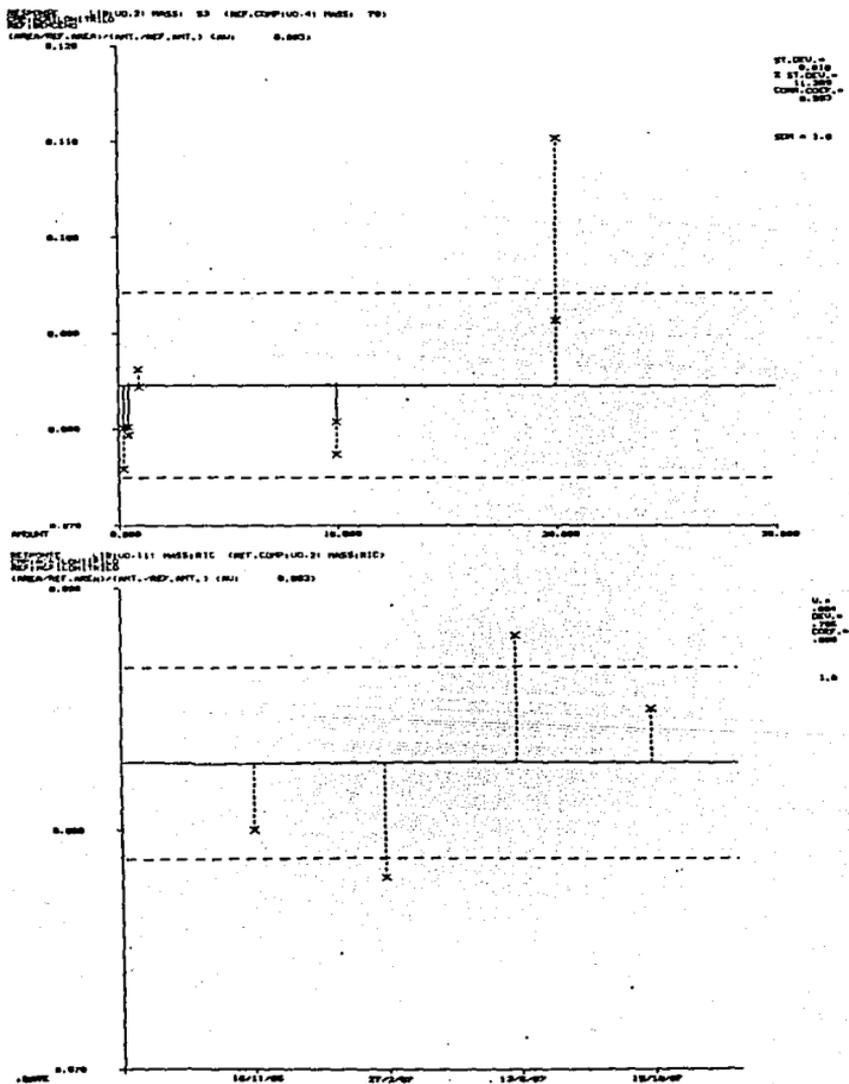


FIGURA No.30

Curvas para propionitrilo del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

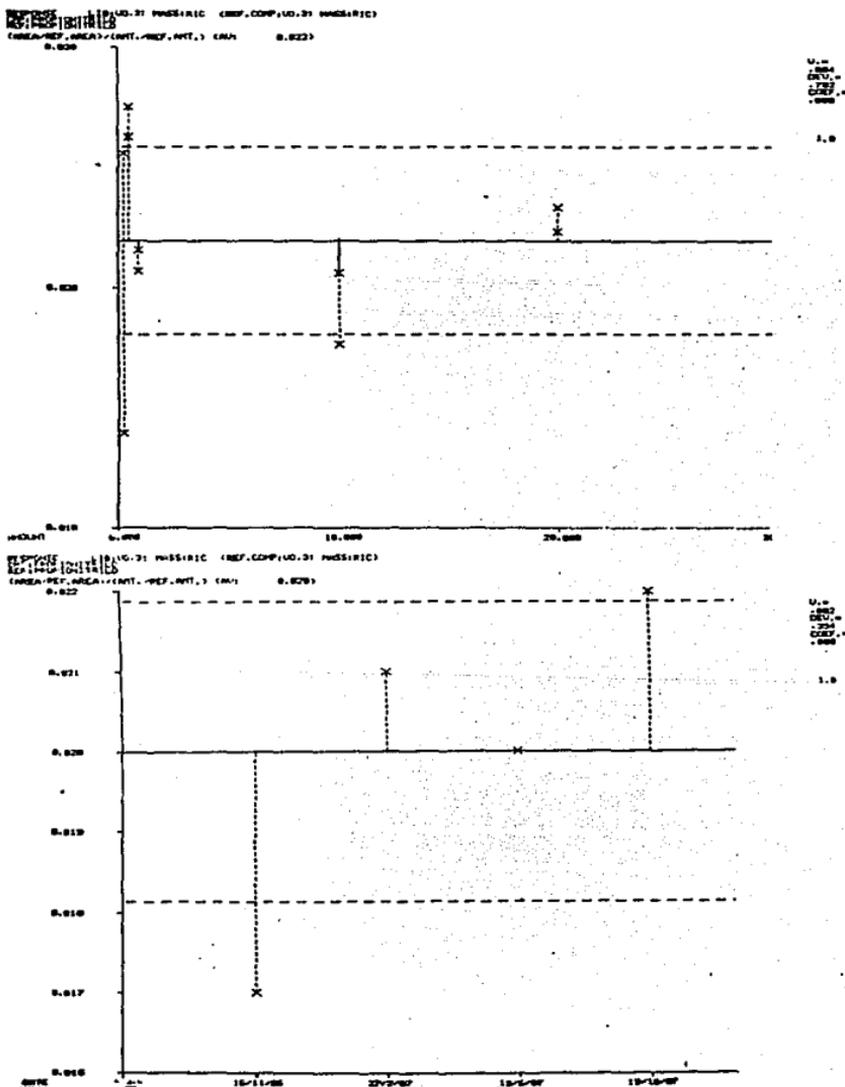


FIGURA No.31

Curvas para diclorometano del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

