



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

41
zej

FACULTAD DE QUÍMICA

" ESTUDIO COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE CARACTERI-
ZACION DE DISOLVENTES INDUSTRIALES"

T E S I S

Que para obtener el Título de :

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

Miriam Rocio Estévez González

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

OBJETIVOS

- Lograr la caracterización de los disolventes industriales contenidos en el thíner

- Aprender los principios básicos de la Cromatografía de Gases y los principales métodos de Espectroscopía.

- Conocer las concentraciones máximas permisibles de cada uno de los componentes del thíner, para poder comparar con las concentraciones existentes en los productos del mercado y determinar así su grado de toxicidad.

- Analizar los resultados obtenidos de cada uno de los métodos de análisis empleados y compararlos, para proponer la técnica más adecuada de las utilizadas para la caracterización de disolventes industriales.

C O N T E N I D O

| | Página |
|---|--------|
| CAPITULO 1 | |
| Introducción | 1 |
| CAPITULO 2 Propiedades y Estructura de algunos Disolventes Industriales. | |
| Acetona | 7 |
| Benceno | 10 |
| Butilcelosolve | 13 |
| Dietilanglicol | 14 |
| Hexano | 15 |
| Isopropanol | 16 |
| Metanol | 18 |
| Tolueno | 21 |
| Xileno | 23 |
| CAPITULO 3 Métodos de Análisis de Caracterización de Disolventes Industriales. | |
| Cromatografía de Gases | 27 |
| Espectrometría de Masas | 38 |
| Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas | 44 |
| Espectroscopía Infrarroja | 50 |
| Espectroscopía de RMN | 61 |
| Espectroscopía Raman | 67 |

CAPITULO 4 Comparación y Discusión de Resultados.

| | |
|---|-----|
| <i>Descripción de Técnicas</i> | 83 |
| <i>Resultados</i> | |
| Cromatografía de Gases | 90 |
| Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas | 99 |
| Espectroscopía de RMN | 109 |
| Espectroscopía Infrarroja y Espectroscopía RAMAN | 120 |
| Discusión de Resultados | 131 |
| Conclusiones | 133 |
| Bibliografía | 135 |

I N T R O D U C C I O N :

¿ QUE ES UN DISOLVENTE ?

Al hablar de disoluciones generalmente se hace en términos de disolvente y soluto. En general, la substancia presente en mayor cantidad recibe el nombre de disolvente, en tanto que a la otra o las otras presentes en menor cantidad se les llama soluto.

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular. Según esta definición una solución es una fase simple . Una solución puede ser gaseosa, sólida o líquida.

Cuando se disuelven gases o sólidos en un líquido, el líquido recibe ordinariamente el nombre de disolvente, en tanto que el otro componente es el soluto. Cuando se disuelven líquidos en líquidos, no siempre es tan clara la distinción. Si se mezclan 10g de alcohol etílico líquido y 90g de agua para formar una solución, el agua es claramente el disolvente.

Es frecuente oír entre los químicos " lo semejante disuelve a lo semejante ". Si bien hay muchas excepciones a esta regla, si tiene justificación teórica. En términos de nuestro modelo de sólidos y de líquidos, las substancias en las cuales la naturaleza de las fuerzas existentes entre las moléculas o entre los iones es semejante, tienen mas probabilidades de " disfrutar de la compañía " de la otra.

Mientras mas semejantes sean las partículas, mayores probabilidades tendrán de cambiar lugares. La partícula de soluto debe encontrar un sitio de acomodo en el disolvente, o bien ser rechazada por las partículas del disolvente.

Así, el agua se compone de moléculas polares ligadas por enlaces de hidrógeno . El amoniaco el alcohol etílico, y el fluoruro de hidrógeno también son moléculas polares ligadas por enlaces de puentes de hidrógeno. El agua da fácilmente acomodo a tales moléculas: a 0gC se disuelven 90g de amoniaco en 100g de agua, el alcohol etílico es totalmente miscible en el agua. Por el contrario, el monóxido de carbono (CO), y el octano, moléculas en gran parte no polares que no participan en el enlace de hidrógeno, son en gran parte rechazadas por el agua y por el alcohol etílico . Por otra parte la gasolina es un buen disolvente para los aceites y las grasas, que también tienen en gran parte no polares que no participan en el enlace de hidrógeno.

Sólo el agua y otros disolventes muy polares son capaces de disolver apreciablemente compuestos iónicos. Por definición, una molécula polar tiene un extremo positivo y otro negativo; por tanto, hay atracción electrostática entre un ión positivo y el extremo de una molécula de disolvente, como también entre un ión negativo y la parte positiva de otro disolvente, atracciones que se llaman enlaces ion - dipolo. Cada uno de éstos es relativamente débil, pero en conjunto aportan suficiente energía para vencer las fuerzas interiónicas en el cristal. En la solución, cada ión está rodeado por muchas moléculas de disolvente, por lo que se dice que está solvatado; si el disolvente es agua se dice que el ión está hidratado.

Para que un disolvente pueda disolver compuestos iónicos, debe tener también una constante dieléctrica elevada, o sea, debe poseer propiedades altamente aislantes para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta, una vez que se encuentran solvatados.

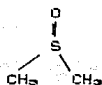
En parte el agua debe sus relevantes propiedades como disolvente de sustancias iónicas a su elevada constante dieléctrica. Sin embargo, hay otros líquidos con altas constantes dieléctricas y momentos dipolares considerables que son disolventes muy pobres para compuestos iónicos. Lo que se necesita es poder de solvatación, y para ver qué es lo que determina esto, debemos observar más detenidamente la estructura del disolvente.

El agua debe una parte importante de su poder de solvatación tan notable a su grupo -OH; éste solvata fuertemente a los cationes mediante los pares de electrones no compartidos del oxígeno y, a los aniones, por medio de los puentes de hidrógeno.

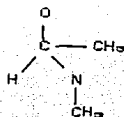
Por ejemplo el metanol (CH_3OH) se parece al agua, debido a su grupo -OH; no es de sorprender que también pueda disolver compuestos iónicos. (Sin embargo, es inferior al agua: es menos polar, y el grupo CH_3^- es más grande y ocasiona mayor aglomeración que el segundo -H del agua).

Los disolventes como el agua y el metanol se denominan disolventes próticos; contienen hidrógeno unido a oxígeno o nitrógeno, de modo que es apreciablemente ácido. Tales disolventes próticos solvatan los iones del mismo modo que el agua: Los cationes, mediante pares no compartidos; los aniones, por medio de puentes de hidrógeno.

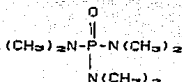
En años recientes se ha observado el desarrollo y uso extenso de disolventes apróticos: disolventes polares, de constante dieléctrica moderadamente elevada y que no contienen hidrógenos ácidos, como por ejemplo:



Dimetilsulfóxido
DMSO



Dimetilformamida
DMF



Hexametilfosforotriamida
HMPT

Estos disuelven compuestos iónicos, pero, al hacerlo, tienen una acción que difiere de un modo muy importante de la de los disolventes próticos: son incapaces de formar puentes de hidrógeno con los aniones.

Estos disolventes apróticos son altamente polares, con momentos dipolares varias veces mayores que el del agua. Como se indica en las fórmulas, en cada uno de nuestros ejemplos el polo negativo se halla sobre un átomo de oxígeno que sobresale del resto de la molécula. Los pares de electrones no compartidos de éstos átomos muy expuestos, cargados negativamente, pueden solvatar los cationes muy fuertemente.

Por otra parte, el polo positivo, se halla sumergido dentro de la molécula, lo que tiene como consecuencia la solvatación muy débil de los aniones. Por tanto, los disolventes apróticos disuelven compuestos iónicos principalmente mediante la solvatación de cationes.

El agua disuelve muy bien sustancias iónicas, pero es un mal disolvente para la mayoría de las orgánicas, dificultad que puede ser vencida, agregando un segundo disolvente, tal como el metanol: el -OH hidrófilo del metanol hace que sea miscible con el agua; por medio de su CH_3 - lipófilo, permite la disolución de compuestos orgánicos. De hecho, se usa a menudo metanol o bien etanol sólo para disolver sustancias tanto iónicas como no iónicas.

No obstante lo anterior el agua y los alcoholes son disolventes próticos: solvatan aniones fuertemente mediante puentes de hidrógeno y resulta que generalmente los aniones representan la parte importante de un reactivo iónico.

Así aun cuando los disolventes próticos disuelven el reactivo, poniéndolo en contacto con la molécula orgánica, estabilizan simultáneamente los aniones, disminuyendo en forma radical su reactividad; se debilita su basicidad y, junto con esto su poder nucleófilo. Es aquí donde actúan los disolventes apróticos: mediante sus partes lipófilas, disuelven sustancias orgánicas; también disuelven compuestos inorgánico, pero logran esto, principalmente por solvatación de sus cationes. Los aniones quedan más o menos libres y muy reactivos: son más básicos y más nucleofílicos.

Dentro de los disolventes próticos se incluyen componentes como: tolueno, alcohol metílico, acetato de metilo, metil etil cetona, heptano, hexano, acetona, benceno etc. los agentes químicos mencionados se conocen también como disolventes industriales orgánicos, que pertenecen a un grupo numeroso y heterogéneo de sustancias altamente volátiles con propiedades para disolver o dispersar productos de naturaleza orgánica natural o sintética insolubles en el agua.

Los disolventes anteriormente mencionados constituyen los componentes principales del THINNER, que es precisamente sobre el que se realizará toda la investigación.

Se considera al thinner como sinónimo de disolvente, aunque en realidad es una mezcla balanceada de varias sustancias orgánicas volátiles. En la industria se emplea para la elaboración de pegamentos, pinturas, barnices, tintes y productos relacionados; con el fin de reducir su viscosidad, disminuir los costos y controlar la velocidad de evaporación. Dependiendo del uso al que se destina y de la calidad que se desea obtener, el thinner varía en su composición y proporción de disolventes empleados para su fabricación.

Las formulaciones del thinner realizadas en diferentes países, incluyen como componentes principales a tolueno, alcohol metílico, acetato de metilo, metil etil cetona, isopropanol, butanol, heptano, hexano, acetona, benceno y otras sustancias en menor cantidad.

A continuación se presentan algunas propiedades y estructuras de estos disolventes.

CAPITULO DOS

**PROPIEDADES Y ESTRUCTURA DE
ALGUNOS DISOLVENTES INDUSTRIALES**

ACETONA

SINONIMOS: Dimetilcetona , beta-cetopropano , 2-propanona , Eter piroacético.

FORMULA: CH_3COCH_3 .

CARACTERISTICAS: Higroscópica, Olorosa, Olor agradable, Sabor a menta, muy volátil, altamente inflamable.

PESO MOLECULAR: 58.1

PUNTO DE FUSION: -94.6oC

PUNTO DE EBULLICION: 56.1 a 56.5 oC (a 760 mmHg)
55.8 a 56.6 oC (a 760 mmHg)

PUNTOS DE EBULLICION EN MEZCLAS DE ACETONA

| % ACETONA | OTRO SOLVENTE | P.B. a 760mmHg. |
|-----------|-------------------------|-----------------------|
| 80 | cloroformo | 64.7 |
| 80 | pentano | 32.0 |
| 67 | disulfuro de carbón | 39.25 |
| 61.8 | diethylamina | 51.3 |
| 56 | metanol | 140 (a 11.6 atm.) |
| 52 | metil acetato | 55.6 |
| 46 | metanol | 124 (a 7.82 atm.) |
| 43.5 | isopropil eter | 53.3 |
| 32 | metanol | 102 (a 4.56 atm.) |
| 23 | tetracloruro de carbono | 55.8 |
| 12 | metanol | 55.7 |

GRAVEDAD ESPECIFICA:

| TEMPERATURA oC | SPGR | TEMPERATURA oC | SPGR |
|-------------------|--------|-------------------|--------|
| 15 | 0.7973 | 21 | 0.7911 |
| 16 | 0.7962 | 22 | 0.7899 |
| 17 | 0.7951 | 23 | 0.7887 |
| 18 | 0.7941 | 24 | 0.7857 |
| 19 | 0.7930 | 25 | 0.7863 |
| 20 | 0.7914 | | |

0.7911 (20/20) 0.7898 (20/4)
 6.64 lb/Gal. a 15°C
 6.58 lb/Gal. a 20°C
 0.7915 a 0.7935 (20/20)

GRAVEDAD ESPECIFICA DE MEZCLAS ACETONA AGUA.

| % ACETONA | 15° | 20° | 25° |
|-----------|---------|---------|---------|
| 100 | 0.79726 | 0.79197 | 0.78630 |
| 95 | - | 0.80748 | 0.80205 |
| 90 | - | 0.81297 | 0.81653 |
| 85 | - | 0.83588 | 0.83073 |
| 80 | - | 0.84981 | 0.84454 |
| 75 | 0.86442 | 0.86129 | 0.85533 |
| 70 | 0.88085 | 0.87545 | 0.87073 |
| 65 | 0.89271 | 0.88785 | 0.88282 |
| 60 | 0.90447 | 0.89953 | 0.89477 |
| 55 | 0.91526 | 0.91053 | 0.90603 |
| 50 | 0.92549 | 0.92051 | 0.91673 |
| 45 | 0.93518 | 0.93091 | 0.92678 |
| 40 | 0.94488 | 0.94075 | 0.93691 |
| 35 | 0.95293 | 0.94931 | 0.94547 |
| 30 | 0.96092 | 0.95748 | 0.95411 |
| 25 | 0.96783 | 0.96490 | 0.96221 |
| 20 | 0.97444 | 0.97210 | 0.96961 |
| 15 | 0.98038 | 0.97831 | 0.97604 |
| 10 | 0.98681 | 0.98513 | 0.98342 |
| 5 | 0.98921 | 0.99163 | 0.98979 |
| 0 | 0.99913 | 0.99826 | 0.99712 |

INDICE DE REFRACCION: 1.3591

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm)

26.2 a 0°C 23.7 a 20°C
 23.3 a 16.8°C 13.6 a 60°C

VISCOSIDAD (centipoises)

| TEMPERATURA °C | VISCOSIDAD cp | TEMPERATURA °C | VISCOSIDAD cp |
|----------------|---------------|----------------|---------------|
| -13 | 0.47 | 20 | 0.331 |
| -11 | 0.45 | 25 | 0.316 |
| 0 | 0.395 | 35 | 0.278 |
| 14.5 | 0.330 | 41 | 0.280 |
| 19.0 | 0.303 | 50 | 0.256 |

RANGO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. en aire)

2.15 a 3.0

11 a 13

Límite inferior

Límite superior

PUNTO DE INFLAMABILIDAD:

150°F abierto 00°F cerrado

CALOR ESPECIFICO: (Cal/ goC) liquido

0.3468 a 26 a 100oC
0.3740 a 27 a 199oC
0.4125 a 129 a 233oC

CALOR DE VAPORIZACION: (Cal/g)

124.6 a 56.1 oC

CALOR DE FUSION: (Cal/g)

23.4

CALOR DE COMBUSTION:

7.373 Cal/g
426.8 Kcal/g (liquido)

CONTAMINACION: Seda artificial, Explosivos, Peliculas fotograficas, Tintes, Barnices y lacas, Cementos, Celuloide, Goma, Sintesis Quimica, Disolvente, Plasticos.

CONCENTRACION MAXIMA PERMISIBLE: 1000 ppm en aire.

TOXICIDAD:

ABSORCION.- Inhalación, Ingestión

PATOLOGIA.- Irritación, Depresión del sistema nervioso central.

SIGNOS Y SINTOMAS.- Eczema, Conjuntivitis y erosión corneal, Faringitis y bronquitis, Dolor de cabeza, Desvanecimiento, Gastritis con náuseas y vómitos, Obnubilación, Narcosis.

TEST DE DIAGNOSTICO.- Acetona en sangre por encima de 2 mg %.

TRATAMIENTO.- Lavado de ojos con agua, Lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gastrico, si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, sintomatico y de fortalecimiento general.

SECUELAS.- No se ha consignado ningun efecto permanente.

U S O S :

Solvente para acetileno, mezclas de adhesivos, Pielas y perfumes artificiales, alcanfor, resinas, limpiadores, tintes, desinfectantes, explosivos, se usa como medio de extracción, pinturas y barnices, medicinas, combustibles, ceras, esmaltes, en la industria de los plásticos.

B E N C E N O

SINONIMOS: Benzol, Nafta del alquitran de hulla, hidruro de fenilo.

FORMULA: C_6H_6

CARACTERISTICAS: Liquido incoloro inflamable.

PESO MOLECULAR: 78.1

PUNTO DE FUSION: 5.4 A 5.5 oC

PUNTO DE EBULLICION: 80.1oC (A 760 mmHg)

GRVEDAD ESPECIFICA: 0.8794(20/4) 0.8787(15/4)
7.34 lb/gal.

INDICE DE REFRACCION: 1.5014 1.5016 A 29oC

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/ cm)

| | |
|-------------|--------------|
| 31.6 a 20oC | 31.7 a 0oC |
| (aire) | (vapor) |
| 28.9 a 20oC | 29.0 a 20oC |
| 11.3 a 80oC | 18.8 a 100oC |

VISCOSIDAD: (centipoises)

| | |
|----------------------|--------------|
| 0.906 (aire) a 20 oC | 0.567 a 30oC |
| 0.763 a 10oC | 0.498 a 40oC |
| 0.654 a 20oC | 0.444 a 50oC |
| | 0.359 a 70oC |

RANGO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. en aire)

1.4 limite inferior
6.9 a 8 limite superior.

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 10 a 12 oF (cerrado)

CALOR DE VAPORIZACION: 94.4 Cal/g

170 Btu/lb

CALOR DE FUSION: 30.1 Cal/g a 15oC

54.9 Btu/lb

CALOR DE COMBUSTION: Kcal/g 782.3 (liquido)

CONTAMINACION: Impresion en huecograbado, detergentes, tintes y pinturas, fumigantes, lacas y barnices, sintesis quimica, explosivos, insecticidas, cuero, linoleo, fenol, goma, disolventes.

CONCENTRACION MAX. PERMISIBLE: 25 ppm en aire.

T O X I C I D A D :

ABSORCION: Inhalación, ingestión, percutáneo.

PATOLOGIA: El benceno se oxida en el cuerpo produciendo fenol, hipoplásia de médula ósea en exposiciones de menos de un año; las exposiciones mayores pueden producir hiperplasia, Necrosis central del hígado, depresivo del sistema central nervioso; leucemia ha sido descrita.

SIGNOS Y SINTOMAS:

AGUDOS: Euforia, excitación, dolor de cabeza, vértigo, discurso incoherente, narcosis, excitación del sistema nervioso central, luego depresión y muerte por parálisis de la vía respiratoria, irritación respiratoria y edema pulmonar. Gastroenteritis con vómitos y cólicos, irritación de la piel: eritema y vejigas.

CRONICOS: Anorexia y náuseas, pérdida de peso, fatiga y debilidad, dolor de cabeza, vértigos, nerviosismo e irritabilidad.

MANIFESTACIONES HEMORRAGICAS:

Palidez, espitaxis, petequias y purpura, perturbaciones menstruales.

CAMBIOS HEMATOLOGICOS:

Anemia aplástica, leucopenia, trombocitopenia, hemolisis, macrocitosis.

TEST DE DIAGNOSTICO: Fenol en orina por encima de 100 mg en toma de 24 horas. Sulfato de fenol en orina. Disminución de sulfatos inorgánicos en orina en un 15% o más

TRATAMIENTO:

AGUDO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, respiración artificial y oxígeno, si es necesario, estimulantes respiratorios: (nada de adrenalina), sintomático y de fortalecimiento general.

CRONICO: Tratamiento ordinario para las dicrasias de sangre, extracto hepático, transfusiones, cortisona.

SECUELAS:

la recuperación de la exposición aguda generalmente es pronta y completa, la incapacidad permanente como consecuencia de la exposición crónica es rara.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada con evacuación local con corriente de aire descendente cuando sea posible. tomas de muestra de la atmósfera. semanales. rotación del personal expuesto, mascarilla con adsorbente químico, trajes de goma protectores, determinación de sulfatos inorgánicos en orina a intervalos semanales o mensuales, recuento completo de sangre cada mes; eliminación de la exposición a los que tengan glóbulos blancos por debajo de 5000. o glóbulos rojos por debajo de 4000 000 en dos análisis sucesivos. excluir de la exposición a los individuos con historia o evidencia de enfermedades crónicas de la sangre.

U S O S :

Solvente para pieles artificiales, celulosa, aceites, resinas, ceras.

Blanqueador, desinfectante, intermediario en tintes, gasolinas, lacas, limpiador textil, medicinas, removedor de pinturas, perfumes, fenol, películas fotográficas, corcho, explosivos, detergentes, fumigantes.

SOLUBILIDAD: (g / 100 ml)

0.06 (en agua)

0.07 (en agua) a 22oC

infinitamente insoluble en alcoholes

infinitamente soluble en éter

infinitamente soluble en ac. acético

infinitamente soluble en acetona

infinitamente soluble en tolueno

soluble en cloroformo, disulfuro de

carbón, tetracloruro de carbono, y

aceites.

DENSIDAD LIQUIDA (a 760 mmHg ; 60oF)

0.881 g/ml

29.1 ° API

7.336 LB/GAL.

0.0113 g-mol

9.399 lb-mol/100gal

DENSIDAD GASEOSA: (a 760 mmHg ; 60oF)

2.695 sp.gr. aire = 1.00

205.7 lb/1000 aira ft.

35.7 ft³ gas/gal. liq.

267 vol. gas/ vol. liq.

34.6 ft³ vapor/ gas líquido

BUTIL CELOSOLVE

SINONIMOS: 2-butoxi-1-etanol, eter monobutilico
del atilenglicol, o-Butilatilenglicol, Butilglicol,
Etilenglicol- monobutiléter.

FORMULA: $C_4H_{10}OCH_2CH_2OH$

PESO MOLECULAR: 118.2

PUNTO DE EBULLICION: 171.2oC (a 760 mmHg)
166 a 173 oC (a 760 mmHg)

PRESION DE VAPOR: (mmHg)
0.6 a 20oC 2 a 30oC

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.9019 (20/20), 0.903 (20/4)
0.9188 (15/15)
7.5 lb/gal a 20oC

INDICE DE REFRACCION: 1.4190 a 20oC

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm) 31.5 a 25oC

VISCOSIDAD: (centipoises) 3.318 a 25oC

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 165 oF (abierto)
141 oF (cerrado)

CALOR ESPECIFICO: (Cal/goC) 0.593 (liquido)

USOS: Disolvente de lacas, albuminas, esmaltes,
grasas, nitrocelulosas, aceites, resinas, limpiador de
telas, disolvente de barnices, y removedor de
barnices. Excelente disolvente de aceites minerales.

SOLUBILIDAD: oo (en agua) ; oo (en alcoholes)
oo (en aceites).

DATOS ADICIONALES: coeficiente de expansion,
0.00087 de 10 a 30 oC
Temperatura de autoignición: 472oF
Densidad de vapor: 4.07

DIETILEN GLICOL

SINONIMOS: 2,2' - α , β -dihidroxi dietil eter, 2,2'- oxidiatanol, diglicol, di'-2-hidroxi etil eter, glicol eter.

FORMULA: $CH_2OHCH_2OCH_2CH_2OH$

CARACTERISTICAS: Prácticamente inoloro.
higroscópico, sabor dulce.

PESO MOLECULAR: 106.1

PUNTO DE FUSION: -10.5 a -6.5oC

PUNTO DE EBULLICION: 244.5 a 250oC (a 760 mmHg)
246oC (a 760 mmHg)
230 a 240oC (a 760 mmHg)
164oC (a 50 mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 1.132 a 0o ; 1.1177 a 20oC
1.118(20/20) ; 1.116(77/77)oF
9.31b/gal. a 20oC

INDICE DE REFRACCION: 1.4475; 1.4416 a 77oF

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm) 48.5 a 25oC

VISCOSIDAD: (poises)
0.50 a 15oC; 0.30 a 25oC
0.38 a 20oC;

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 275 a 290oF (abierto)
255oF (cerrado)

CALOR ESPECIFICO: Cal/9oC; 0.5509 (Liquido) a 20oC

CALOR DE VAPORIZACION: Cal/g 150 al punto de ebullición

USOS: Disolvente de nitrocelulosa, gomas, aceites, compuestos orgánicos, resinas, lacas y plásticos. Se utiliza en síntesis orgánicas, anticongelante para refrigeradores, lubricante y agente limpiador de telas, en la manufactura de resinas, y explosivos.

SOLUBILIDAD: oo (en agua); oo (en cloroformo)
soluble en alcohol, etilen glicol, eter, acetona, insoluble en benceno, tolueno, y tetracloruro de carbón.

DATOS ADICIONALES: Temp. de autoignición: 444oF
Temp. aparente de autoignición en el aire: 663oF
Conductividad eléctrica: 0.586×10^{-8} mhos
Punto de combustión: 293oF
Densidad de vapor: 3.66

HEXANO

SINONIMOS: metil n-butil metano. El hexano normalmente puede contener un 4% de metil ciclopentano, el n-hexano comercial contiene alrededor de 75% n-hexano y 25% de metil ciclopentano, algunas veces contiene otros hidrocarburos, su contenido de sólidos no exceda de un 0.008% en peso.

FORMULA: $CH_3(CH_2)_4CH_3$

CARACTERISTICAS: volátil, olor débil.

PESO MOLECULAR: 86.2

PUNTO DE FUSION: -94.3oC a -95.3oC

PUNTO DE EBULLICION: 69.0 oC (a 760 mmHg)
66 a 71oC (a 760mmHg)
67 a 69oC (a 760mmHg)
68.7oC (a 760mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.6603 (20/4)
0.66405(60/60)oF
0.659(20/4), 0.668(60/60)oF
0.65937(20/4)
5.56 lb/gal. a 60oF

INDICE DE REFRACCION: 1.37486 1.37536

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm)
20.5 a 0oC 13.4 a 68oC
18.4 a 24oC

VISCOSIDAD: (centipoises)
0.4012 a 0oC ; 0.248 a 50oC
0.3258 a 20oC ; 0.2288 a 60oC
0.2708 a 40oC

RANGO DE INFLAMABILIDAD (% vol de aire)
1.25 limite inferior
6.90 limite superior

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: -14.4oF (abierto); -7oF
(cerrado)

CALOR ESPECIFICO: (Btu/lboF)
144.77 a punto de ebullición
157.40 a 77oF

CALOR DE FUSION: (cal/g): 36.7 a 15oC

CALOR DE COMBUSTION: (Kcal/mol): 989.8 liquido

USOS: Disolvente

SOLUBILIDAD: (g/100ml)
0.0138 en agua a 15.5 oC
50.0 en alcohol a 33oC
soluble en eter
muy soluble en cloroformo

DATOS ADICIONALES: Peso de vapor puro: 3800 mg/l
Densidad de vapor: 2.97
Gravedad específica (gas ideal)
(aire=1.0), 3.4592
Gravedad API a 60oF 81.6 a 75.5
Temp. crítica: 234.8oC
Presión crítica: 29.6 atm.
Coeficiente de expansión:
0.00075 de 32 a 86oF
Temp. de autoignición: 477oF

ALCOHOL ISOPROPILICO

SINONIMOS: dimetilcarbinol, isopropanol, 2-
propanol, pseudopropil alcohol.