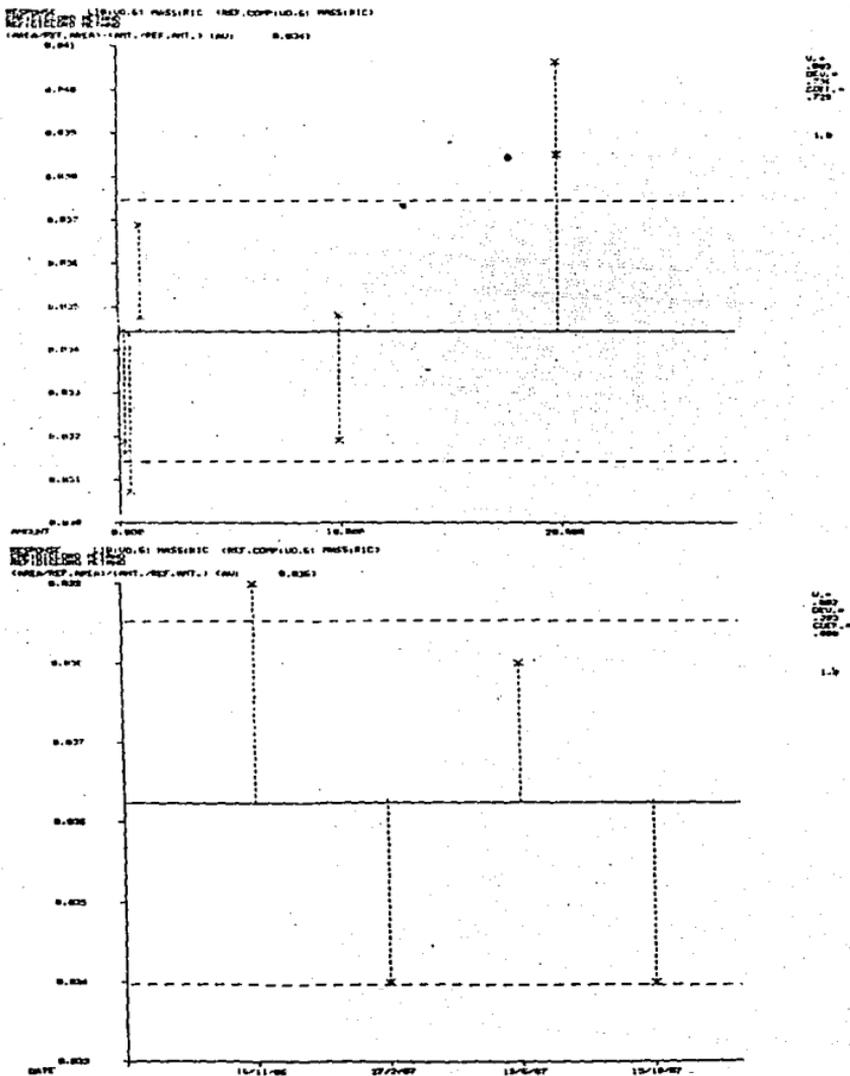


FIGURA No.32

Curvas para cloroformo del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

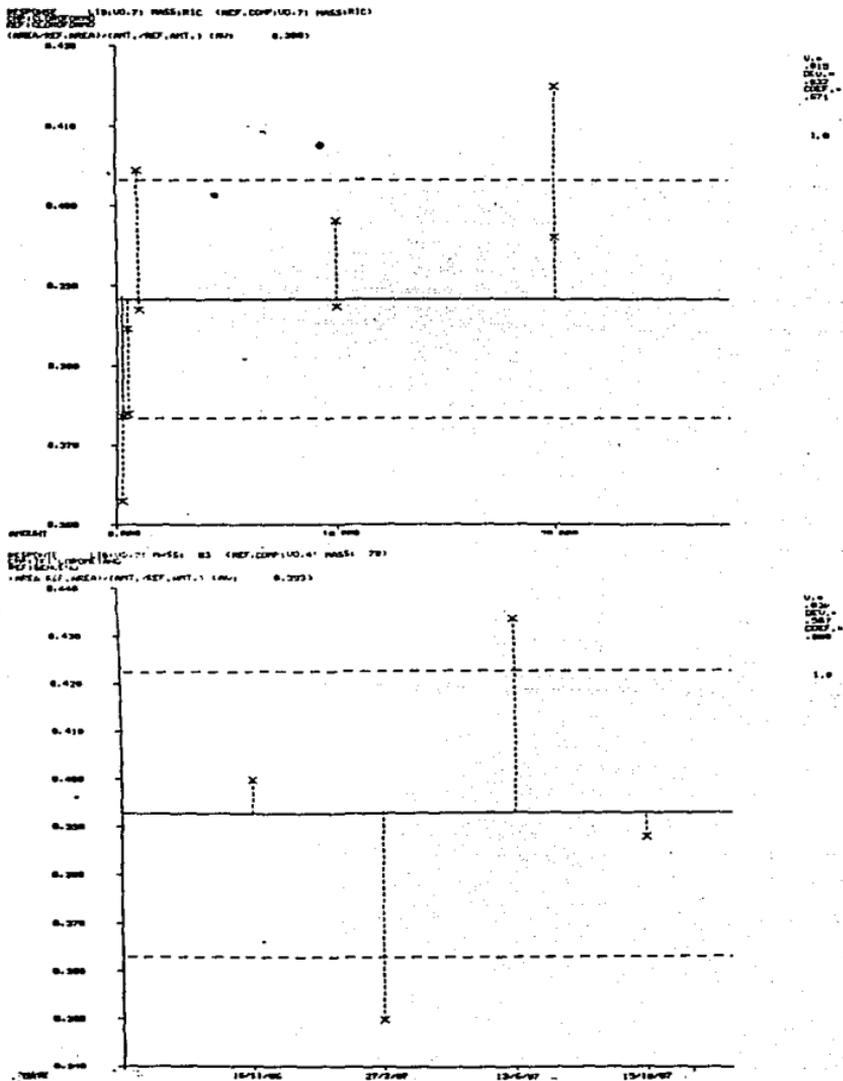


FIGURA No. 33

Curvas para 1,2 dicloroetano del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

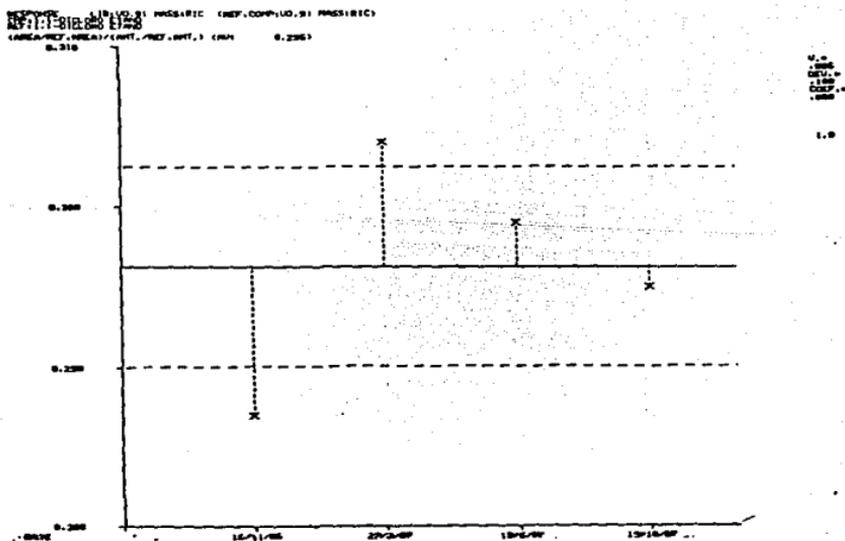
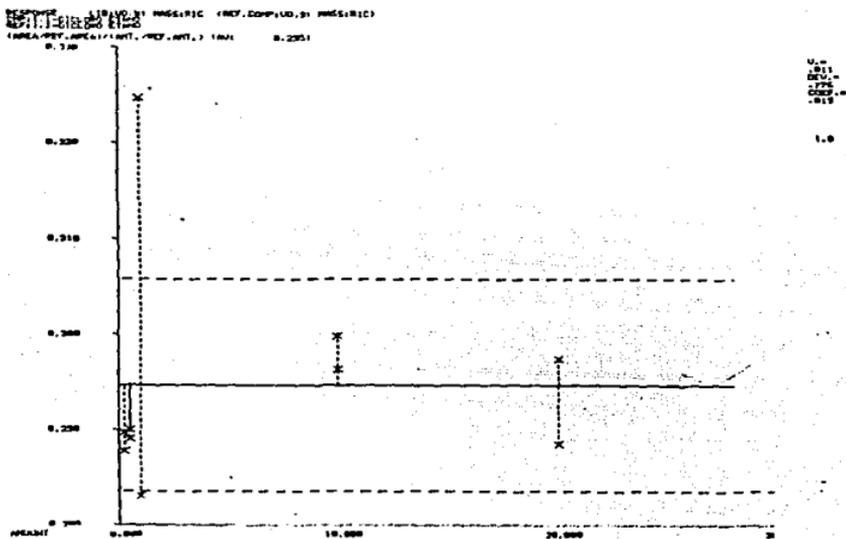