FORMULA: $CH_3CHOHCH_3$

CARACTERISTICAS: Tiene un olor semejante al de la
acetona con una nota afrutada, sabor a manzana, inflamable.

PESO MOLECULAR: 60.1

PUNTO DE FUSION: -89.5 a -88.5oC
-81 a -83oC
-85.8oC

PUNTO DE EBULLICION: 82.3oC (a 760mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA:

0.7862(20/20) ; 0.783 a 0.789
0.7854(20/4)
6.6 lb/gal a 20oC

INDICE DE REFRACCION: 1.37757 a 1.3780

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm)
21.7 a 20oC

VISCOSIDAD: (poises) 0.0215 a 24.4oC

RANGO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. de aire)
2.6 minimo

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 70oF (abierto)
56oF (cerrado)

CALOR ESPECIFICO: (cal/goC)
0.595 liquido a 20oC

CALOR DE VAPORIZACION: (cal/g): 159.2

CALOR DE FUSION: (cal/g): 21.4

CALOR DE COMBUSTION: (cal/g): 7950 (liquido)

USOS: Disolvente de alcaloides, gomas, aceites, lacas, varios compuestos orgánicos y para saborizantes de alimentos, germicida, antiséptico, linimento síntesis orgánicas, disolvente de celulosas ésteres.

TOXICIDAD:

SIGNOS Y SINTOMAS:

Inhalación: Irritación del tracto respiratorio, dolor de cabeza, náuseas.
Ingestión: Vértigo, dolor de cabeza, disminución de la presión sanguínea, náuseas, vómitos, hematemesis, anuria y uremia, hepatomegalia, anemia.

TEST DE DIAGNOSTICO:

Alcohol isopropilico en el aire espirado, alcohol isopropilico y acetona en orina.

TRATAMIENTO:

Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo, lavado gástrico, si se ha ingerido, seguido de un purgante salino, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS:
No se han consignado lesiones permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS:
Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con adsorbente químico, guantes de goma.

SOLUBILIDAD: oo (en agua): oo (en alcohol)
oo (en eter), miscible con disolventes ordinarios de lacas.

DATOS ADICIONALES: Coef. de expansión.
0.000630/gF
0.00107 de 10-a 30gC
Temp. de autoignición: 852gF
Densidad de vapor: 2.07
Cond. eléctrica: 35×10^{-7} mhos a 25gC

METANOL

SINONIMOS: alcohol metílico hidróxido de metilo, hidrato de metilo, carbinol.

FORMULA: CH_3OH

CARACTERISTICAS: venenoso

PUNTO DE FUSION: -97.3gC

PUNTO DE EBULLICION: 64.65gC (a 760mmHg)
64 a 66gC (a 760 mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.7960 a 15gC ; 0.7924 (20/20)
0.7928 (20/4)
6.6 lb/gal a 20gC

INDICE DE REFRACCION: 1.33118 a 14.5gC
1.329 a 20gC

TENSION SUPERFICIAL: (dinas/cm): 22.6

VISCOSIDAD ABSOLUTA: (milipoises): 3.93 a 20gC

RANGO DE INFLAMABILIDAD: (% vol. de aire)
6.7 mínimo
36 máximo

PUNTO DE INFLAMABILIDAD: 60oF (abierto)
54 a 57 oF (cerrado)

CALOR ESPECIFICO: (cal/g°C):
0.566 a 0oC, 0.600 a 20oC
0.645 a 25 a 43oC liquido

CALOR DE VAPORIZACION: (cal/g): 262.8 a 64.5oC

CALOR DE FUSION: (cal/g): 16.4

CALOR DE COMBUSTION: (cal/g): 5334 liquido

USOS: Disolvente de nitratos de celulosa, lacas,
gomas, resinas, y cera, tintes, curtidos,
plásticos,combustible.

CONC. MAX. PERMISIBLE: 200ppm en aire

TOXICIDAD:

ABSORCION: Inhalación
Ingestión
Percutáneo

PATOLOGIA: Se metaboliza dando
formaldehído y ácido fórmico, depresivo del sistema nervioso
central, edema cerebral, neuritis óptica y atrofia, necrosis
focal de hígado, congestión renal, edema pulmonar.

SIGNOS Y SINTOMAS: Dermatitis
eczematoidea, conjuntivitis, euforia, incoordinación
muscular, dolor de cabeza, vértigo, náuseas, vómitos
retortijones, abdominales, sudoración, debilidad, traqueítis,
bronquítis, narcosis, delirio, coma, fallo respiratorio,
cianosis, depresión cardiaca, neuritis periferal, acidosis,
albuminuria, convulsiones.

Perturbaciones visuales: Constricción
concéntrica de los campos visuales, disminución de la
agudeza visual, pupilas que no responden, dilatadas, dolor,
fotofobia, ceguera.

TEST DE DIAGNOSTICO: Alcohol metílico en
el aire espirado, orina y sangre, ácido fórmico en orina.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua,
lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del
cuerpo, hospitalizar, combatir el shock: oxígeno
estimulantes, si se indican.

Acidosis: Determinar el poder de combinación con CO_2 e acidez en orina a intervalos de una hora.

Lavado gástrico, si se ha ingerido, con solución de bicarbonato sódico al 4%.

Bicarbonato Sódico: 5-10g por vía oral cada hora, lactato sódico m/s:20 cc/Kg de peso del cuerpo por vía intravenosa, si es necesario,.

Sedación, si se indica, el sulfato de morfina se puede emplear para el dolor. Si la depresión respiratoria no es grave, el alcohol etílico por vía oral o intravenosa parece retardar el metabolismo del alcohol metílico, se han empleado también tiaminas y vitamina C, sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS: La ceguera y el daño de la función renal pueden ser permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS: Ventilación adecuada, gafas protectoras o pantallas para la cara, mascarilla con adsorbente químico, guantes, delantales y botas de goma, reconocimiento médico y del personal expuesto cada seis meses, incluyendo test de función visual, cuidadosa evaluación neurológica y estudios de las funciones de hígado y riñón. Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades de ojos, hígado, riñones y pulmones.

SOLUBILIDAD: oo (en agua) : oo (en alcohol)
oo (en eter)

DATOS ADICIONALES: Coeficiente de expansión:
0.000661/°F 0.00117/°C
Presión crítica: 78.7 atm.
Temperatura crítica: 240°C
Const. dieléctrica: 31.2 a 200C
Conduc. eléctrica: 4.4×10^{-7} mhos
Densidad de vapor: 1.11
Temp. de autoignición: 878°F

T O L U E N O

SINONIMOS:

Metilbenceno, Fenilmetano, Toluol.

FORMULA:

$C_6H_5CH_3$

CARACTERISTICAS: Inflamable. incoloro, destilado del alquitran de hulla.

PESO MOLECULAR: 92.1

PUNTO DE FUSION: -95.0oC

PUNTO DE EBULLICION:

110.5 A 110.8oC (a 760 mmHg)
109 a 111 oC (a 760 mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.86580 (20/4)

0.86234 (25/4)

0.869 A 0.873

7.24 lb/gal a 20oC

INDICE DE REFRACCION: 1.4950

1.4962 A 20oC

1.49782 A 16.4oC

RANGO DE INFLAMABILIDAD (% vol. en aire)

1.27 limite inferior

7.0 limite superior

PUNTO DE INFLAMABILIDAD:

40oF cerrado 45oF abierto

CALOR ESPECIFICO: (Btu /lb oF a 68oF) 0.4041

CALOR DE VAPORIZACION: (Cal/g) 86.5

(Btu/lb a punto de ebullición) 156.2, (Btu/lb a 77oF), 177.28.

CONTAMINACION:

Síntesis orgánica, Explosivos, Linóleo, Barnices, lacas, Disolventes, Combustible, Goma, Tintes, Pinturas.

CONCENTRACION MAX. PERM. 200 ppm en aire.

TOXICIDAD:

ABSORCION: Inhalación

PATOLOGIA: Irritante, Depresivo del sistema nervioso central, Lesión del Hígado

SIGNOS Y SINTOMAS: Dermatitis, Bronquitis y neumonitis, Anorexia, náuseas vómitos, hepatomegalia, fatiga y debilidad, dolor de cabeza, vértigo, incoordinación, irritabilidad, parestesias, narcosis, se ha consignado la anemia, conjuntivitis y quemaduras de la córnea, lesiones vacuolares finas de la córnea.

TEST DE DIAGNOSTICO: Tolueno en sangre, aumento de ácido hipúrico en orina, ácido benzoico por encima de 2 g en orina en 24 horas indica explosión.

TRATAMIENTO: Lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo sintomático y de fortalecimiento general.

SECUELAS: no se han consignado lesiones permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS:

Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con adsorbente químico, guantes de goma, reconocimiento médico anual del personal expuesto, con especial atención a los ojos y sistema nervioso e incluyendo recuento de sangre completo y estudios de la función hepática. Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades del sistema nervioso central e hígado.

SOLUBILIDAD: (gramos/100 g de solución)
0.047 a 16°C (en agua)
0.05 (agua en tolueno)
soluble en acetona, ácido acético
glacial y cloroformo, infinitamente soluble en alcohol y eter.

DENSIDAD DE VAPOR: 3.14

COEFICIENTE DE EXPASION: 0.000599 por °C
0.00107 a 10 (30 °C)

TEMPERATURA DE AUTOIGNICION: 1026°F

TEMPERATURA CRITICA: 320.6°C

PRESION CRITICA: 41.8 atms.

U S O S

Intermediario de tintes, esmaltes, explosivos, extracción de alcoholes, síntesis orgánica, perfumes sintéticos, caucho, cementos, solvente para lacas, gomas, pinturas, resinas, esmaltes sintéticos, varios tipos de celulosa y éters.

X I L E N O

SINONIMOS:

Tres isómeros, orto, meta, para.
Xilol, Dimetilbenceno.

DESCRIPCION:

Líquido incoloro, ligero, inflamable,
procedente de alquitran de hulla.

CONTAMINACION:

Aviación, síntesis química,
fotografía, desengrasantes, impresión, plásticos,
insecticidas, lacas, cuero, disolventes, resinas sintéticas,
cementos de goma, pinturas, combustibles.

CONC. MAX. PERMISIBLE:

200 ppm en aire.

TOXICIDAD:

ABSORCION:

Inhalación, Percutáneo.

PATOLOGIA:

Irritante, depresivo del
sistema nervioso central, posible lesión de hígado y
riñones.

SIGNOS Y SINTOMAS:

Conjuntivitis,
dermatitis, irritación del tracto respiratorio, disnea,
anorexia, náuseas, vómitos, fatiga, dolor de cabeza,
vértigo, incoordinación, irritabilidad, narcosis, anemia,
(queratitis del pulidor), lesiones vacuolares finas de la
córnea, parestesias de manos y pies.

TESTS DE DIAGNOSTICO:

Acido tolúrico en
orina, aumento de ácido hipúrico en orina, anemia
macrocítica y leucopenia.

TRATAMIENTO:

Lavado de ojos con agua,
lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del
cuerpo, oxígeno si se indica, sintomático y de
fortalecimiento general.

SECUELAS:

No se han consignado lesiones
permanentes.

MEDIDAS PREVENTIVAS:

Ventilación adecuada, gafas protectoras, mascarilla con adsorbente química, guantes de goma, reconocimiento médico anual del personal expuesto, con atención especial a los ojos y al sistema nervioso central, e incluyendo recuento completo de sangre y estudios de las funciones hepática y renal. Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades del sistema nervioso central, hígado, riñones y sangre.

m- XILENO:

SINONIMOS:

1,3 Dimetilbenceno. m- xilol

FORMULA: $C_6H_4(CH_3)_2$

PESO MOLECULAR: 106.2

PUNTO DE FUSION: -53.6oC. -47.9oC

PUNTO DE EBULLICION: 138.8 a 139.1 (a 760 mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA:

0.8684 A 15oC
0.8641 (20/4)
0.8670 (17/4)
al vacío 0.86412 (20/4)
0.86875 (60/60)oF

INDICE DE REFRACCION:

1.49962 A 14.9 oC
1.49715 A 20.0 oC

CALOR ESPECIFICO: (Btu/lb/oF a 36.1oF)
0.395

CALOR DE VAPORIZACION: (Btu/lb)

147.4 al punto de ebullición
172.75 a 77oF

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua, muy soluble en alcohol y eter.

DATOS ADICIONALES: Gravedad específica en gas

(ideal): (aire=1) 3.6650
Gravedad API(a 60oF), oAPI 31.4
Densidad líquida (en vacío) a
60oF., 7.2430 lb/gal.
Temp. crítica: 654.3oF
Presión crítica: 526 psia

o - XILENO

SINONIMOS: 1,2-dimetilbenceno, o- xilol

FORMULA: $C_6H_4(CH_3)_2$

PESO MOLECULAR: 106.2

PUNTO DE FUSION: -29 a -25.2oC

PUNTO DE EBULLICION: 144.4oC (a 760mmHg)

GRAVEDAD ESPECIFICA: 0.8745 (20/4)
0.881 (20/4)
en vacio 0.88005 (20/4)
0.88465 (60/60)oF

INDICE DE REFRACCION: 1.50777 a 15.5oC
1.50523 a 20oC

CALOR ESPECIFICO: (Btu/lb)oF a 71.8oF
0.414

CALOR DE VAPORIZACION: (Btu/lb)
149.1 a el punto de

ebullición, 157.9 a 77oF

SOLUBILIDAD: Insoluble en agua, muy soluble en alcohol y eter.

RANGO DE INFLAMABILIDAD: (% vol de aire)
1.0 (limite inferior)
6.0 (limite superior)

PUNTO DE FLASHEO: 63oF (cerrado)
75oF (abierto)

DATOS ADICIONALES: Temp. de autoignición: 924oF
Densidad de vapor: 3.66 a 3.7
Gravedad esp. de gas (ideal)
(aire =1.0), 3.6650
Densidad líquida:(en vacio) a
60oF., 7.3755 lb/gal.
Temp. crítica: 677oF
Presión crítica:542 psia
Coef. de exp. líquido: 0.00054
de 32 a 104oF.
oAPI (a 60oF) 28.5

CAPITULO TRES

METODOS DE ANALISIS
DE CARACTERIZACION DE DISOLVENTES
INDUSTRIALES

CROMATOGRAFIA DE GASES

INTRODUCCION HISTORICA:

A continuación se considera el origen y evolución que ha seguido la Cromatografía hasta llegar a ser uno de los métodos de análisis y preparación de productos, más importantes en el campo de la Química actual. ©

1850: F.F Runge comprobó que los cationes inorgánicos se separan por migración diferencial cuando se deposita una solución que los contenga sobre un material poroso, como papel.

1900: D.T. Day, En el primer Congreso de Petróleo (Paris), comunicó haber observado que, al pasar el Petróleo por un lecho de tierras adsorbentes, el líquido resultante presenta distinta composición que la inicial (lo cual indica adsorción de algunos componentes), y además que el adsorbido es de diferente composición y distintas alturas de lecho, siendo ésta la primera comunicación de cromatografía en columna.

1903: Tswett Utilizó la Cromatografía en columna separando los componentes de extractos vegetales coloridos, de lo cual parece ser que derivó el término <cromatografía> para estos procesos de separación.

1931: Kuhn y Lederer separan carotenos y xantofilas en columnas cromatográficas a partir de extractos líquidos.

1941: Martin y James vuelven a poner en juego la idea de cromatografía de gases, comenzando a desarrollarla en los campos teórico y práctico.

1952: Martin y James utilizan por primera vez la cromatografía de gases, realizando, mediante esta técnica, la separación de algunos ácidos grasos volátiles.

1954: N.H. Ray publica una colección de cromatogramas que demuestran la posibilidad de extender el campo de la cromatografía de gases a la investigación de muchas especies orgánicas e inorgánicas.

1955 Evans y Tatlow realizan separaciones de componentes en muestras de entre 0,5 y 10g, tamaños de muestra enormes comparados con los de orden de 10⁻⁶ g, utilizados en aplicaciones analíticas, iniciándose de este modo el camino de la cromatografía de gases preparativa.

1958 Golay propone columnas capilares sin relleno, comenzando su desarrollo.

A partir de 1955 se observa, en los campos científico y técnico, un avance vertiginoso de la cromatografía de gases, ampliándose constantemente sus aplicaciones, aumentando cada vez más su explicación teórica e investigándose cada día técnicas y aparatos nuevos.

FUNDAMENTOS Y TÉCNICAS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES

En la cromatografía de gases la fase móvil está integrada por la mezcla a resolver y, la mayoría de los casos, por un gas no retenible o inerte adicional, que sirve para llevar en sí o para empujar la mezcla y los componentes después de su separación. Este gas inerte recibe el nombre de gas portador.

La fase estacionaria puede ser un sólido, en cuyo caso la retención selectiva de los componentes de la mezcla a resolver se debe a fenómenos consecutivos de adsorción y desadsorción o por un líquido depositado sobre un soporte sólido, en cuyo caso los fenómenos son de absorción y desabsorción. El soporte sólido puede ser un relleno de la columna o bien la pared interior del tubo que la forma.

La separación de los componentes de la mezcla a resolver se realiza en el tiempo, emergiendo de la columna cada uno de ellos por separado. A la salida de la columna cromatográfica se encuentra un dispositivo de análisis o uno de recolección, capaces de realizar sus funciones respectivas también en el tiempo.

La cromatografía de gases se ha impuesto actualmente, como método de separación en los campos analítico y preparativo, por ser simple en su fundamento y desarrollo, por la sencillez de su manejo, por la rapidez con que se efectúan las separaciones y porque, en la mayor parte de los casos, la separación y la precisión alcanzables son altamente satisfactorias.

Visto el fundamento de la cromatografía de gases, vamos a considerar a continuación la panorámica de técnicas diferentes a que da lugar, derivadas de las posibilidades de la fase estacionaria, de la fase móvil y de lo que se haga con los componentes a su salida de la columna.

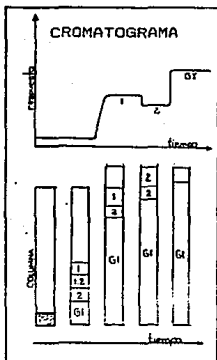
La fase estacionaria determina dos vías, cromatografía gas-sólido o de adsorción, o líquida soportada por un sólido inerte, cromatografía gas-líquido o de absorción.

La fase móvil es origen de más posibilidades, que se desprenden de la relación entre el gas portador y la mezcla o componentes migrantes. A continuación se verán las posibilidades más importantes.

SEPARACION POR DESPLAZAMIENTO:

La separación por desplazamiento se realiza introduciendo la mezcla a resolver por el principio de la columna; a continuación se hace pasar a dicha columna una corriente de gas que se encuentre saturado de un vapor, fuertemente retenible por la fase estacionaria, el cual, a su paso, ira substituyendo a los componentes retenidos con menos fuerza. Este gas saturado de vapor actúa como una especie de émbolo gaseoso, que va empujando los componentes a lo largo de la columna. En la figura 3-1 se representa la marcha de la separación por desplazamiento mostrando la migración de los componentes a lo largo de la columna junto con el gas impulsor. En la parte superior de la figura se encuentra representado un cromatograma que se supone obtenido disponiendo algún medio detector, a la salida de la columna, que produzca una respuesta ante la presencia de cada componente o del gas impulsor.

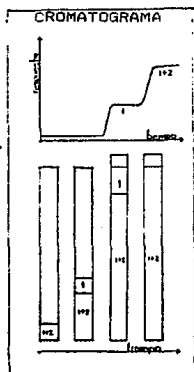
FIGURA 3-1 SEPARACION POR DESPLAZAMIENTO



SEPARACION FRONTAL:

En la separación frontal se introduce en la columna la mezcla a resolver junto con un gas portador de una forma estacionaria en lo que se refiere a la alimentación, pues la concentración de mezcla en el gas portador debe mantenerse constante. A la salida de la columna van apareciendo los componentes en orden inverso a su retención, y al final emerge una mezcla de componentes y gas portador similar a la alimentación. Este método no solo presenta el inconveniente práctico de que debe mantenerse durante la operación la composición de la alimentación constante, sino que, además, es de poco valor separativo. En la figura 3-2 puede apreciarse la marcha de la separación frontal.

FIGURA 3-2 SEPARACION FRONTAL

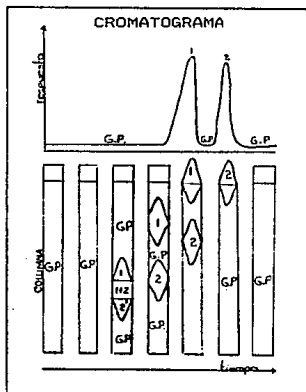


SEPARACION POR ELUCION:

La separación por elución es la forma de trabajo más frecuente en la cromatografía de gases. Aquí el gas portador circula a lo largo de la columna de un modo continuo durante la operación. En un momento dado se introduce en la corriente de gas portador una muestra de la mezcla a resolver en estado vapor.

El gas portador arrastra a los componentes a lo largo de la columna, donde se producen de forma paulatina y sucesiva los procesos de retención y liberación de los componentes a distintas velocidades, dependientes del poder de atracción que muestra la fase estacionaria sobre cada uno de los componentes que integren la mezcla. Como resultado los componentes migran a lo largo de la columna a velocidades diferentes, por lo cual, dado que todos deberán recorrer la misma distancia, que es la longitud de la columna, se realiza su separación en el tiempo emergiendo de la columna, diferenciados en el mismo. La marcha de la separación por elución puede apreciarse en la ffgura 3-3.

FIGURA 3-3 SEPARACION POR ELUCION



Existen otras técnicas menos frecuentes, derivadas también de las posibilidades que se originan en el manejo de la fase móvil que han sido reseñadas por Khukhovitski.®

Otra clasificación de las técnicas cromatográficas se deriva de lo que se haga con los componentes una vez realizada su separación, aunque tal clasificación no está relacionada directamente con la propia separación cromatográfica.

La cromatografía analítica directa realiza el análisis de los componentes resueltos por la columna haciéndolos pasar por un detector apropiado que midiendo alguna propiedad del gas que lo atraviesa, proporciona alguna respuesta o señal indicadora de la concentración del componente que en un momento dado pase arrastrado por el gas portador. Esta es la forma más frecuente de utilizar la cromatografía de gases con fines analíticos.

RESUMEN SOBRE LO VISTO EN CROMATOGRAFIA DE GASES

En los métodos cromatográficos, la separación se consigue casi siempre haciendo fluir la mezcla a través de una columna de adsorbente. Los componentes emergen de la columna a tiempos diferentes, y pueden ser recogidos como fracciones separadas. Los modernos equipos de cromatografía permiten estandarizar y controlar cada etapa del proceso de separación.

La cromatografía de gases es uno de los métodos físicos de separación más eficaces que se conocen: cada componente de una muestra suministra tres unidades de información: posición, altura y anchura de los picos en el cromatograma. La posición - un solo parámetro expresado cuantitativamente como dato de retención - suministra la información cualitativa y los otros proporcionan la información cuantitativa.

Para simplificar el problema del análisis cualitativo se supone que el cromatograma se ha registrado en las condiciones óptimas, los picos están totalmente separados con resolución superior a la unidad y que cada uno de ellos corresponde a un solo compuesto. En los casos favorables es posible identificar los componentes por la posición de los picos, pero por lo general la ambigüedad es tan grande que el analista ha de completar la información con la obtenida por otros métodos analíticos, siendo preferibles las técnicas multiparamétricas, como la espectrometría de masas o la espectroscopía de infrarrojo.

No existe un método general aplicable a todos los problemas prácticos, la información cromatográfica cualitativa depende del conocimiento previo de la composición de las muestras y casi siempre se han de combinar varias de las operaciones incluidas en la tabla 3-5 para conseguir identificaciones fiables.

A pesar de los inconvenientes del método, la cromatografía de gases en combinación con otras técnicas es el instrumento más eficaz conocido hasta la fecha para determinar la composición cualitativa de mezclas complejas de compuestos orgánicos.

TABLA 3-5:³

A D S O R B E N T E S

| | TIPO | SUPERFICIE (m ² /g) | TEMP. MAX. C |
|----------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| Carbon activo | | | |
| Chromosorb 101 | STY-DVB | <50 | 275 |
| Chromosorb 102 | STY-DVB | 300-400 | 250 |
| Chromosorb 103 | poliestireno reticulado | 15-25 | 275 |
| Chromosorb 104 | ACN-DVB | 100-200 | 250 |
| Chromosorb 105 | poliaromatico | 600-700 | 250 |
| Chromosorb 106 | poliestireno reticulado | 700-800 | 250 |
| Chromosorb 107 | acrilato reticulado | 400-500 | 250 |

ADSORBENTES

CAMPOS DE APLICACION.

| | |
|----------------|--|
| Carbon activo | gases (H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ , CO) , hidrocarburos hasta C ₃ |
| Chromosorb 101 | ácidos grasos libres, alcoholes, glicoles. |
| Chromosorb 102 | gases y sustancias de bajo peso molecular. |
| Chromosorb 103 | aminas, amidas, hidracinas. |
| Chromosorb 104 | nitrilos, nitroparafina, óxidos de nitrógeno. |
| Chromosorb 105 | gases, sustancias orgánicas de hasta un punto de ebullición de 200 C aproximadamente. |
| Chromosorb 106 | ácidos grasos de C -C de alcoholes de C -C . |
| Chromosorb 107 | diversos compuestos especialmente formalina. |

Chromosorb. Marca registrada de Johns-Manville Corp., New York, USA

EL CROMATOGRÁFO DE GASES:

INTRODUCCION:

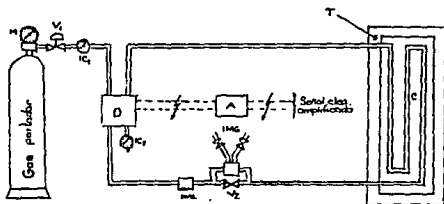
En 1954⁴ se introdujo en el mercado el primer cromatógrafo de gases comercial. Rápidamente fue aceptado como un importante instrumento para el análisis químico tanto en la investigación como en la industria. Con igual rapidez se han ideado y desarrollado perfeccionamientos, accesorios, complementos y variantes, que no han cesado de aparecer hasta la fecha.

Más tarde se comenzó a desarrollar aparatos capaces para realizar la cromatografía preparativa en pequeña escala, que actualmente tienen muchas aplicaciones en la investigación y en industrias, tales como la farmacéutica, que requieren separaciones muy cuidadas de productos de gran valor en pequeñas cantidades.

Un cromatógrafo de gases no es más que la concatenación funcional de una serie de elementos, y en principio es un aparato sencillo. Con el fin de sistematizar los componentes de un cromatógrafo de gases se les va a separar en: elementos esenciales que debe llevar cualquier cromatógrafo y elementos propios de un cromatógrafo analítico o de uno preparativo.

ELEMENTOS ESENCIALES:

Los elementos esenciales pueden verse ordenados en el esquema de la figura 3-4.



ELEMENTOS ESENCIALES DE UN CROMATOGRÁFO DE GASES

Se dispone de una fuente de gas portador, que puede ser una bala de gas, un depósito o un gasometro. A la salida de la fuente deberá disponerse de un monorreductor que regule la presión de salida del gas (M), así como un sistema para la regulación y medida del caudal del mismo (V_1) e (IC_1), respectivamente.

Una conducción llevará el gas portador hasta el detector (D) y después a los sistemas de inyección de muestra.

En general, los sistemas de inyección de muestras dependen de su construcción del estado físico de las mismas. En el caso de que las muestras a introducir sean gaseosas, el sistema (IMG) suele ser una cámara que, mediante dos conexiones, puede ser atravesada por una corriente del gas a introducir; cuando se considera que en la cámara solamente se encuentra el gas de la muestra se corta la corriente del mismo a través de la cámara, quedando ésta de momento aislada. En el momento que se quiera introducir la muestra gaseosa en la columna se cerrará la llave de paso (V_2), poniendo la cámara en el circuito del gas portador, con lo que éste arrastrará la muestra gaseosa hacia la columna. En el caso de que las muestras sean líquidas, y en algunos casos sólidos vaporizables, el sistema de inyección (IML) es un pequeño recinto en serie con el circuito del gas portador, que se encuentra separado del exterior por un tapón de un material perforable y que, cesada la perforación recupera su impermeabilidad inicial.

La introducción de la muestra líquida se realiza por inyección de la misma a la cámara mediante una jeringa especial provista de una aguja hipodérmica. La cámara se mantiene a una temperatura elevada, por lo que la muestra se vaporizará inmediatamente.

A la salida del sistema de inyección, una conducción llevará el gas portador, junto con la muestra, en el momento en que ésta este en circuito, hasta la entrada de la columna (C).

La columna cromatográfica es el elemento definidor de un cromatógrafo y en el cual se realiza la separación. Dentro de la misma se encuentra la fase estacionaria, que puede ser un relleno sólido o un líquido, dispuesto bien sobre un relleno sólido bien sobre el lado interno de la pared del propio tubo.

El tubo de la columna puede ser de vidrio, en uno o varios tramos conectados convenientemente, o de un metal que sea inatacable por los componentes de la mezcla a resolver.

Generalmente se suelen fabricar las columnas cromatográficas en acero inoxidable, y en algunos casos de cobre.

Las columnas metálicas presentan la ventaja de que se pueden plagar, una vez llenas de fase estacionaria, con lo cual pueden ser colocadas dentro de un espacio de dimensiones discretas.

La columna se encuentra situada dentro de un recinto termostataado (T), ya que, como se verá en su momento, la temperatura influye de modo importante en la retención de los componentes por la columna, y por tanto, en la separación de los mismos: por ello, interesa que la temperatura sea constante a lo largo de toda la columna, y en todo caso perfectamente controlable. Existen diversas formas de sistemas termostataados, pero, por lo general, imponen que la columna se encuentre plegada en su interior.

A la salida de la columna la corriente gaseosa pasa al detector (D), ya que se utiliza para realizar el análisis de los componentes ya sea separados por la columna o simplemente para indicar la salida de los mismos si no se desea su análisis. El fundamento genérico de la mayoría de los detectores es la medida de una propiedad de los gases, realizando una comparación entre el gas portador puro, que atraviesa el detector, y el gas que sale de la columna integrado por gas portador y, en su momento, el componente que salga de la columna ya separado de los demás.

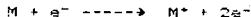
El detector suele estar construido de forma que la medida comparativa que realiza, de la propiedad de los gases en que se basa, se ponga de manifiesto en forma de una señal de tipo eléctrico, que se transmite, mediante un circuito adecuado, a un colector y amplificador de la señal (A). Este sistema proporciona una señal eléctrica amplificada de la cual se pueden hacer diversos usos: indicarla, registrarla gráficamente, utilizarlo como dato para elaboración posterior, aplicarla al accionamiento de algún dispositivo mecánico etc.

Finalmente a la salida de la corriente gaseosa del detector es conveniente realizar la medida del caudal de la misma, por lo cual se dispone de un segundo indicador de caudal (IC₂). Esta medida, aparte del interés que tiene como dato, según se verá más adelante, es conveniente para detectar posibles fugas de gas en los diversos elementos que integran el aparato.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

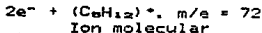
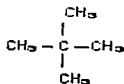
La espectrometría de masas es básicamente una técnica en la que los iones obtenidos de una sustancia, en general orgánica se separan según su relación de masa a carga iónica dando lugar, una vez registrados en forma adecuada, al espectro de masas característico de la citada sustancia.

El vapor de la muestra que se somete a un análisis espectrométrico de masas se ioniza positivamente a baja presión (10^{-8} , 10^{-7} mmHg) por bombardeo con electrones de baja energía (12-100 eV), según el proceso.



Para que este proceso tenga lugar, el electrón debe poseer una energía igual o superior al potencial de ionización de la muestra. Para la mayoría de las moléculas orgánicas dicho potencial oscila entre los 7 y los 15 eV. por encima de estos valores todo exceso de energía del ión molecular (M^+) dará lugar a disociaciones unimoleculares y reordenamientos intramoleculares hasta formar un cuadro característico de fragmentos iónicos positivos.

De acuerdo con la teoría estadística de la espectrometría de masas, propuesto por ROSENSTOCK⁵ y colaboradores, el ión molecular (M^+) no se disocia inmediatamente. Primero adquiere una distribución al azar. Cada tipo de ion detecta una razón particular de masa a carga, o valor m/e. La carga es 1 para la mayoría de estos iones, de manera que m/e representa su masa. Para el neopentano por ejemplo tenemos:



| (C_5H_9) ⁺ | (C_5H_8) ⁺ | (C_2H_5) ⁺ | (C_2H_3) ⁺ y otros | |
|---|---|---|---|--------|
| 57 | 41 | 29 | 27 | m/e |
| 100 | 41.5 | 38.5 | 15,7 | Int.R. |
| Pico base | | | | |

EL ESPECTROMETRO DE MASAS:

El método más común de espectrometría de masas se basa en la deflexión de iones que se mueven en un campo magnético. Un instrumento característico consiste en una cámara de bombardeo, en la que se introduce una minúscula cantidad de muestra en forma de vapor. La cámara y sus partes complementarias se mantienen bajo un fuerte vacío, lo que permite trabajar incluso con sólidos de presiones de vapor muy bajas. Los iones positivos generados por el bombardeo de electrones o por la fragmentación subsiguiente del ión molecular, son acelerados mediante unas placas cargadas negativamente situadas en uno de los extremos de la cámara. Algunos de los iones pasan a través de unas rendijas situadas en el centro de las placas de aceleración y penetran en un tubo colocado en un campo magnético. A medida que los iones pasan por el campo magnético, sufren una deflexión en relación con su velocidad, carga y masa.

Si simplificamos nuestra descripción suponiendo que todos los iones poseen una única carga positiva y que llevan la misma velocidad al penetrar en el campo magnético, hallaremos que al grado de deflexión es inversamente proporcional a la masa de cada fragmento, es decir, que los fragmentos más ligeros sufrirán mayor deflexión que los mayores. Por último, los iones llegan a un colector de iones, en donde son detectados, para lo cual se genera una señal electrónica en el colector, que es ampliada antes de ser finalmente registrada. Con frecuencia los datos van a parar directamente a un ordenador que genera el espectro de masas en forma digital o como diagrama de barras. El barrido de la muestra se consigue, bien variando el campo magnético, bien variando la velocidad de los iones. Los resultados se registran en función de la relación de masa con respecto a carga (m/e).

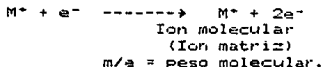
Los espectros de masas pueden utilizarse de dos modos generales: (a) para comprobar la identidad de los compuestos, y (b) para ayudar a establecer la estructura de una sustancia nueva.

Se demuestra que dos compuestos son idénticos, por el hecho de tener propiedades físicas idénticas: punto de fusión, de ebullición, densidad, índice de refracción, etc. Cuanto mayor es el número de propiedades físicas medidas, tanto más grande es la evidencia.

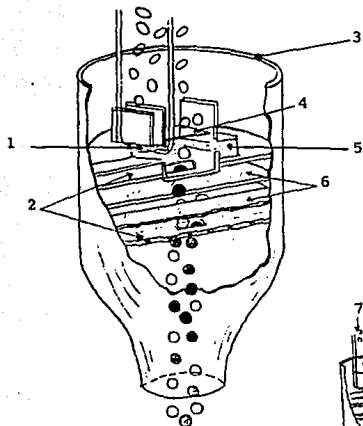
Pues bien, un solo espectro de masas comprende docenas de propiedades físicas, que presenta las abundancias relativas de docenas de fragmentos diferentes. Si determinamos el espectro de masas de un compuesto desconocido y encontramos que es idéntico al de una sustancia de estructura conocida ya descrita, concluimos, sin menor duda, que ambos son idénticos.

El espectro de masas ayuda a establecer la estructura de una sustancia nueva de varias maneras diferentes: dar un peso molecular exacto; dar una fórmula molecular o, al menos, reducir las posibilidades a muy pocas. Puede también, indicar la presencia de ciertas unidades estructurales en una molécula.

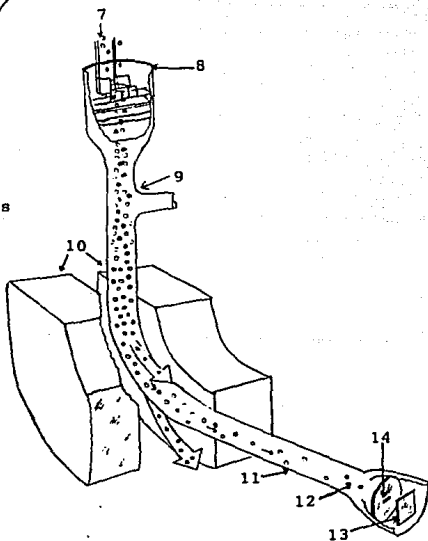
Al eliminar un electrón de la molécula original, se genera el ion molecular (o ion matriz), cuyo valor m/e es evidentemente el peso molecular del compuesto. A veces, el pico M^+ es el base y puede reconocerse fácilmente. Sin embargo, a menudo no lo es, incluso puede ser muy pequeño, lo que requiera un trabajo considerable para ubicarlo. Una vez identificado, da el peso molecular más exacto que puede medirse.



Podría pensarse que el máximo M^+ sería el pico del valor m/e más alto, lo que no es así. La mayoría de los elementos se encuentran naturalmente en forma de varios isótopos. Por lo general predomina ampliamente el más liviano, siendo más escasos los más pesados. La siguiente tabla reúne las abundancias relativas de algunos isótopos pesados.



- 1.- Filamento
- 2.- Placas aceleradoras de iones
- 3.- Fuente iónica
- 4.- Placa de repulsión
- 5.- Haz de electrones
- 6.- Placas de enfoque de los iones
- 7.- Sist. de entrada
- 8.- Fuente iónica
- 9.- A la bomba de vacío
- 10.- Imán
- 11.- Tubo analizador
- 12.- Haz de iones separados
- 13.- Colector de iones
- 14.- Rendija de salida de iones



Esquema de un Espectrómetro de Masas

ABUNDANCIA DE ALGUNOS ISOTOPOS PESADOS ⁶

| Isótopo Pesado | Abun. Rel. o peso atom. |
|------------------|-------------------------|
| ¹ H | 0,015% |
| ¹² C | 1,110% |
| ¹⁴ N | 0,370% |
| ¹⁶ O | 0,200% |
| ³² S | 0,780% |
| ³⁴ S | 4,400% |
| ³⁷ Cl | 32,500% |
| ⁸¹ Br | 98,000% |

El peso molecular que generalmente se determina y con el que se trabaja es la suma de los pesos atómicos promedio de los elementos, por lo que refleja la presencia de estos isótopos pesados. Sin embargo, esto no es cierto con respecto al peso molecular obtenido del espectro de masas: en él, el máximo M* se debe sólo a moléculas que contienen el isótopo más común de cada elemento.

Si consideramos el benceno como ejemplo. El pico M*, m/e 78, sólo se debe a iones de fórmula C₆H₆⁺. Hay un pico en m/e 79, correspondiente a M + 1, debido al C₆¹³CH₅⁺ y al C₆H₅D⁺. Hay uno M + 2 en m/e 80, debido al C₆¹³C₂H₄⁺, C₆¹³CH₄D⁺ y C₆H₄D₂⁺. Ahora, debido a la baja abundancia natural de la mayoría de los isótopos pesados, estos picos isotópicos son, por lo general, mucho menos intensos que el M*; el que sean menos intensos dependerá de los elementos a los que se deben. En el caso del benceno, los máximos M + 1 y M + 2 corresponden al 6,75% y 0.18%, respectivamente, de la intensidad de M*. (Sin embargo la tabla anterior indica que un compuesto monoclorado tendría un pico M + 2 con alrededor de un tercio de la intensidad de M*, y uno monobromado tendría picos M y M + 2 de intensidades aproximadamente iguales).

Estos máximos isotópicos permiten determinar la fórmula molecular del compuesto. Conociendo las abundancias naturales relativas de los isótopos, puede calcularse, para cualquier fórmula molecular, la intensidad relativa que es de esperar para cada pico isotópico: M + 1, M + 2, etc. Como ejemplo, consideremos una sustancia para la cual M* vale 44. El compuesto podría ser (entre otras posibilidades menos probables) N₂O, CO₂, C₂H₄O, o C₃H₈. Utilizando la tabla 3-6 se seleccionara sin dificultad la fórmula más probable, de acuerdo con los datos espectrales.

TABLA 3-6 INTENSIDADES CALCULADAS DE PICOSISOTOPICOS

| | M | M + 1 | M + 2 |
|---------------------------------|-----|-------|-------|
| N ₂ O | 100 | 0,80 | 0,20 |
| CO ₂ | 100 | 1,16 | 0,40 |
| C ₂ H ₄ O | 100 | 1,91 | 0,01 |
| C ₂ He | 100 | 3,37 | 0,04 |

Finalmente, el estudio de compuestos de estructura conocida comienza a revelar los factores que determinan dónde los fragmentos tienden a descomponerse en una estructura determinada.

Bajo condiciones energéticas de trabajo, pueden producirse reordenamientos extensos que complican la interpretación de resultados, pero también se están reconociendo ciertos esquemas. la dirección de las transportaciones es hacia los iones más estables. a medida que estos conocimientos se acumulan, se invierte el proceso: se deduce la estructura de un compuesto desconocido, según el tipo de fragmentación que sufre.

CONSIDERACIONES PRACTICAS DEL ACOPLAMIENTO
CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS

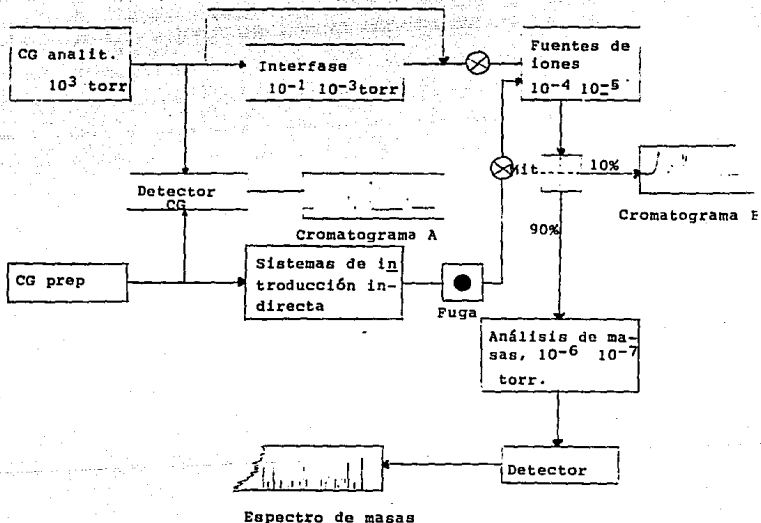
Puesto que el espectrómetro de masas es capaz de proporcionar información estructural sobre muestras de diversa índole, incluso cuando solo se dispone de cantidades del orden de 10^{-8} a 10^{-11} g de las mismas, resulta en particular adecuado para el análisis directo de los compuestos eluidos de la columna de un cromatógrafo de gases. Sin embargo, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas son básicamente incompatibles en relación a sus presiones de operación. Típicamente un sistema de cromatografía de gases opera a presión atmosférica, lo que equivale a unos 760 torr (1 torr=1mmHg). Por otra parte, un espectrómetro de masas requiere un vacío de unos 10^{-6} a 10^{-7} torr, con objeto de evitar procesos de colisión de iones con moléculas de aire, lo cual produciría una pérdida considerable de sensibilidad y resolución.

Por el contrario, ambas técnicas tienen dos importantes características en común por el hecho de que los dos trabajan con muestra en fase vapor y con cantidades del orden del micrograma o inferiores. En cromatografía de gases se precisan de 10^{-6} a 10^{-10} g y en espectrometría de masas de 10^{-8} a 10^{-11} g, representando estos límites inferiores los límites prácticos de detección de ambas técnicas.

Por fortuna, la incompatibilidad en las presiones de trabajo puede resolverse de modo eficaz por medio de interfases para la reducción de presión colocadas como conexión entre los dos instrumentos, lo cual hace posible la operación combinada y simultánea de un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas.

Aparte de la necesidad de colocar en la mayoría de los casos una interfase adecuada entre el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas para su operación combinada, es conveniente disponer en el espectrómetro de masas de un sistema monitor de ionización total (MIT) figura 3-7. Dicho sistema, desempeña un papel primordial en los sistemas cromatografía de gases-espectrometría de masas para la obtención del registro cromatográfico. En los sistemas combinados directos, la fuente iónica del espectro de masas actúa como un detector de ionización, siendo su respuesta proporcional a la concentración de los compuestos eluidos del cromatógrafo de gases. Por intercepción total o parcial de haz de iones a su salida de la fuente de ionización y su consiguiente amplificación, es posible registrar en cada instante el proceso de ionización de los distintos componentes. Puesto que la señal obtenida de esta forma es proporcional a la concentración, el registro corresponderá al cromatograma de la muestra que se está analizando.

FIGURA 3-7



Esquema básico de los componentes de un sistema Cromatografía de Gases- Espectroscopía de Masas combinado

Si no se dispone de monitor de ionización en el espectrómetro de masas puede obtenerse el correspondiente cromatograma dirigiendo una parte del caudal de salida del cromatógrafo de gases a un detector convencional (catarómetro, ionización de llama etc.) y el resto al espectrómetro de masas. Este método puede introducir desfases del orden de varios segundos entre el instante de detección del pico cromatográfico (cromatograma A Fig. 3-7) y su llegada e ionización en el espectrómetro de masas (cromatograma B Fig. 3-7). La magnitud de dicha desfase es función de la distancia o longitud de la conexión entre el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas y puede regularse o suprimirse a voluntad.

VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA TECNICA COMBINADA
CROMATOGRAFIA DE GASES- ESPECTROMETRIA DE MASAS

VENTAJAS:

1.- Las muestras no necesitan ser aisladas o purificadas antes del análisis. De hecho, el tratamiento previo de las mismas es mínimo.

2.- Admite cualquier tipo de muestra mientras ésta se pueda volatilizar.

3.- Permite el estudio de sustancias que se descomponen fácilmente en contacto con la atmósfera.

4.- Permite una confirmación precisa y/o determinación de la estructura de la sustancia que se estudia.

5.- Permite establecer con rapidez la identidad de nuevos compuestos o derivados para los que no se dispone de patrones de referencia.

6.- Es una técnica sensible y rápida en extremo. Entre la introducción de la muestra y la determinación de una sustancia previamente desconocida sólo se interponen a veces unos minutos.

7.- Permite la rápida determinación y localización de isótopos estables en trabajos biosintéticos.

8.- Muy útil para seguir el curso de reacciones a microescala.

9.- Permite adquirir información sobre la composición de cualquier sección de un pico cromatográfico no homogéneo.

Por ejemplo, en el caso de que dos compuestos no hayan sido separados con perfección por el cromatógrafo de gases es en general posible determinar su naturaleza a partir del espectro de masas.

10.- Su campo de acción es tan amplio como el de la cromatografía de gases.

11.- La combinación cromatografía de gases-espectrometría de masas permite suficiente exactitud en la medición de masas para establecer composiciones empíricas.

LIMITACIONES:

1.- La selección del gas portador en la mayoría de instrumentos se limita al helio, debido a su elevado potencial de ionización.

2.- El flujo de la columna de cromatografía de gases viene limitado por el tipo de interfase utilizado y la capacidad de evacuación del sistema de vacío.

3.- La elección de fase líquida para el cromatógrafo de gases depende de su estabilidad térmica por cuestiones de arrastra de fase.

4.- Cualquier ruido de fondo excesivo debido, por ejemplo, a una fuga de aire o demasiado arrastra de la fase estacionaria limita el nivel de detección del sistema.

5.- El gasto inicial y costos de manutención son generalmente elevados en comparación con otras técnicas.

6.- El enorme volumen de datos que puede producir un sistema cromatografía de gases-espectrometría de masas operando a pleno rendimiento exige la utilización de ordenadores para su evaluación.

Sin embargo, ninguna de estas limitaciones es de naturaleza insoluble y puede minimizarse adecuadamente por selección de los parámetros óptimos de operación para cada aplicación determinada.

APLICACIONES:

Como idea de su tremendo potencial de aplicación, puede decirse que cualquier muestra capaz de ser cromatografiada es susceptible de ser sometida a un análisis combinado cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Entre los campos más notables de aplicación pueden citarse: el análisis clínico, la química de productos naturales, la química forense, la industria del petróleo, la química de aromas y esencias, el metabolismo de drogas, la bioquímica, la geoquímica, los estudios de la contaminación del medio ambiente, la química de los solventes industriales, etc. Cada uno de estos campos puede desglosarse a su vez en gran número de aplicaciones específicas.

RESUMEN SOBRE LO VISTO EN CROMATOGRAFIA DE GASES
ESPECTROMETRIA DE MASAS

Durante los últimos veinte años la espectrometría de masas (EM) y la cromatografía de gases (CG) han venido demostrando repetidamente, en gran número de laboratorios en todo el mundo, su versatilidad como medios analíticos para la determinación estructural y separación de compuestos orgánicos. Ambas técnicas han alcanzado últimamente un alto grado de desarrollo en sus diversas facetas prácticas, habiéndose convertido respectiva e independientemente en dos métodos analíticos en los que se junta una gran rapidéz, sensibilidad y poder resolutivo.

Aunque en la práctica hasta 1957⁷ la cromatografía de gases y la espectrometría de masas avanzaron por caminos diferentes pero paralelos en el campo del análisis orgánico, gracias al gran potencial demostrado por los primeros intentos de combinación y a su rápido desarrollo en la actualidad la combinación directa cromatografía de gases-espectrometría de masas se reconoce como uno de los métodos más eficaces a disposición del químico analista para el estudio e identificación de mezclas complejas de productos orgánicos.

Conectando la salida de un cromatógrafo de gases a la cámara de ionización de un espectrómetro de masas se puede obtener información estructural (espectro de masas) para cada uno de los componentes de la mezcla original, previamente inyectada en el cromatógrafo, a medida que éstos son eluidos en serie de la columna cromatográfica. De esta forma las limitaciones inherentes de la cromatografía de gases quedan considerablemente reducidas en el análisis cualitativo. Dichas limitaciones surgen del hecho de que mientras la cromatografía de gases puede separar los componentes individuales de una mezcla con un alto grado de poder resolutivo, no puede dar en sentido riguroso, más que información preliminar sobre su estructura. Hay que señalar como esencial que cualquier columna cromatográfica no es un instrumento analítico, sino tan solo un método de separación física. Asimismo, descontando ciertos detectores específicos (por ejemplo captura de electrones, fósforo) los detectores cromatográficos solamente responden en general a la cantidad de la muestra eluida de la columna. Por ello la utilización de los datos basados en el tiempo de retención absoluto o relativo puede resultar un método adecuado para la identificación tentativa de ciertos compuestos o mezclas relativamente simples o para los cuales se dispone de los correspondientes patrones. Sin embargo, cuando esta metodología se intenta llevar a extremos, como el análisis de mezclas de productos naturales de extremada complejidad, los resultados así obtenidos carecen, por fuerza, de la necesaria precisión cualitativa, sobre todo en los casos en que se requiere una programación de la temperatura del cromatógrafo de gases y se carece de compuesto patrón.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo.

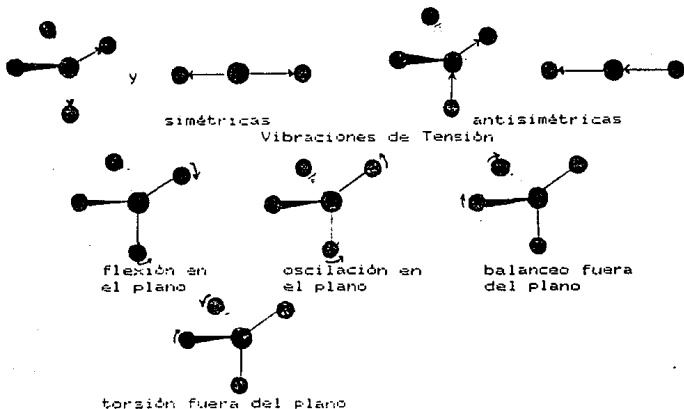
La luz visible es la pequeña fracción del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 400 y 800 nm. Es la región de radiación que puede captar el ojo humano. Cuando observamos distintos colores, los ojos están reaccionando frente a diferentes longitudes de onda de luz que van desde el violeta hasta el rojo. Por debajo de la región de longitud de onda visible se encuentra la radiación ultravioleta (UV) de mayor energía. La radiación infrarroja está situada a regiones de longitud de onda mayor (menor energía) que la luz visible podemos ver que la región de radio frecuencia utilizada en experimentos de RMN es de mucha menor energía que la radiación visible o infrarroja. La radiación infrarroja corresponde a energías relacionadas con las vibraciones moleculares. Una muestra introducida en un espectrofotómetro infrarrojo y expuesta a longitudes de onda de radiación infrarroja continuamente cambiantes absorberá luz cuando la radiación incidente corresponda a la energía de una vibración molecular concreta.

Los Espectrofotómetros de infrarrojo típicos cubren la regiones de tensión y deformación molecular. La absorción de radiación se registra y se obtiene un espectro infrarrojo. Los instrumentos modernos registran la absorción de energía en función de las frecuencias decrecientes (energía decreciente), de izquierda a derecha. Una unidad relacionada con la frecuencia y denominada número de onda se utiliza habitualmente y se expresa en centímetros recíprocos (cm^{-1}). La longitud de onda que aumenta de izquierda a derecha, se registra en general como micras (μ), abreviación de micrómetros (μm), siendo $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$.

PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los átomos de una molécula vibran de una forma diversa, pero siempre según niveles de energía cuantizados y específicos. Si consideramos los átomos de una molécula poliatómica como si fueran unas bolas conectadas entre sí por muelles flexibles, por las leyes del movimiento veríamos que existen $3n-6$ modos de vibración. En la figura 3-8 se representan los modos de vibración de interés en espectroscopía infrarroja, tanto tensiones como deformaciones.

FIGURA 3-8:



Las energías de las vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre 1200 y 4000 cm^{-1} . Esta parte del espectro infrarrojo es de particular utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos orgánicos. De hecho, a menudo se le denomina la región de los grupos funcionales, ya que la mayoría de los grupos funcionales de interés para los químicos orgánicos presentan absorciones características y relativamente invariantes a dichas longitudes de onda.

Así, por ejemplo, el grupo de alcoholes $-\text{OH}$ absorbe fuertemente a 3200-3600 cm^{-1} ; el grupo cetónico $\text{C}=\text{O}$, a 1710 cm^{-1} ; el grupo $-\text{C}=\text{N}$, a 2250 cm^{-1} ; el $-\text{CH}_3$, a 1450 y 1375 cm^{-1} .

La interpretación de un espectro infrarrojo no es sencilla; ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el traslape de otras. Pueden absorber sobretonos (armónicos) en frecuencias exactamente al doble al de la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por varias características estructurales como conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de Van der Waals, puentes de hidrógeno, pudiendo confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente.

La tabla 3-9 reúne las frecuencias características de absorción infrarroja de varios grupos.

TABLA 3-9 FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA^B

| Enlace | compuesto | frecuencia cm^{-1} |
|------------------|--|--------------------------------|
| C-H | Alcanos | 2850-2960 1350-1470 |
| C-H | Alquenos | 3020-3080 (m) 675-1000 |
| C-H | Anillos aromáticos | 3000-3100 (m) 675-870 |
| C-H | Alquinos | 3300 |
| C=C | Alquenos | 1640-1680 (v) |
| C≡C | Alquinos | 2100-2260 (v) |
| C C | Anillos aromáticos | 1500, 1600 (v) |
| C-O | Alcoholes, éteres, ésteres ac. carboxílicos. | 1080-1300 |
| C=O | Aldehídos, cetonas, ac. carb. ésteres. | 1690-1760 |
| O-H | Alcoholes monómeros, fenoles Alcoholes con puentes de H, fenoles | 3610-3640 (v) 3200-3600 (a) |
| | Ácidos carboxílicos | 2500-3000 (a) |
| N-H | Aminas | 3300-3500 (m) |
| C-N | Aminas | 1180-1360 |
| C≡N | Nitrilos | 2210-2260 (v) |
| -NO ₂ | Compuestos nitro | 1515-1560 1345-1385 |

Todas las bandas intensas, salvo las marcadas: a, ancha; m, moderada; d, débil; v, variable.

La región del espectro infrarrojo de frecuencias inferiores a 1600 cm^{-1} muestra en general un número abundante de bandas. Además de algunas vibraciones de tensión características de algunos enlaces sencillos, existen numerosas bandas correspondientes a deformaciones moleculares, así como algunos sobretonos y combinaciones. De hecho existen demasiadas bandas presentes como para pretender una interpretación completa. Sin embargo, el conjunto de señales es de gran utilidad para el análisis final de la muestra, ya que las bandas son características de cada compuesto, por lo que esta parte del espectro es denominada frecuentemente la región de la huella dactilar.

Los espectros infrarrojos pueden ser obtenidos de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Una característica interesante del método es que el vidrio no es transparente a la radiación infrarroja, por lo que las muestras se introducen en cubetas generalmente fabricadas con cristales salinos. El material más usado es el cloruro sódico (NaCl), del que se tallan grandes cristales con los que se preparan superficies parecidas a las de un vidrio transparente. Evidentemente es muy importante que las muestras no contengan ni siquiera trazas de agua.

ABSORCIONES CARACTERÍSTICAS EN EL INFRARROJO

Los espectros infrarrojos de los compuestos orgánicos son por lo general demasiado complejos para utilizarlos de una forma tan completa como puede hacerse con un espectro de RMN (Resonancia Magnética Nuclear). Sin embargo, se puede obtener una información muy útil examinando las frecuencias características de los grupos, es decir, los picos de absorción típicos de grupos funcionales específicos. La relación de frecuencias características de los grupos se ha elaborado a partir de los espectros infrarrojos de un gran número de compuestos. En la tabla 3-10 se da una lista más completa de bandas de absorción de particular valor como diagnóstico en el análisis de compuestos orgánicos.

En esencia, todos los compuestos orgánicos presentarán algunos picos de absorción en el infrarrojo entre 2800 y 3300 cm^{-1} , ya que en esta región aparecen las frecuencias de tensión características de los enlaces C-H. Aunque existen pequeñas diferencias según como el hidrógeno este unido a un átomo de carbono saturado o insaturado, la región es en general de poca utilidad para análisis rutinarios.

Las frecuencias de tensión O-H de los alcoholes conducen a bandas de absorción anchas en la región 3200-3600 cm^{-1} . Un grupo hidroxilo libre da lugar a una banda aguda a unos 3600 cm^{-1} , y la señal ancha normalmente observada es consecuencia de interacciones por enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas de alcohol. Cuando el hidroxilo forma parte de un grupo carbonilo, se observa una banda muy ancha entre 2500 y 3600 cm^{-1} . Este hecho, combinado con la absorción de tensión carbonílica hacia 1710 cm^{-1} , es muy característico de los ácidos carboxílicos.

La región entre 1900 y 2500 cm^{-1} suele estar relativamente libre de bandas de absorción. Las frecuencias de tensión de los triples enlaces de los alquinos y de los nitrilos a 2100-2200 cm^{-1} son las absorciones más comunes que aparecen en dicha región.

Las absorciones características correspondientes a los dobles enlaces a menudo son consideradas como el máximo valor por su utilidad diagnóstica. Las frecuencias de tensión para el grupo C=O de la mayoría de los compuestos carbonílicos se hallan en la región de 1650-1850 cm^{-1} . Para diferenciar el tipo concreto de carbonilo de que se trata se puede acudir a las pequeñas diferencias de posición existentes. Por ejemplo una cetona sencilla posee una frecuencia de tensión carbonílica a 1705-1725 cm^{-1} y una absorción de carbonilo de aldehído aparece a 1730-1740 cm^{-1} .

Los ésteres absorben en la región 1730-1750 cm^{-1} y los cloruros de ácido poseen una banda característica a 1770-1815 cm^{-1} . Los anhídridos de ácido siempre dan dos señales en la región 1740-1850 cm^{-1} .

Los compuestos aromáticos exhiben típicamente una serie de señales entre 1400 y 1600 cm^{-1} , que dan lugar a una huella dactilar característica, pero que en general no puede ser utilizada para un análisis diagnóstico inicial. Existen no obstante, algunos picos muy útiles que aparecen en la región 700-900 cm^{-1} , y que sirven a menudo para establecer el tipo de sustitución sobre el anillo aromático.

TABLA 3-10⁶

| ν , cm | λ , μ | Cromóforo | Observaciones. |
|------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|
| | | I ENLACES CON ATOMOS DE HIDROGENO | |
| 3200-3600 | 2,8-3,1 | -O-H | (A) |
| 3350-3500 | 2,9-3,0 | N-H | (B) |
| 3310-3320 | 3,0 | C-H | (C) |
| | | (acetilénico) | |
| 3000-3100 | 3,2-3,3 | =C-H | (C) |
| | | (aromático y | |
| | | alifático) | |
| 2850-2950 | 3,4-3,5 | -C-H | (C) |
| | | (saturado) | |
| 2500-3000 | 2,8-4,0 | -CO-H | (D) |
| 2700-2900 | 3,4-3,7 | -C-H | (E) |
| 2550-2950 | 3,4-3,9 | -S-H | (F) |

(A) ALCOHOLES: Los enlaces de hidrógeno ensanchan la absorción y desplazan su máximo hacia números de onda menores. Los enlaces de hidrógeno internos muy fuertes pueden hacer desaparecer de la vista la absorción, como en los α -hidroxialdehídos aromáticos. En caso de enlaces de hidrógeno externos, algunos grupos OH están enlazados y otros no por lo que pueden observarse ambas bandas.

(B) AMINAS, AMIDAS: La absorción es a menudo difusa o ancha. Las aminas primarias muestran dos bandas. Las amidas y otros enlaces N-H no básicos muestran una absorción muy aguda y neta el grupo -CONH muestra dos bandas distintas.

(C) Presente en todas las moléculas orgánicas, y por ello de utilidad limitada.

(D) **ACIDOS CARBOXILICOS:** Típica absorción muy ancha, a menudo intensa, al O-H sin enlace de hidrógeno, banda relativamente aguda hacia 3500cm

(E) **ALDEHIDOS:** Normalmente dos absorciones agudas, relativamente débiles, a menudo cerca de la absorción del C-H de hidrocarburos.

(F) **TIOLES:** En general débiles.

| ν , cm | λ , μ | Cromóforo | Observaciones. |
|-----------------------------|-------------------|-----------|----------------|
| II REGION DEL TRIPLE ENLACE | | | |
| 2100-2200 | 4,5-4,8 | -C≡C- | (G) |
| 2240-2280 | 4,4-4,5 | -C≡N | (H) |
| 2250-2275 | 4,4 | -N≡C=O | (I) |

III REGION DE LOS DOBLES ENLACES

Grupos carbonilo: los valores de absorción se refieren al cromóforo adyacente al enlace saturado. La conjugación en general baja la frecuencia unos 30-50cm. Las bandas son siempre intensas.

| | | | |
|-----------|---------|--------|-----|
| 1600-1850 | 5,3-5,4 | (RC) O | (J) |
| y | y | | |
| 1740-1790 | 5,6-5,8 | | |
| 1770-1815 | 5,5-5,7 | RCX | (K) |

ν, cm λ, μ Cromóforo Observaciones
 III REGION DE LOS DOBLES ENLACES

| | | | |
|-----------|---------|------|-----|
| 1750-1750 | 5,7-5,8 | RCO- | (L) |
| 1730-1740 | 5,7-5,8 | RCH | (M) |
| 1705-1725 | 5,8-5,9 | RCR | (N) |
| 1700-1725 | 5,8-5,9 | RCOH | (O) |
| 1680-1700 | 5,9-6,0 | RCN | (P) |

B Carbonilos cíclicos

| | | | |
|-----------|---------|---------|-------|
| ~1820 | ~5,5 | O | 1 |
| ~1770 | ~5,7 | C=O | 2 (Q) |
| 1735-1750 | 5,7-5,8 | | 3 |
| ~1775 | ~5,6 | | 1 |
| 1740-1750 | ~5,7 | C=O | 2 (R) |
| 1705-1725 | 5,8-5,9 | | 3 |
| ~1780 | ~5,6 | -N | 1 |
| 1700-1750 | 5,7-5,9 | C=O | 2 (S) |
| ~1670 | ~6,0 | | 3 |

C Otros dobles enlaces

| | | | |
|-----------|---------|------|-----|
| 1620-1680 | 5,9-6,2 | C=C | (T) |
| 1590-1690 | 5,9-6,3 | C=N- | (U) |
| ~1540 | 6,5 | O | |
| y | y | N | (V) |
| 1370 | 7,3 | O | |
| 1120-1180 | 8,5-8,8 | O | |
| y | | S | (W) |
| 1800-1870 | 7,8-7,7 | O | |

| ν, cm^{-1} | λ, μ | Cromóforo | Observaciones |
|---------------------------------|----------------|-----------|---------------|
| II REGION DE LOS DOBLES ENLACES | | | |
| 1695-1670 | 5,9-5,7 | C=O | (X) |
| 1100-1350 | 7,4-9,1 | -P=O | (Y) |

IV ENLACES SENCILLOS CARBONO-HETEROATOMO

La mayoría de frecuencias de tensión de los enlaces sencillos carbono-heteroatomo aparecen en la región de la huella dactilar. Exhiben en general fuertes bandas de absorción.

| | | | |
|-----------|---------|---------|-------------------|
| 1020-1150 | 8,7-8,9 | -C-N | Alquil aminas |
| 1250-1360 | 7,4-8,0 | | Aminas aromáticas |
| 1180-1300 | 7,7-8,5 | RC-O- | Esteres |
| 1050-1100 | 9,1-9,5 | | |
| y | y | -C-OH | Alcoholes y |
| 1250-1400 | 7,2-8,0 | | Fenoles |
| 1050-1270 | 7,9-9,5 | -C-O-C- | Esteres |
| 500-750 | 18,4-20 | -C-X | Halogenoalcanos. |

(X) ALQUINOS: Absorción débil salvo si son conjugados.

(Y) NITRILOS: Absorción débil salvo si son conjugados

(Z) ISOCIANATOS: Absorción aguda e intensa.

(J) ANHIDRIDOS ACICLICOS: Se observa una separación de 40 cm entre las dos bandas de absorción del anhídrido: una banda es en general mas intensa que la otra, pero no se puede predecir cual.

(K) HALOGENUROS DE ACILO.

(L) ESTERES

(M) ALDEHIDOS

(N) CETONAS: Las α -diconas muestran dos bandas una de ellas 20-30 cm por encima de lo normal.

(O) ACIDOS CARBOXILICOS.

(P) AMIDAS

(Q) LACTONAS 1.- anillos de 4 eslabones
2.- anillos de 5 eslabones
3.- anillos de 6 eslabones

(R) CETONAS 1.- anillos de 4 eslabones
2.- anillos de 5 eslabones
3.- anillos de 6 eslabones

(S) LACTAMAS 1.- anillos de 4 eslabones
2.- anillos de 5 eslabones
3.- anillos de 6 eslabones

(T) ALQUENOS: La doble absorción es muy débil, pero se hace intensa y se desplaza hacia números de onda relativamente menores en los casos de conjugación, sobre todo en cetonas mas que con otros dobles enlaces. Los dobles enlaces tetrasustituidos a menudo no aparecen.

(U) IMINAS Y OXIMAS: La intensidad es en general pequeña y no muy afectada por la conjugación.

(V) GRUPOS NITRO: Absorciones intensas relativamente insensibles a la conjugación.

(V) Las sulfonas, sulfonamidas, cloruros de sulfonilo muestran estas dos absorciones.

(X) SULFOXIDOS: Absorción intensa.

(V) FOSFATOS Y FOSFONATOS: Absorción intensa.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

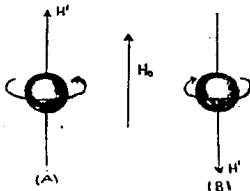
La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas de elucidación estructural más útiles de que dispone el químico orgánico. La técnica proporciona información sobre la estructura molecular a base de examinar las propiedades magnéticas de átomos específicos de las moléculas. La capacidad de mirar los núcleos de hidrógeno (protones) ha sido de particular interés.

PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE RMN.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se puede llevar a cabo sobre núcleos que posean un momento magnético. Los más característicos tienen masas impares (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , etc.) o bien masa par pero número atómico impar (^2H , ^{10}B , ^{14}N , etc.), aunque algunos núcleos, a pesar de reunir estas características, no dan lugar a señales de RMN. El fluor por ejemplo, es el único halógeno que puede ser usado de forma eficaz en experimentos rutinarios de RMN.

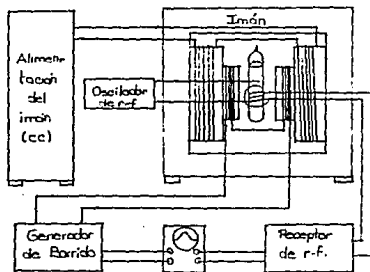
Se desarrollará el concepto de espectroscopía de RMN utilizando el núcleo de hidrógeno como modelo. El protón puede ser considerado como una unidad positivamente cargada, y dotada de spin. Como cualquier carga eléctrica en rotación, genera un pequeño campo magnético H' en la dirección de su eje de giro. Si el núcleo se coloca en un campo magnético externo H_0 , se alineará de forma paralela (A) o antiparalela (B) con la dirección del campo aplicado figura 3-10. La disposición paralela (A) es de menor energía aunque la diferencia de energía entre ambas orientaciones es pequeñísima por lo que, a 25 $^\circ$, tan solo un exceso de unos 10 núcleos entre un millón (10^6) se encuentran en el estado de energía más baja.

FIGURA 3-10



La muestra a analizar se coloca en un tubo situado entre los polos de un potente imán figura 3-11. Las muestras se analizan por lo general en solución, y los tubos que las contienen se hacen girar rápidamente, para promediar las posibles orientaciones espaciales de las moléculas. Los gases y más recientemente los sólidos, también pueden ser analizados por RMN. Alrededor de la muestra existen además un oscilador de radio frecuencia (rf) y sus anillos receptores correspondientes.

FIGURA 3-11: Espectrómetro de resonancia magnética nuclear



Durante el análisis por RMN, se perturban energéticamente los núcleos mediante una combinación del campo magnético aplicado y de la radiación de radio frecuencia. La mayoría de aparatos de RMN de rutina operan a una radio frecuencia fija y al registrar el espectro se ejercen pequeñas variaciones en el campo magnético. Cuando la energía se hace incidir sobre un núcleo igual a la diferencia de energía entre los estados de spin, se alcanza la llamada condición de resonancia y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un estado de spin a otro. La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este cambio de spin es detectada por el receptor de radio frecuencia y registrada como un pico en el espectro de RMN.

La energía entre los estados de spin es característica de cada núcleo en particular, y en la intensidad del campo magnético que experimenta. Para el protón, en un campo de 14.100 gauss (típico en la mayoría de espectrómetros de RMN de rutina), el valor es de $5,7 \times 10^{-6}$ kcal/mol. Las relaciones se expresan en las ecuaciones siguientes:

$$DE = h\nu = \frac{\hbar H}{2\pi} \quad \nu = \frac{\gamma H}{2}$$

siendo DE = diferencia de energía entre los dos estados de spin

h = constante de Planck

ν = frecuencia de resonancia

γ = relación giromagnética, característica de cada núcleo.

H = campo magnético ejercido sobre el núcleo.

Las expresiones matemáticas muestran que la frecuencia de resonancia es proporcional al campo magnético que experimenta el núcleo.

DESPLAZAMIENTO QUÍMICO:

La energía necesaria para el cambio de spin es característica para cada tipo de núcleo atómico. Sin embargo, la espectroscopia de RMN sería prácticamente inútil como herramienta de análisis si, por ejemplo, sólo se registrara una señal única para todos los hidrógenos de una molécula orgánica.

El interés de la técnica de RMN radica en el hecho de que el campo magnético H experimentado realmente por un núcleo no es simplemente el campo aplicado H_0 . Cuando se coloca una molécula en un campo magnético, los electrones de cada átomo producen pequeños campos magnéticos inducidos h_i que se oponen al campo aplicado H_0 y son proporcionales al mismo. un núcleo concreto experimentará por tanto, un campo efectivo H que será el resultado neto del gran campo del imán y de los muchos pequeños campos inducidos por los átomos adyacentes de la molécula. en terminología de RMN se dice que los campos inducidos apantallan al núcleo considerado con respecto al campo de imán.

En un espectrómetro de RMN que opere a radio frecuencia fija, se varía el campo magnético que la muestra experimenta, de forma que cuando la energía que llega a cada núcleo iguala a la necesaria para el cambio de spin, se absorbe energía y la emisión subsiguiente es detectada por el receptor de radiofrecuencia. Así pues, el espectro de RMN no es más que un registro de la resonancia en función del campo magnético cambiante.

Por convención se registra de izquierda a derecha, en la dirección del incremento en el campo magnético aplicado.

El desplazamiento químico es la posición del espectro de RMN en la que ocurre la resonancia de cada núcleo situado en un entorno molecular específico. Siempre se anota en relación a algún pico de resonancia que sirva como referencia. En los espectros de RMN protónica de compuestos orgánicos, la referencia utilizada es la señal única producida por los grupos metilo de tetrametilsilano TMS $[(CH_3)_4Si]$, que recibe el valor de cero.

Para registrar los desplazamientos químicos se utilizan unidades de frecuencia [hertzios (Hz)]. siempre que el espectrómetro opere a frecuencia fija y campo variable, o campo fijo y frecuencia variable. Los instrumentos de rutina operan en general a 60, 90 o 100 MHz. Los más sofisticados, con imanes superconductores, pueden operar a frecuencias de hasta 600 MHz.

Como la energía requerida para la resonancia de un núcleo en particular depende de la frecuencia del instrumento y de la fuerza del campo empleado, los desplazamientos químicos, dados en hertzios, pueden variar con el espectrómetro utilizado. Para simplificar la comparación de espectros de instrumentos distintos, se utiliza una escala independiente de la frecuencia para los valores de los desplazamientos químicos, denominada escala delta. Los desplazamientos químicos se expresan en la escala delta en partes por millón (ppm).

$$\delta_A = \frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^6 \text{ ppm}$$

siendo δ_A = desplazamiento químico del núcleo A, en ppm.

$\Delta\nu$ = diferencia de frecuencia de resonancia, en Hz, entre la referencia (TMS) y la señal que se mide.

ν = frecuencia del espectrómetro, en Hz.

TABLA 3-12:⁸

| Metilo | | Metileno | |
|--|----------------|----------------------------------|----------------|
| GRUPO | δ , ppm | GRUPO | δ , ppm |
| $\text{CH}_3-\text{C}-$ | 0,9 | $-\text{CH}_2-\text{C}-$ | 1,4 |
| $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ | 1,6 | $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ | 2,3 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$ | 2,1 | $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$ | 2,4 |
| CH_3-NR | 2,2 | $-\text{CH}_2-\text{NR}$ | 2,5 |
| CH_3-Ar | 2,3 | $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ | 2,7 |
| CH_3-Br | 2,7 | $-\text{CH}_2-\text{Br}$ | 3,3 |
| CH_3-Cl | 3,1 | $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ | 3,4 |
| $\text{CH}_3-\text{O}-$ | 3,3 | $-\text{CH}_2-\text{O}-$ | 3,4 |
| $\text{CH}_3-\text{N}-$ | 3,3 | | |

| GRUPO | Metino δ ,ppm | GRUPO | Otros δ ,ppm |
|--------------|-------------------------|-----------|------------------------|
| -CH-C- | 1,5 | H-N | 1-5 |
| -CH-C=C O | 2,6 | H-OR | 1-5 |
| -CH-C- | 2,5 | H-C=C- | 2,5 |
| -CH-NR | 2,0 | H-C=C | 5,5 |
| -CH-Ar | 8,0 | H-Ar O | 7,3 |
| -CH-Br | 4,1 | H-C- O | 10 |
| -CH-Cl | 4,1 | H-OC- | 9-12 |
| -CH-O- | 3,7 | | |

E S P E C T R O S C O P I A R A M A N :

La espectroscopía RAMAN se ha desarrollado rápidamente después de su descubrimiento y demostración a mediados de la década de los años veinte y ha venido a ser el principal método de análisis no destructivo después de la segunda guerra mundial.

En 1929 Smekal fué uno de los primeros de un gran número de científicos en predecir que las moléculas frías esparcen luz inelástica. También sugirió que la polarización de las moléculas cambia cuando ocurre una vibración en particular. Esto nos indica que las frecuencias entre la luz incidente y la luz dispersada cambian con características de vibración molecular. La luz del Raman es excitada por una fuente de una lámpara de descarga de vapor de mercurio analizada con un espectrógrafo convencional y grabada en placas fotográficas.

En 1939 un método convencional permitió estudiar las características vibracionales de compuestos donde el Raman resultó ser mejor que la espectroscopía infrarroja en donde se pudieron analizar un vasto rango de líquidos, algunos gases, uno que otro polímero y cristales. Después de la Segunda Guerra mundial se convino para los detectores de infrarrojo de alta sensibilidad aprovechar y acoplar con avances en electrónica y poder descubrir el espectrofotómetro infrarrojo automático. De esta manera el espectro infrarrojo pudo grabarse rutinariamente. En cambio la espectroscopía Raman requiere mucha habilidad y el uso de cuartos oscuros para descubrir las placas espectrográficas producidas.

La experimentación en Raman es, en teoría, extremadamente atractiva aplicada a la espectroscopía. El vidrio transparente es aplicado tanto en el láser visible como en la dispersión de la luz del Raman y es relativamente fácil construir celdas para el estudio de muestras bajo una gran variedad de condiciones.

En comparación con la espectroscopía infrarroja que requiera el uso de diseños especiales de celdas incorporando ventanas que permitan transmitir la radiación infrarroja y desafortunadamente cualquiera de estos materiales puede ser altamente tóxico, soluble en agua, frágil o muy caro en espectroscopía Raman no se necesita una preparación especial de muestras. Muchas de las reacciones químicas que son de interés para el espectroscopista ocurren en presencia de soluciones acuosas. El agua produce en la espectroscopía infrarroja un espectro muy oraco, en cambio la espectroscopía Raman produce un espectro muy débil, por lo que es muy importante seleccionar un disolvente ideal para los estudios en Raman.

A mediados de los 60s se incorporó el láser visible. Durante la década de los años 70s y 80s otros métodos espectrométricos como son la RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y la espectroscopía de masas vinieron a añadir a la espectroscopía infrarroja una serie de técnicas estandard de análisis cualitativo y cuantitativo.

Durante los pasados 15 años, el grado analítico de la Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) ha superado completamente a sus predecesores. El moderno Raman láser es un instrumento de alta sensibilidad y la manipulación por computadora de los datos es registrada de una manera inmejorable, pero los problemas básicos de fluorescencia y color siguen predominando.

En cada etapa de la determinación estructural desde el aislamiento y la purificación de la sustancia desconocida hasta su comparación final con una muestra auténtica, el empleo de instrumentos ha revolucionado el ejercicio de la química orgánica desde la Segunda Guerra mundial. Los instrumentos no sólo permiten al químico orgánico realizar más rápidamente lo que se está haciendo, si no que, más importante aún le permite hacer cosas que no habría hecho antes: analizar mezclas complejas de compuestos íntimamente relacionados; describir la estructura de moléculas, en detalle, como nunca pudo imaginar; detectar identificar y medir la concentración de intermediarios de vida corta, cuya existencia era especulativa hasta hace poco.

DESCRIPCION FENOMENOLOGICA:

Al incidir un haz de luz, de frecuencia bien definida, sobre un material ocurren varios fenómenos fáciles de observar a simple vista. En primer lugar, en la frontera entre el material y el medio que lo rodea (por ejemplo, aire) se refleja una fracción del haz incidente debido al cambio de índice de refracción entre ambos medios. De la luz que consigue penetrar en el material, una parte puede ser absorbida y otra lo atraviesa hasta salir de él efectuándose la correspondiente reflexión en la frontera de la salida.