FIGURA No.34

Curvas para percloroetileno del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

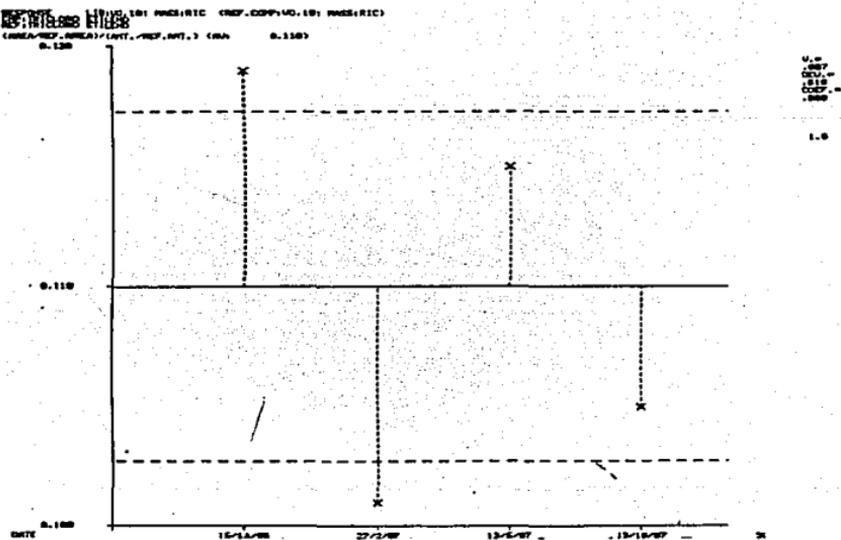
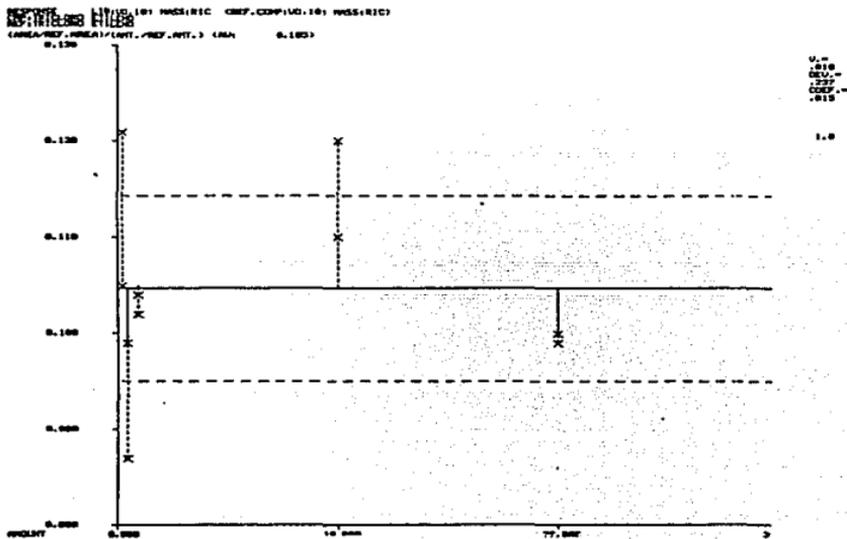


FIGURA No.35

Curvas para benceno del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

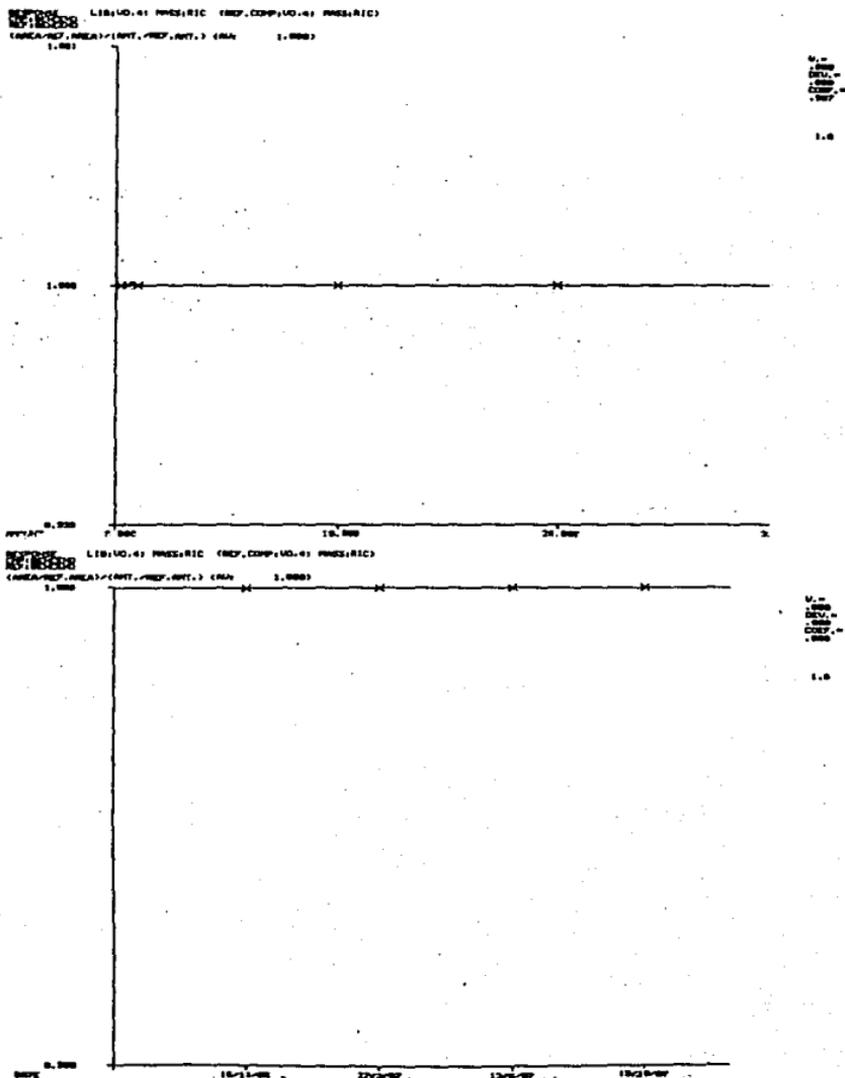


FIGURA No.36

Curvas para tolueno del factor de respuesta vs. cantidad, obtenidas en la última etapa de muestreo, y la variación de estos durante las cuatro etapas de muestreo.