Si la transición puede realizarse mediante un mecanismo de dipolo eléctrico, magnético, cuadrupolo, etc. una parte más o menos será absorbida; de lo contrario casi la mayor parte de la luz atravesaría el medio sin más pérdidas importantes que las de reflexión a la entrada y a la salida. El análisis de la luz transmitida o absorbida, en función de su frecuencia, constituye el fundamento de las espectroscopías de absorción en las zonas del espectro visible, ultravioleta (UV) o infrarrojo (IR).

No obstante, cuando la luz atraviesa un material ocurren otros fenómenos no siempre fáciles de observar a simple vista. Son los fenómenos llamados de esparcimiento o dispersión. Según estos fenómenos, una pequeñísima fracción de la luz mediante la interacción con el medio, abandona su trayectoria primitiva y se dispersa en todas las direcciones. Cuando se dice "abandona su trayectoria" se trata simplemente de dar una descripción macroscópica del fenómeno.

Podemos encontrar similitud de este fenómeno con un proceso de colisión entre la luz y los átomos, moléculas o iones que constituyen el material. Es de esperarse que algunos de estos choques sean elásticos y que en otros, por el contrario, haya transferencia (ganancia o pérdida) de energía, es decir, sean choques inelásticos. Si este razonamiento es correcto, al observar la luz dispersada por la muestra, una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), bien por haber cedido energía al medio ("dispersión Stokes") bien por haber tomado energía de él ("dispersión anti-Stokes").

Más aún, para que la energía global se conserve, los intercambios de energía con un medio material implican necesariamente transiciones entre los distintos estados energéticos del medio. Por lo tanto, la luz esparcida inelásticamente habrá modificado su frecuencia en una cuantía que corresponderá exactamente a diferencias entre niveles de energía del medio. En otras palabras, la dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la espectroscopía Raman. A diferencia de las espectroscopias de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre niveles del mismo. Si esto ocurre por añadidura, el fenómeno de dispersión es resonante y se denomina espectroscopía Raman resonante. En la figura 3-13 se muestran los procesos espectroscópicos mencionados hasta ahora.

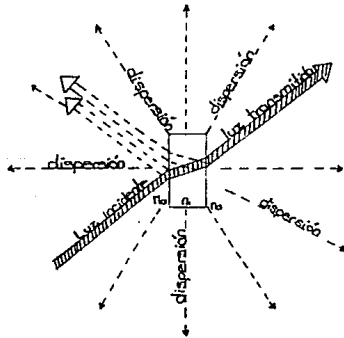


Figura 3-13. Cuando una radiación luminosa incide en un material de índice de refracción n_1 , circundada de un medio de índice de refracción n_2 , parte es reflejada en las fronteras, parte absorbida, parte transmitida y parte dispersada (dispersión Rayleigh o Raman).

En el proceso de absorción, la energía (frecuencia) de la radiación incidente debe de coincidir con la diferencia de energías entre dos niveles de la muestra (Figura 3-14 a). La radiación que emerge de la muestra conserva la frecuencia, pero ha disminuido su amplitud (intensidad) debido a que parte de su energía ha sido transferida a la muestra. En las figuras 3-14 b y 3-14 c los procesos de dispersión Raman (inelásticos), stokes y antistokes, respectivamente, en ambos, la frecuencia (energía) de la radiación incidente es típicamente entre 5 y 25 veces mayor que la correspondiente a la transición E_2-E_1 . En el proceso stokes la muestra inicialmente en el estado E_1 pasa al esta E_2 tomando la energía necesaria para ello de una pequeña parte de la radiación incidente que pasa de la frecuencia ω_i a la ω_s sin que se altere el resto de la radiación incidente. El proceso antistokes es análogo, pero con transferencia de energía del material a la radiación. Por último en el proceso de dispersión Rayleigh figura 3-14d la muestra conserva su estado, pero la trayectoria de parte de la luz varía, aunque sin modificar su frecuencia, en un proceso similar a un choque elástico.

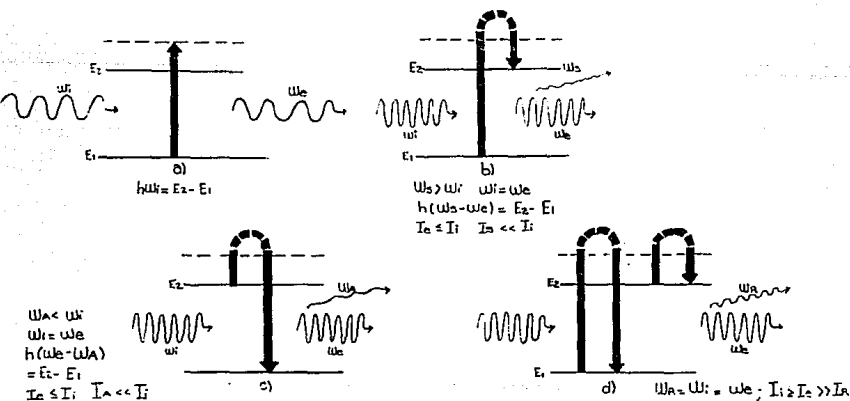


Figura 3-14 a) Absorción, b) dispersión Raman stokes, c) dispersión Raman antistokes, d) dispersión Rayleigh

El esquema de la figura 3-15 representaría el espectro Raman de una molécula hipotética en fase gaseosa. En el centro aparece una banda mucho más intensa que el resto del espectro. Es la banda correspondiente a la dispersión a la frecuencia ν_0 de excitación, es decir al proceso elástico, llamado dispersión Rayleigh.

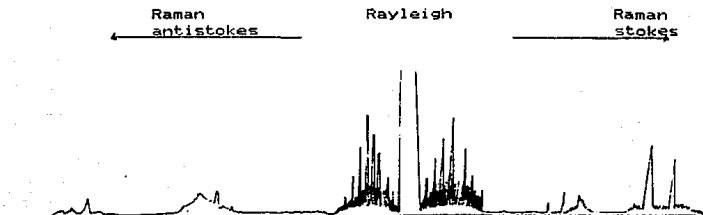


Figura 3-15. Espectro Raman de una molécula hipotética en fase gaseosa.

A la derecha de esta banda, a frecuencias menores que ν_0 , aparecen las bandas correspondientes a la dispersión Raman stokes y, a la izquierda, a frecuencias mayores, las correspondientes a la dispersión raman antistokes. Las bandas más próximas a ambos lados de ν_0 corresponden a transiciones entre niveles rotacionales del mismo nivel de vibración. Las bandas más alejadas corresponden a la transición entre distintos niveles vibracionales. En el lado antistokes del espectro, la intensidad de las bandas decrece con mucha rapidez a medida que aumenta el desplazamiento Raman $\nu_0 + \nu_s$ debido a las poblaciones cada vez más bajas de los niveles de partida a medida que se incrementa su energía. En la práctica resulta difícil observar bandas antistokes cuyo desplazamiento Raman excede los 1000cm^{-1} .

La relación de intensidades de una banda stokes y la correspondiente antistokes, salvo factores experimentales, depende exclusivamente de la temperatura de la muestra. La medición de esta relación constituye, en ocasiones, un método preciso para determinar dicha temperatura.

ASPECTOS EXPERIMENTALES:

Pese a que es posible observar en el espectro Raman bandas debidas a transiciones de diferente naturaleza, esta técnica se usa principalmente para obtener información acerca de la vibración molecular. También se pueden obtener parámetros del espectro rotacional de algunas moléculas e incluso, en casos como el de las moléculas diatómicas homonucleares que carecen de momento dipolar, el efecto Raman brinda la única posibilidad para observar de manera directa el espectro de rotación pura.

No obstante cuando la molécula comienza a ser moderadamente pesada, la técnica Raman pierde su eficacia para el estudio del espectro rotacional, en este caso, la estructura rotacional se hace densa y compleja, aparece a muy baja frecuencia y a menudo queda reducida a un ensanchamiento en las alas de la banda intensa a ν_0 , correspondiente a la dispersión Rayleigh. En general la técnica más adecuada para estudiar las estructuras rotacionales es la de absorción de microondas, que es más adecuada que la dispersión Raman.

FUENTES DE EXCITACION:

La espectroscopía Raman, necesita una fuente de luz monocromática para la excitación del espectro. Desde el descubrimiento, del correspondiente efecto, en los años de 1930 hasta la década de 1960, se emplearon con tal finalidad lámparas de mercurio de baja presión. La aparición de los primeros láseres iónicos comerciales de Ar^+ y Kr^+ en los años de 1960, significó el desplazamiento definitivo de esas lámparas. Los láseres de Ar^+ emiten varias líneas entre el violeta y el verde de los de Kr^+ entre el azul y el rojo, ambos emiten también pocas líneas en el ultravioleta próximo. La emisión se efectúa en onda continua con potencias típicas comprendidas entre los 50mW y 15 W según los modelos y las líneas de emisión.

Las principales características de estos láseres respecto a la espectroscopía Raman son: a) emisión bien colimada de un diámetro típico de 1,5mm que permite un foco bien definido de unos cuantos micrometros de diámetro; b) anchura de línea típica de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (en caso necesario, mucho menos si se utilizan atalones), que resulta muy adecuada para la capacidad de resolución de los monocromadores comúnmente empleados; c) polarización bien definida, lo que hace posible la medición precisa de grados de despolarización en gases y líquidos, o de distintos elementos del tensor de polarizabilidad en cristales; d) distintas líneas de emisión, que en principio, permiten o bien escoger la frecuencia más adecuada para evitar que la muestra se quemase si esta muy coloreada, o bien para impedir la fluorescencia.

También se suelen emplear como fuentes de excitación láseres de colorante en onda continua, bombeados por láseres iónicos. En tal caso las potencias obtenidas son menores, típicamente entre 50 y 700 mW, pero es posible sintonizar de forma continua la frecuencia de excitación, de tal manera que es más fácil evitar los problemas de fluorescencia o quemado de la muestra o, por el contrario, seleccionar una frecuencia que corresponda con una absorción del medio, en cuyo caso el efecto Raman se ve magnificado en varios ordenes de magnitud; esto sucede con el espectro Raman de resonancia.

MONOCROMADORES:

El problema principal que presenta la espectroscopía Raman espontánea para el análisis de la señal reside en la necesidad de distinguir entre la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman, a veces a frecuencias próximas y con diferencias en intensidad de entre tres y seis ordenes de magnitud. Para resolver este problema se suelen emplear dos, o incluso tres, monocromadores en serie, ya sea aditivamente para obtener doble dispersión, ya sea sustractivamente. En los monocromadores modernos los elementos dispersivos propiamente dichos suelen ser redes de difracción grabadas holográficamente y con unas 3600 líneas por milímetro. En general, los monocromadores efectúan el barrido de frecuencias girando sincrónicamente las redes que van enviando sucesivamente los distintos elementos espectrales sobre la rendija del detector. Con instrumentos de este tipo se obtienen resoluciones típicas máximas del orden de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

En algunos casos, cuando se pretende muy alta resolución se emplean espectrómetros de largas focales con redes fijas que envían el espectro dispersado sobre placas fotográficas. Este tipo de espectrómetros es poco frecuente en la espectroscopía Raman rutinaria.

SISTEMAS DE COLECCION DE LUZ:

El láser, con el que se exita el efecto Raman, se suele focalizar sobre la muestra con una lente de distancia focal corta, típicamente entre 2 y 3 cm, lo que produce un punto luminoso de una pocas decenas de micrómetros de diámetro si la muestra es sólida o una zona focal casi cilíndrica, del mismo diámetro y una longitud (rango de Rayleigh en la figura 3-16) de unos pocos milímetros en el caso de un gas o de un líquido. La mayor parte de la luz emitida por esta zona focal debe ser llevada hasta el detector a través de las rendijas y redes de difracción del espectrómetro. Para ello se emplean lentos colectores de gran relación de apertura, f/d (figura 3-16), típicamente entre 0.75 y 1.2; así se consigue un gran ángulo luminoso. Generalmente la luz colectada por esta primera lente es enviada a la primera red de difracción de modo que cubra toda su superficie, para ello se suele utilizar una segunda lente cuya relación de apertura corresponde con la del espectrómetro.

Los esquemas de colección de luz del tipo antes descrito son muy luminosos, lo cual resulta importante para observar un efecto tan débil como el Raman, pero se alejan considerablemente de las condiciones ideales de observación.

Para incrementar la cantidad de luz colectada a menudo se coloca un espejo detrás de la muestra, E_1 en la figura 3-16, si ésta es un gas o un líquido; cuando este espejo se ajusta cuidadosamente, la señal detectada se puede aumentar en un factor próximo a dos. Para aumentar la señal se emplean a veces sistemas multipasos contruidos con un par de espejos cóncavos que hacen pasar la luz del láser una y otra vez por la muestra, siempre que ésta sea transparente.

FIGURA 3-16:

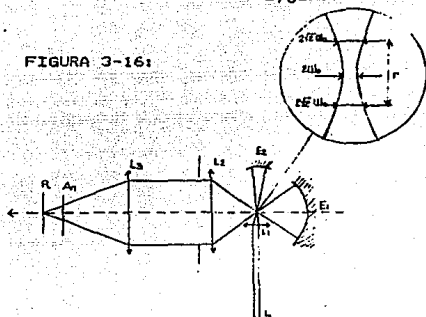


FIGURA 3-16: Esquema del dispositivo experimental comúnmente empleado para espectroscopía Raman espontánea. L=láser; L_1 = lente de enfoque del láser; L_2 = lente colectora; L_3 = lente de condensadora; A = apertura; A_n = analizador; R = rendija del espectrógrafo; E_1 = espejo retrocolector; E_2 = espejo de reenfoque del láser; w_0 = diámetro del láser en el foco; r = rango de Rayleigh.

SISTEMAS DE DETECCION:

En espectroscopía Raman se utilizan comúnmente fotomultiplicadores como detectores. El fotomultiplicador consta de un fotocátodo fabricado como material de baja función de trabajo que emite electrones al recibir luz. Los electrones generados en el fotocátodo son acelerados mediante potenciales eléctricos hacia sucesivas superficies -- llamadas dinodos -- que por cada electrón incidente desprenden varios nuevos electrones, los cuales son acelerados hacia el dinodo siguiente en un efecto multiplicativo; finalmente, alcanzan el ánodo en donde se origina un impulso eléctrico por cada electrón que se origina en el fotocátodo.

El electrón que por efecto térmico sale de alguno de los dinodos, es acelerado y contribuye finalmente a la corriente medida del mismo modo que si su origen hubiera sido la llegada de un fotón al fotocátodo; esto degrada la relación señal/ruido del espectro y se evita enfriando el fotomultiplicador hasta temperaturas del orden de -300°C .

PREPARACION DE MUESTRAS:

Los métodos espectroscópicos suelen designarse como métodos de análisis no destructivos. Esta denominación es especialmente adecuada en el caso de espectroscopía Raman, ya que cuando es necesario se puede obtener el espectro sin preparación previa de la muestra. Por ejemplo, se puede hacer un espectro del β -caroteno contenido en una zanahoria colocándola directamente en el espectrómetro. Por otra parte la cantidad precisa de la muestra depende del tamaño del foco del láser: se pueden hacer espectros con cantidades ínfimas en el interior de capilares, si bien resulta más cómodo el manejo de cantidades mayores.

Cuando se realizan espectros de líquidos o sólidos en disolución es importante que éstos o los disolventes estén limpios con el fin de evitar dispersión de luz por las pequeñas partículas que pudieran contener en suspensión. Es conveniente, por tanto, filtrarlos en filtros de poros muy finos, o de ser posible, destilarlos dentro de la propia célula. Estas precauciones han de adoptarse sólo cuando se desea registrar bandas a muy baja frecuencia que pueden ser oscurecidas por la luz difusa a frecuencia ν_0 . El empleo de cualquier disolvente transparente puede ser adecuado, incluyendo el agua, que está prácticamente vetada en espectroscopía infrarroja por su pronunciada absorción en esta zona. Las células se suelen construir de vidrio, ya que este material es transparente a la luz visible. Sólo cuando se intenta detectar bandas muy débiles es aconsejable emplear materiales de baja fluorescencia, ya que ésta puede enmascarar las bandas buscadas.

Para realizar espectros de sólidos, ya sea en monocristal o en polvo policristalino basta con situar la muestra en un lugar sin preparación previa, a diferencia de la espectroscopía infrarroja en que a menudo es preciso poner la muestra en una emulsión de un líquido viscoso y transparente como nujol o en una pastilla prensada de bromuro potásico, lo que plantea problemas para la recuperación de la muestra. Únicamente en el caso de muestras muy coloreadas, que pueden quemarse, es conveniente situar la muestra sobre una superficie giratoria unida al eje de un motor; ello permite disminuir la densidad de energía por unidad de muestra sin disminuir la potencia del láser. Así es posible realizar espectros de sustancias tan oscuras como el grafito, sin quemar la muestra.

ESPECTROS RAMAN DE FASES CONDENSADAS:

Al comparar el espectro vibracional de una molécula en fase gaseosa con el de una molécula en fase líquida, lo primero que puede llamar nuestra atención es la mayor intensidad global por molécula del espectro en fase líquida. Esto se debe a la presencia "meramente pasiva" de la materia que circunda a la molécula estudiada. En efecto, puesto que la constante dieléctrica del líquido es mayor que la del vacío (o del gas), el campo eléctrico efectivo que "ve" la molécula objeto de estudio es de mayor amplitud que la que "vería" en el vacío.

Con diferentes modelos geométricos de la distribución de las moléculas que circundan a una dada, se pueden obtener expresiones sencillas para evaluar este efecto en forma de coeficientes de corrección que permiten relacionar las intensidades en el líquido con las intensidades en el gas a baja presión; nos referimos a las intensidades normalizadas por molécula o por mol.

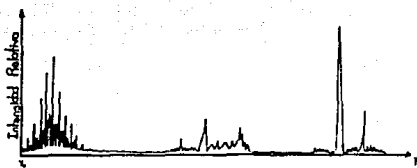
En la figura 3-17 se aprecian algunas otras diferencias bastante significativas, aun cuando el aspecto general de ambos espectros sigue siendo semejante. Ante todo, se aprecia el cambio en la forma de las bandas; mientras que en el gas aparece por lo general una compleja estructura debido a los tránsitos entre los distintos subniveles de rotación de los niveles vibracionales, esta estructura no se observa en los líquidos, donde las bandas se ensanchan considerablemente.

Este ensanchamiento se debe a que las fuerzas intermoleculares, insignificantes a presiones moderadas, impiden la rotación molecular libre como un movimiento periódico. Así, pues, la rotación queda amortiguada y se manifiesta en el espectro como unas alas despolarizadas en torno a la dispersión Rayleigh.

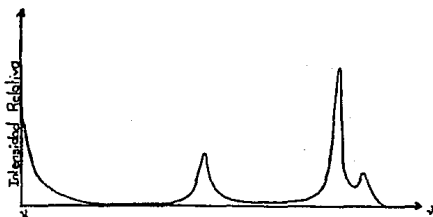
La frecuencia de las bandas en el espectro del líquido no suele coincidir exactamente con las correspondientes en el gas, y las intensidades y grados de despolarización se alteran de modo bastante notable. Estas variaciones se deben también a interacciones entre moléculas contiguas, ya que, aunque los líquidos considerados macroscópicamente, cuando las moléculas tienen momento dipolar tienden a ordenarse precariamente en torno a posiciones de menor energía. En algunos casos, esta ordenación puede provocar hasta la formación de dímeros o polímeros, pero aun cuando no llegue a esto es suficiente para causar las pequeñas alteraciones.

FIGURA 3-17: Comparación de los espectros Raman de una molécula.

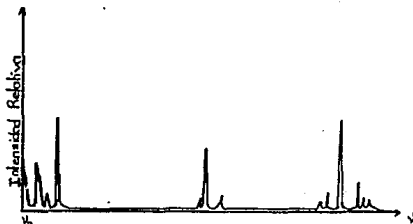
a) Gas



b) Líquido



c) sólido



FASE SOLIDA:

La característica principal del estado sólido es la presencia de una acentuada ordenación de los átomos, moléculas e iones que lo constituyen. Si una ordenación tan precaria como la existente en la fase líquida es causa de cambios apreciables en el espectro, no es de extrañar que la pronunciada ordenación de los sólidos (incluso los amorfos) origine en esta fase cambios radicales en los espectros en contraste de los que se obtienen en fase gaseosa.

En la figura 3-18 se puede comparar la ordenación típica en los tres estados de la materia: gaseoso, líquido y sólido. Al contrario de lo que ocurre en el gas, en el cual a partir de distancias muy cortas respecto del origen situado en una molécula, todas las distancias son equiprobables, en el sólido solo encontramos átomos a determinadas distancias muy concretas. En el líquido la situación es análoga a la del sólido en distancias moderadas y a la del gas en distancias mayores.

FIGURA 3-18:

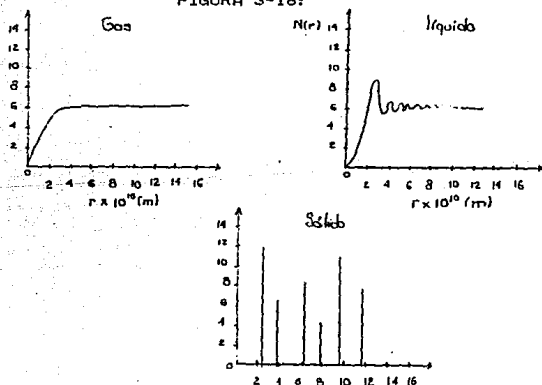


Figura 3-18: Típico número de distribución para los átomos en: a) un gas, b) líquido y c) sólido. N para el sólido es un número absoluto de átomos y $N(r)$ es una función de distribución radial

CAPITULO CUATRO

COMPARACION Y DISCUSION
DE RESULTADOS

DESCRIPCION DE TECNICAS

"ESPECTROMETRIA DE MASAS- CROMATOGRAFIA DE GASES"

EQUIPO Y MATERIAL:

1 Espectrómetro de masas (Finnigan Matt mod. Incos 50) acoplado a un cromatógrafo de gases (Varian mod. 3400)
1 Jeringa Hamilton de 1.0 microlitros
5 ml de thinner

PARTE EXPERIMENTAL:

Se usó una columna capilar de dimetil-fenil-silicona de 98.42' x 1/8" , empleando Helio como gas acarreador; la temperatura del inyector fué de 250°C. Se introdujo con una jeringa hamilton en el puerto de inyección 1.0 microlitros de thinner líquido para cada corrida en el cromatógrafo de gases.

PREPARACION DE MUESTRAS:

No se requiere de preparación previa para la inyección al cromatógrafo en el puerto de inyección.

METODO:

En la técnica de análisis de Espectrometría de Masas - Cromatografía de gases, el primero actúa como detector de cada uno de los componentes que va separando el cromatógrafo de gases; para lograr lo anterior es necesario fijar las condiciones de operación (Temperatura y Peso Molecular), en un equipo de cómputo conectado a dicho sistema de análisis. El programa de computación utilizado en este caso fué " LC " SACAN y se le asignaron las siguientes condiciones de operación:

Temperatura:

Se trabajó un rango de temperaturas de 20°C a 250°C, con un ΔT de 20°C/min., hasta alcanzar los 250°C donde permaneció constante durante 5 minutos; todo lo anterior con la finalidad de lograr la separación de todos los componentes de la muestra inyectada al cromatógrafo de gases, así como la obtención de un cromatograma cada segundo que se guarda en la memoria de la computadora.

Peso Molecular:

Se programó para detectar componentes de 30g/gmol hasta 500g/gmol asegurando así, la detección de todos los componentes que normalmente contiene la muestra de thinner.

Una vez fijadas las condiciones anteriores se procedió a hacer las inyecciones de la muestra problema (Thinner) en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases, la cantidad inyectada fué de 1.0 microlitros siempre; se hicieron 5 inyecciones (necesarias para una identificación satisfactoria).

La identificación de los compuestos de interés de cada muestra se realizó por comparación con los tiempos de retención de los componentes conocidos existentes en la base de datos del software utilizado, así como, la lectura de cada uno de los espectros de masas.

Para la cuantificación se integraron los cromatogramas de gases por medio del sistema computacional.

" ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR "

EQUIPO Y MATERIAL:

1 Espectógrafo de Resonancia Magnética Nuclear Gemini 200 de Varian Instruments operando en un campo magnético a 200 MHz
10 tubos graduados para Resonancia Magnética Nuclear.

5 ml de Thinner

Una mezcla de cloroformo deuterado $CDCl_3$ que actúa como disolvente (con 99.8% de pureza) + Tetrametil Silano que actúa como referencia para el desplazamiento químico.

Temperatura de operación: Temp. ambiente
Condiciones de Adquisición: 32 pulsaciones, tiempos de adquisición 4.5 min. 10PW (ventana espectral).

PARTE EXPERIMENTAL:

PREPARACION DE MUESTRAS:

Se utilizaron tubos graduados de 1ml para el estudio de las muestras.

Para la identificación de los componentes que contiene la muestra de thinner original se hace la siguiente preparación en uno de los tubos graduados:

0.77ml de la mezcla de cloroformo deuterado ($CDCl_3$) + Tetrametil silano (TMS) + 2 gotas de thinner (aproximadamente 0.03ml), haciendo un total de 0.8ml.

TECNICA:

Se determinó el espectro de la muestra original de Thinner y posteriormente para la determinación de sustancias puras se realizaron determinaciones independientes de espectros de cada una de las sustancias cuya presencia fue establecida inicialmente por Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas. Como estándares se emplearon muestras de calidad HPLC de cada uno de los disolventes que se estableció que contenía la muestra de thinner.

Para la identificación de los componentes de la muestra de thinner todas las señales del espectro pudieron ser correlacionadas por su forma y posición en la escala de desplazamientos químicos con las de los compuestos puros.

Finalmente se preparó una mezcla artificial de los componentes identificados y se obtuvo su espectro de RMN para propósitos de comparación con la muestra original (Figura 4-24).

" ESPECTROSCOPIA RAMAN "

EQUIPO Y MATERIAL:

1 Espectrómetro RAMAN Marca Nicolet Mod. 910
5 tubos para RMN con tapón, probados para no producir fluorescencia (Ya que puede enmascarar las bandas buscadas)
Se trabajó con una ganancia de 16.

PREPARACION DE MUESTRAS:

No se requiere de una preparación especial.

DATOS ADICIONALES SOBRE EL ESPECTOGRAFO:

Consta de un láser (YAG: Nd) que es enfriado con agua desmineralizada, la cual debe cambiarse una vez por semana.

Posee un detector de germanio el cual es enfriado por nitrógeno líquido hasta una temperatura de 77°K.

Trabaja a una longitud de onda de 1064nm (Infrarrojo).

Utiliza un detector de Silicio que trabaja a temperatura ambiente que sirve para alinear el sistema.

La vida útil del láser es de 100,000 horas

TECNICA:

Antes de poner en funcionamiento el láser, se inicia la recirculación de agua ; se recomienda enfriar el detector de germanio antes de empezar a trabajar ya que para lograr la temperatura deseada de operación (77°K aprox.) se requiere de media hora.