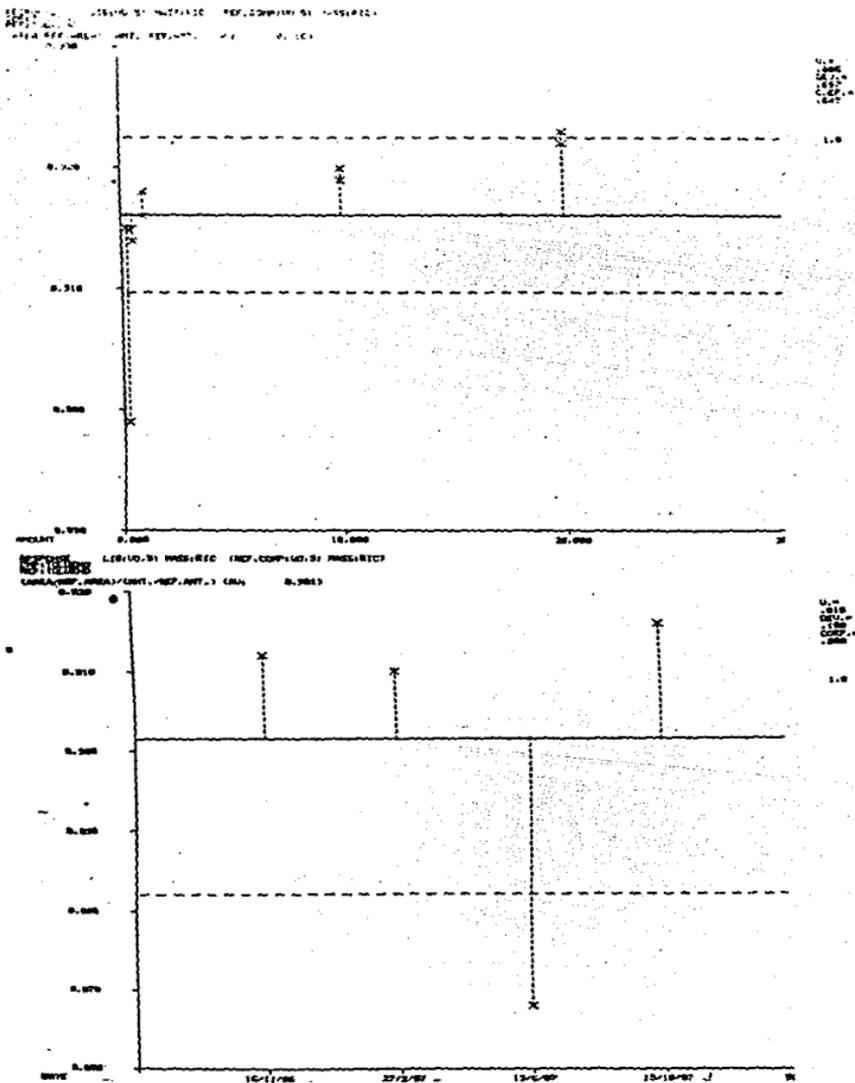


TABLA No.7
Parámetros de dispersión para las curvas de calibración y
factor de respuesta.

COMPUESTO	CURVA	COEF DE CORR	MEDIA	DESV. EST.	C.V.	I. CONFIANZA
ACETONITRILLO	AREA VS CANT.	0.992				
	F.R. VS CANT.	-	0.034	0.012	36.35	0.034+8.8E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.032	3.10E-3	9.60	0.032+4.9E-3
ACRILONITRILLO	AREA VS CANT.	0.993				
	F.R. VS CANT.	-	0.085	0.010	12.21	0.085+7.4E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.083	3.10E-3	5.53	0.083+7.3E-3
PROPIONITRILLO	AREA VS CANT.	0.999				
	F.R. VS CANT.	-	0.022	4.90E-3	18.52	0.022+2.9E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.020	2.16E-3	10.80	0.020+3.4E-3
DICLOROMETANO	AREA VS CANT.	0.999				
	F.R. VS CANT.	-	0.035	3.25E-3	9.30	0.035+2.3E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.036	2.63E-3	7.26	0.036+4.2E-3
CLOROFORMO	AREA VS CANT.	0.998				
	F.R. VS CANT.	-	0.388	15.50E-3	4.00	0.39+11.1E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.393	34.30E-3	8.72	0.39+54.5E-3
1,2 DICLOROETANO	AREA VS CANT.	0.996				
	F.R. VS CANT.	-	0.295	11.8E-3	3.79	0.295+8.4E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.296	7.18E-3	2.42	0.29+11.4E-3
TOLUENO	AREA VS CANT.	0.997				
	F.R. VS CANT.	-	0.916	6.74E-3	0.74	0.916+4.8E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.902	22.50E-3	2.49	0.902+35.8E-3
PERCLOROETILENO	AREA VS CANT.	0.986				
	F.R. VS CANT.	-	0.105	10.20E-3	9.74	0.105+7.3E-3
	F.R. VS ETAPA	-	0.110	8.41E-3	7.64	0.110+13.4E-3
BENCENO	AREA VS CANT.	0.992				
	F.R. VS CANT.	-	1.000	0.000	0.00	0.0
	F.R. VS ETAPA	-	1.000	0.000	0.00	0.0

4.2 RESULTADOS DE MUESTRAS PROBLEMA.

Los resultados obtenidos del análisis de las muestras problema en cada etapa y para cada punto de muestreo se muestran en las Tablas No. 8 a la 18.

Dada la diversidad de los componentes caracterizados, estos se agruparán en cuatro bloques, de acuerdo al grupo funcional que presentan, así los grupos quedarán constituidos por: compuestos halogenados, nitrilos, aromáticos y un último grupo que acepta cualquier grupo funcional excepto los mencionados. En la tabla No.19 y 20 se señala en forma resumida el número y tipo de compuestos caracterizados para cada etapa y punto de muestreo.

Las figuras no.37 a 41 corresponden a gráficas de frecuencia relativa de aparición, por familia química, para cada uno de los puntos en cada etapa. Lo anterior con objeto de visualizar el grado de incidencia para cada familia de compuestos.