Primero se deberá comprobar que se produzca un buen interferograma, y para ello, se colocó azufre en el compartimento de muestras el cual es un alto dispersor Raman. Por lo tanto se deberá observar en la pantalla del sistema de cómputo un espectro grande; es importante alinear el sistema de modo que el láser atraviase la muestra por el centro.

Hecho lo anterior la muestra a analizar es colocada en los tubos de RMN y se introduce en el compartimento de muestras, y se enfoca el láser de tal manera que atraviase la muestra por el centro y se observe solamente un punto rojo. Antes de obtener los espectros se utiliza un programa de " entonamiento " el cual nos sirve para buscar el máximo del interferograma y así obtener los mejores espectros.

Finalmente se puede obtener cada uno de los espectros deseados auxiliándose con el sistema de cómputo conectado al espectógrafo RAMAN.

Para identificar cada uno de los espectros obtenidos en la muestra de thinner, se analizaron también, disolventes puros que ya se habían identificado antes por Cromatografía de Gases, Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear y por comparación se obtuvieron resultados.

R E S U L T A D O S

C R O M A T O G R A F I A D E G A S E S

Se llevaron a cabo una serie de inyecciones en un cromatógrafo Hewlett- Packard mod. 5890 equipado con una columna capilar de metil-fenil-silicón de 98.42' x 1/8" empleando nitrógeno como gas acarreador y como detector un detector de ionización de flama. Se trabajó con un gradiente de temperatura de 35 a 140°C. con un incremento diferencial de 10°C/min.

El diagrama representativo de muestra original de Thinner se muestra en la figura 4-1 y en la cual se observan cuatro señales principales; para su identificación se utilizó el método de adición, agregando a la muestra por inyectar una pequeña cantidad de disolvente puro para corroborar el incremento del área en la señal con tiempo de retención correspondiente.

En las figuras 4-2, 4-3 y 4-4 se observa un incremento en el área de cada una de las señales en comparación con las señales obtenidas en la muestra de thinner original por lo tanto, se concluye que efectivamente los disolventes agregados son los que contiene la muestra de thinner. En el primer caso se agregó Metanol (figura 4-2), en el segundo Isopropanol (figura 4-3), en el tercero tolueno (figura 4-4), para la identificación de la última señal que se pensó era Butilcelosolve se tuvo que obtener su espectro de masas ya que se carecía del mismo para efectos de comparación como en los casos anteriores.

Por lo tanto la elución siguió el orden: Metanol, Isopropanol, Tolueno y Butilcelosolve.

La elución de componentes en términos de tiempos de retención así como la proporción de cada uno de ellos se muestra en las siguientes tablas:

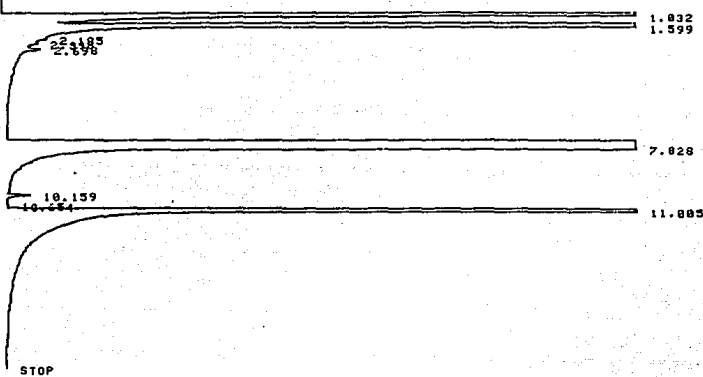
| COMPONENTE | TIEMPO DE RETENCION |
|----------------|---------------------|
| Metanol | 1.032 |
| Isopropanol | 1.599 |
| Tolueno | 7.828 |
| Butilcelosolve | 11.005 |

| COMPONENTE | % |
|----------------|-----------|
| Metanol | 22.836699 |
| Isopropanol | 14.781378 |
| Tolueno | 60.350067 |
| Butilcelosolve | 2.0318545 |

El cromatograma muestra otros componentes minoritarios pero las composiciones no fueron normalizadas dado que el contenido total de éstos no alcanza mas que un 0.06574% .

Para poder tener la certeza de que, los componentes identificados por Cromatografía de Gases por el método de adición, corresponden a los que realmente tiene la muestra de thinner original, se obtuvieron los espectros de masas de cada una de las señales, conociendo así el peso molecular de cada una de ellas quedando plenamente identificados los componentes de la muestra original de thinner.

RUN# 286 MAY 1993 10:43:03
START



RUN# 286 MAY 1993 10:43:03

AREAX

| RT | AREA | TYPE | WIDTH | AREAX |
|--------|-----------|------|-------|----------|
| 1.032 | 341999040 | SBB | .118 | 22.82170 |
| 1.599 | 221363600 | TBY | .118 | 14.77167 |
| 2.185 | 178750 | TVV | .096 | .01193 |
| 2.398 | 92387 | TVP | .076 | .00617 |
| 2.698 | 214579 | TPY | .075 | .01432 |
| 7.828 | 983793600 | PB | .223 | 68.31043 |
| 10.159 | 456239 | VB | .101 | .03044 |
| 10.654 | 43164 | BP | .084 | .00288 |
| 11.005 | 38428704 | PB | .119 | 2.03052 |

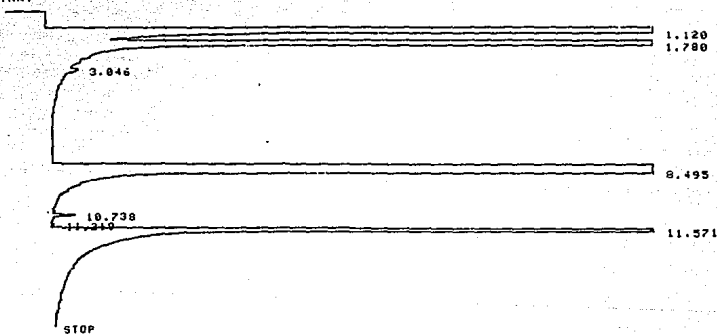
TOTAL AREA=1.4986E+09
MUL FACTOR=1.0000E+00

Figura 4-1 Muestra de Thfmer original

THRSH 6 0
* LIST: LIST
PEAK CAPACITY: 1205

ZERO = 0.1739
ATT 2 = 0
CHT SP = 0.5
AR REJ = 0
THRSH = 6
PK WD = 0.04

* RUN # 290 MAY 1993 13:10:47
START



RUN# 290 MAY 1993 13:10:47

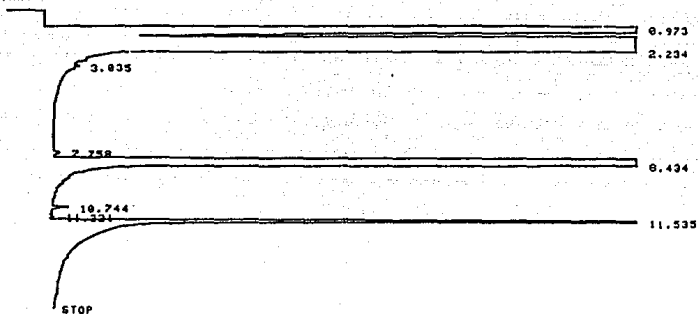
AREAX

| RT | AREA | TYPE | WIDTH | AREAX |
|--------|-----------|------|-------|----------|
| 1.120 | 568774720 | PB | .230 | 32.13515 |
| 1.700 | 226040000 | PB | .160 | 12.77101 |
| 3.046 | 247818 | PB | .131 | .01400 |
| 8.495 | 944922560 | PB | .231 | 53.36709 |
| 10.738 | 467496 | VB | .101 | .02641 |
| 11.219 | 44235 | BP | .084 | .00250 |
| 11.571 | 29450048 | PB | .116 | 1.66389 |

TOTAL AREA=1.7699E+09
MUL FACTOR=1.0000E-00

Figura 4-2 Metanol agregado a la muestra original de thinner

• RUN # 291 MAY , 1993 13:36:22
START



RUN# 291 MAY , 1993 13:36:22

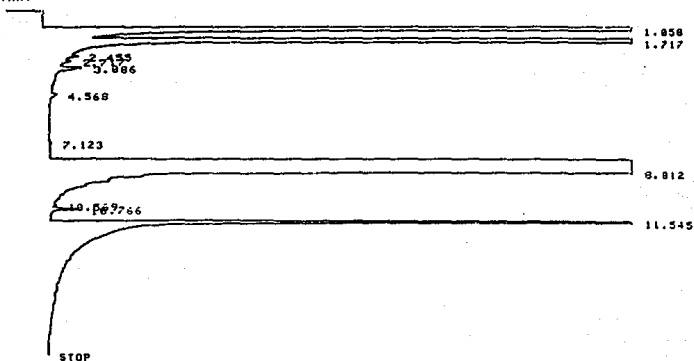
AREA%

| RT | AREA | TYPE | WIDTH | AREA% |
|--------|-----------|------|-------|----------|
| .973 | 27886248 | PV | .288 | 12.29838 |
| 2.234 | 1.382E+09 | VB | .543 | 57.65734 |
| 3.035 | 139848 | PV | .181 | .08616 |
| 7.758 | 168343 | PP | .138 | .00745 |
| 8.434 | 658359368 | PB | .194 | 29.14513 |
| 10.744 | 333242 | VB | .896 | .01475 |
| 11.221 | 66739 | BP | .891 | .00295 |
| 11.535 | 19686768 | PB | .183 | .06798 |

TOTAL AREA=2.2589E+09
MUL FACTOR=1.0888E+00

Figura 4-3 Isopropanol agregado a la muestra original de thinner

* RUN # 292 MAY , 1993 14:01:36
START



RUN# 292 MAY , 1993 14:01:36

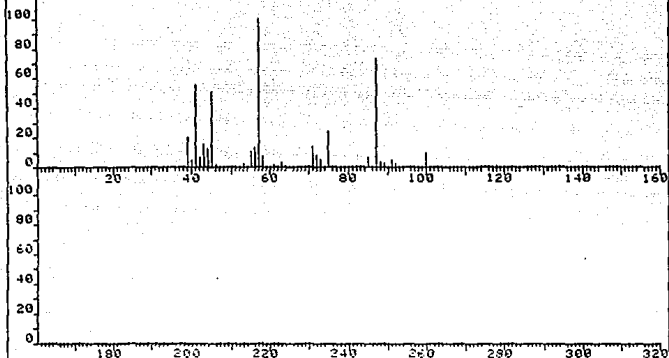
AREAX

| RT | AREA | TYPE | WIDTH | AREAX |
|--------|-----------|------|-------|----------|
| 1.058 | 276992000 | PB | .134 | 9.03665 |
| 1.717 | 171130000 | PB | .138 | 5.58299 |
| 2.455 | 143445 | BP | .084 | .00468 |
| 2.717 | 134034 | PP | .093 | .00437 |
| 3.086 | 662001 | PB | .142 | .02160 |
| 4.568 | 180032 | BB | .149 | .00598 |
| 7.123 | 106648 | PV | .100 | .00348 |
| 8.812 | 2.595E+09 | PB | .397 | 84.67482 |
| 10.766 | 64469 | BV | .080 | .00210 |
| 10.766 | 544892 | VB | .094 | .01778 |
| 11.545 | 19791376 | PB | .103 | .64568 |

TOTAL AREA=3.0652E+09
MUL FACTOR=1.0000E+00

Figura 4-4 Tolueno agregado a la muestra original de thinner

| | | |
|-----------------------|--------------|--------------------|
| FRN 7556 | SPECTRUM 145 | RETENTION TIME 5.8 |
| LARGST 4: 57.1, 100.0 | 87.2, 73.0 | 41.1, 55.7 |
| LAST 4: 312.4, .1 | 346.2, .1 | 45.1, 51.1 |
| | | 375.2, .1 |
| | | PAGE 1 Y = 1.08 |



LOW AND HIGH MOLECULAR WEIGHT LIMITS? [1.0_ 9999.0] 87,130

185 PEAKS, 34 SIGNIFICANT MAX K 23.4

.9776 + 2-Butanone, 3,3-dimethyl- (8C19C1)

SPEC = 1132 LSN = 1132. MW = 100 C6H12O

FRN = 3002 [NBS 1132.] CAS # 0000075978 EPA # 0000019803

MATCHING PEAKS CONTAMINATED MISSING PEAKS QUAL INDEX = 692

20.1 9 46% .0 0 0% .0 0 0% MULTIPLIER = .73

MATCHING PEAKS CONTAMINATED MISSING PEAKS QUAL INDEX = 620

16.6 8 39% .0 0 0% 2.3 1 1% MULTIPLIER = .88

.8516 + Ethanol, 2-butoxy- (3C19C1)

SPEC = 2433 LSN = 2433. MW = 118 C6H14O2

FRN = 3002 [NBS 2433.] CAS # 0000111762 EPA # 0000002048

MATCHING PEAKS CONTAMINATED MISSING PEAKS QUAL INDEX = 655

20.1 9 42% .0 0 0% 2.8 1 25% MULTIPLIER = 2.22

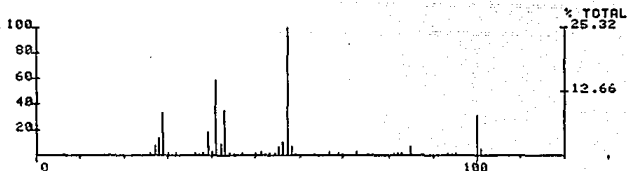
Espectro de Masas correspondiente a la cuarta señal de la
figura 4-1 (Butilcelosolve)

Figura 4-5

2-Butanone, 3,3-dimethyl- (8CI9CI)

FRN: 3000 LSN: 1132 INBC 1132.J MW 100 C6H12O

CAS: 0000075978 EPA: 0000019803 QVAL INDX: 692



Ethanol, 2-butoxy- (8CI9CI)

FRN: 3000 LSN: 2433 INBS 2433.J MW 118 C6H14O2

CAS: 0000111762 EPA: 000002048 QVAL INDX: 655

Butilcelosolve.

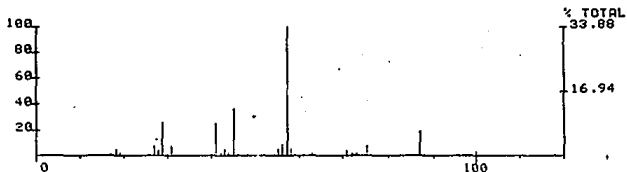


Figura 4-6

FBH 2666 SPECTRUM 146 RET. TIME = 5.8

| MASS | ABUND | MASS | ABUND | MASS | ABUND | MASS | ABUND |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| 33 | .3 | 59 | 1.0 | 84 | .3 | 109 | .2 |
| 34 | .1 | 60 | .7 | 85 | 6.6 | 110 | .2 |
| 35 | .1 | 61 | 1.6 | 86 | .5 | 111 | .3 |
| 37 | .5 | 62 | 1.8 | 87 | 73.5 | 112 | .3 |
| 38 | 1.3 | 63 | 3.3 | 88 | 3.6 | 113 | .1 |
| 39 | 19.9 | 64 | .2 | 89 | 2.5 | 114 | .1 |
| 40 | 4.8 | 65 | .6 | 90 | .2 | 115 | .1 |
| 41 | 55.7 | 66 | .2 | 91 | 5.4 | 116 | .1 |
| 42 | 6.5 | 67 | .5 | 92 | 2.4 | 117 | .3 |
| 43 | 15.5 | 68 | .2 | 93 | .5 | 118 | 1.4 |
| 44 | 12.0 | 69 | 1.3 | 94 | .1 | 119 | .4 |
| 45 | 51.1 | 70 | .6 | 95 | .4 | 120 | .2 |
| 46 | 1.5 | 71 | 13.9 | 96 | .4 | 121 | .2 |
| 47 | .3 | 72 | 8.6 | 97 | .6 | 122 | .1 |
| 48 | .1 | 73 | 5.2 | 98 | .2 | 123 | .1 |
| 49 | .1 | 74 | .4 | 99 | .2 | 124 | .2 |
| 50 | 1.1 | 75 | 24.2 | 100 | 10.1 | 125 | .1 |
| 51 | 1.4 | 76 | 1.0 | 101 | 1.0 | 126 | .2 |
| 52 | .6 | 77 | .6 | 102 | .1 | 127 | .1 |
| 53 | 2.2 | 78 | .1 | 103 | .3 | 128 | .1 |
| 54 | 1.0 | 79 | .4 | 104 | .2 | 129 | .2 |
| 55 | 10.3 | 80 | .1 | 105 | .4 | 130 | .1 |
| 56 | 13.1 | 81 | .5 | 106 | .3 | 131 | .2 |
| 57 | 100.0 | 82 | .4 | 107 | .2 | 132 | .1 |
| 58 | 7.4 | 83 | .7 | 108 | .1 | 133 | .2 |

<CONT>

CROMATOGRAFIA DE GASES
ACOPLADA A
ESPECTROMETRIA DE MASAS

Se empleó un equipo Varian mod. 3400 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Matt mod. Incos 50, equipado con una columna capilar de dimetil-fenil-silicona con una longitud de 98.42' y un diámetro de 1/8", se empleó un gradiente de temperatura de 20gC a 250gC con un incremento diferencial de 20gC/min.

El diagrama correspondiente a la muestra de thinner original se muestra en la figura 4-9; es un cromatograma iónico que guarda correspondencia con el cromatograma de gases, y en el cual también podemos observar la presencia de cuatro componentes principales.

Se utilizó un registro conteniendo un espectro/segundo, y se recuperaron los espectros registrados en cada una de las zonas representativas de cada componente eluido.

La identificación de los compuestos de interés de la muestra de thinner original se realizó por comparación con los tiempos de retención de los componentes conocidos existentes en la base de datos del software utilizado, así como, la lectura de cada uno de los espectros de masas.

Los espectros de masas de cada una de las señales obtenidas en el espectro de la figura 4-9 se muestran en las figuras 4-10 a la 4-15. Para la primera señal se obtuvo un espectro de masas que abarcara una área de 127 a 129 SCAN (figura 4-10) y al obtener el peso molecular promedio se encontró que era el de metanol (32.04216 g/gmol), de la misma manera se identificaron cada uno de los espectros de masas correspondientes a cada señal de la figura 4-9, con lo anterior se logró saber cuales eran los cuatro componentes principales: Metanol (Primera señal y figura 4-10), Isopropanol (segunda señal y figura 4-11), Butilcelosolve (tercera señal y figura 4-12) y Tolueno (cuarta señal y figura 4-13). Las figuras 4-14 y 4-15 corresponden a las otras dos señales que se observan en el cromatograma de la figura 4-9 pero no son representativas por estar en porcentajes muy bajos (menores al 1.0%).

Para la cuantificación de cada componente identificado se integró cada uno de los componentes eluidos por medio del sistema computacional: Figura 4-16, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

| COMPONENTE | % |
|----------------|------|
| Metanol | 7.0 |
| Isopropanol | 15.0 |
| Tolueno | 75.0 |
| Butilcelosolve | 3.0 |

1-16
02/01/93 13:28:00 DATA: C2465 0322 SCANS 1 TO 500
SAMPLE: THINNER CALI: 4LE17 03
COMDS: 1 CG/EN, PROGRAM: "LC", SCAN SEQUENCE: "LC"
RUN: 1 C 1.1385 LABEL: H 0. 4.0 QUANT: A 0. 1.0 J N: BASE: U 20. 3

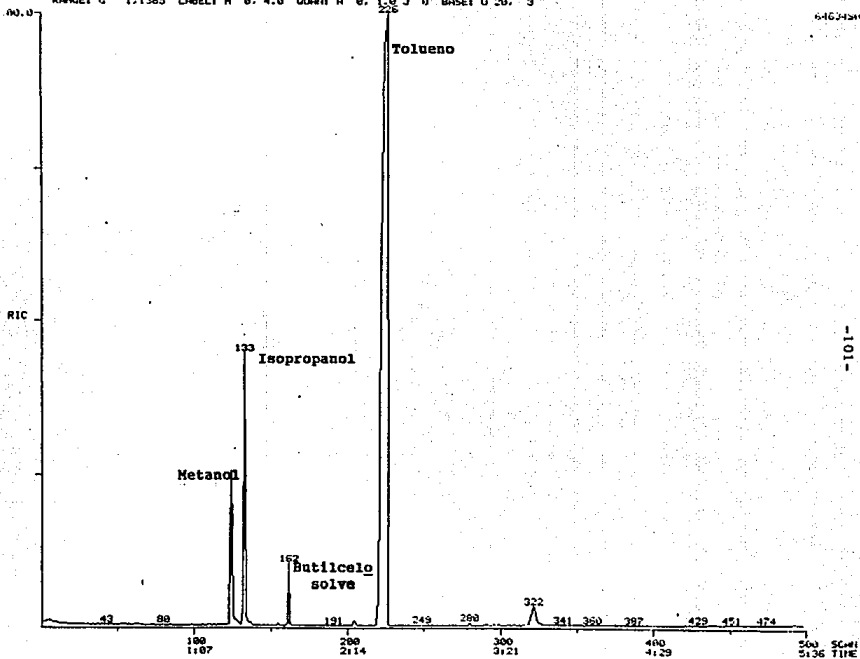


Figura 4-9 muestra de thinner original

INSE SPECTRUM
Q1: 52793 12123100 + 1125
SAMPLE: PHENIP
COND: 1.50 EVM MET000. SCAN Y SECUENCIA "LC"
TEMP: 67 DEG. C
#127 TO #129 SUPPED - #125 TO #127

DATA: 52452 8128
CALI: RLE12 83

BASE M/Z: 45
PIC: 1132540.

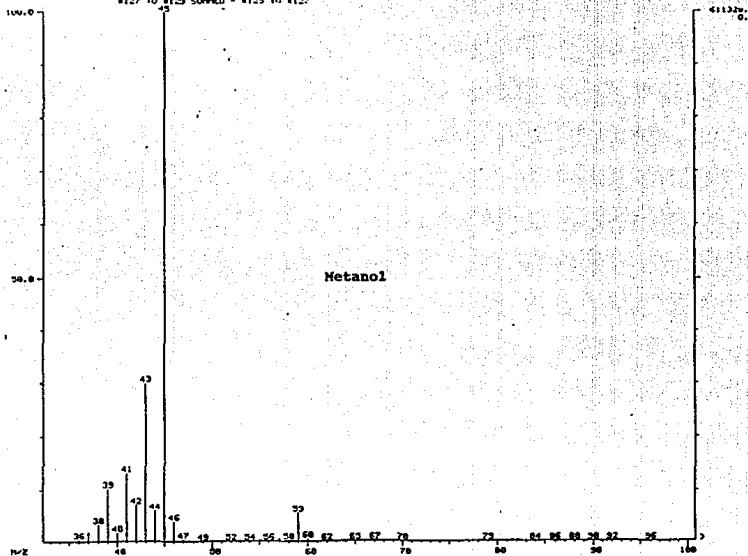


Figura 4-10

MASS SPECTRUM
03/22/93 12:23:00 = 1127
SAMPLE: THINNER
COND: 1.00/1.00, METODO: SCMI Y SECUENCIA "LC"
TEMP: 67 DEG. C
#130 TO #132 SUMMED - #119 TO #121

DATA: 52462 #131
CALIB: ALE19 #3

BASE P: 45
RIC: 3903496.

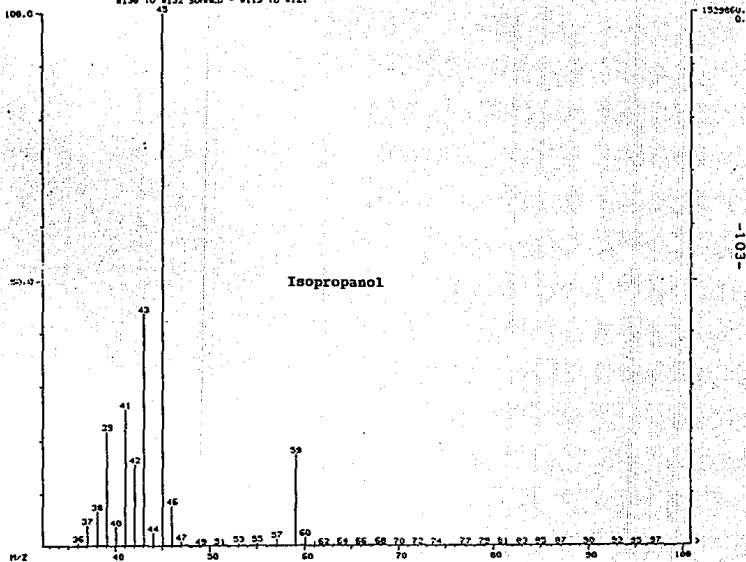


Figura 4-11

MASS SPECTRUM
03/22/83 12:23:00 = 1146
SAMPLE: THINNER
COND: 1 COND: METODO: SCAN Y SECUENCIA "LC"
TEMP: 73 DEG. C

DATA: S2462 8153
CALI: ALE19 83

BASE N: 21 105
RIC: 1122300.

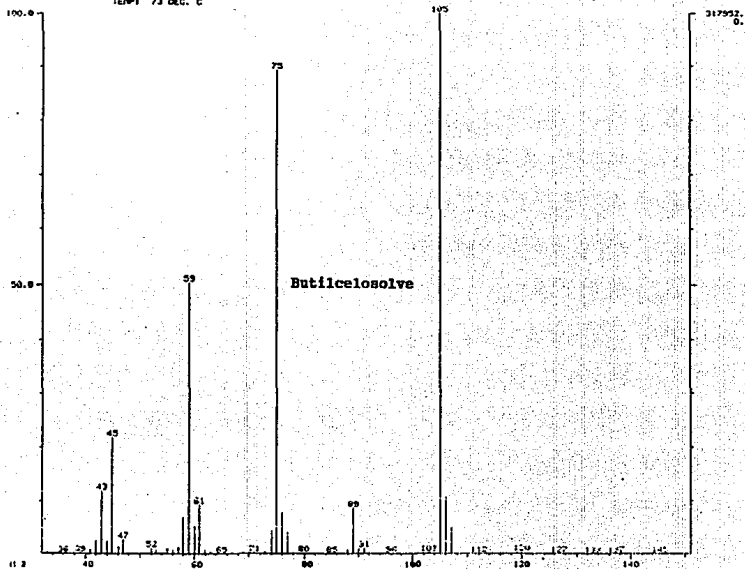


Figura 4-12

MASS SPECTRUM
03/22/93 12:23:00 = 2125
SAMPLE: THINNER
COND5: CG/ER. METODO. SCHUY SEGURANCIA "LC"
TEMP: 66 DEG. C

DATA: 03/22/93 12:23:00
CALI: MLE19 #2

BASE PE: 91
R1: 473490.

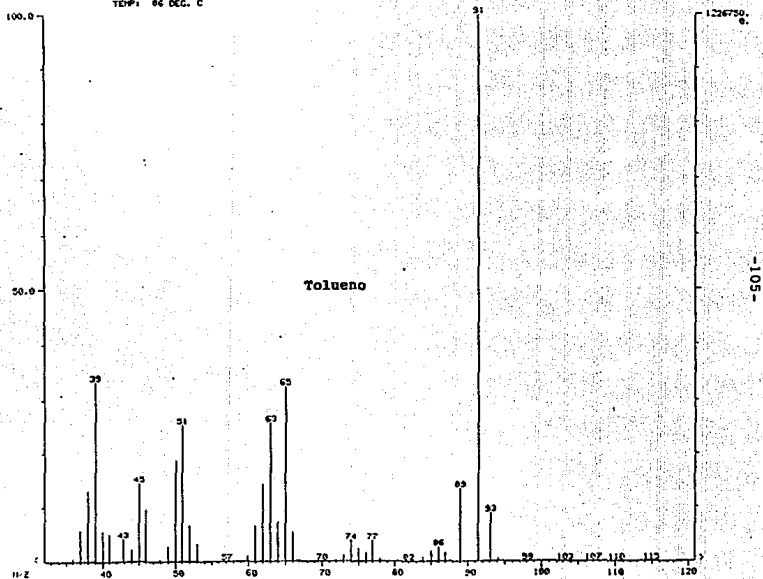


Figura 4-13

Mass SPECTRUM
03-22-93 12:22:00 = 2113
SAMPLE NUMBER
COMPS.1 GC/EM. METODO. SEMI Y TECNICA "LC"
10% = 43 DEG. C
#153 TO #201 SUPPLD = #186 TO #192

Defini SC-46.2 #200
64.14 #LE12 #3

BASE #21 91
RIGI 934144

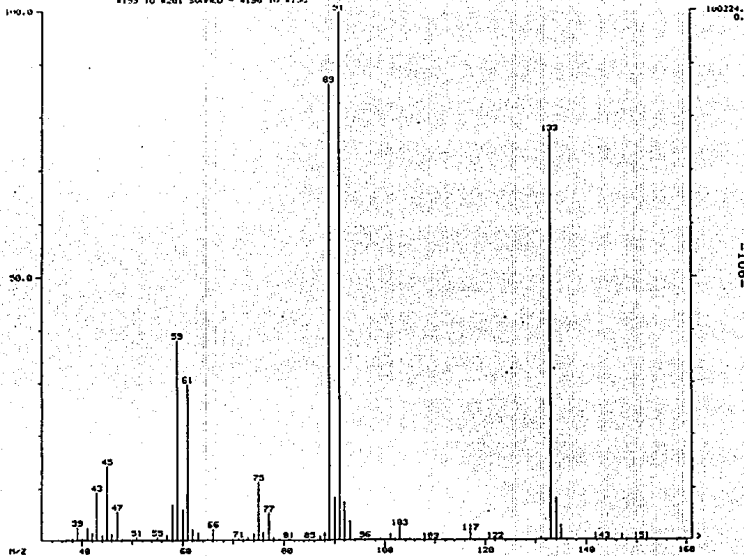


Figura 4-14

FWHM SPECTRUM
83/22/83 12:23:00 * 3:23
SAMPLE: THIMER
COND: 1 CO/EN: METODO: SCMI Y SECUENCIA "LC"
TEMP: 100 DEG. C

DATA: 82482 0314
CAL: ALE19 83

BASE: 11 21 5"
PIC: 635001

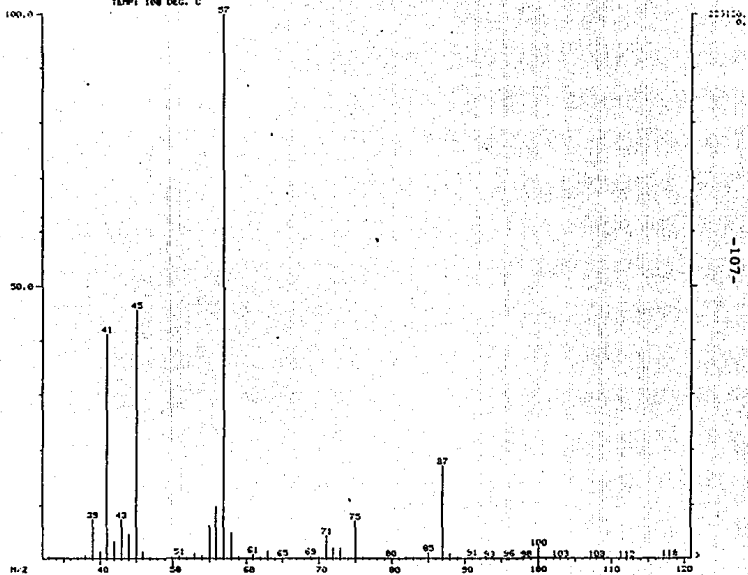


Figura 4-15

RIC DATA: 52462 #210 SCAN# 190 TO 250
83/22/93 12:23:00 CALL: AL19 03
SAMPLE: THINNER
COND.: CD/EM, METODO: SCAN Y SECUENCIA "1r"
RANGE: G 100-250 LABEL: H -2.4200 QM: n -2.4200 J 0 INCL: U 20, 3

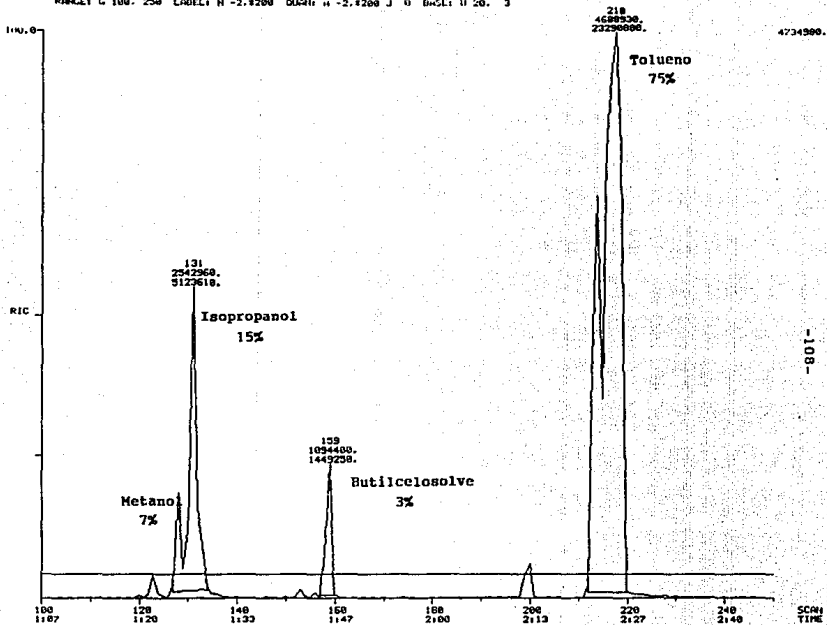


Figura 4-16

RESONANCIA MAGNETICA
NUCLEAR

Se obtuvieron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear en cloroformo deuterado a temperatura ambiente en un equipo Gemini-200 Varian. Las condiciones de adquisición fueron: Tiempos de adquisición 4.5 minutos. 32 pulsaciones. 10 PW (ventana espectral).

Se determinó el espectro de la muestra original de Thinner y posteriormente se obtuvieron los espectros individuales de los componentes identificados. Finalmente se preparó una mezcla artificial de los componentes identificados y se obtuvo su espectro de RMN para propósitos de comparación con la muestra original (Figura 4-24).

El espectro de la muestra original (figura 4-17) contiene las siguientes señales: centrado en 7.21 ppm se encuentra un multiplete de hidrógenos aromáticos correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático del Tolueno; centrado en 4.02 un quintuplete correspondiente al hidrógeno metínico del Isopropanol; en 3.8 un triplete correspondiente a un metileno del Butilcelosolve; entre 3.59 y 3.41 ppm se encuentran al resto de las señales de Butilcelosolve; y un singlete correspondiente a los tres hidrógenos del alcohol metílico; en 2.35 ppm se encuentra la señal del metilo aromático del Tolueno y en 1.21 ppm, centrada, la señal del metilo del alcohol isopropílico.

De la figura 4-18 a la figura 4-23 se muestran los espectros individuales de los componentes cuya presencia fué establecida inicialmente por Cromatografía de gases-Espectrometría de masas. se emplearon muestras de calidad HPLC de cada uno de estos disolventes observándose que las señales de desplazamiento químico que coincidían con el espectro de RMN de la muestra original de thinner eran Metanol (figura 4-21), Isopropanol (figura 4-20), Tolueno (figura 4-22), para la identificación de la señal correspondiente al Butilcelosolve se tuvo que recurrir a la literatura ya que no se contaba con este disolvente para efectos de comparación. En las Figuras 4-25 y 4-26 se representan los diagramas de COSY que sirven para poder relacionar las señales obtenidas del espectro de la muestra de thinner original (figura 4-17), permitiendo así tener la certeza de que cada señal asignada a determinado componente era la correcta.

THINNER

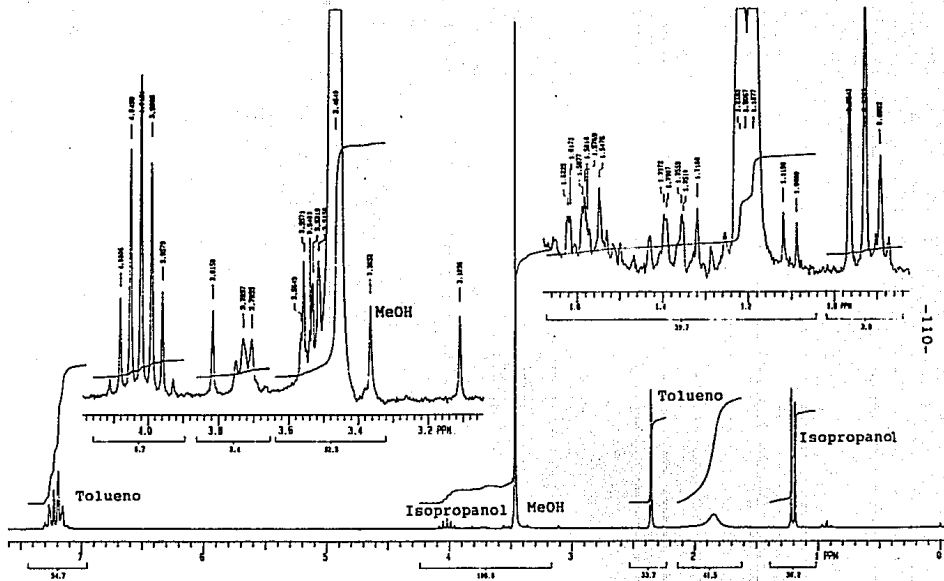


Figura 4-17

Muestra original de Thinner

- 110 -

ACETONA

DR. S. CALZADILLA, M.D. - ICM
I.C.M.A.S. INSTITUTO DE QUIMICA

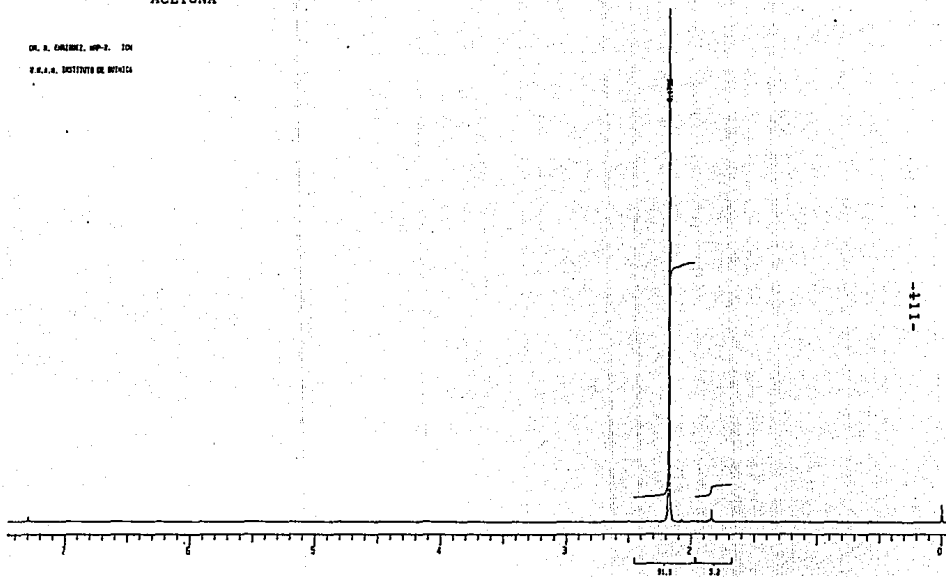


Figura 4-18

ETIL METIL CETONA

DR. R. CHAZEL MP-1, 104
S.N.S. INSTITUTO DE QUÍMICA

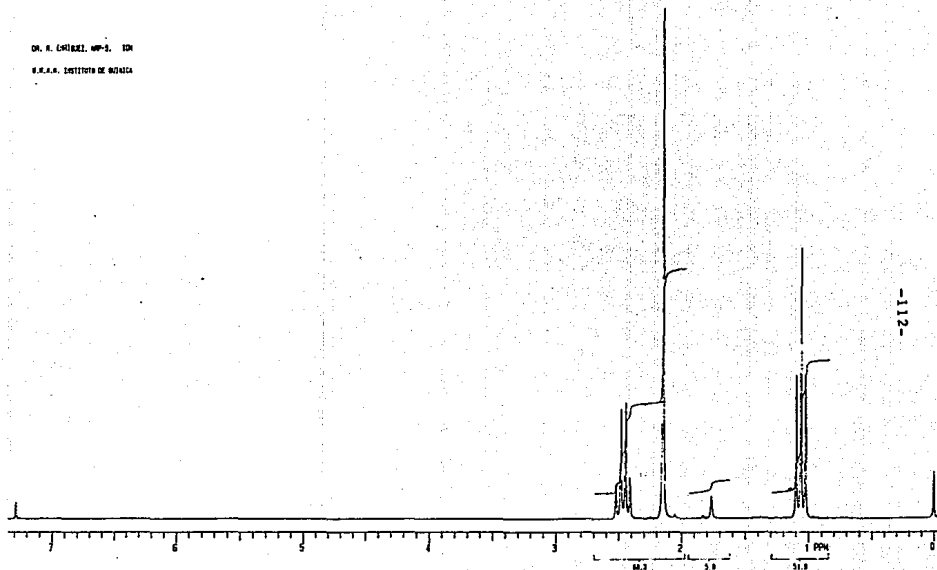


Figura 4-19

ISOPROPANOL

DR. A. ESCOBAR, MP-3, ICI

SAAR INSTITUTO DE QUIMICA

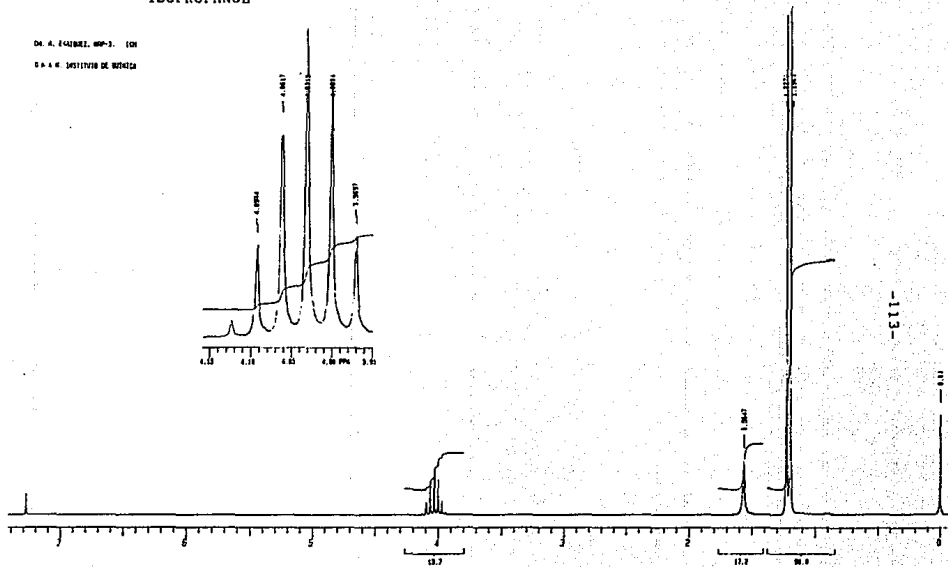


Figura 4-20

METANOL

DR. R. CARRIZO, S-2.- ICM
S.A.S.A. INSTITUTO DE QUÍMICA

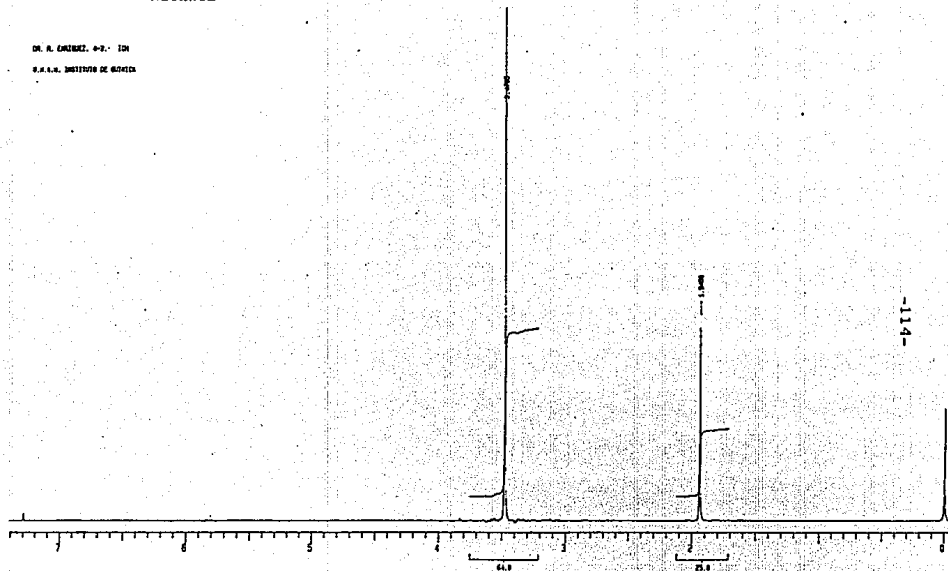


Figura 4-21

TOLUENO

DR. R. EISENBERG, NMR-4, IDI
U.P.A.R. INSTITUTO DE QUÍMICA

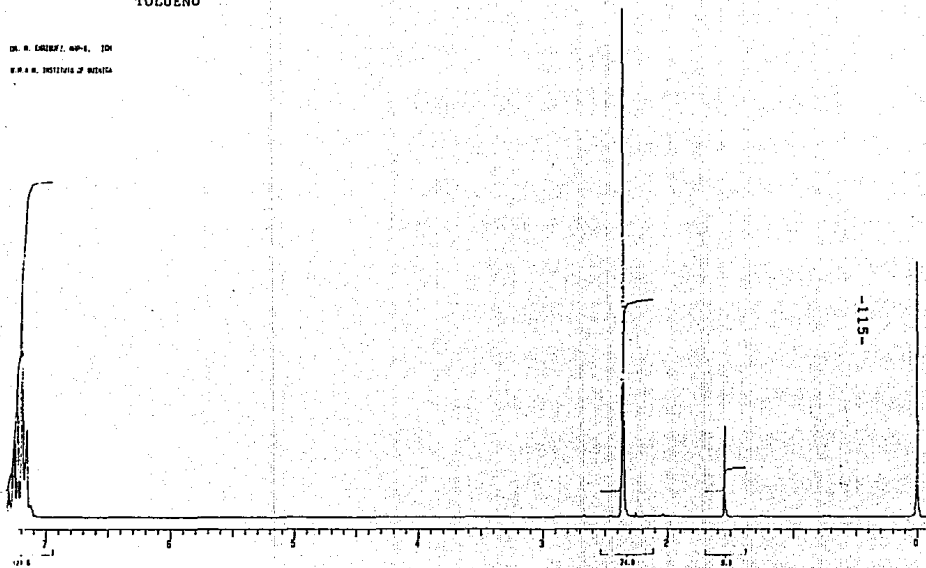


Figura 4-22

EVAPORACION DEL METANOL

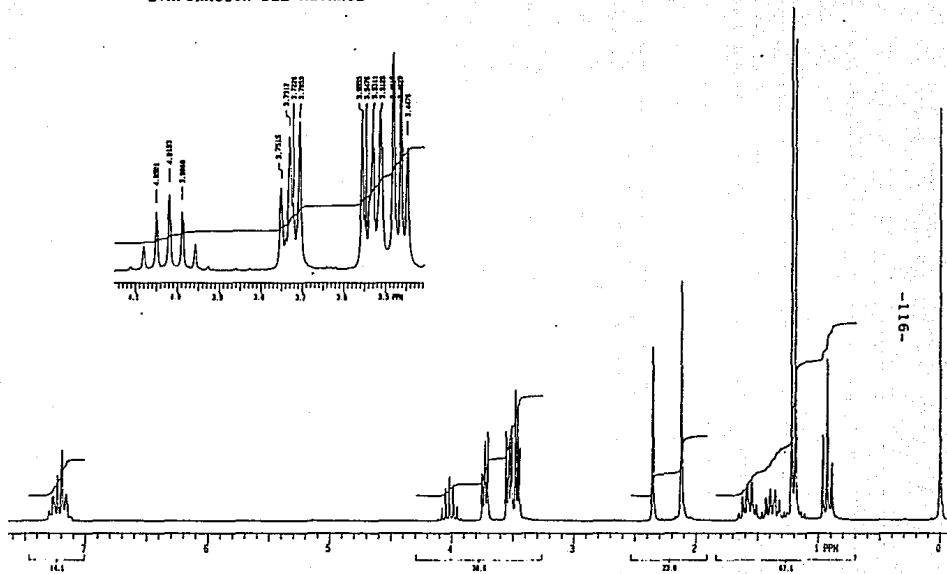


Figura 4-23

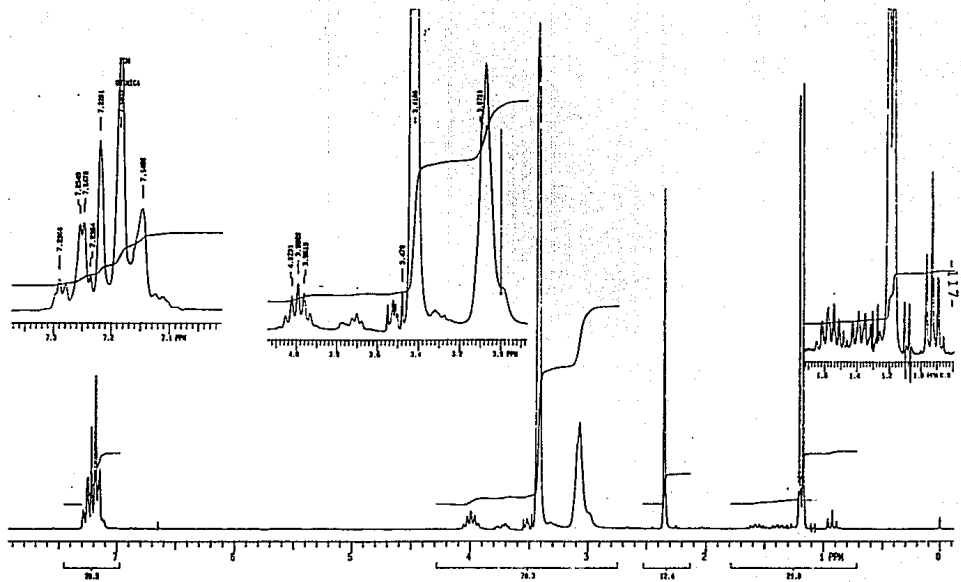


Figura 4-24

DR. B. GONZALEZ, 000-0. 100

U.S.A.R. INSTITUTO DE QUIMICA
CAMP. PULCR. RESONANCIA. CONT
DATE: 01-0-80
SOLVENT: CDCl₃
FILE: CONT

COSY PULCR. RESONANCIA
ORGANIC. PROTOM
FREQUCY: 100.625 MHz
X2 SPECTRAL WIDTH F2: 1000.0 Hz
X2 SPECTRAL WIDTH F1: 1000.0 Hz
ACQ. TIME: 0.207 SEC
RELAXATION DELAY: 1.0 SEC
PULSE WIDTH: 0.200 SEC
F2 PULSE: 0.200 SEC
AMOUNT: TEMPERA: 300 K
NO. REPETITIONS: 16
NO. SCANS: 128
DATA PROCESSING:
PULCR-CONT. SWAPED
F1 SIZ: 16.0 K
TOTAL TIME: 0.100 H
0.3 HOURS

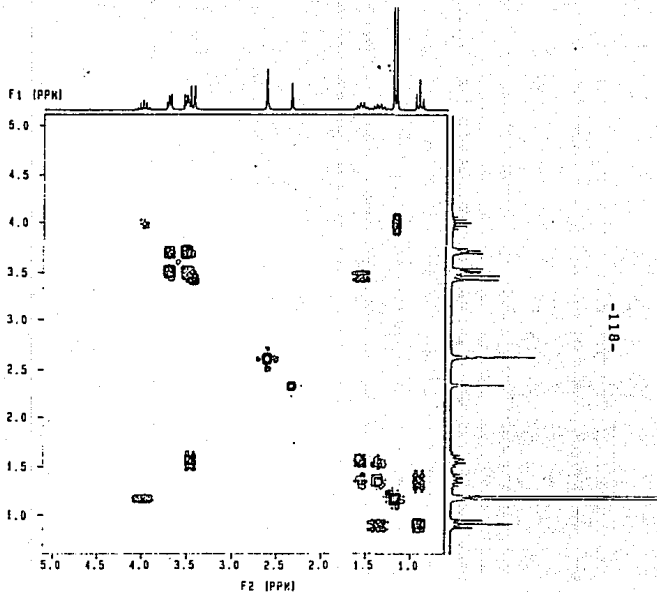


Diagrama de COSY ^1H - ^1H

Figura 4-25

DR. R. EMBERTZ, WP-1, 304

F.R.A.C. INSTITUTE DE QUIMICA
CPA PULSE PROGRAM, CDT
DATE 01-04-80
SOLVENT CDCL3
F2.C CDT

CDT PULSE PROGRAM
DESRIPE PRTM
FREQENCY 100.675 MC
SD SPECTRAL WIDTH F2 1013.2 MC
SD SPECTRAL WIDTH F1 1013.2 MC
SCN TIME 0.317 SEC
RELAXATION DELAY 1.0 SEC
PULSE WIDTH 90 DEGREES
FIRST PULSE 90 DEGREES
AMOUNT TEMPERATURE
MR. REPEATS 10
NO. INCREMENTS 100
DATA PROCESSING
PULSED-COM SWEEPED
F1 SIZE 30.0 IN
TOTAL TIME 1 HOUR
47.3 MINUTE

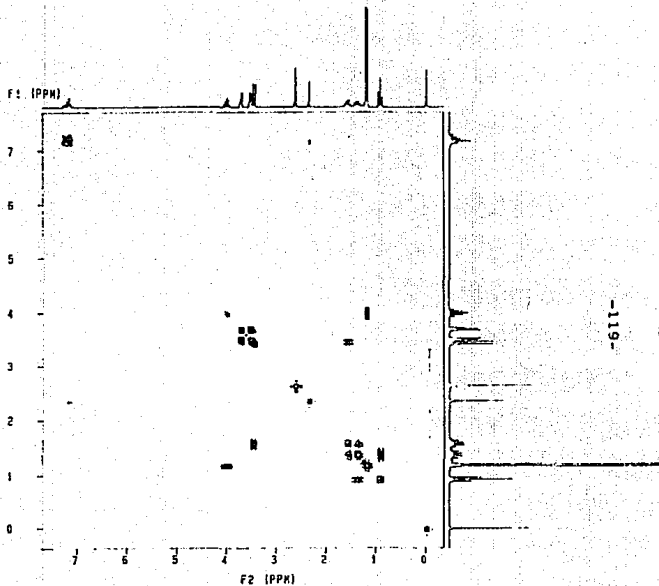


Figura 4-26

E S P E C T R O S C O P I A I N F R A R R O J A

Y

E S P E C T R O S C O P I A R A M A N

Para Espectroscopia Infrarroja se trabajó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard mod. 5890 equipado con una columna capilar de dimetil-fenil-silicona de 30m de longitud empleando helio como gas acarreador, acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Perkin Helmer mod. 7100

El espectro correspondiente a la muestra original de Thinner se muestra en la figura 4-27 donde se puede observar la presencia de cuatro componentes principales, para la identificación de los componentes de la muestra de thinner se hicieron inyecciones de los disolventes puros identificados por Cromatografía de Gases-Espectroscopia de Masas y Resonancia Magnética Nuclear (metanol, isopropanol, Tolueno y butilcelosolve). los espectros de cada uno de los disolventes se muestran en las figuras 4-28, 4-29 y 4-30.