TABLA No.8
Resultados Punto de Muestreo A. Etapa I

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
COMPUESTO	A-I-1	A-I-2	A-I-3	A-I-4	A-I-5	A-I-6
BUTANONITRILO	+		+	+	+	+
CLOROFORMO			0.35			
ACETONA	+					
ACRILONITRILO	1.18				2.15	3.38
CROTONITRILO	+			+	+	+
1,2 BUTADIENO					+	
BENCENO	0.30		0.35		0.34	
PERCLOROETILENO	0.25	0.45	0.30	0.34	0.25	0.35
TOLUENO	0.30	4.93	0.37	0.32		0.29
DICLOROETANO			1.35			
1-BUTANOL					+	+
2-BUTINO						+
N.I.	+		+	+	+	

+ COMPUESTO NO CUANTIFICADO

TABLA No. 9

Resultados Punto de Muestreo A. Etapa II

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	A-II-1	A-II-2	A-II-3	A-II-4	A-II-5	A -II-6
PERCLOROETILENO	19.23	18.46	12.92	5.22	10.00	12.13
ACRILONITRILO			> 20.00	> 20.00	> 20.00	> 20.00
PROPIONITRILO				< 0.25		
BUTANONITRILO				+		+
CROTONITRILO				+		+
CLOROFORMO						< 0.25
N.I.				+		

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No. 10

Resultados de Punto de Muestreo A. Etapa III

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	A-III-1	A-III-2	A-III-3	A-III-4	A-III-5	A-III-6
ACRILONITRILO	<0.25	8.08	>20.00	18.40	3.49	>20.00
PROPIONITRILO			< 0.25	< 0.25		< 0.25
CROTONITRILO			+			
METIL PROPIL ESTER		+	+	+		+

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No. 11

Resultados Punto de Muestreo A. Etapa IV

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON					
ACRILONITRILO	8.99	>20.00	>20.00	>20.00	>20.00
PROPIONITRILO			0.35	0.87	0.60
CROTONITRILO			+	+	+
BUTANONITRILO			+	+	+

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No.12

Resultados Punto de Muestreo B. Etapa I

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	B-I-1	B-I-2	B-I-3	B-I-4	B-I-5	B-I-6
CLOROFORMO						0.50
ACETONA	+	+	+	+	+	+
BENCENO	0.28	< 0.25		< 0.25	0.44	0.29
PERCLOROETILENO	< 0.25				0.28	0.31
TOLUENO	< 0.25	0.34				0.48
ACETATO DE ETILO	+		+	+	+	+
PROPANALDEHIDO	+					
N. I.	+	+	+	+	+	+

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No. 13

Resultados Punto de Muestreo B. Etapa II

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	B-II-1	B-II-2	B-II-3	B-II-4	B-II-5	B-II-6
PERCLOROETILENO	6.69	3.13	2.21	3.60	2.85	3.68
CLOROFORMO		0.67	2.24	0.44	< 0.25	< 0.25

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No.14

Resultados Punto de Muestreo B. Etapa IV

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	B-IV-1	B-IV-2	B-IV-3	B-IV-4	B-IV-5	B-IV-6
PERCLOROETILENO	0.32	0.34	>20.00	12.13	11.26	1.38

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

NOTA: EN LA ETAPA III, PARA EL PUNTO DE MUESTREO B, NO SE DETECTARON COMPUESTOS.

TABLA No. 15
Resultados Punto de Muestreo C. Etapa I

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	C-I-1	C-I-2	C-I-3	C-I-4	C-I-5	C-I-6
DICLOROETANO	0.73	< 0.25	2.95	0.67		
CROTONITRILO		+				
CLOROFORMO	< 0.25		< 0.25	0.39		
ACRILONITRILO		1.08				0.56
2-M-PROPENONITRILO		+				
BENCENO					< 0.25	< 0.25
PERCLOROETILENO		< 0.25		0.45	0.56	< 0.25
DICLOROMETANO					0.59	
CICLOPENTANO			+			
CICLOPENTENO			+			
N-PENTANO	+		+	+	+	
2-PENTENO			+			
PROPANALDEHIDO						+
N-HEXANO				+		
N. I.	+					+

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No. 16

Resultados de Punto de Muestreo C. Etapa II

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	C-II-1	C-II-2	C-II-3	C-II-4	C-II-5	C-II-6
PERCLOROETILENO	1.45	7.90	0.45	4.20	0.34	0.55
CLOROETILENO	+	+	+	+	+	+
DICLOROMETANO	0.38					
TOLUENO	<0.25	0.72	0.37			

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

TABLA No. 17

Resultados de Punto de Muestreo C. Etapa IV

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON						
	C-IV-1	C-IV-2	C-IV-3	C-IV-4	C-IV-5	C-IV-6
CLOROETILENO	+	+	+		+	+
TOLUENO					0.73	0.31
METIL ETIL ESTER					+	
+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS						

TABLA No.18

Resultados Punto de Muestreo D,E,F. Etapa I,II,IV

RESULTADOS EN PARTES POR MILLON					
PUNTO DE MUESTREO	ETAPA I		ETAPA II		ETAPA IV
	CLOROFORMO	DICLORO METANO	PERCLORO ETILENO	DICLOROETANO	N-PENTANO
D-I-1			15.81	4 0.25	
D-I-2	1.24		11.89	4 0.25	+
E-I-1		4.6	12.34		
E-I-2			15.23		
F-I-1			15.30		
F-I-2			18.62		

+ COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

NOTA: EN LA ETAPA III, NO SE ENCONTRO NINGUN COMPUESTO.

TABLA No. 19

Numero de Compuestos Detectados por Etapa y Punto de Muestreo.

PUNTO DE MUESTREO	ETAPA I				ETAPA II				ETAPA III				ETAPA IV				NO. DE COMPUESTOS DET. POR PTO. DE MUESTREO
	NITRADOS	CLORADOS	AROMATICOS	OTROS	NITRADOS	CLORADOS	AROMATICOS	OTROS	NITRADOS	CLORADOS	AROMATICOS	OTROS	NITRADOS	CLORADOS	AROMATICOS	OTROS	
A	12	8	8	13	9	7	-	1	10	-	-	4	14	-	-	-	86
B	-	4	7	18	-	11	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	46
C	4	12	2	11	-	13	3	-	-	-	-	-	5	2	1	-	53
D	-	1	-	1	-	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	6
E	1	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
F	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
TOTAL DE COMP. POR FAMILIA	16	26	17	43	9	37	3	1	10			4	14	13	2	1	
TOTAL DE COMP. POR ETAPA			102			50				14				30			

TABLA No. 20

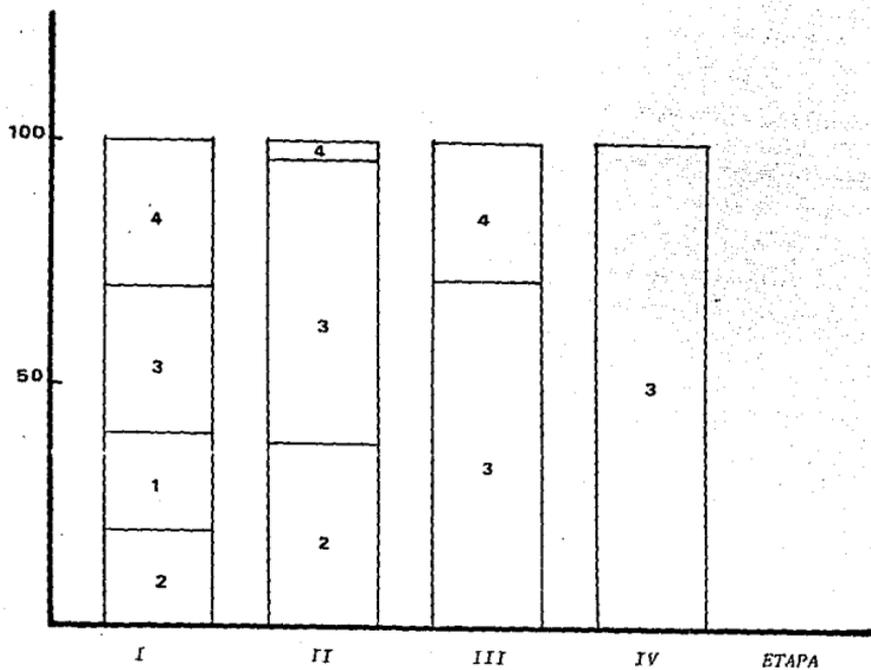
Frecuencia de Aparición por Familia en cada Etapa.

FAMILIA QUINICA				
ETAPA	NITRILOS	CLORADOS	AROMATICOS	OTROS
I	16	26	17	43
II	9	37	3	1
III	10	0	0	4
IV	14	13	2	1
TOTAL	49	76	22	49

FIGURA No. 37

Frecuencia Relativa de Aparición por Familia para el Punto A.

% FRECUENCIA RELATIVA



1) AROMATICOS

2) CLORADOS

3) NITRILOS

4) OTROS

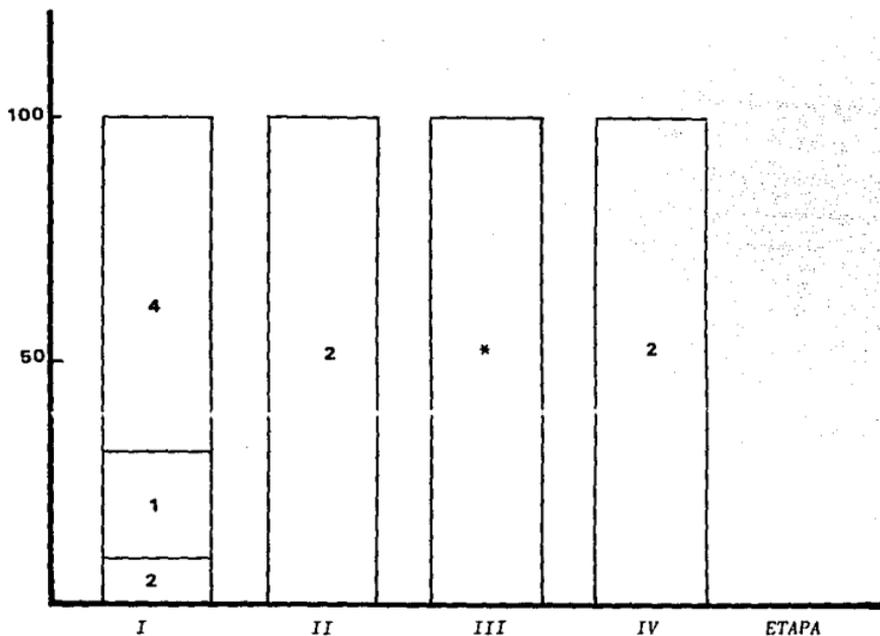
*) NO SE DETECTARON

FIGURA No. 38

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Frecuencia Relativa de Aparición por Familia para el Punto B.

% FRECUENCIA RELATIVA

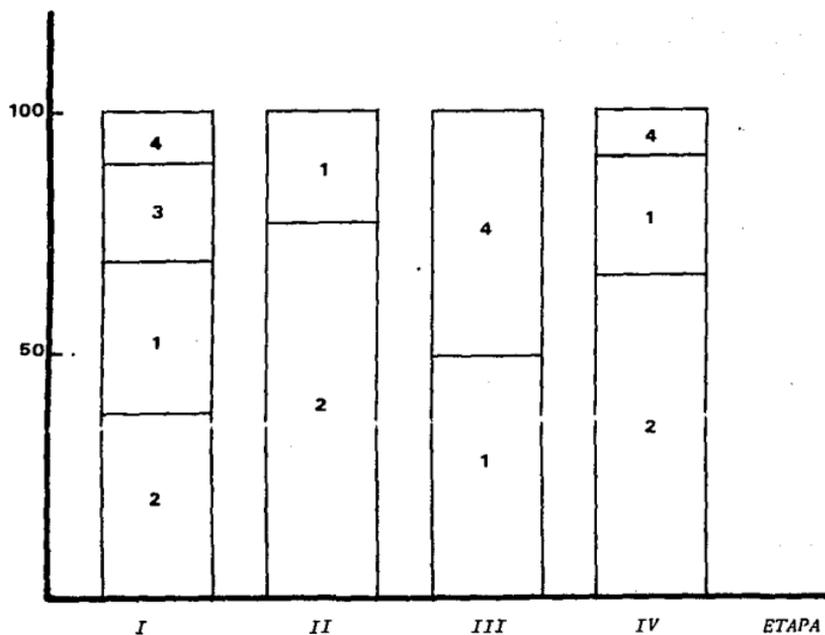


- 1) AROMATICOS
- 2) CLORADOS
- 3) NITRILOS
- 4) OTROS
- *) NO SE DETECTARON

FIGURA No. 39

Frecuencia Relativa de Aparición por Familia para el Punto C.

% FRECUENCIA RELATIVA



1) AROMATICOS

2) CLORADOS

3) NITRILOS

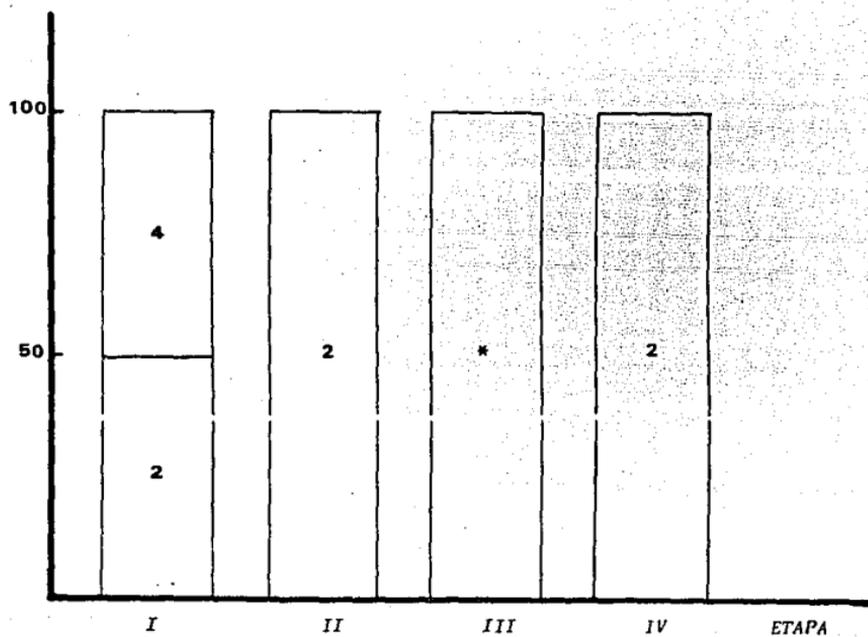
4) OTROS

*) NO SE DETECTARON

FIGURA No. 40

Frecuencia Relativa de Aparición por Familia para el Punto D.E y F.