En la figura 4-28 se observa el espectro de infrarrojo correspondiente al Metanol y que tiene las siguientes características; como es un alcohol conduce a bandas de absorción anchas en la región 3200 a 3600 cm^{-1} que se debe al alargamiento O-H, otra banda ancha, intensa, debida al alargamiento C-O, aparece en la región de 1000-1200 cm^{-1} , en el caso del metanol que es un alcohol primario este alargamiento se presenta alrededor de 1050 cm^{-1} , para el espectro del Isopropanol (figura 4-29) tiene mucha similitud con el espectro del Metanol Únicamente tiene una diferencia en el alargamiento C-O ya que es un alcohol secundario y por lo tanto se presentará alrededor de 1100 cm^{-1} , para el caso del Tolueno (figura 4-30), exhibe una serie de señales entre 1400 y 1600 cm^{-1} , que dan lugar a una huella dactilar característica, pero que en general no puede ser utilizada para un análisis de diagnóstico inicial. Existen no obstante, algunos picos muy útiles que aparecen en la región de 700 a 900 cm^{-1} y que sirven para saber el tipo de sustitución sobre el anillo aromático; que en este caso es CH_3 por lo tanto existirá una señal mayor alrededor de 850 cm^{-1} .

Para obtener resultados en espectroscopía Raman se trabajó en un equipo Nicolet mod. 910, que consta de un láser (YAG: Neodimio), con un detector de germanio y uno de silicio éste último sirve para alinear el sistema.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4-31, 4-32, 4-33 y 4-34. En la figura 4-31 se muestra el espectro de la muestra del thinner original, posteriormente se obtuvieron los espectros de cada uno de los componentes identificados que contenía la muestra de thinner (Metanol, Isopropanol, Tolueno y Butilcelosolve), lo anterior permitió saber la contribución de cada componente en las señales obtenidas en el espectro de la muestra de thinner original, pero de ninguna manera permite una plena identificación, esto solamente se podría hacer si se contara con una amplia base de datos en la computadora y hacer comparaciones o revisar la literatura y ver si ya están reportados los espectros correspondientes a cada uno de los componentes de la muestra de thinner.

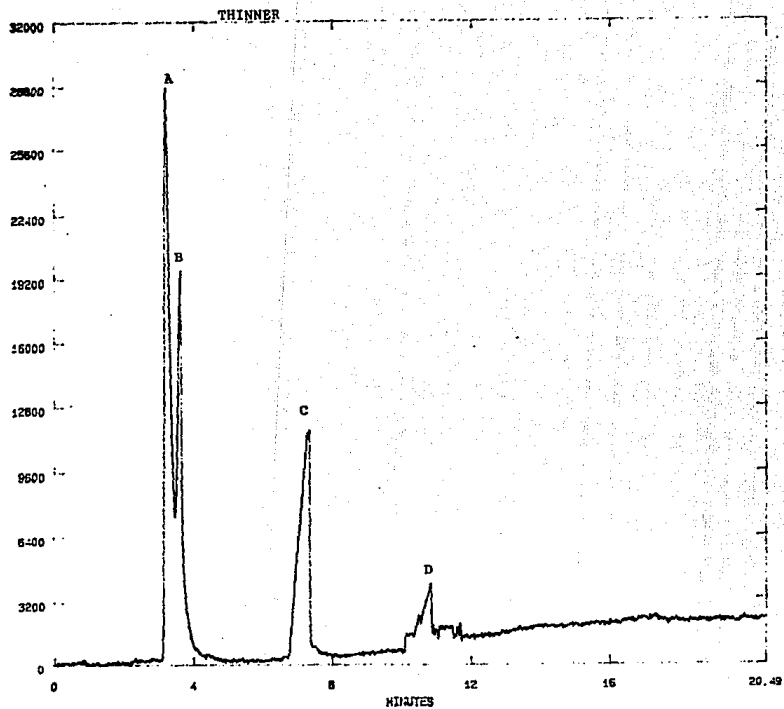


Figure 4.27

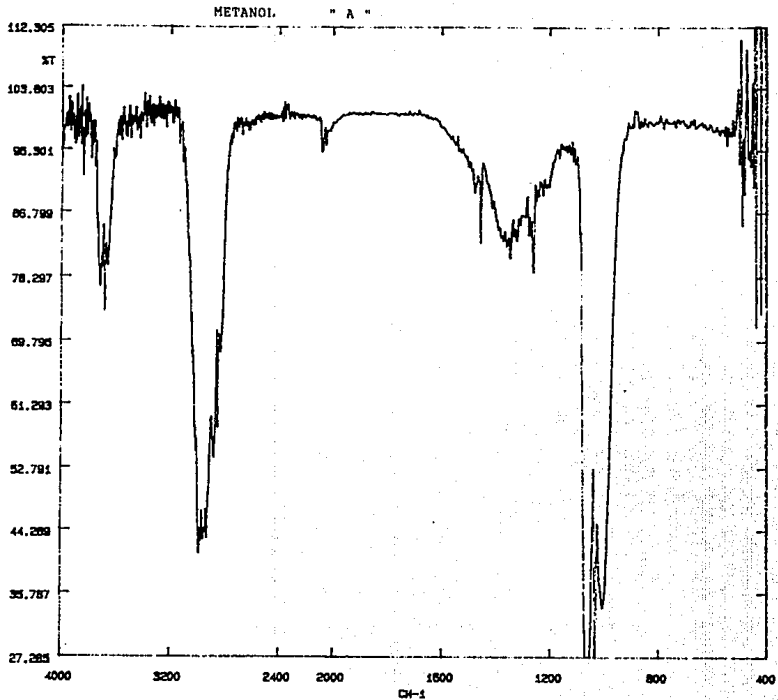


Figura 4-28

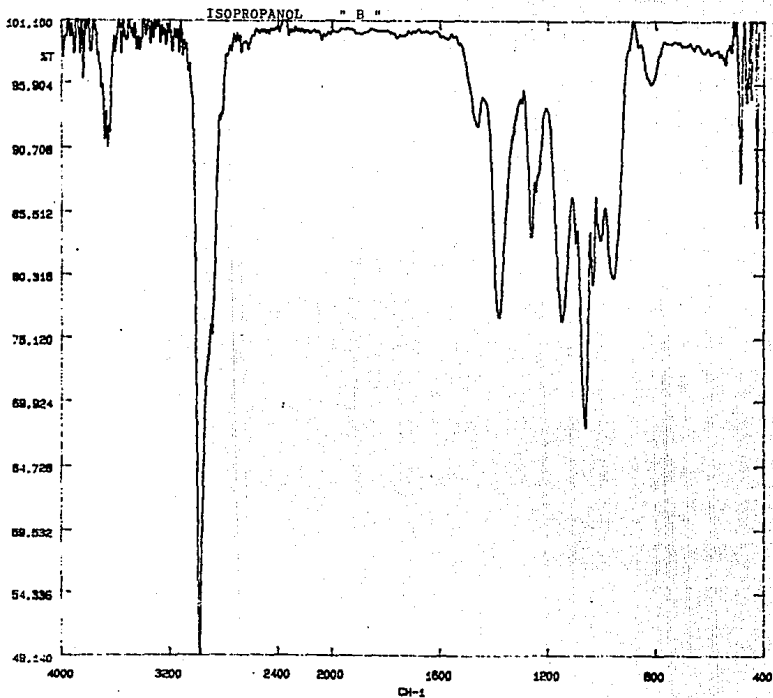


Figura 4-29

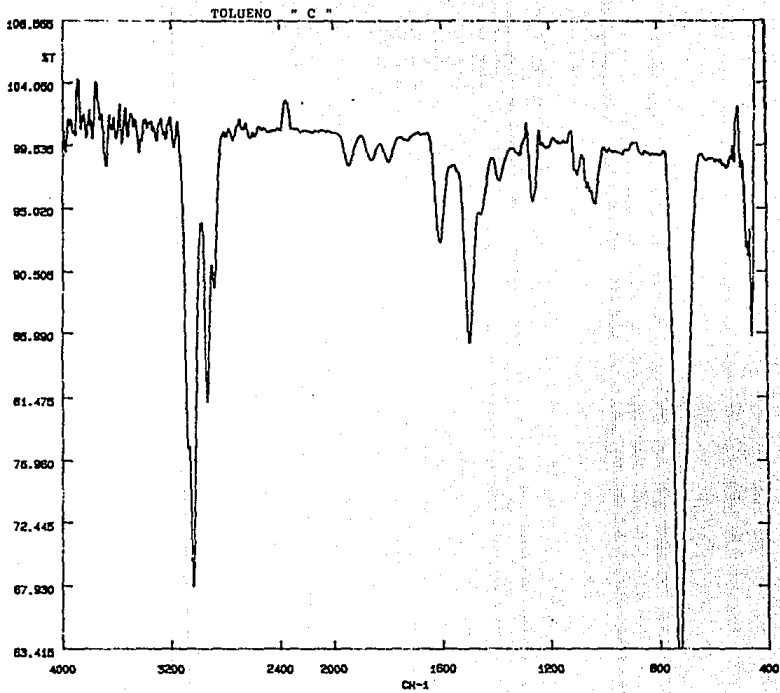
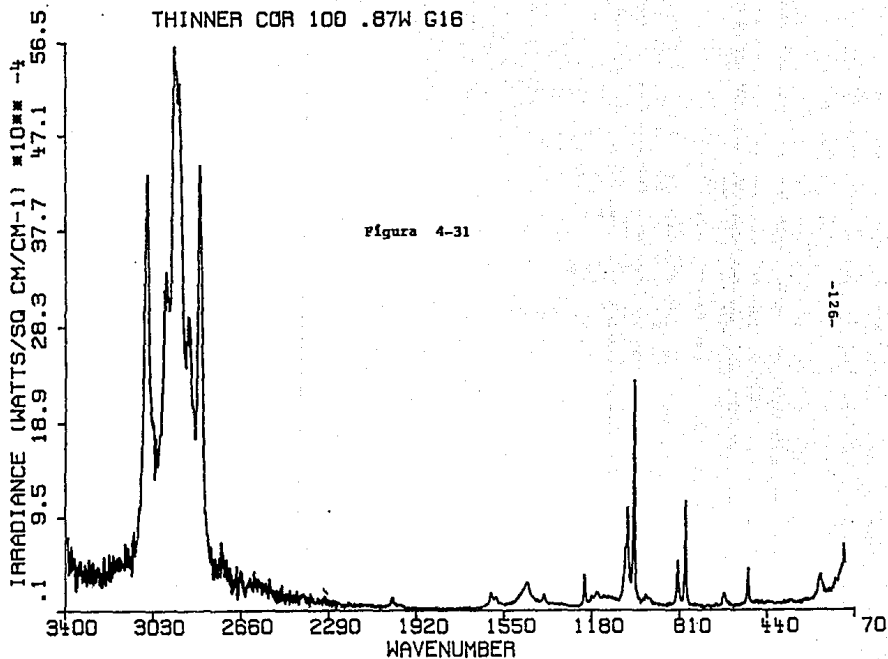
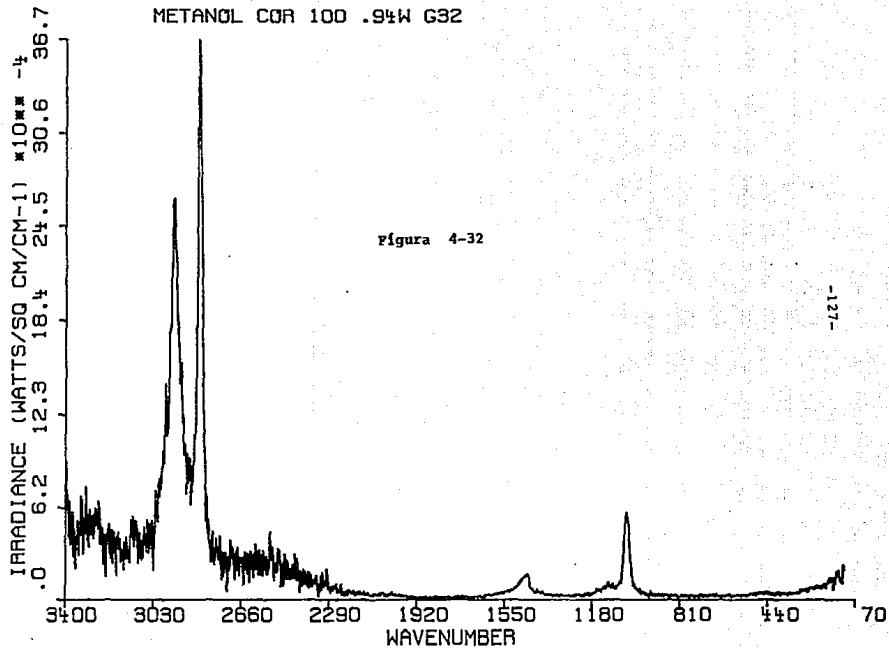


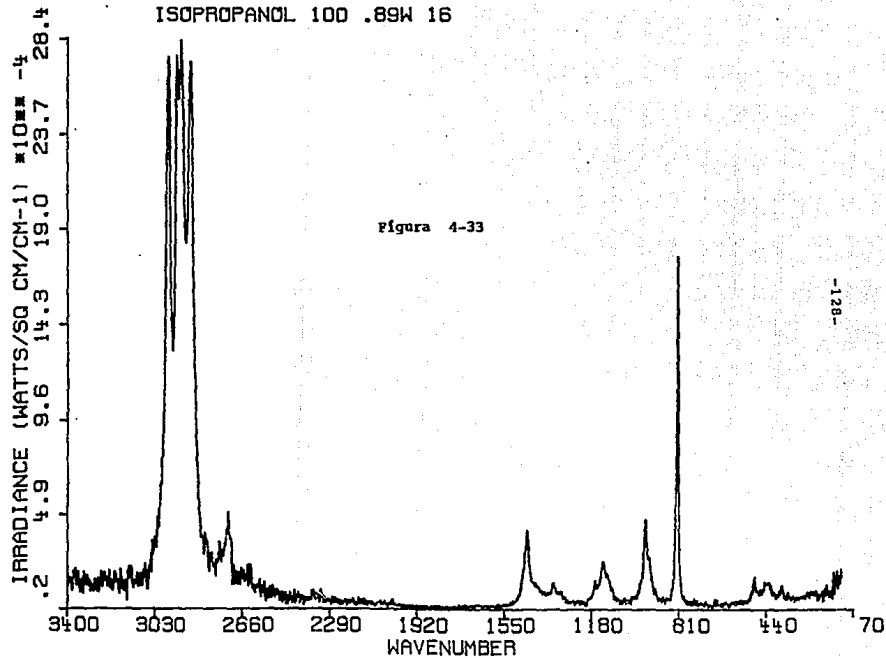
Figura 4-30



METANOL COR 100 .94W G32



ISOPROPANOL 100 .89W 16



TOLUENO COR 100 .93W G16

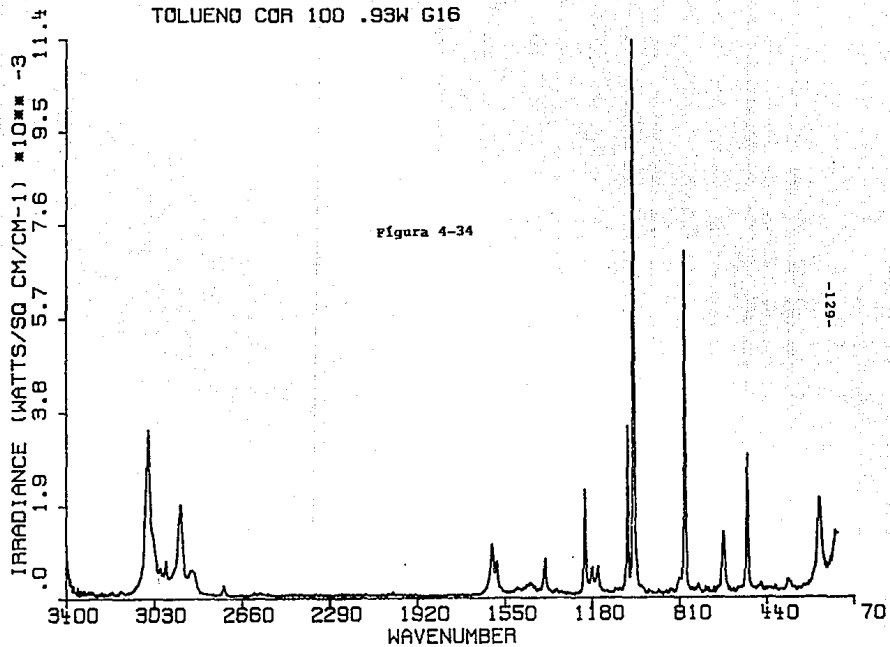


Figura 4-34

-129-

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

DISCUSION DE RESULTADOS

Los datos que proporciona la Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas son aparentemente razonables para la identificación de los componentes del thinner. Sin embargo, en la parte experimental de la presente tesis resultó necesario acudir a otras técnicas debido a que la base de datos mostró algunas incertidumbres con los espectros de masas, en particular para la identificación del Butilcelosolve que inicialmente fué "confundido" con un derivado silanizado (dimetoxi dimetil silano), durante el proceso de comparación.

Una alternativa había sido utilizar los disolventes puros y registrar sus cromatogramas iónicos para obtener los espectros de masas individuales logrando de esta manera una identificación más convincente. Sin embargo, cuando hay incertidumbre en la asignación estructural, es necesario emplear el método de adición (empleado en el análisis por Cromatografía de Gases) para corroborar tanto el tiempo de retención como el espectro de masas correspondiente.

Pero, cuando no se cuenta con una hipótesis sobre la estructura de algún componente, es poco práctico iniciar pruebas de adición con una variedad de disolventes; por ello, el uso complementario de la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear y Raman que ofrecen alternativas útiles para certificar la naturaleza o estructura de algún componente, cabe mencionar la utilidad de emplear Espectroscopia Infrarroja ya que, permite la identificación inmediata de los grupos funcionales que tiene la muestra a analizar, y por lo tanto va no se parte de cero en la identificación de cada uno de los componentes.

La Resonancia Magnética Nuclear ofrece la posibilidad de obtener un perfil inmediato de la mezcla multicomponente, siempre y cuando se obtenga una disolución homogénea y representativa de la mezcla en el disolvente en que se realice la determinación. Este método aunque no tiene la sensibilidad de la cromatografía de gases tiene la ventaja de que no requiere derivación previa o uso de gradientes de temperatura, que algunas veces llega a ser elevada como en el análisis por Cromatografía de Gases.

La cuantitatividad en Resonancia Magnética Nuclear es del orden de $\pm 1.5\%$ pero ofrece un rango razonable de precisión para el caso del *thinner* que usualmente posee composiciones variables dependiendo del uso que se le vaya a dar.

En los espectros de Resonancia Magnética Nuclear, es posible determinar simultáneamente cualquier número de componentes en principio, a condición de que alguna señal de la molécula sea discernible individualmente.

La cantidad de material necesario para llevar a cabo el análisis puede ser de 0.05ml o menos. El análisis por Resonancia Magnética Nuclear tiene ventajas dada la sencillez y rapidez de la determinación frente a la cromatografía de gases, espectrometría de masas y espectrometría Raman además de ser más sensible en cuanto a su carácter informativo estructural, pero menos sensible a la masa de sustancias por analizar.

En el caso de la espectroscopía Raman, también se dispone de una forma de análisis muy sensible, sin embargo, la correlación estructural es menos evidente, y también requiere del uso de una base de datos para comparación espectral.

En la espectroscopía Raman, el proceso de identificación por comparación en una computadora, es necesario ya que la asignación de modos vibracionales puede resultar un proceso bastante complejo, y por ello, muchas veces sólo es posible la asignación de algunas de las bandas observadas, quedando señales sin asignación segura, aún así, se demuestra que la Espectroscopía Raman también puede servir al propósito de identificación si se cuenta con una base de datos amplia.

CONCLUSIONES

1.- La Cromatografía de Gases resultó ser la técnica más adecuada para la caracterización de disolventes industriales, siempre y cuando se cuenta con la columna adecuada, las condiciones de operación así como una base de datos suficiente para la comparación.

2.- La Resonancia Magnética Nuclear proporciona una técnica alternativa para la caracterización de los componentes del thinner (disolventes industriales) con la ventaja de permitir una asignación total de señales para cada uno de los espectros.

3.- La Espectroscopía Raman ofrece una alternativa de caracterización de disolventes industriales si se cuenta con una base de datos para la comparación espectral; además tiene la ventaja de que es una técnica de análisis no destructiva y por lo tanto la muestra puede volver a utilizarse para cualquier tipo de análisis.

4.- Mediante el uso de las dos primeras técnicas es posible la estandarización de lotes de thinner y su caracterización rápida para propósitos de control analítico.

5.- Cuando se requiere hacer una caracterización de alguna mezcla de disolventes industriales como el caso del Thinner, se recomienda seguir los siguientes pasos:

a) Obtener su espectro de infrarrojo para saber los grupos funcionales que tiene la muestra y por lo tanto ya no partir de cero.

b) Saber cuántos componentes tiene la muestra mediante la separación por Cromatografía de Gases así como su identificación por Espectrometría de Masas: para esto último se puede recurrir a técnicas como la Resonancia Magnética Nuclear y la Espectroscopía Raman dependiendo de lo que se necesite saber.

c) Para la cuantificación se recomienda la integración en Cromatografía de Gases, ya que ésta ofrece un error menor al 1%, mientras que la Resonancia Magnética Nuclear tiene un margen de error de $\pm 1.5\%$.

6.- De lo anterior se puede decir que, a pesar de que la cromatografía de Gases, resultó ser la técnica más adecuada para la caracterización de Disolventes Industriales, siempre se requerirá de una Técnica alternativa para poder comparar resultados y por lo tanto tener un margen de error mínimo.

Por ejemplo se puede utilizar el sistema Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, o Cromatografía de Gases- Resonancia Magnética Nuclear, en ambos casos se obtendrán resultados óptimos.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 Storch de García y Arsenio J.M.
Fundamentos de Cromatografía de Gases. Ed. ALHAMBRA
Madrid España
(Página 27 y 28)
- 2 H.M. McNair and E.J. Bonelli
Basic Gas Chromatography
Varian Aerograph u.s.a.
(Página 31)
- 3 H.P. Burchfield, E.Stors
Biochemical Applications of Gas Chromatography, Acad.Press,
New York 1966
(Página 34)
- 4 Mc Nair Harold M
Cromatografía de Gases
DEA Washington 1981
(Página 35)
- 5 Kiser Robert Wayne
Introduction to Mass Spectrometry
and its applications
Englewood Clifts. Prentice Hall
(Página 38)
- 6 Stanley H. Pine, James B.
Hendrickson Donald J. Cram, G.
S. Hammond
Química Orgánica
Mc. Graw-Hill
(Página 42, 55-60)
- 7 Biemann, Klaus
Mass Spectrometry Organic Chemical
Applications
Mc.Graw-Hill
(Página 49)

- Robert Thornton Morrison
Robert Neilson Boyd
Química Orgánica
SITEA México D.F.
(Página 52. 65-66)
- Patrick Hendra. Catherine Jones
Fourier Transform Raman
Spectroscopy
Ellis Horwood New York
(Página 67)

Budzikiewicz Herbert
Interpretation of Mass Spectra of
Organic Compounds
Holden day San Francisco 1964

Dabrio Bañuls, M.V. F.Farre Rius M
Gasslot
Cromatografía de gases
ALHAMBRA. Madrid España.

Nakamoto Kazuo
Infrared and Raman Spectra of
inorganic and coordination
compounds
Wiley New York 1986

Ross Sidney David
Inorganic Infrared and Raman
spectra.
Wiley New York 1983

Raymond Chang Williams C.
Principios Básicos de
Espectroscopia
AC. libros científicos y técnicos
Madrid España 1978

Dionisio Barmejo
Introducción a la Espectroscopia
Raman.
Consejo superior de investigación
científica.
Secretaría General de la
Organización de Estados Americanos
Washington D.C. 1988

Gas and Liquid Chromatography
Abstracts. Editors C.E.H. Knapman,
R.J. Maggs
Applied Science Publishers Ltd

E. Bayer
Gas-Chromatographie, 2. Aufl.,
Springer Verlag, Berlin (1962)

Thomas H Durrans, Eric H Davies B.Sc
Solvents; Chapman and Hall Ltd USA

Ibert Mellan
Pure Hydrocarbons, Vol I
Reinhold Publishing Corporation,
New York

Leopold Scheffan Ph. D., Morris B.J.
The Handbook of Solvents.
D Van Nostrand Company

E.R. Plunkett, M.D.
Manual de Toxicologia Industrial
Ed. URMO

M.B. Jacobs and L. Scheffan
Chemical Analysis of Industrial
Solvents Vol 7
Interscience Publishers, Inc.
New York

C. Marsden B. Sc, Seymour Mann
Solvents Guide
Cleaver-Hume Press Ltd London

Ibert Mellan
Source Book of Industrial Solvents
Reinhold Publishing Corporation
New York