% FRECUENCIA RELATIVA



1) AROMATICOS

2) CLORADOS

3) NITRILOS

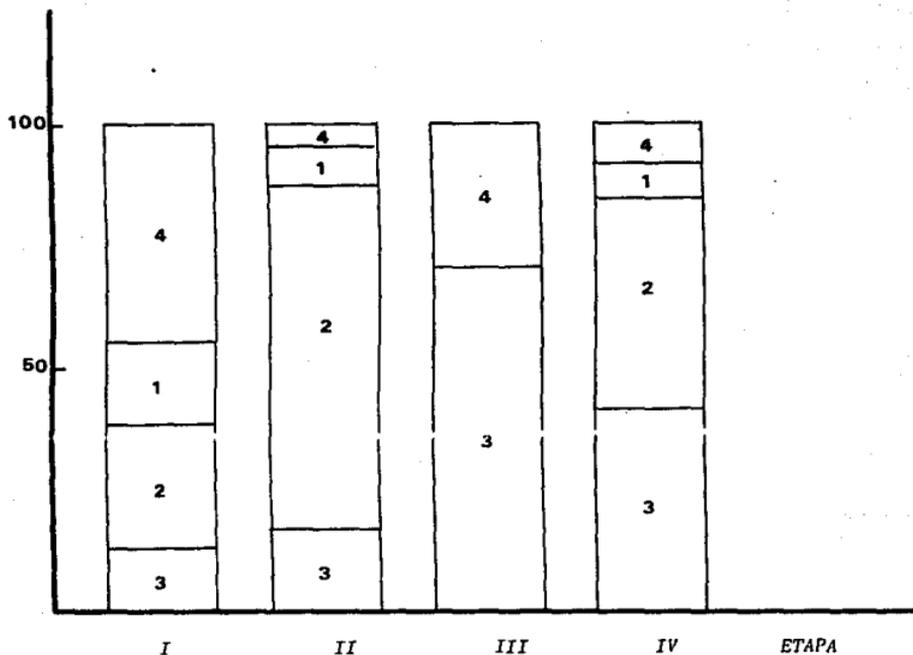
4) OTROS

*) NO SE DETECTARON

FIGURA No. 41

Frecuencia Relativa de Aparición por Familia,
para todos los puntos de muestreo

% FRECUENCIA RELATIVA



1) AROMATICOS

2) CLORADOS

3) NITRILOS

4) OTROS

*) NO SE DETECTARON

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 ANALISIS DE RESULTADOS PARA SOLUCIONES ESTANDAR

De los compuestos utilizados como estándar, en general los nitrados presentaron una respuesta baja, los cuales no se pudieron establecer por simple inspección del cromatograma total, por lo que se tuvo que desplegar los perfiles iónicos característicos para esos compuestos, como se observa en la figura no. 11. La obtención de estos perfiles marcó una de las principales ventajas que tienen estos sistemas acoplados para corroborar la presencia de compuestos, que se presume pudieran estar contenidos en las distintas muestras.

De estos perfiles, además se obtuvieron las áreas que son útiles para la cuantificación, ya que cuantificar las áreas en un cromatograma total se pueden cometer errores por el traslape de los picos, caso contrario cuando se utilizan los perfiles iónicos.

Analizando las curvas de calibración, las cuales se construyeron en un intervalo de concentración bastante amplio (0.25 a 20.00 ppm) se observa que a pesar de lo anterior el sistema responde linealmente, esto es asumido dados los coeficientes de correlación obtenidos en las curvas de ajuste lineal, ver tabla no.7.

Por lo que respecta al límite de detección, en promedio, se observó que para los compuestos nitrados este fue de 0.20 ppm mientras que para los clorados fue de 0.10 ppm y los aromáticos de 0.04 ppm. De esto se concluye que el sistema en su conjunto tiene una mejor respuesta hacia los compuestos aromáticos sobre los nitrados y clorados.

La forma en que obtuvieron estos valores de detección, fué estimando la concentración que debiera tener el compuesto en cuestión para obtener un pico con una altura de dos veces el nivel de ruido. Para establecer formalmente estos valores, se debe seguir una metodología que nos permita conocer éstos valores con un cierto grado de confiabilidad (26).

Analizando los valores de desviación estandar para las gráficas de factor de respuesta contra cantidad, podemos establecer que la respuesta del sistema no fue reproducible en el intervalo de concentración manejado, para compuestos como el acetónitrilo, acrilonitrilo y propionitrilo cuyos valores de coeficiente de variación son superiores al 10 %. Es preciso señalar que la EPA propone para estos compuestos, su inyección directa debido a los erráticos resultados que se obtienen durante la purga (4).

Para el resto de los compuestos estándar, estas gráficas fueron útiles para verificar cotidianamente la respuesta del equipo. Esto es, si al obtener el factor de respuesta de los componentes por la inyección de una solución estándar de control, estos factores caen dentro de los intervalos de confianza establecidos, nos indica que las curvas aun son útiles en la cuantificación, en el caso contrario, se debería preparar e inyectar toda la serie de soluciones estándar, con el fin de establecer las nuevas curvas de calibración.

Finalmente, de las gráficas de factor de respuesta contra fecha de análisis (equivalente a etapa de muestreo), se tiene que los porcentajes del coef. de variación para los factores de respuesta son menores al 10%, por lo que podemos establecer que el equipo fue reproducible durante el período en el que se efectuaron las cuatro etapas de muestreo (un año), aun cuando se mostrarón dispersiones fuertes para dichos factores en cada una de las etapas, debido al amplio intervalo de concentración manejado.

5.2 ANALISIS DE RESULTADOS PARA MUESTRAS PROBLEMA

a) *Análisis cualitativo.*- Por lo que respecta al análisis cualitativo de las muestras problema, se detectaron un total de 196 compuestos durante las cuatro etapas de muestreo, de los cuales únicamente 13 no fue posible caracterizarlos, debido a que el espectro no proporcionó información suficiente.

De la tabla No. 19, se deduce que fue en la etapa I donde se detectaron más compuestos (102), contrariamente, la etapa III, únicamente presento 14 compuestos detectados. De igual forma, el punto de muestreo que mayor incidencia presento durante las cuatro etapas fue el A con un total de 86 compuestos. Respecto al tipo de compuestos que se detectaron con mayor frecuencia, fueron los clorados que contribuyen con un 38.78% del total de los compuestos detectados en las cuatro etapas de muestreo.

b) *Análisis cuantitativo.*- Del total de 196 compuestos detectados, durante las cuatro etapas, 78 de estos compuestos no fue posible cuantificarlos, por las siguientes razones: 1) no se logro caracterizarlos, 2) la técnica de concentración no era la adecuada y 3) no se contaba con el estándar, para establecer su curva de calibración.

Por otra parte, existen variaciones significativas de número y tipo de un punto de muestreo a otro e incluso de una etapa a otra, en cuanto a las concentraciones también existen discrepancias incluso dentro de la misma etapa para un punto de muestreo. Esto no se pudo justificar debido a que influyen factores como es la toma de muestras, ciclo de operación de plantas, temperatura del medio ambiente, tratamientos efectuados a las descargas antes de vertirse a los accesos naturales etc., de los cuales no se tuvo antecedentes.

Es preciso mencionar que no se realizó la validación formal del método ya que el tipo y número de compuestos fue muy variado y no permitía centrar el análisis sobre compuestos específicos, dentro de un intervalo de concentración adecuado a la técnica (conc. máxima de 1000 microgramos /litro). Además, que las matrices para los distintos puntos de muestreo fueron muy heterogéneas y no se contaba con los estándares internos que nos pudieran asegurar que la técnica se desarrolló adecuadamente (25).

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Teniendo presente, el objetivo establecido para el desarrollo de este trabajo y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente.

Por lo que se refiere al análisis cualitativo, el método empleado, resulta adecuado ya que se caracterizó el 93.37% del total de los compuestos detectados, incluyendo compuestos para los cuales la técnica de concentración no es adecuada para su cuantificación. Lo anterior muestra, la versatilidad de la técnica para establecer un panorama global de la presencia de contaminantes orgánicos en los distintos puntos de muestreo y en general de cualquier muestra acuosa.

Considerando, el aspecto cuantitativo, se tiene que el 60.20% de los compuestos fueron cuantificados. La técnica empleada (calibración absoluta), es aceptable en situaciones cuando se desconoce que compuestos están presentes en las muestras, la matriz en que vienen soportados, la concentración aproximada etc. Para obtener resultados más confiables, necesitamos seguir una metodología que nos permita verificar la eficiencia en la purga de los compuestos, conocer el error realizado en la inyección etc., en general obtener resultados con un grado de confiabilidad conocido (22,25).

En cuanto a la presencia de los contaminantes en los distintos efluentes de descarga y los vasos receptores, se pueden tener efectos serios de contaminación, que van a depender de la capacidad del ecosistema para su eliminación. Para poder evaluar en forma precisa el efecto que provocan dichos contaminantes, es necesario desarrollar un estudio que considere todos los parámetros que están involucrados, para entender el equilibrio ecológico y su posible variación por la presencia de tales contaminantes.

Finalmente, se concluye, que el trabajo es aceptable en términos del objetivo planteado, ya que se logró determinar la mayoría de los compuestos presentes en las distintas muestras acuosas y se reitera que la técnica de análisis empleada, es hoy en día una de las herramientas más importantes en la determinación de compuestos orgánicos en muestras acuosas.

CAPITULO VII
BIBLIOGRAFIA

- 1.- Onderza, R.N.
El Impacto del Hombre sobre la Tierra
Editorial Trillas
México (1986)
- 2.- Budde, L. W. and Eichelberger, W. J. *Organics in the Environment.*
Analytical Chemistry. 51, 6 , (1975).
- 3.- Keith, H. L. and Telliard, A. W. *Priority Pollutants I.*
Environmental Science and Technology. 13, 4 ,416-423.
- 4.- Schute, W.C. *Analysis of Volatile Organic Compounds in Industrial Wastes by The Finnigan OWA GC/MS.* Finnigan Corporation (Application Report) No. AR8018 OWA (1980).
- 5.- Bellar, T. A. and Linchtenberg, J. J. *Determining Volatile Organics at Microgram-per-Litre by Gas Chromatography.* *Journal American Water Works Association.* 66, i2 ,739-744,(1974).
- 6.- *National Pollutant Discharge Elimination System, Proposed Forms and Guidelines for Information from Owners and Operators of Point Sources*
Pt. 2.Fed. Rgtr.,38:75:9783 (April 19, 1973).
- 7.- *Ocean Dumping Criteria.* Pt.2. Fed. Regtr.,38:94:12872 (May. 16, 1973).
- 8.- *Federal Register* Vol. 44, No.233, Dec.3,1979.
- 9.- James, A. T. and Martin, J. P. *Biochemistry Journal Processing* 48, vii (1951).
- 10.-Thomson, J. J. *Phil. Mag.*21, 225, (1911).

- 11.- *Theory and Practice of Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Finnigan Corporation (Operators Manual). Vol.5 (1980).
- 12.- Mc. Nair, H. M. and Bonelli E. J.
Basic Gas Chromatography
6th. Edition
Varian Aerograph
California (1970).
- 13.- Zweig, G. and Sherma, J.
CRC Handbook of Chromatography
General Data and Principles Vol.II
CRC Press, Inc.
Florida (1972).
- 14.- Banuls, D. M. V. and Farre, F.R.
Cromatografía de Gas II
Editorial Alhambra
Madrid (1973).
- 15.- Beynon, J. H.
Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry
Elsevier Publishing Company
Amsterdam (1979).
- 16.- Millard, B. J.
Quantitative Mass Spectrometry
Heyden
London (1979).
- 17.- Silverstein, R. M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C.
Spectrometric Identification of Organic Compounds
3er edition
John Wiley and Sons, Inc.
New York (1974).

- 18.- Bicmann Klaus
Mass Spectrometry (Organic Chemical Applications)
Mc. Graw-Hill Book Company, Inc.
New York (1962).
- 19.- Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial
Norma Oficial Mexicana NOM-AA-3-1980
"Aguas Residuales - Muestreo"
Dirección General de Normas.
- 20.- Greenberg, A. E., Connors, J. J. and Jenkins, D.
Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater.
15 th edition
APHA-AWWA-WPCF
Washington (1980).
- 21.- Beggs, D. P. GC/MS Analysis of Volatile Organic Compounds in
Water American Laboratory HP. 81-87 julio 1978
- 22.- Pereira, W. E. and Hughes, B. A. Determination of Selected
Volatile Organic Priority Pollutants in Water by Computerized Gas
Chromatography-Quadropole Mass Spectrometry. Journal American
Water Works Association. 72, 4 , 219-230, (1980).
- 23.- Finnigan, R. E., Hoyt, D. W. and Smith, D. E. Priority Pollutants
II-Cost Effective Analysis. Environmental Science and Technology.
13, 5 ,534-541, (1979).
- 24.- Windholz, M. Editor
The Merck Index
Tenth edition
Merck and Co. Inc.
New Jersey (1983).

- 25.- *"Guidlines Establishing Test Procedures for the Analysis of Polutants
Pollutants Under the Clean Water Act: Final Rule and Interim
Final Rule and Proposed Rule," 40 CFR. Part. 136, Federal Register,
october 26,1984,49 (No. 209, part VIII), pag. 43234-43442.*
- 26.- *Appendix B to Part 136- Definition and Procedure for the Determination
of the Method Detection Limit- Revision 1.1 Federal Register, vol. 49
No.209, october 26, 1984.*